

**Optische Experimente zur
Untersuchung der
Nichtgleichgewichtsdynamik
kolloidaler Suspensionen**

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

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

Sebastian Golde

geb. in Bad Soden am Taunus
Mainz, den 01.09.2015

1. Berichtstatter: Aus Gründen des Datenschutzes entfernt.
2. Berichtstatter: Aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

Tag der mündlichen Prüfung: 11.12.2015

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Forschungsarbeit wird die Konkurrenz von Kristallisation und Verglasung in metastabilen kolloidalen Hart-Kugel(HK)-Modellsystemen mit dynamischer und zeitaufgelöster statischer Lichtstreuung untersucht. Durch gleichzeitige Messungen mit beiden Methoden an derselben Probe gelang es, mit hoher Genauigkeit und aussagekräftiger Statistik nachzuweisen, dass in beiden Systemklassen eine starke Korrelation der strukturellen und dynamischen Eigenschaften vorliegt und diese Korrelation zu quantifizieren.

Ein zentraler Teil der Arbeit bestand in dem Aufbau einer geeigneten Lichtstreuanlage mit der erstmalig Messungen der Dynamik und der Struktur simultan an derselben nicht-ergodischen Probe durchgeführt werden konnten. Für die dynamische Lichtstreuung wurde ein Flächendetektor (CCD-Kamera) verwendet. In Kombination mit einer speziellen Detektionsoptik ermöglicht dies, die gleichzeitige Detektion von Streulicht aus unterschiedlichen Probenbereichen (Subensembles). Damit kann gleichzeitig die Dynamik in unterschiedlichen Subensembles mit einer Auflösung von $15,8 \times 15,8 \mu\text{m}^2$ untersucht werden. Die Lichtstreuanlage wurde ausführlich charakterisiert und ihre korrekte Funktionsweise mithilfe von Vergleichsmessungen an etablierten Lichtstreuanlagen bestätigt.

Die zeitliche Entwicklung der Dynamik und der Struktur von metastabilen Proben wurde unterhalb, am und oberhalb des Glasübergangs quantifiziert. Dabei zeigte das untersuchte kolloidale HK-Modellsystem alle typischen Eigenschaften eines HK-Systems. Die kristallisierenden Proben zeigten das etablierte zweistufige Kristallisationsszenario mit entsprechender Kristallisationskinetik und die Glasproben zeigten das erwartete Alterungsverhalten. Bei dem zweistufigen Kristallisationsszenario kommt es zuerst zur Nukleation einer metastabilen Zwischenphase von sogenannten Precursoren. In einer zweiten Stufe bilden sich Kristallite innerhalb dieser Precursor. Durch Vergleich zwischen kristallisierenden und verglasenden Proben konnte auch während der Verglasung die Bildung von Precursoren beobachtet werden. Die Korrelation zwischen der Anzahl an Precursoren und der Partikeldynamik legt die Vermutung nahe, dass das immer noch unverstandene Phänomen der Alterung von Gläsern mit der Bildung von Precursoren zusammenhängt. Verhinderte Kristallisation führt zu einer starken Verlangsamung der Partikeldynamik. Die Partikeldynamik einer Probe am Glasübergang zeigt, dass die Probe vor Einsetzen der Kristallisation eine glasartige Dynamik aufwies. Dies legt die Vermutung nahe, dass einkomponentige kolloidale HK-Gläser den Gleichgewichtszustand (Kristall) auf langen Zeitskalen erreichen können.

Durch die Untersuchung der Partikeldynamik von metastabilen Proben in einzelnen Subensembles konnte eine heterogene Verteilung der Partikeldynamik nachgewiesen werden. Es existieren Bereiche, in denen die Partikeldynamik schneller oder langsamer ist als in anderen Bereichen. Gleichzeitig zeigen die Messungen der strukturellen Eigenschaften, dass metastabile Proben auch heterogen bezüglich ihrer Struktur sind. Mithilfe dieser Messungen konnte die zeitliche Entwicklung des Anteils an langsamen Partikeln und des Anteils an Partikeln innerhalb von Objekten höherer Ordnung (Precursor/Kristallite) bestimmt werden. Es zeigte sich eine direkte Korrelation zwischen dem Anteil an langsamen Partikeln und dem Anteil an Partikeln in Objekten höherer Ordnung. Die Untersuchung der Dynamik und der Struktur in einzelnen Subensembles lieferte einen weiteren Hinweis darauf, dass Subensembles, in denen eine stärker ausgeprägte strukturelle Ordnung vorliegt, auch bevorzugt eine langsamere Partikeldynamik aufweisen.

Abstract

Subject of this thesis is the investigation of the competition between crystallisation and vitrification in metastable colloidal hard-sphere(HS)-model systems by using dynamic and time-resolved static light scattering. Through the simultaneous measurement with both methods on the same sample with high precision and significant statistics it was evidenced and quantified that in both system classes a strong correlation exists between the structural and the dynamical properties.

A central part of this thesis was the set-up of an appropriate light scattering machine, which for the first time enabled the simultaneous investigation of the dynamics and the structure of the same non-ergodic sample at the same time. An area-detector (CCD-camera) was used for the dynamic light scattering. In combination with customized detection optics the simultaneous detection of scattered light from different sample positions (subensembles) is enabled. Therefore, the dynamics in different subensembles can be investigated with a resolution of $15.8 \times 15.8 \mu m^2$ at the same time. The light scattering machine has been extensively characterised and the correct functionality was proved by comparisons with established light scattering machines.

The temporal evolution of the dynamics and the structure of metastable samples below, at and above the glass transition has been quantified. Thereby, the colloidal HS-model system showed all properties of a HS-system. The crystallising samples showed the established two-step crystallisation scenario and the glass samples showed the expected ageing behaviour. The first step of the two-step crystallisation scenario is the nucleation of a metastable temporary phase consisting of so-called precursors. During the second step, the crystallites grow within the precursors. By comparing the crystallising and the vitrifying samples it could be shown that the precursor formation is also observed during vitrification. The correlation between the number of precursors and the particle dynamics lead to the conclusion that the still not fully understood ageing phenomenon could be connected to the formation of precursors. Frustrated crystallisation leads to a strong slowdown in the particle dynamics. The particle dynamics of a sample at the glass transition shows that the sample exhibited glassy dynamics before the onset of crystallisation. This suggests that one-component colloidal HS-glasses can reach the state of equilibrium (crystal) on long time scales.

The subensemble-resolved investigation of the particle dynamics could prove a heterogeneous distribution of the particle dynamics. There are areas with faster or slower particle dynamics than in other areas. Furthermore, the measurement of the structural properties shows that the metastable samples are heterogeneous regarding their structure. With these measurements the number of slow particles and the number of particles within objects of a higher order (precursor/crystal) could be obtained. A direct correlation between the number of slow particles and the number of particles within objects of higher order was observed. Furthermore, the investigation of the dynamics and the structure in the individual subensembles indicated that the subensembles with the more pronounced structural order show preferred slow particle dynamics.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Kolloide | 7 |
| 2.1. Wechselwirkung zwischen kolloidalen Partikeln | 7 |
| 2.1.1. Elektrostatische Stabilisierung | 9 |
| 2.1.2. Sterische Stabilisierung | 10 |
| 2.2. Phasenverhalten | 11 |
| 2.2.1. Geladene Systeme | 11 |
| 2.2.2. Hart-Kugel-Systeme | 13 |
| 2.2.3. Einfluss der Polydispersität auf das Phasenverhalten harter Kugeln | 15 |
| 3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme | 19 |
| 3.1. Struktur | 19 |
| 3.1.1. Struktur im Realraum | 19 |
| 3.1.2. Struktur im reziproken Raum | 20 |
| 3.1.3. Struktur eines HK-Fluids | 21 |
| 3.1.4. Struktur im Kristall | 23 |
| 3.2. Dynamik | 25 |
| 3.3. Kristallisation | 32 |
| 3.3.1. Klassische Nukleationstheorie | 32 |
| 3.3.2. Kristallwachstum | 34 |
| 3.3.3. Kristallreifung | 34 |
| 3.3.4. Erstarrungskinetik | 35 |
| 3.4. Verglasung | 37 |
| 3.4.1. Modenkopplungstheorie | 41 |
| 3.5. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten | 46 |
| 3.5.1. Dynamische Heterogenitäten | 46 |
| 3.5.2. Strukturelle Heterogenitäten | 51 |
| 4. Lichtstreuung | 55 |
| 4.1. Einführung | 55 |
| 4.2. Lichtstreuungstheorie | 56 |
| 4.3. Statische Lichtstreuung | 60 |
| 4.3.1. Partikelformfaktor | 60 |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|------------|
| 4.3.2. Messung der Erstarrungskinetik | 62 |
| 4.4. Dynamische Lichtstreuung | 66 |
| 4.4.1. Lichtstreuung in ergodischen Medien | 69 |
| 4.4.2. Lichtstreuung in nicht-ergodischen Medien | 70 |
| 4.5. Ergänzende Ausführungen zur Echo-Methode | 77 |
| 4.6. Allgemeiner Aufbau eines DLS-Experiments | 80 |
| 5. Verwendete Probensysteme | 83 |
| 5.1. Probenpräparation | 85 |
| 5.2. Charakterisierung | 87 |
| 6. Experimenteller Aufbau | 95 |
| 6.1. Einleitung | 95 |
| 6.2. Aufbau | 96 |
| 6.3. Datenaufnahme | 100 |
| 6.4. Datenauswertung | 101 |
| 6.4.1. MSCS | 101 |
| 6.4.2. Zeitaufgelöste statische Lichtstreuung | 103 |
| 6.5. Charakterisierung | 106 |
| 6.5.1. Langzeitstabilität | 107 |
| 6.5.2. Bestimmung der Specklegröße | 108 |
| 6.5.3. Bestimmung der Auflösung der MSCS | 110 |
| 6.5.4. Einfluss der Laserleistung auf die Messergebnisse | 113 |
| 6.5.5. Einfluss der Korrelationszeit auf die Messergebnisse | 115 |
| 6.5.6. Messung der ensemblegemittelten Dynamik | 117 |
| 6.6. Eigenschaften und Möglichkeiten der MSCS | 121 |
| 6.6.1. Messung der ensemblegemittelten Struktur | 122 |
| 6.6.2. Messung der orts aufgelösten Dynamik und Struktur | 123 |
| 6.6.3. Untersuchung von Alterungsprozessen | 126 |
| 6.6.4. Anwendung der TRC-Methode | 127 |
| 6.6.5. Neuartige Darstellungsmöglichkeiten der Dynamikverteilung | 129 |
| 6.7. Messablauf | 132 |
| 6.8. Fazit | 132 |
| 7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen | 137 |
| 7.1. Einleitung und Stand der Forschung | 137 |

| | |
|---|------------|
| 7.2. Experimentelle Vorgehensweise | 140 |
| 7.3. Ergebnisse | 145 |
| 7.3.1. Probe unterhalb des Glasübergangs $\Phi = 0,574 < \Phi_g$ | 146 |
| 7.3.2. Probe oberhalb des Glasübergangs $\Phi = 0,602 > \Phi_g$ | 151 |
| 7.3.3. Probe am Glasübergang $\Phi = 0,585 \approx \Phi_g$ | 155 |
| 7.4. Abschließende Diskussion | 158 |
| 7.5. Zugabe: Induzierte Kristallisation in kolloidalen HK-Gläsern | 166 |
| 7.5.1. Diskussion | 172 |
| 8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen | 175 |
| 8.1. Einleitung und Stand der Forschung | 175 |
| 8.2. Mengenkorrelation | 178 |
| 8.2.1. Datenauswertung | 178 |
| 8.2.2. Ergebnisse | 183 |
| 8.2.3. Diskussion | 186 |
| 8.3. Subensemblerkorrelation | 187 |
| 8.3.1. Dynamic Activity Maps (DAMAPs) | 187 |
| 8.3.2. Datenauswertung | 191 |
| 8.3.3. Ergebnisse | 192 |
| 8.3.4. Diskussion | 199 |
| 8.4. Dynamische Suszeptibilität | 200 |
| 8.4.1. Datenauswertung | 200 |
| 8.4.2. Ergebnisse | 201 |
| 8.4.3. Diskussion | 204 |
| 8.5. Abschließende Diskussion | 207 |
| 8.5.1. Mengenkorrelation | 207 |
| 8.5.2. Subensemblerkorrelation | 208 |
| 8.5.3. Dynamische Suszeptibilität | 209 |
| 9. Resümee und Ausblick | 211 |
| Literatur | 215 |
| A. Anhang | 229 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------|---|
| bcc | Kubisch raumzentriert (engl. body-centered cubic) |
| CCD | Charge coupled device |
| DAMAP | Dynamic Activity Map |
| DH | Dynamische Heterogenitäten |
| DLS | Dynamische Lichtstreuung |
| 2-EN | 2-Ethyl-naphthalin |
| FAKF | Feldautokorrelationsfunktion |
| fcc | Kubisch flächenzentriert (engl. face-centered cubic) |
| FWHM | Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum) |
| h,k,l | Millersche Indizes |
| HC | Hardware-Korrelator |
| hcp | Hexagonal dichteste Kugelpackung (engl. hexagonal close-packed) |
| HeNe-Laser | Helium-Neon-Laser |
| HK | Hart-Kugel |
| IAKF | Intensitätsautokorrelationsfunktion |
| MC | Monte-Carlo |
| MD | Molekulardynamik |
| MKT | Modenkopplungstheorie |
| MSCS | Multispeckle-Correlation-Spectroscopy |
| MSD | Mittleres Verschiebungsquadrat (engl. mean square displacement) |
| Nd:YAG | Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser |
| PHSA | Polyhydroxystearinsäure |
| PMMA | Polymethylmethacrylat |
| PS | Polystyrol |
| PY | Percus-Yewick |
| RDG | Rayleigh-Debye-Gans |
| sc | Kubisch primitiv (engl. simple cubic) |
| sh | Hexagonal primitiv (engl. simple hexagonal) |
| SH | Strukturelle Heterogenitäten |
| SLS | Statische Lichtstreuung |
| TRC | Time-Resolved-Correlation |
| vdW | van-der-Waals |
| VFT | Vogel-Fulcher-Tamman |

Symbolverzeichnis

| | |
|-------------------------|---|
| a | Partikelradius |
| $C_I(q, \tau, t_w)$ | Korrelationswert berechnet mit der TRC |
| D_c | Kollektiver Diffusionskoeffizient |
| D_0 | Freier Selbstdiffusionskoeffizient |
| $f(q, \tau, t_w)$ | Normierter dynamischer Strukturfaktor |
| $g^{(2)}(q, \tau, t_w)$ | Normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion |
| $g(r)$ | Paarkorrelationsfunktion |
| $G(r, t)$ | van-Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion |
| $I(q, t_w)$ | Streuintensität |
| k_B | Boltzmann-Konstante |
| n | Brechungsindex |
| P | Laserleistung |
| $P(q)$ | Partikelformfaktor |
| q | Streuvektor |
| $S(q, t_w)$ | Statischer Strukturfaktor |
| T | Korrelationszeit |
| T_M | Messzeit |
| t_w | Wartezeit |
| $w(q, \tau, t_w)$ | Stretching function |
| $X(t_w)$ | Kristallinität/Anteil an festem Material |
| $\Delta_i(q, t_w)$ | Stärke der Strukturelaxation |
| η | Viskosität |
| Θ | Streuwinkel |
| λ | Laserwellenlänge |
| ρ | Dichte |
| σ | Radienpolydispersität |
| τ | Delaytime |
| τ_{ms} | Point of maximum stretching |
| Φ | Volumenbruch |
| Φ_m | Schmelzvolumenbruch |
| Φ_f | Gefriervolumenbruch |
| Φ_g | Glasübergangsvolumenbruch |
| $\chi_4(q, \tau, t_w)$ | Dynamische Suszeptibilität |

1. Einleitung

Die Kristallisation und die Verglasung stellen zwei bedeutende Nichtgleichgewichtsphänomene dar, an deren Verständnis seit Jahrzehnten intensiv geforscht wird. Bei der Kristallisation geht ein kurzreichweitig geordnetes Fluid in einen langreichweitig geordneten Zustand, den Kristall, über, während bei der Verglasung die Struktur des fluiden Zustands weitestgehend erhalten bleibt. Die Verglasung ist kein Phasenübergang im eigentlichen Sinne, sondern dadurch definiert, dass die Viskosität bei Unterschreiten der Glasübergangstemperatur sehr stark ansteigt [1]. Jedoch sind sowohl der Kristall als auch das Glas Festkörper. Ein vollständiges Verständnis der Kristallisation und der Verglasung stellt nach wie vor eine wichtige, ungelöste Aufgabe in der Grundlagenforschung und den Materialwissenschaften dar. Ein tiefergehendes Verständnis würde es auch ermöglichen, Materialeigenschaften gezielt zu beeinflussen.

Phasenübergänge in atomaren Systemen lassen sich aufgrund der zugrundeliegenden Zeit- und Längenskalen nur schwer detailliert untersuchen. Eine Möglichkeit, tiefergehende Einblicke in die Physik von Phasenübergängen zu erhalten, bieten experimentelle Modellsysteme, welche vergleichbar sind mit Simulationen und dem atomaren Experiment. Kolloide stellen Modellsysteme mit diesen gewünschten Eigenschaften dar. Sie sind definiert als Systeme, in denen eine Phase fein dispergiert in einer anderen Phase, dem Dispersionsmedium, vorliegt [2]. Dabei ist die Größe der dispergierten Phase nicht scharf definiert. Die Ausdehnung der kolloidalen Partikel ist deutlich größer als die der Atome, jedoch noch klein genug, um Brownsche Bewegung auszuführen, welche der Gravitation entgegenwirkt. Daraus ergibt sich für die kolloidalen Partikel ein Größenbereich von etwa $10\text{nm} - 10\mu\text{m}$ [3].

Entsprechend präpariert zeigen kolloidale Systeme ein zu atomaren Systemen analoges Phasenverhalten (Fluid, Kristall, Glas) [3–6]. Von besonderem Interesse sind Phasenübergänge, welche experimentell und in Simulationen untersucht werden können [7, 8]. Kolloidale Systeme besitzen einige entscheidende Vorteile gegenüber atomaren Systemen. Aufgrund der Längenskalen innerhalb kolloidaler Suspensionen lassen sich diese mit Lichtstreuung und optischer Mikroskopie untersuchen [9–11]. Die viel langsamere Dynamik in kolloidalen Suspensionen erlaubt es zudem, Phasenübergänge mit hoher zeitlicher Auflösung zu studieren. Es gibt jedoch auch einige fundamentale Unterschiede zwischen kolloidalen und atomaren Systemen. Dazu zählt, dass die Partikelbewegung in kolloidalen Systemen auf den zugänglichen Zeitskalen diffusiv ist, im Gegensatz zu einer ballistischen Bewegung in atomaren Systemen. Aufgrund des Dispersionsmediums treten in kolloidalen Systemen hydrodynamische Wechselwirkungen auf. Bedingt durch die Synthese der kolloidalen Partikel besit-

1. Einleitung

zen nicht alle Partikel die gleiche Größe, sondern sind polydispers. Trotzdem eignen sich kolloidale Modellsysteme sehr gut zur Untersuchung von Fragestellungen in den Materialwissenschaften, welche in atomaren Systemen schwer zugänglich sind. Dazu zählen z.B. die Phasenübergänge in unterkühlten Flüssigkeiten [8]. Kolloidale Suspensionen dienen daher seit mehreren Jahrzehnten als wertvolles Modellsystem für die Untersuchung des Glasübergangs [12].

Zur systematischen Untersuchung von Phasenübergängen eignet sich besonders das Hart-Kugel-System (HK-System), bei welchem neben elastischen Stößen keine interpartikulären Wechselwirkungen auftreten. Das Phasenverhalten in HK-Systemen ist lediglich vom Volumenbruch Φ abhängig und die effektive Temperatur ist gegeben durch $T_{eff} = 1/\Phi$. HK-Systeme stellen die einfachsten Systeme dar, welche sowohl einen fluid-kristallinen Phasenübergang als auch einen Glasübergang zeigen. Der erste experimentelle Nachweis eines kolloidalen HK-Systems, welches sowohl einen fluid-kristallinen als auch einen Glasübergang zeigte, gelang Pusey und van Megen [13–15].

Neben dieser wissenschaftlichen Anwendung sind Kolloide auch aus dem täglichen Leben bekannt. Je nachdem in welchem Aggregatzustand sich die disperse Phase oder das Dispersionsmedium befinden, werden die kolloidalen Systeme unterschiedlich klassifiziert. Eine Übersicht mit Beispielen befindet sich in *Tabelle 1.1*. Neben diesen Beispielen aus dem täglichen Leben spielen Kolloide auch eine wichtige Rolle bei industriellen Anwendungen, wie z.B. der Erdölgewinnung oder der Trinkwasseraufbereitung [16–18].

| Dispergierte Phase | Dispersionsmedium | Klasse | Beispiel |
|--------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| fest | gasförmig | festes Aerosol | Tabakrauch |
| flüssig | gasförmig | flüssiges Aerosol | Nebel, Haarspray |
| fest | flüssig | Suspension | Druckfarbe |
| flüssig | flüssig | Emulsion | Milch, Mayonnaise |
| gasförmig | flüssig | Schaum | Feuerlöschschaum |
| fest | fest | Festkörpersuspension | Buntglas |
| gasförmig | fest | Festkörperschaum | Bauschaum |

Tabelle 1.1.: Klassifizierung der kolloidalen Suspensionen nach Aggregatzustand der dispersen Phase und des Dispersionsmediums.

Kristallisierende und verglasende Schmelzen sind metastabil. Eine interessante Eigenschaft dieser metastabilen Schmelzen ist, dass sie heterogen bezüglich Dynamik und Struktur sind. Heterogen bedeutet dabei, dass innerhalb der Schmelze Bereiche vorliegen, welche eine schnellere oder langsamere Dynamik bzw. eine höhere oder niedrigere strukturelle Ordnung als andere Bereiche aufweisen. Dynamische Heterogenitäten nehmen eine zentrale Rolle in

der Beschreibung von glasartigen Fluiden ein [19]. Neuere Untersuchungen konnten zeigen, dass sich strukturelle Heterogenitäten am Anfang des Kristallisationsprozesses ausbilden. Kristallite entstehen im Gegensatz zur klassischen Nukleationstheorie aus vorkristallinen Objekten, welche eine höhere Dichte und/oder eine höhere strukturelle Ordnung als das sie umgebende Fluid aufweisen [20–24]. Nach wie vor eine interessante und offene Fragestellung ist, ob die dynamischen und strukturellen Heterogenitäten miteinander korreliert sind. Weiterhin stellt sich die Frage, ob diese mögliche Korrelation universell für die Kristallisation und die Verglasung gilt. Neuere Computersimulationen schlagen vor, dass die dynamischen und strukturellen Heterogenitäten sowohl in kristallisierenden als auch in verglasenden Schmelzen miteinander korreliert. Partikel in Clustern höherer Ordnung sind weniger mobil als die übrigen Partikel der Schmelze [25–29]. Experimentell sind diese theoretischen Ergebnisse noch nicht hinreichend bestätigt worden. Auch zur Untersuchung von dynamischen Heterogenitäten eignen sich kolloidale Systeme, denn in diesen treten dynamische Heterogenitäten in ähnlicher Weise auf wie in atomaren Systemen [30, 31].

Zur Untersuchung von dynamischen und strukturellen Eigenschaften kristallisierender und verglasender Systeme werden in dieser Arbeit kolloidale Modellsysteme für harte Kugeln verwendet. Als Modellsystem werden kugelförmige Polystyrolmikrogele dispergiert in 2-Ethyl-naphthalin verwendet. In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass diese Partikel als Modellsystem für harte Kugeln verwendet werden können [32]. Speziell die in dieser Arbeit verwendete Partikelsorte wurde ausführlich charakterisiert und zeigt bezüglich der Phasengrenzen (Schmelz- und Gefriervolumenbruch) eine sehr gute Übereinstimmung mit Daten aus Simulationen für harte Kugeln [33].

Die Kombination aus dynamischer und statischer Lichtstreuung stellt die Beobachtungsmethode der Wahl dar. Mit der dynamischen Lichtstreuung (DLS) kann die zeitliche Entwicklung der Partikeldynamik untersucht werden. Die statische Lichtstreuung (SLS) liefert Informationen über die zeitliche Entwicklung der strukturellen Ordnung der Partikel. Die in dieser Arbeit untersuchten metastabilen Proben sind auf der experimentellen Zeitskala nicht-ergodisch, d.h., das Zeitmittel ist nicht gleich dem Ensemblemittel. Ergodizität ist aber die Voraussetzung, dass aus dem zeitlichen Verlauf des Streulichts der ensemblegemittelte dynamische Strukturfaktor, welcher die Partikeldynamik beschreibt, berechnet werden kann [9]. Die Untersuchung der Partikeldynamik in metastabilen Proben stellt somit besondere Anforderungen an die verwendete Untersuchungsmethode. Es existieren hauptsächlich zwei Methoden zur Untersuchung von nicht-ergodischen Proben. Nach einer von Pusey und van Megen entwickelten Methode kann der ensemblegemittelte dynamische Strukturfaktor aus einer einzigen DLS-Messung und der ensemblegemittelten Streuintensität berechnet werden [34]. Diese Methode ist jedoch nur bei Proben mit einem

1. Einleitung

Volumenbruch deutlich oberhalb des Glasübergangs anwendbar. Die zweite Methode besteht darin, das Ensemblemittel durch Messungen an unterschiedlichen Probenpositionen und anschließender Mittelung zu bestimmen [34, 35]. Deshalb wird diese Methode auch als Brute-force-Methode bezeichnet. Zur Anwendung der Brute-force-Methode werden im Wesentlichen zwei Prinzipien verwendet. Das erste Prinzip beruht darauf, die Ensemblemittelung durch kontinuierliche Rotation der Probe während der Messung zu erreichen [36, 37]. Das zweite Prinzip beruht auf der gleichzeitigen Detektion von Streulicht aus unterschiedlichen Probenpositionen unter Verwendung eines Flächendetektors [38, 39]. In den letzten Jahrzehnten kam es zu einer regen Weiterentwicklung von Experimenten, welche auf diesen beiden Prinzipien beruhen [40, 41]. Die Kombination eines Flächendetektors mit einer speziellen Detektionsoptik ermöglicht eine feste Zuordnung zwischen dem Ursprung des Streulichts in der Probe, den sogenannten Subensembles, und der Position auf dem Detektor [42]. Die damit mögliche orts aufgelöste Untersuchung der Partikeldynamik ist Voraussetzung für die direkte Untersuchung von dynamischen Heterogenitäten, denn diese ist mit ensemblemittelten Messungen nicht möglich [43].

Ein zentraler Teil dieser Arbeit besteht somit in dem Aufbau einer Multifunktionslichtstreuungsanlage, mit der es unter verschiedenen Streuwinkeln möglich ist, die Dynamik und die Struktur gleichzeitig an unterschiedlichen Probenpositionen zu untersuchen. Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau basiert auf der von Krisch et al. entwickelten Multispeckle-Correlation-Spectroscopy (MSCS), welche als Detektor eine CCD-Kamera verwendet [39]. Es wurde jedoch zusätzlich eine spezielle Detektionsoptik zur gleichzeitigen Detektion von Streulicht aus räumlich getrennten Probenpositionen installiert. Die strukturellen Heterogenitäten können mithilfe von zeitaufgelöster statischer Lichtstreuung untersucht werden. Deshalb wurde neben der MSCS ein linearer Detektor installiert, mit dem die zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors vermessen werden kann. Durch Verwendung von zwei unterschiedlichen Wellenlängen und einer gegenläufigen Beleuchtung können beide Experimente gleichzeitig an derselben Probe durchgeführt werden. Die gleichzeitige Durchführung beider Messungen an derselben Probe ist notwendig, denn nur so können Probenunterschiede aufgrund von Präparationsfehlern [44, 45] und unterschiedlicher zeitlicher Entwicklung ausgeschlossen werden. Weiterhin können dadurch mechanische Einflüsse auf die sehr fragilen kolloidalen Proben, z.B. durch Scherströmungen, ausgeschlossen werden. An den Aufbau der Multifunktionslichtstreuungsanlage und die aufwendige Justage der optischen Komponenten schließt sich die umfassende Charakterisierung des Experiments an. Im Rahmen der Charakterisierung wurde während eines Forschungsaufenthalts am Royal Melbourne Institute of Technology (Melbourne, Australien) die nach Pham et al. entwickelte Echo-Methode [46] neu aufgebaut. Mit der Echo-Methode wurden dann Ver-

gleichsmessungen an nicht-ergodischen Proben durchgeführt.

Mit der aufgebauten und charakterisierten Multifunktionslichtstreuanlage können interessante Fragestellungen der Materialwissenschaften untersucht werden. Dazu gehört die Frage, welche konzeptionellen Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen der Kristallisation und der Verglasung bestehen. Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurde mithilfe der neuartigen Multifunktionslichtstreuanlage die zeitliche Entwicklung der Dynamik und der Struktur eines kolloidalen HK-Systems systematisch bei Überschreiten des Glasübergangs untersucht. Dieses Projekt war eine Kooperation mit Herrn M. Franke, welcher ergänzend mit einer speziellen Bragg-Lichtstreuanlage [47] die zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors mit hoher Genauigkeit vermessen hat. Aus diesen Messungen kann die Erstarrungskinetik der kristallisierenden und verglasenden Proben bestimmt werden. Die Kombination aus der zeitlichen Entwicklung der Partikeldynamik und der strukturellen Eigenschaften der Probe sollte es ermöglichen, ein umfassendes Bild über die Erstarrungskinetik in kolloidalen HK-Systemen zu erhalten.

Eine weitere besonders interessante Fragestellung, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wird, ist die nach den dynamischen Heterogenitäten und den strukturellen Heterogenitäten. Die dynamischen Heterogenitäten lassen sich mithilfe der MSCS untersuchen, denn mit dieser können die räumliche Verteilung der Partikeldynamik und deren zeitliche Entwicklung bestimmt werden. Die strukturellen Heterogenitäten und deren zeitliche Entwicklung können mit zeitaufgelösten SLS-Messungen untersucht werden. Mit der Kombination beider Messungen sollten sich der Grad und die zeitliche Entwicklung der dynamischen und strukturellen Heterogenitäten studieren lassen. Damit könnten sich eventuelle Korrelationen zwischen der Partikeldynamik und der strukturellen Ordnung der Partikel identifizieren lassen. Die räumlich aufgelösten Messungen der dynamischen Heterogenitäten und die Messungen der strukturellen Heterogenitäten sollten es ermöglichen, das aus den ensemblegemittelten Messungen erhaltene Bild der Erstarrungskinetik in kolloidalen HK-Systemen noch deutlich zu erweitern.

Gliederung der Arbeit

In *Kapitel 2* werden die theoretischen Grundlagen kolloidaler Modellsysteme beschrieben. Dabei wird das Hauptaugenmerk auf die Beschreibung der Wechselwirkungen und des Phasenverhaltens eines kolloidalen HK-Systems gelegt. Daran schließen sich in *Kapitel 3* die Beschreibungen der Struktur und Dynamik in kolloidalen Systemen an. Die Kristallisation wird im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie und die Verglasung im Rahmen der Modenkopplungstheorie näher beschrieben. Das Kapitel schließt mit der Beschreibung der dynamischen und strukturellen Heterogenitäten in kolloidalen Systemen sowie den

1. Einleitung

Möglichkeiten zu deren Charakterisierung. *Kapitel 4* widmet sich der Lichtstreuung. Hier werden neben der allgemeinen Lichtstreuungstheorie die statische und dynamische Lichtstreuung beschrieben. Dabei wird beschrieben, wie mithilfe der statischen Lichtstreuung die Kristallisationskinetik bestimmt werden kann. Bei der dynamischen Lichtstreuung werden im Speziellen die verschiedenen Möglichkeiten zur Bestimmung des dynamischen Strukturfaktors in nicht-ergodischen Proben aufgezeigt. Die verwendeten Probensysteme sowie deren Charakterisierung bezüglich Größe und Phasenverhalten werden in *Kapitel 5* näher diskutiert. Die Präsentation der Ergebnisse beginnt in *Kapitel 6* mit der Beschreibung der aufgebauten Multifunktionslichtstreuungsanlage. Daran schließt sich die Charakterisierung der Anlage inklusive Vergleichsmessungen mit standardisierten Lichtstreuexperimenten an ergodischen Proben und Vergleichsmessungen mit der Echo-Methode an nicht-ergodischen Proben an. Abschließend werden Eigenschaften und Möglichkeiten dieser neuartigen Lichtstreuungsapparatur aufgezeigt. Die Messung der ensemblemittelten Partikeldynamik und der Kristallisationskinetik an metastabilen kolloidalen HK-Systemen unterhalb, am und oberhalb des Glasübergangs sind Inhalt von *Kapitel 7*. In *Kapitel 8* werden die Messungen der dynamischen und strukturellen Heterogenitäten präsentiert und die Korrelationen zwischen diesen beiden näher untersucht. Das Kapitel endet mit einer weiterführenden Charakterisierung der Partikeldynamik und deren räumlichen Verteilung innerhalb der Probe. Die Arbeit schließt mit einem Resümee und einem Ausblick auf zukünftige Arbeiten in *Kapitel 9*.

2. Kolloide

Kolloidale Suspensionen sind definiert als Systeme, in denen eine disperse Phase gleichmäßig verteilt in einem Dispersionsmedium vorliegt. Dabei liegt die charakteristische Größe der dispersen Phase im Bereich von 10nm - $10\mu\text{m}$. Dieser Größenbereich wird als mesoskopisch bezeichnet. Die Partikel in kolloidalen Systemen sind vielfältigen Wechselwirkungen unterworfen. Neben Kräften bedingt durch externe Felder wie beispielsweise der Gravitation, treten auch innere, interpartikuläre Wechselwirkungen sowie Wechselwirkungen zwischen Partikel und Dispersionsmedium auf.

Im Folgenden sollen die für diese Arbeit wesentlichen physikalischen Eigenschaften von kolloidalen Systemen näher beschrieben werden. Ein Überblick über die vielfältigen kolloidalen Systeme und ihre Eigenschaften wird in der Fachliteratur gegeben [4, 16, 48].

2.1. Wechselwirkung zwischen kolloidalen Partikeln

In kolloidalen Suspensionen treten viele Arten von Wechselwirkungen auf. Eine immer vorhandene Wechselwirkung ist die van-der-Waals-Attraktion (vdW-Attraktion). Durch Ladungsfluktuationen in Molekülen entsteht ein temporärer elektrischer Dipol, welcher wiederum einen elektrischen Dipol in einem anderen Molekül induziert. Diese Dipol-Dipol-Wechselwirkung führt zu einer anziehenden Kraft, welche sich durch ein Potential der Form $U \propto -\frac{1}{r^6}$ beschreiben lässt. Dabei bezeichnet r den Abstand zwischen beiden Molekülen. Diese Anziehungskräfte, die zwischen unpolaren Molekülen durch spontane Polarisation der Moleküle und dadurch induzierte Dipole entstehen, werden auch als London-Kräfte bezeichnet. Der vdW-Attraktion wirkt jedoch entgegen, dass sich die Elektronenhüllen bei starker Annäherung überlagern und es aufgrund des Pauli-Prinzips zur Abstoßung, der sog. Bornschen Repulsion, kommt. Aus der Kombination von vdW-Attraktion und Bornscher Repulsion ergibt sich das Lennard-Jones-Potential

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.1)$$

Dabei ist ϵ ein Maß für die Stärke der Anziehung und σ gibt den Abstand an, an dem das Potential ein Minimum besitzt. Es sei angemerkt, dass die Wahl des Exponenten bei dem Potential der Bornschen Repulsion keine physikalischen Gründe hat, sondern lediglich eine einfache numerische Berechnung zulässt.

Die vdW-Attraktion für zwei Partikel ergibt sich aus der Summe über alle Atompaaire. Für zwei sphärische Kolloidpartikel mit gleichem Radius a und Abstand r (Mitte zu Mitte) gilt

2. Kolloide

für das vdW-Potential [49]

$$V_{vdW}(r) = -\frac{A_H}{6} \left(\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln\left(1 - \frac{4a^2}{r^2}\right) \right), \quad (2.2)$$

wobei A_H die sog. Hamaker-Konstante ist. Sie ist eine Materialkonstante und besitzt folgende Abhängigkeit

$$\begin{aligned} A_H &= A_H(\epsilon_{DM}, \epsilon_P) \\ &= A_H((\epsilon_{DM} - \epsilon_P)^2) \end{aligned} \quad (2.3)$$

mit ϵ der dielektrischen Funktion des Dispersionsmediums (DM) und der Partikel (P). Aus dieser Abhängigkeit folgt unmittelbar, dass die Stärke der vdW-Attraktion durch Brechungsindexanpassung (engl. index-matching) von Partikeln und Dispersionsmedium minimiert werden kann, wodurch die Koagulation von Partikeln verhindert wird. Ein weiterer Nutzen der Brechungsindexanpassung ist die Reduktion von Mehrfachstreuung. Für den Grenzfall großer Partikelabstände ergibt sich das für Moleküle bekannte $\frac{1}{r^6}$ -Verhalten

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_{vdW}(r) = -\frac{16}{9} A_H \left(\frac{a}{r} \right)^6 \quad (2.4)$$

und für kleine Abstände in der Größenordnung der Partikeldurchmesser ergibt sich

$$\lim_{r \rightarrow 2a} V_{vdW}(r) = -\frac{A_H}{12} \frac{a}{r - 2a}. \quad (2.5)$$

Aus *Gleichung 2.4* ist ersichtlich, dass die Anziehung mit steigendem Partikelradius a zunimmt und aus *Gleichung 2.5*, dass die Wechselwirkungsenergie (WW-Energie) bei Kontakt der beiden Partikel unendlich groß wird.

Die vdW-WW führt zu einem Potentialminimum bei Abständen im Bereich des Partikeldurchmessers, welches ein Vielfaches der thermischen Energie $k_B T$ betragen kann, so dass kolloidale Partikel irreversibel koagulieren. Zur Verhinderung dieser makroskopischen Phasenseparation ist eine weitere repulsive Kraft nötig. Die zwei am häufigsten verwendeten Methoden sind dabei die sterische und die elektrostatische Stabilisierung. In dieser Arbeit wurden ausschließlich sterisch stabilisierte Kolloide verwendet. Ladungsstabilisierte Kolloide spielen aber auch eine wichtige Rolle in den Kolloidwissenschaften, weswegen diese im Folgenden ebenfalls kurz betrachtet werden.

2.1.1. Elektrostatische Stabilisierung

Die Ladungsstabilisierung beruht auf dem physikalischen Prinzip der elektrostatischen Abstoßung gleichnamiger Ladungen und kann somit deutlich langreichweitiger als die sterische Stabilisierung sein. Auf den Oberflächen der Partikel befinden sich ionisierbare Gruppen, die in polaren Lösungsmitteln teilweise dissoziieren [50]. In der Praxis werden häufig Polystyrolpartikel mit Sulfatgruppen auf ihrer Oberfläche verwendet. Als Dispersionsmedium wird Wasser verwendet. Die im Dispersionsmedium gelösten Gegenionen bewegen sich von der geladenen Partikeloberfläche weg, bleiben jedoch in deren Kraftfeld. An der Partikeloberfläche entsteht eine elektrische Doppelschicht, die auf der Lösungsmittelseite diffus ist. Somit kommt es zu einer unvollständigen Abschirmung der Partikelladung und zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen zwei Kolloidpartikeln. Die Wechselwirkungsenergie lässt sich über die Anzahl der dissoziierten Säuregruppen, die Salzkonzentration in der Suspension c_s und die Partikelanzahldichte n_P modifizieren.

2.1.1.1. Debye-Hückel-Gleichung

Für den Grenzfall, dass die elektrostatische Wechselwirkungsenergie Φ_e viel kleiner als die thermische Energie $k_B T$ ist ($\Phi_e \ll k_B T$), kann der Potentialverlauf im Abstand r um ein Partikel mit Hilfe des Debye-Hückel-Potentials

$$\Phi_{DH}(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (2.6)$$

beschrieben werden. Dabei bezeichnet Ze die Oberflächenladung, ϵ die relative Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und κ den Debyeschen Abschirmparameter, welcher gegeben ist über

$$\kappa = \sqrt{\sum_i n_{i0} z_i^2 \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T}}. \quad (2.7)$$

Hierbei sind n_i die Anzahldichte der Gegenionensorte i , z_i die Ladungszahl der Sorte i und e die Elementarladung. κ wird auch als reziproke Abschirmlänge bezeichnet. Die Debye-Hückel-Gleichung ähnelt mit Ausnahme des Faktors $e^{\kappa a}/(1 + \kappa a)$ formal dem Yukawa-Potential. Dieser Faktor wird als Volumenausschlussfaktor bezeichnet und trägt der Tatsache Rechnung, dass ein Teil des Volumens in der Suspension von den Partikeln selbst eingenommen wird und somit nicht für die abschirmenden Ionen zur Verfügung steht.

2. Kolloide

2.1.1.2. Poisson-Boltzmann-Cell-Modell

Ist die Bedingung ($\Phi e \ll k_B T$) nicht mehr erfüllt, so ist die Debye-Hückel-Gleichung nicht mehr gültig. Im Rahmen des Poisson-Boltzmann-Cell-Modells ist es allerdings möglich, die Gültigkeit der Debye-Hückel-Gleichung beizubehalten, indem die Oberflächenladungszahl Z und die reziproke Abschirmlänge κ durch eine effektive Oberflächenladungszahl Z^* und eine neu skalierte reziproke Abschirmlänge κ^* ersetzt werden [51], wobei $Z^* < Z$ ist.

2.1.2. Sterische Stabilisierung

Der Mechanismus der sterischen Stabilisierung beruht auf einer kurzreichweitigen Repulsion. Zur sterischen Stabilisierung werden Polymerketten auf die Partikeloberfläche aufgebracht. Diese Polymerketten bestehen üblicherweise aus zwei Blöcken, von denen der eine affin zum Kolloidpartikel und der andere affin zum Lösungsmittel ist. Dispergiert in einem guten Lösungsmittel, strecken sich die Polymerketten der Länge d gleichmäßig in das Lösungsmittel hinein und der Partikeldurchmesser ist dann $2a + 2d$. Nähern sich nun die Kolloide, kommt es zu einer Überlappung der Polymerketten und somit zu einer Verringerung des für die Polymerketten zur Verfügung stehenden freien Volumens. Dies führt zu einer Verringerung der Entropie S und letztlich zu einer Erhöhung der freien Energie ($F = U - TS$), was energetisch ungünstig ist. Zusätzlich kommt es durch Überlappung der Polymerketten zu einer Verringerung der Dichte von Lösungsmittelmolekülen. Das gute Lösungsmittel ist bestrebt diesen Unterschied auszugleichen und drängt zwischen die Polymerketten. Die gegenseitige Durchdringung der Polymerketten führt somit zu einer repulsiven Kraft, welche die Koagulation der Partikel verhindert. Für das Potential sterisch stabilisierter Kolloide gilt

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & \text{wenn } r < 2a \\ V_0 \left[\left(\frac{r}{2a} \right)^n - 1 \right]^{-1}, & \text{wenn } r > 2a. \end{cases} \quad (2.8)$$

Der Exponent n ist abhängig von der Kettenlänge und der Oberflächenbelegungsichte. Er besitzt typischerweise Werte von $n = 10 - 100$.

Ist die Länge der Polymerketten viel kleiner als der Partikeldurchmesser und die vdW-Attraktion durch Brechungsindexanpassung reduziert, kann die Wechselwirkung der Par-

tikel gut durch ein Hart-Kugel-Potential

$$V_{HK} = \begin{cases} \infty, & \text{wenn } r < 2a \\ 0, & \text{wenn } r > 2a \end{cases} \quad (2.9)$$

beschrieben werden. Das Hart-Kugel-System (HK-System) stellt ein sehr einfaches Modellsystem dar, zu dessen Charakterisierung lediglich der Partikelradius a und die Partikelanzahl-dichte n_P im Suspensionsmedium bekannt sein müssen. Diese beiden Größen lassen sich zum Volumenbruch

$$\Phi = \frac{4}{3}\pi a^3 n_P \quad (2.10)$$

kombinieren, welcher den Volumenanteil beschreibt, den die Partikel von der gesamten Suspension einnehmen.

2.2. Phasenverhalten

Die bereits beschriebenen Wechselwirkungen innerhalb kolloidaler Systeme führen zu einem interessanten und teilweise recht komplexen Phasenverhalten. Kolloide zeigen in vielen Fällen ein zu atomaren Systemen analoges Phasenverhalten, bieten aber einen einfacheren experimentellen Zugang¹. Kolloide werden deshalb häufig als Modellsysteme für atomare Systeme eingesetzt.

In atomaren Systemen wird in einem Phasendiagramm für gewöhnlich der Druck P über die Temperatur T aufgetragen. In einem kolloidalen System sind die entsprechenden Parameter der osmotische Druck Π und der Volumenbruch Φ . In kolloidalen Systemen mit rein repulsivem Potential können nur Phasen im überkritischen Zustand ($T > T_c$) untersucht werden. Je nach Veränderung dieser Parameter und der damit verbundenen Variation in der Stärke der Wechselwirkung liegen kolloidale Suspensionen in einer fluiden, kristallinen oder glasartigen Phase vor.

2.2.1. Geladene Systeme

In geladenen Systemen ist die Wechselwirkung über die Partikelanzahl-dichte n_P , die Salzkonzentration c , den Partikelradius a und die effektive Ladung einstellbar. *Abbildung 2.1*

¹Der Radius eines Kolloidpartikels ist etwa 10^3 -mal so groß wie der eines Atoms. Daraus resultiert, dass die Zeitskala der Kolloidbewegung etwa 10^9 -mal größer ist als die der Atome. Dies ermöglicht zum einen die direkte Beobachtung und zum anderen die Auflösung der Zeitskala.

2. Kolloide

zeigt ein Phasendiagramm für ladungsstabilisierte Polystyrol-Partikel mit einem Durchmesser von 91 nm . Die Linien stellen dabei die Phasengrenzen dar. Das Phasenverhalten ist in Abhängigkeit der Salzkonzentration c und des Volumenbruchs Φ aufgetragen. Bei niedriger Salzkonzentration werden mit steigendem Volumenbruch die Phasen in der Reihenfolge fluid, bcc, fcc und glasartig durchlaufen. Dabei bestehen jeweils Koexistenzbereiche zwischen den fluid-kristallinen und den beiden kristallinen Phasen. In geladenen Systemen tritt schon bei sehr geringen Volumenbrüchen Kristallisation auf. Im salzfreien Zustand sind die Partikelladungen am schwächsten voneinander abgeschirmt und die elektrostatische Repulsion hat die größte Reichweite. Der energetisch günstigste Zustand resultiert dann in einer regelmäßigen kristallinen Anordnung. Durch Salzzugabe werden die Partikelladungen durch die hinzugegebenen Koionen stärker abgeschirmt und der energetisch günstigste Zustand resultiert nicht länger in einer kristallinen Anordnung.

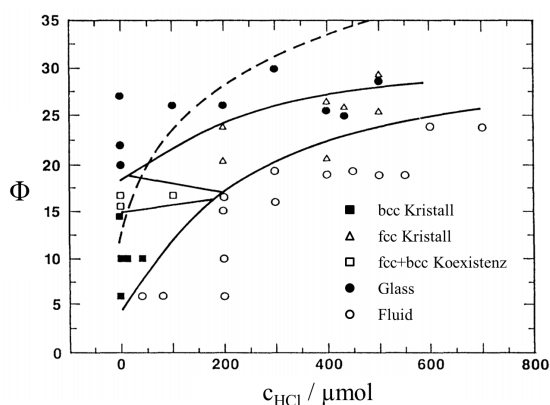


Abbildung 2.1.: Phasendiagramm für ladungsstabilisierte Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von 91 nm dispergiert in einer 0,9-Methanol-0,1-Wasser Suspension. Das Phasenverhalten ist in Abhängigkeit der Salzkonzentration c_{HCl} und des Volumenbruchs Φ aufgetragen. Die durchgezogenen Linien sind die Phasengrenzen und die gestrichelte Linie ist der theoretische fcc-Fluid Phasenübergang für ein Yukawa-System, bei dem die Partikel als Punktladungen beschrieben werden. Vermessen von Sirota et. al mittels Röntgenstreuung [52].

2.2.2. Hart-Kugel-Systeme

In Hart-Kugel-Systemen (HK-Systemen) hängt das Phasenverhalten lediglich vom Volumenbruch Φ ab. Dieser kann zwischen $\Phi = 0$ und $\Phi_{dp} = \pi \frac{\sqrt{2}}{6} = 0,741$, was der dichtesten Kugelpackung entspricht, variiert werden. HK-Systeme zeigen einen Phasenübergang erster Ordnung zu einem kristallinen Festkörper. Dieser Phasenübergang erster Ordnung ist rein entropisch getrieben [53]. In HK-Systemen treten zwei Arten von Entropie auf, die Konfigurationsentropie S_K und die Entropie des freien Volumens S_{fV} . S_K ist umso größer, je größer die Unordnung im System ist und S_{fV} ist umso größer, je größer das freie Volumen für ein Partikel ist. Bei einer regelmäßigen Anordnung (Kristall) ist S_K kleiner und S_{fV} ist größer als in einem ungeordneten Fluid gleicher Packungsdichte. Gilt nun für die Änderungen der Entropien zwischen ungeordnetem Fluid und Kristall $\Delta S_{fV} > \Delta S_K$ kommt es zur Kristallisation. Bei geringen Packungsdichten dominiert die Konfigurationsentropie und bei hohen Packungsdichten die Entropie des freien Volumens, weshalb dazwischen ein Phasenübergang Fluid-Kristall liegen muss. Die Entropie des freien Volumens strebt einem Maximum entgegen, weshalb HK-Systeme in den dichtest möglichen Kugelpackungen kristallisieren. Diese sind die flächenzentrierte (engl. fcc, face-centered cubic) oder die hexagonal dichteste (engl. hcp, hexagonal close-packed) Kugelpackung sowie Mischungen dieser beiden.

Der erste qualitative Nachweis eines Phasenübergangs bei harten Kugeln gelang 1957 Alder und Wainwright mithilfe von Molekulardynamik-Simulationen [54]. Die genaue Lage des Gefrier- und Schmelzvolumenbruchs eines monodispersen HK-Systems wurde erstmals von Hoover und Ree zu $\Phi_f = 0,494 \pm 0,002$ und $\Phi_m = 0,545 \pm 0,002$ ² bestimmt [53]. In neueren Arbeiten von Zykova-Timan, Horbach und Binder wurde die Lage des Gefrier- und Schmelzvolumenbruchs zu $\Phi_f \approx 0,492$ und $\Phi_m \approx 0,545$ bestimmt [55]. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den ersten Arbeiten von Hoover und Ree. Das Phasenverhalten von monodispersen HK-Systemen ist lediglich vom Volumenbruch Φ abhängig, weshalb das Phasendiagramm eindimensional ist. In *Abbildung 2.2* ist das Phasendiagramm für monodisperse harte Kugeln dargestellt. Zwischen den beiden Volumenbrüchen bei Φ_f und Φ_m liegt der sog. Koexistenzbereich, in dem gleichzeitig fluide und kristalline Bereiche in Koexistenz vorliegen. Nach dem Hebelgesetz (engl. Lever-Rule) steigt der Anteil der kristallinen Phase linear mit dem Volumenbruch zwischen Φ_f (0% kristallines Material) und Φ_m (100% kristallines Material) an. Dieses Verhalten ist links in *Abbildung 2.3* gezeigt. Wird das HK-Fluid zu schnell abgekühlt, findet es keine Zeit zu kristallisieren und es

²Im Englischen werden die beiden Volumenbrüche als $\Phi_{freezing}$ (Φ_f) und $\Phi_{melting}$ (Φ_m) bezeichnet. Im Folgenden werden immer diese beiden Begriffe verwendet.

2. Kolloide

entsteht eine feste amorphe Phase (Glas), welche thermodynamisch nicht stabil ist. Woodcock konnte den Glasübergang zu $\Phi_g \approx 0,58 \pm 0,02$ bestimmen [56]. Dabei bezeichnet der Volumenbruch keinen scharfen Phasenübergang, sondern ist ein abgeschätzter Wert, bei dem das Fluid hochviskos wird³ und die Dichtefluktuationen nur sehr langsam mit der Zeit zerfallen. Bis zu einem Volumenbruch von $\Phi_{rcp} \approx 0,63$ können HK-Systeme zufällig aufeinander gepackt werden (engl. random close packing (rcp)) [3]. Höher als $\Phi_{rcp} \approx 0,63$ kann keine fluide Phase präpariert werden, so dass höhere Volumenbrüche nur über Sedimentation erreicht werden können.

Das kolloidale HK-System

In dieser Arbeit wurden kolloidale Modellsysteme für harte Kugeln (HK) verwendet. Ein HK-System stellt das einfachste System dar, welches sowohl einen fluid-kristallinen Phasenübergang erster Ordnung als auch einen Glasübergang zeigt. HK-Systeme sind sowohl experimentell als auch theoretisch ausgiebig untersucht worden und theoretisch verstanden [13, 53, 56, 58]. Aus Computersimulationen und Dichtefunktionalrechnungen gibt es genaue Daten zum Phasenverhalten. Eine erstmalige systematische experimentelle Untersuchung

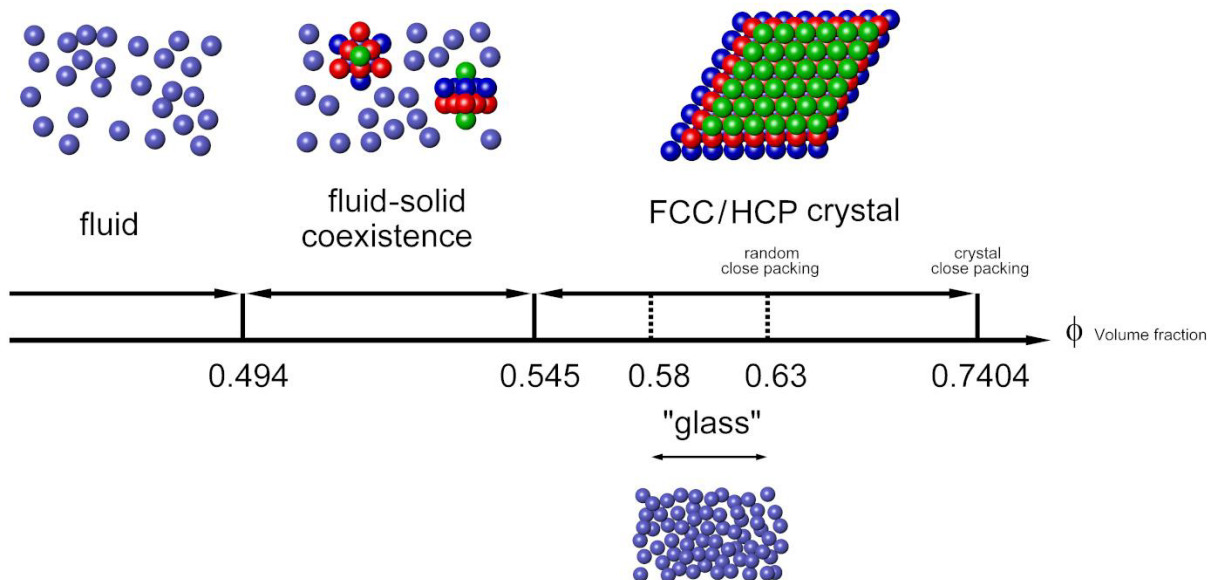


Abbildung 2.2.: Phasendiagramm eines monodispersen HK-Systems als Funktion des Volumenbruchs Φ (Entnommen aus [59]).

an einem kolloidalen HK-System wurde von Pusey und van Meegen durchgeführt [60]. Dabei

³Die Viskosität η am Glasübergang liegt bei $\eta \approx 10^{12} \text{ Pas}$ [43]. Zum Vergleich: Die Viskosität von Wasser bei Raumtemperatur beträgt $\eta \approx 10^{-3} \text{ Pas}$ [57].

wurden Proben vom fluiden bis zum amorphen Bereich präpariert. Damit konnte erstmals die Übereinstimmung von Simulation und Experiment nachgewiesen werden. Abweichungen zu den Simulationen sind auf ein nicht exaktes HK-Potential und den Einfluss von Polydispersität (*Kapitel 2.2.3*) zurückzuführen. Eine Übersicht über den Präparationsbereich und Fotografien der Proben sind in *Abbildung 2.3* dargestellt.

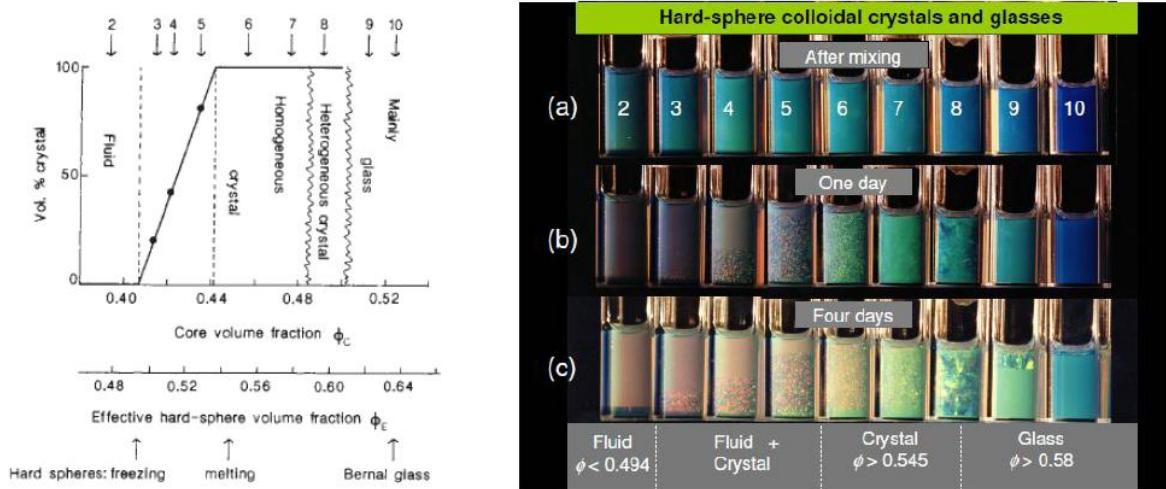


Abbildung 2.3.: Erstmalige Präsentation eines kolloidalen HK-Systems durch Pusey und van Meegen. Links: HK-Phasendiagramm mit einer Übersicht der präparierten Proben. Rechts: Fotografien der Proben für unterschiedliche Volumenbrüche und Zeiten nach dem Scherschmelzen der Proben (Entnommen aus [13]).

2.2.3. Einfluss der Polydispersität auf das Phasenverhalten harter Kugeln

Kolloidale Partikel können nicht mit perfekt einheitlicher Partikelgröße hergestellt werden. Die Partikelgröße unterliegt normalerweise einer finiten Verteilungsfunktion, die eng um den Mittelwert verteilt ist. Die Verteilung der Partikelgrößen wird häufig mit einer Gauß-, Log-Normal- oder Weibull-Verteilung beschrieben. Die Stärke der Abweichung von einer monodispersen Verteilung wird über die sog. Radien-Polydispersität σ beschrieben, welche definiert ist über

$$\sigma = \frac{\sqrt{\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2}}{\langle a \rangle}, \quad (2.11)$$

wobei a der Partikelradius ist. Die Polydispersität stellt einen wesentlichen Unterschied zu atomaren Systemen dar und führt zu einem abweichenden Phasenverhalten.

2. Kolloide

Die Ergebnisse aus Simulationen des Phasenverhaltens in Abhängigkeit der Polydispersität dienen in den Kolloidwissenschaften zur Bestimmung des Schmelz- und Gefriervolumenbruchs in HK-Systemen. Im Folgenden sollen nur die für diese Arbeit relevanten Phasendiagramme gezeigt werden. Nähere Informationen zur Bestimmung des Phasenverhaltens in polydispersen Systemen finden sich in [61].

1996 führten Bolhuis und Kofke erstmals Monte-Carlo-Simulationen (MC-Simulationen) zum Einfluss der Polydispersität auf das Phasenverhalten von kolloidalen Systemen durch [62]. Unter dem Einfluss der Polydispersität werden die Phasendiagramme zweidimensional (Φ , σ). Ein solches 2D-Phasendiagramm nach Bolhuis und Kofke ist für ein HK-System links in *Abbildung 2.4* dargestellt. Das Phasenverhalten wurde in Abhängigkeit des Volumenbruchs Φ und der Polydispersität σ unter Annahme einer gaußförmigen Partikelgrößenverteilung berechnet. Oberhalb einer Polydispersität von etwa $\sigma \geq 3\%$ verschieben sich die Gefrier- und Schmelzvolumenbrüche zu größeren Werten. Bolhuis und Kofke konnten in Ihren Simulationen zeigen, dass sich ein stabiler Einkristall maximal bis zu einer kritischen Polydispersität von $\sigma_c = 5,7\%$ bilden kann. Jedoch kommt es auch bei größeren Polydispersitäten zu Kristallisation. Dabei fraktioniert das System in lokale Bereiche höherer Polydispersität und lokale Bereiche niedrigerer Polydispersität verglichen mit der Gesamtpolydispersität im System. Die stabile Phase des Bereichs mit einer Polydispersität unterhalb der kritischen Polydispersität und oberhalb von Φ_m ist der Kristall. Für den Bereich mit der höheren Polydispersität ist die stabile Phase das Fluid. Deshalb kann das System nach dem Phasendiagramm von Bolhuis und Kofke oberhalb des kritischen Volumenbruchs nicht mehr vollständig kristallisieren. Oberhalb einer Polydispersität von 12% tritt im System keine Kristallisation mehr auf.

Neuere Arbeiten von Sollich und Wilding berücksichtigen auch mehr als zwei Fraktionen [63]. Oberhalb eines kritischen Volumenbruchs treten fluide und feste Phasen auf. Das Phasendiagramm von Sollich und Wilding wurde zur Bestimmung von Φ_f und Φ_m der in dieser Arbeit unter anderem verwendeten Partikelsorte CA519 benutzt. Das Phasendiagramm von Sollich und Wilding ist in *Abbildung 2.4* dargestellt. Ein Vergleich der beiden Phasendiagramme zeigt, dass der Koexistenzbereich bei dem Phasendiagramm von Bolhuis und Kofke mit zunehmender Polydispersität breiter wird, wohingegen er bei dem Phasendiagramm nach Sollich und Wilding zunächst schmaler wird und dann erst breiter.

Die Polydispersität erlaubt einen starken Einfluss auf das Phasenverhalten kolloidaler Systeme, denn mit ihr ist es z.B. möglich, Kristallisation komplett zu unterdrücken. In diesem Fall kommt es bei fortschreitender Erhöhung des Volumenbruchs lediglich zur Glasbildung. Dies wird gezielt zur Unterdrückung von Kristallisation bei der Untersuchung von kolloidalen Gläsern verwendet. Auch der Glasübergang Φ_g selbst ist von der Größe der Po-

lydispersität abhängig. Zaccarelli et al. konnten mit Molekulardynamik-Simulationen von harten Kugeln zeigen, dass der Glasübergang für $\sigma \leq 8\%$ unabhängig von der Polydispersität ist [64]. Für große Polydispersitäten $\sigma \geq 10\%$ zeigte sich jedoch ein sehr komplexes Verhalten [65]. Es zeigte sich, dass die Partikel je nach Größe unterschiedliche dynamische Eigenschaften aufweisen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass Φ_g stark von der Form der Partikelgrößenverteilung abhängig ist. Neben dem Phasenverhalten hat die Polydispersität auch einen großen Einfluss auf die Form- und Strukturaktoren kolloidalen Systeme (siehe Kapitel 3.1).

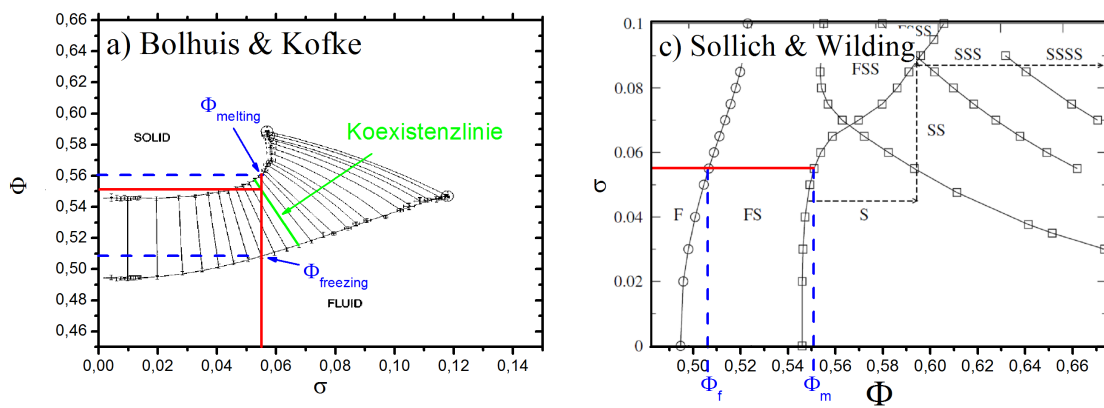


Abbildung 2.4.: Phasendiagramme polydisperser HK-Systeme. Links: Phasendiagramm nach Bolhuis und Kofke, berechnet für eine Gauß-Verteilung [62]. Rechts: Phasendiagramm nach Sollich und Wilding, berechnet für eine top-hat-Verteilung [63]. Die roten Linien markieren die Polydispersität $\sigma = 5,5\%$ der in dieser Arbeit verwendeten Partikelart CA519. Aus den Schnittpunkten der gestrichelten blauen Linien mit den Koordinatenachsen können der Schmelz- und der Gefriervolumenbruch bestimmt werden (Entnommen aus [33]).

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

3.1. Struktur

Unter Berücksichtigung der Polydispersität kommt es in einem HK-System mit steigendem Volumenbruch zu einem Phasenübergang von fluid nach kristallin. Dabei unterscheidet sich die Struktur im Kristall wesentlich von der Struktur im Fluid oder im Glas. Aus der Strukturuntersuchung lässt sich somit auf die Phase schließen, in welcher sich das kolloidale System befindet. Aber auch in einem Fluid kommt es mit steigendem Volumenbruch zu einer Änderung der strukturellen Eigenschaften. Im Folgenden sollen die wesentlichen Aspekte der Strukturbeschreibung in kolloidalen Systemen näher diskutiert werden. Der interessierte Leser sei hiermit auf die Standardliteratur verwiesen, an der sich auch die nachfolgende Darstellung orientiert [66, 67].

3.1.1. Struktur im Realraum

Eine zentrale Rolle bei der Beschreibung der Struktur im Realraum kommt der Partikelverteilungsfunktion zu. Diese gibt an, in welchem Maß die Struktur eines Fluids von kompletter Zufälligkeit abweicht und ist definiert über [66]

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i)}. \quad (3.1)$$

Darin bezeichnet $\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_n)$ die n-Partikelwahrscheinlichkeit, welche proportional zur Wahrscheinlichkeit ist n Partikel an den Positionen $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$ innerhalb der Volumenelemente $d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_n$ zu finden und N bezeichnet die Gesamtanzahl an Partikeln. In einem isotropen und homogenen System ist die Paarverteilungsfunktion $g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ nur noch eine Funktion des Abstandes $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Sie wird dann als radiale Paarverteilungsfunktion bezeichnet und kann vereinfachend geschrieben werden als $g(r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$. Die Paarverteilungsfunktion ist proportional zur Wahrscheinlichkeit ein Partikel am Ort \mathbf{r}_2 zu finden, wenn sich ein anderes am Ort \mathbf{r}_1 befindet. Für den Grenzwert großer Abstände $r_{12} \rightarrow \infty$ gilt $g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1 - \frac{1}{N}$. Die radiale Paarverteilungsfunktion spielt eine zentrale Rolle in der Beschreibung von einkomponentigen Fluiden, denn $g(r)$ ist direkt messbar und unter der Voraussetzung von paarweise additiven Kräften zwischen den Partikeln lassen sich thermodynamische Eigenschaften als Integrale über $g(r)$ schreiben.

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

Ein weiterer Zugang zur Beschreibung der Struktur bietet sich über die lokale Partikelanzahldichte $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$. Für die mittlere Dichte an einem Punkt \mathbf{r} gilt $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \rho^{(1)}(\mathbf{r})$ und für ein homogenes System $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \rho$. Die Korrelation zwischen zwei Dichten an zwei Punkten mit dem Abstand \mathbf{r} , wobei sich ein Punkt am Koordinatenursprung $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ befindet, lässt sich für ein homogenes Fluid mit der statischen Dichte-Dichte-Autokorrelationsfunktion $G(\mathbf{r})$ beschreiben. Diese ist definiert über [66]

$$\begin{aligned}
 G(\mathbf{r}) &= \frac{1}{N} \int \langle \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{0}) \rangle d\mathbf{r}' & (3.2) \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)) \right\rangle \\
 &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \delta(\mathbf{r}) \right\rangle + \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_{k \neq j} \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)) \right\rangle \\
 &= \delta(\mathbf{r}) + \rho g(\mathbf{r}). & (3.3)
 \end{aligned}$$

Die zeitabhängige Verallgemeinerung von $G(\mathbf{r})$ ist die van-Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion, welche eine wichtige Rolle bei der Beschreibung von dynamischen Eigenschaften von Fluiden spielt. $G(\mathbf{r})$ und $g(\mathbf{r})$ können z.B. mittels Lichtmikroskopie, konfokaler Mikroskopie oder mittels Computertomographie bestimmt werden.

3.1.2. Struktur im reziproken Raum

Die Struktur kann mithilfe von Streuexperimenten untersucht werden. Die Beschreibung der Struktur im reziproken Raum erfolgt über den Strukturfaktor $S(\mathbf{q})$, wobei \mathbf{q} den Streuvektor bezeichnet. Der Strukturfaktor lässt sich als Autokorrelationsfunktion aus den Fourierkomponenten der Dichte $\rho(\mathbf{r})$ berechnen

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{q}) \rho(-\mathbf{q}) \rangle \quad (3.4)$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned}
 &= \int_V G(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\
 &= \mathcal{F}[G(\mathbf{r})]. & (3.6)
 \end{aligned}$$

Der Strukturfaktor ist somit die Fourier-Transformation der statischen Dichte-Dichte-Autokorrelationsfunktion. Die Paarverteilungsfunktion und der Strukturfaktor sind ebenfalls über eine Fourier-Transformation miteinander verknüpft

$$S(\mathbf{q}) = 1 + (2\pi)^3 \rho \delta(\mathbf{q}) + \rho \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (g(\mathbf{r}) - 1) d\mathbf{r}. \quad (3.7)$$

Die Deltafunktion in *Gleichung 3.7* entspricht in einem Experiment der Vorwärtsstreuung $\mathbf{q} = 0$, welche im Experiment nicht zugänglich ist und deshalb ignoriert werden kann. Ist das System isotrop, so ist $S(\mathbf{q})$ lediglich von $q = |\mathbf{q}|$ abhängig und der Strukturfaktor kann berechnet werden über

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int r^2 g(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (3.8)$$

für $q \neq 0$. Der statische Strukturfaktor kann durch Streuexperimente wie z.B. Röntgen-, Licht- oder Neutronenstreuung bestimmt werden.

3.1.3. Struktur eines HK-Fluids

Die Paarverteilungsfunktion ist die wichtigste Größe bei der Beschreibung eines Fluids im Gleichgewicht. Ein Fluid im Gleichgewicht ist homogen und isotrop und die Paarverteilungsfunktion geht über in die radiale Paarverteilungsfunktion $g(r)$. Um das zentrale Partikel bilden sich Koordinationsschalen, auf denen sich die Partikel bevorzugt anordnen. Dies zeigt sich in den Maxima der Paarverteilungsfunktion. Für große Abstände gibt es keine bevorzugte Anordnung mehr. In einem Fluid liegt also eine Nahordnung vor, jedoch keine Fernordnung.

Sobald die Paarverteilungsfunktion $g(r)$ bekannt ist, können thermodynamische Eigenschaften des Systems bestimmt werden. So ist z.B. die Zustandssumme über die Virialgleichung mit $g(r)$ verknüpft, falls das Wechselwirkungspotential paarweise additiv ist. Die Berechnung von $g(r)$ ist somit von großer Bedeutung bei der Untersuchung der thermodynamischen Gleichgewichtseigenschaften eines Fluids. Die systematische Berechnung von Paarverteilungsfunktionen war nicht Inhalt dieser Arbeit, weshalb im Folgenden nur kurz die Möglichkeiten zur Berechnung von $g(r)$ in einem HK-Fluid beschrieben werden sollen. Die Berechnung von $g(r)$ kann durch Lösen der Ornstein-Zernike-Gleichung [68]

$$g(r) - 1 = \underbrace{c(r)}_{\text{Direkte Korrelation}} + \rho \underbrace{\int c(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) (g(\mathbf{r}') - 1) d\mathbf{r}'}_{\text{Indirekte Korrelation}} \quad (3.9)$$

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

erfolgen. Die Ornstein-Zernike-Gleichung kann rekursiv gelöst werden, jedoch ist dafür eine Abschlussrelation notwendig. Für das HK-Potential (*Gleichung 2.9*) ist die Percus-Yevick-Abschlussrelation geeignet [69]. Damit lässt sich die Ornstein-Zernike-Gleichung lösen und die Paarverteilungsfunktion $g_{PY}(r)$ [70, 71] sowie der Strukturfaktor $S_{PY}(q)$ [72] nach Percus-Yevick berechnen.

Links in *Abbildung 3.1* sind die Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ nach Percus-Yevick (PY) für ein HK-Fluid mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,250$ und $\Phi = 0,417$ und jeweils einer Polydispersität von $\sigma = 5\%$ über den Abstand $\frac{r}{d_{HK}}$ aufgetragen, wobei d_{HK} für den HK-Durchmesser steht. Für $r < d_{HK}$ ist $g(r) = 0$, weil die Partikel nicht überlappen können. In einem HK-System sitzen die Partikel mit der größten Wahrscheinlichkeit auf Kontakt. Dies führt zu einem steilen Anstieg in $g(r)$ für $r = d_{HK}$. Mit größer werdendem Abstand r zeigt der Verlauf von $g(r)$ eine gedämpfte Oszillation und läuft für sehr große Abstände gegen den Wert eins. Mit steigendem Volumenbruch bekommt die Paarverteilungsfunktion eine ausgeprägtere Struktur, was sich in einem Ansteigen der Maxima und Minima bemerkbar macht. Dabei bleibt die Position des ersten Maximums konstant, wohingegen sich die nachfolgenden Maxima zu kleineren Abstände verschieben, was bedeutet, dass die Partikel näher zusammenrücken.

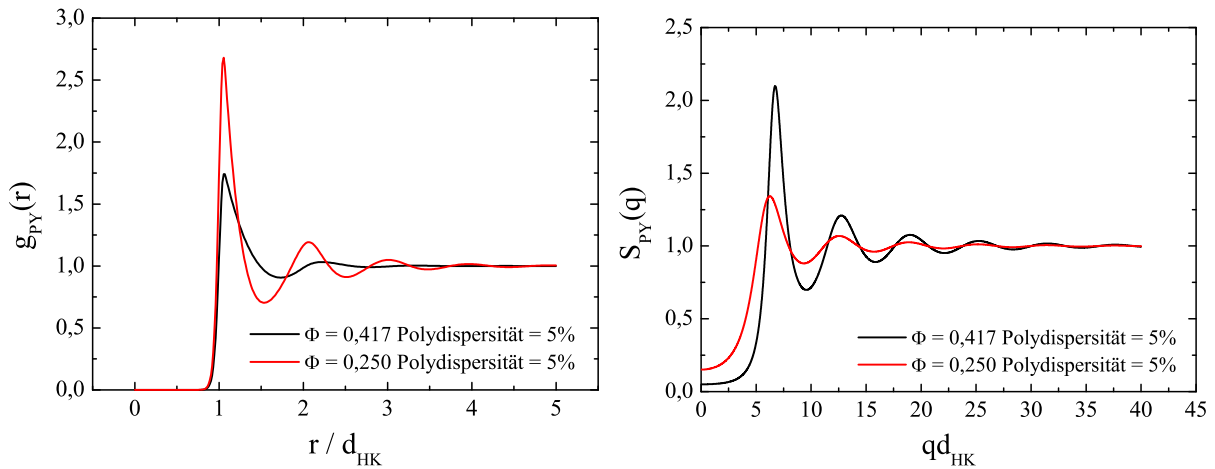


Abbildung 3.1.: Links: Paarverteilungsfunktion $g(r)$ nach Percus-Yevick für ein HK-Fluid mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,250$ und $\Phi = 0,417$ mit einer Polydispersität von $\sigma = 5\%$. Rechts: Strukturfaktor $S(q)$ nach Percus-Yevick für ein HK-Fluid mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,250$ und $\Phi = 0,417$ mit einer Polydispersität von $\sigma = 5\%$. Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von A. Lederer.

In *Abbildung 3.1* sind rechts Strukturfaktoren $S(q)$ der entsprechenden Paarverteilungsfunktionen über den mit dem HK-Durchmesser multiplizierten Streuvektor q dargestellt.

Aus Höhe, Breite und Lage bzw. Periodizität der Strukturfaktormaxima lassen sich verschiedene Aussagen über das System und die darin bestehende Ordnung treffen. Bei flüssigen und glasartigen Struktur Faktoren ist die Höhe des primären Struktur faktormaximums $\max(S(\mathbf{q}))$ proportional zur Stärke der Nahordnung. Die Lage des primären Struktur faktormaximums gibt Auskunft über den durchschnittlichen Partikelabstand $\langle d \rangle$ und die Breite Δq ist ein Maß für die Korrelationslänge L , denn es gilt $\langle d \rangle \approx \frac{2\pi}{q_{max}}$ respektive $L \approx \frac{2\pi}{\Delta q}$.

Die Vorhersagen der Percus-Yevick-Theorie können durch Vergleiche mit HK-Simulationen überprüft werden. Es zeigten sich für geringere Volumenbrüche $\Phi < 0,4$ sehr gute Übereinstimmungen mit den Simulationsergebnissen. Bei größeren Volumenbrüchen, besonderes in der Nähe des Gefriervolumenbruchs $\Phi_f = 0,494$ zeigten sich jedoch deutliche Unterschiede zwischen PY-Theorie und den Simulationsergebnissen [73–75]. Verlet und Weis entwickelten eine semi-empirische Korrektur, mit der die Schwächen der PY-Theorie behoben werden können. Der interessierte Leser sei hiermit auf [73] verwiesen.

3.1.4. Struktur im Kristall

Nach dem Hansen-Verlet-Kriterium gilt, dass ein System gefriert, wenn $\max(S(\mathbf{q})) > 2,85$ ist [76]. Kristallisiert ein System, so geht die Nahordnung eines Fluids oder Glases in eine Fernordnung über und die Partikel ordnen sich periodisch auf den Gitterplätzen an. Ein Kristall setzt sich aus einem Gitter und einer Basis zusammen, wobei die Basis beliebig kompliziert sein kann. Die mathematische Beschreibung des Gitters kann mithilfe des Bravais-Gitters \mathbf{R} erfolgen, welches das Raumgitter spezifiziert, auf dem die Basiseinheiten des Kristalls angeordnet sind. Das Bravais-Gitter ist definiert über

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \text{ mit } n_1, n_2, n_3 \text{ ganzzahlig.} \quad (3.10)$$

Dabei werden die Vektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 als primitive Gittervektoren bezeichnet und ihre Längen als Gitterkonstanten. Die Beschreibung im reziproken Raum erfolgt über die reziproken Gittervektoren

$$\mathbf{G} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3. \quad (3.11)$$

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

Für alle Gittervektoren muss gelten $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$, so dass $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n$ ist mit ganzzahligem n . Dies ist erfüllt, wenn für die reziproken Gittervektoren gilt

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \quad (3.12)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 \quad (3.13)$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 \quad (3.14)$$

mit $V_c = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ dem Volumen der primitiven Gitterzelle. Nach der Laue-Bedingung ergibt sich bei einem Streuprozess genau dann konstruktive Interferenz, wenn die Änderung des Wellenvektors q einem reziproken Gittervektor entspricht [77]. Deshalb gilt für den Wellenvektor

$$\mathbf{q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (3.15)$$

mit den Millerschen Indizes h, k und l . Für den Strukturfaktor eines perfekten Kristalls gilt deshalb

$$S(\mathbf{q}) = \sum_{\substack{h,k,l \in \mathbb{N}_0, \\ h+k+l \neq 0}} \delta((q) - (h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3)) \quad (3.16)$$

und $S(\mathbf{q})$ weist an diesen Stellen Delta-Peaks auf. Die Millerschen Indizes dienen der eindeutigen Beschreibung von Netzebenen in einem Kristallgitter. Zwischen dem Streuvektor q und dem Abstand der Gitterebenen im Realraum gilt $q = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$. Je größer die Millerschen Indizes desto geringer ist der Netzebenenabstand im Realraum und desto größer ist der korrespondierende Streuvektor \mathbf{q} [78]. Wenn die Einheitszelle des Gitters eine mehratomige Basis hat, ergeben sich mit *Gleichung 3.7* Auswahlregeln für das Auftreten von konstruktiver Interferenz (Bragg-Peaks). Diese lassen sich aus einer Kombination von Millerschen Indizes erfüllen. In *Abbildung 3.2* sind für die Kristallstrukturen sc, bcc, fcc und hcp die Millerschen Indizes eingetragen, bei denen $S(\mathbf{q})$ von null verschieden ist. Dabei wurde für die Kristallstrukturen sc, bcc und fcc eine einfach kubische Einheitszelle angenommen und für die Kristallstruktur hcp beziehen sich die Peakpositionen auf ein hexagonales Gitter mit der gleichen Packungsdichte wie bei der fcc-Kristallstruktur.

Kolloidale kristalline Proben liegen in der Regel in polykristalliner Form vor, d.h., es liegen mehrere Kristalle mit unterschiedlicher Orientierung vor. Somit wird aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen die Bragg-Bedingung immer erfüllt, ähnlich zum Debye-Scherrer-Experiment in der Kristallographie. Das Streubild ist abhängig von der Größe und der Anzahl der Kristallite. Bei einer großen Anzahl an Kristalliten besteht das Streu-

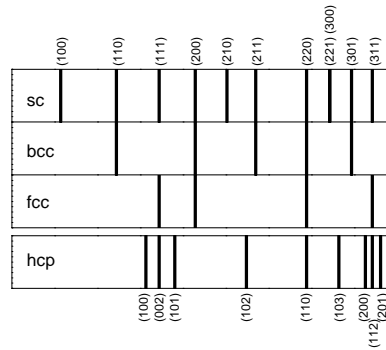


Abbildung 3.2.: Reflexabfolge für die sc, bcc, fcc Kristallstruktur mit einfach kubischer Einheitszelle und für die hcp Kristallstruktur bei gleicher Packungsdichte wie bei der fcc Kristallstruktur. Die Zahlen geben die Millerschen Indizes an (oben: sc-Notation, unten: sh-Notation) (Abbildung entnommen aus [33]).

bild aus geschlossenen Ringen, den Debye-Scherrer-Ringen, welche sich aus den einzelnen Reflexen zusammensetzen. Die Breite der Ringe ist abhängig von der durchschnittlichen Kristallitgröße im Streuvolumen. Es findet sich folgender Zusammenhang [79, 80]

$$\Delta q = \frac{2\pi K_{hkl}}{L}, \quad (3.17)$$

wobei Δq die volle Halbwertsbreite des Bragg-Peaks, L die Kantenlänge des Kristallits und K_{hkl} die Scherrer-Konstante des jeweiligen Reflexes sind.

Die Bewegung $u(t)$ der Partikel auf ihren Gitterplätzen führt zu einer Abnahme der elastischen Beugungsintensität und zu einer Zunahme eines diffusen Untergrunds. Für die im Experiment beobachtete elastische Streuintensität gilt [77]

$$I \propto I_0 e^{-\frac{1}{3}q^2 \langle u^2(t) \rangle}. \quad (3.18)$$

Dabei wird der Exponentialfaktor als Debye-Waller-Faktor bezeichnet. Mit zunehmender Bewegung und zunehmendem Streuvektor q nimmt die Intensität I ab.

3.2. Dynamik

In kolloidalen Systemen finden Stöße der Partikel sowohl untereinander als auch mit den Lösungsmittelmolekülen statt, wobei letztere zur Brownschen Bewegung führen. Überdies stellen diese Lösungsmittelstöße auch einen wesentlichen Unterschied zur Dynamik in ato-

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

maren Systemen dar, denn dort findet lediglich eine direkte Wechselwirkung der Partikel statt. Dabei werden als direkte Wechselwirkung die Stöße zwischen den Partikeln bezeichnet. Die Dynamik in kolloidalen Suspensionen wird auch durch die hydrodynamische Wechselwirkung beeinflusst, denn ein sich bewegendes Partikel erzeugt in dem Dispersionsmedium Strömungsfelder, welche die anderen Partikel beeinflussen. Die Strömungsfelder der Partikel koppeln also untereinander, was zu einer Orts- und Geschwindigkeitskorrelation zwischen den Partikeln führt. Im Grenzwert unendlicher Verdünnung und bei kurzreichweitigem Potential (HK-System) können die direkte und die hydrodynamische Wechselwirkung vernachlässigt werden. Die Zeitskala der Dynamik in kolloidalen Systemen ist in etwa 10^9 -mal langsamer als in atomaren Systemen. Dies ermöglicht eine Trennung der Dynamik der Partikel von der der Lösungsmittel-Moleküle. Das Lösungsmittel übt dabei jedoch nur eine stochastische Kraft auf die Partikel aus, so dass es als strukturlos angesehen werden kann. Im Folgendem sollen die wesentlichen Elemente der Dynamikbeschreibung in kolloidalen Systemen gezeigt werden. Ausführliche Informationen zur Beschreibung der Dynamik finden sich in [81].

Es gibt zwei Arten von Diffusion, zwischen denen unterschieden werden muss: Die kollektive Diffusion und die Selbstdiffusion. Die kollektive Diffusion beschreibt die korrelierte Bewegung vieler Partikel, während die Selbstdiffusion die Dynamik eines einzelnen Partikels unter der Wechselwirkung mit den umgebenden Partikeln beschreibt. Die Beschreibung im Orts- und Impulsraum erfolgt mit der van-Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion $G(\mathbf{r}, t)$ und dem dynamischen Strukturfaktor $S(\mathbf{q}, t)$, welche eine zeitabhängige Formulierung von $G(\mathbf{r})$ und $S(\mathbf{q})$ darstellen. Die van-Hove-Raum-Zeit-Korrelationsfunktion⁴

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \sum_k \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_k(t))) \right\rangle_E \quad (3.19)$$

ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, das Partikel k am Ort \mathbf{r} zur Zeit t zu finden, wenn das Partikel j zur Zeit $t = 0$ am Ort $\mathbf{r} = 0$ war. Durch Separieren der Indizes lässt sich die van-Hove-Funktion aufspalten in

$$G(\mathbf{r}, t) = G_s(\mathbf{r}, t) + G_c(\mathbf{r}, t), \quad (3.20)$$

wobei $G_s(\mathbf{r}, t)$ die (diffusive) Eigenbewegung eines einzelnen Partikels und $G_c(\mathbf{r}, t)$ die kollektive Diffusion beschreibt, welche auch Wechselwirkungen zwischen den Partikeln mit einbezieht. Die Beschreibung im Impulsraum ergibt sich wieder über die Fourier-

⁴Zur Vereinfachung wird im Folgenden nur noch der Ausdruck van-Hove-Funktion verwendet.

Transformation

$$F(\mathbf{q}, t) \equiv S(\mathbf{q}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (3.21)$$

mit dem dynamischen Strukturfaktor $F(\mathbf{q}, t)$. Zur weiteren Diskussion von $F(\mathbf{q}, t)$ und wie dieser mithilfe von dynamischer Lichtstreuung bestimmt werden kann, sei hier auf *Kapitel 4.4* verwiesen.

Selbstdiffusion

Die Selbstdiffusion bezieht sich auf die Dynamik eines einzelnen Partikels in einem System mit homogener Dichteverteilung. Das einzelne Partikel kann als sogenanntes Tracerpartikel in der umgebenden Suspension verstanden werden. Die einfachste Größe, welche die Bewegung eines einzelnen Partikels beschreibt, ist das mittlere Verschiebungsquadrat $W(t)$ (engl. mean square displacement (MSD)), welches definiert ist als

$$W(t) = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle, \quad (3.22)$$

wobei $\mathbf{r}(t)$ die Position des Partikels zum Zeitpunkt t beschreibt. Auf sehr kleinen Zeitskalen $t \ll \tau_{mr} = \frac{m}{\gamma}$, der Impulsrelaxation, wechselwirken die Partikel nicht miteinander und für das mittlere Verschiebungsquadrat gilt

$$W(t) \propto v(t=0)t^2 \quad (3.23)$$

mit $v(t=0)$ der Anfangsgeschwindigkeit der Partikel. τ_{mr} wird als Impulsrelaxationszeit bezeichnet, m ist die Partikelmasse und $\gamma = 6\pi\eta a$ der Stokessche Reibungskoeffizient mit der Lösungsmittelviskosität η und dem Partikelradius a . Auf diesen sehr kurzen Zeitskalen ändert das Partikel seine Geschwindigkeit v nicht durch Reibung mit dem Lösungsmittel. Diese Bewegung wird als ballistisch bezeichnet. Auf der Brownschen Zeitskala, auf der gilt $t \gg \tau_{mr}$, haben schon viele Stöße zwischen dem Partikel und den Lösungsmittelmolekülen stattgefunden. Diese Stöße führen zu einer zufälligen Bewegung der Partikel und die im Mittel zurückgelegte Strecke ist gleich null. Jedoch ist das MSD linear von der Zeit abhängig und es gilt

$$W(t) = 6D_s t, \quad (3.24)$$

wobei D_s den Selbstdiffusionskoeffizienten bezeichnet. Die Bewegung auf der Brownschen Zeitskala wird als diffusiv bezeichnet.

Im Grenzfall unendlich hoher Verdünnung geht der Selbstdiffusionskoeffizient D_s in den

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

freien Selbstdiffusionskoeffizienten D_0 über und für das MSD gilt entsprechend

$$W(t) = 6D_0t \quad (3.25)$$

mit dem freien Selbstdiffusionskoeffizienten

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}. \quad (3.26)$$

Hierbei sind k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Bei Kenntnis der Temperatur T und der Viskosität η lässt sich somit aus dem freien Selbstdiffusionskoeffizienten der hydrodynamische Radius a der Partikel bestimmen.

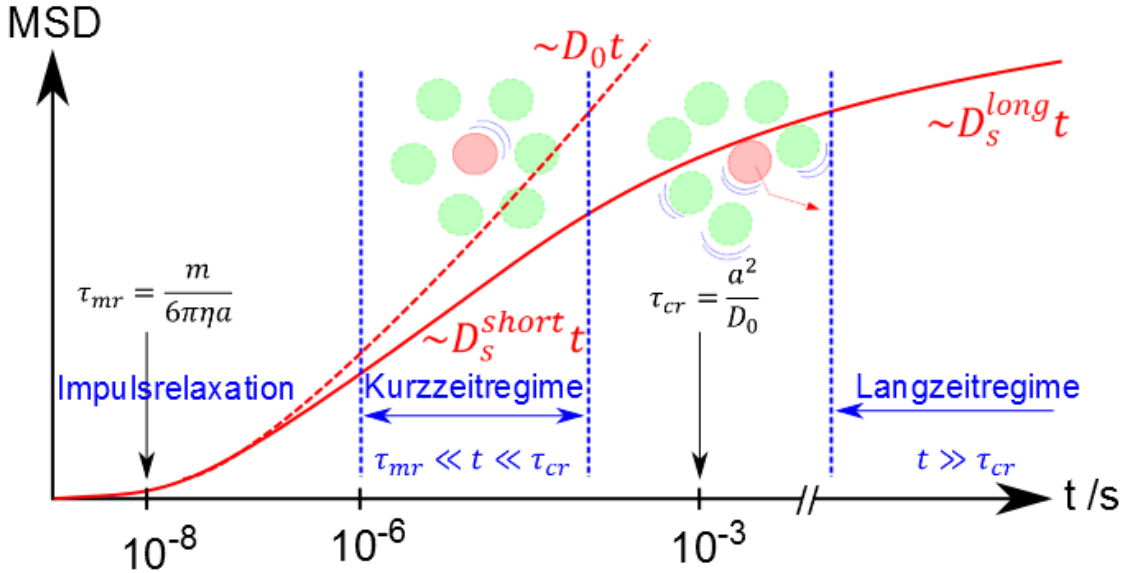


Abbildung 3.3.: Mittleres Verschiebungsquadrat für ein kolloidales Partikel. Die rote gestrichelte Linie beschreibt den Fall einer hochverdünnten Suspension und die durchgezogene rote Linie den höher konzentrierten Fall, in dem Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auftreten. Für sehr kurze Zeiten ist die Partikelbewegung ballistisch. Für längere Zeiten geht sie in eine diffusive Bewegung über, wobei der Übergang zwischen Kurz- und Langzeitselbstdiffusion um τ_{cr} stattfindet (Entnommen aus [33]).

In Systemen mit Wechselwirkung (d.h. $g(r) \neq 1$) wird die Diffusion durch die hydrodynamische und die direkte Wechselwirkung verändert. Durch die hydrodynamische Wechselwirkung wird die Diffusion verlangsamt und der Selbstdiffusionskoeffizient geht über in einen Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten D_s^S . Die direkte Wechselwirkung koppelt alle Ortsänderungen aneinander, was die Diffusion ebenfalls verlangsamt und D_0 geht über in

einen Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten D_S^L . Der Übergang von D_S^S zu D_S^L findet bei der sog. strukturellen Relaxationszeit τ_{cr} statt. Sie entspricht der Zeit, die ein Partikel benötigt, um eine Änderung in der Wechselwirkung aufgrund der räumlichen Anordnung der das Partikel umgebenden Partikel zu erfahren und ist gegeben durch $\tau_{cr} = \frac{a^2}{D_0} \approx 10^{-4} - 10^{-2} s$. Aus der Kombination von D_S^S und D_S^L ergibt sich der zeitabhängige Diffusionskoeffizient $D_s(t)$, welcher proportional zur zeitlichen Änderung des mittleren Verschiebungsquadrats ist

$$D_S = D_S(t) = \frac{1}{6} \frac{\partial w(t)}{\partial t}. \quad (3.27)$$

Abbildung 3.3 zeigt den zeitlichen Verlauf des mittleren Verschiebungsquadrats. Bei τ_{mr} geht das System von der ballistischen in die diffusive Bewegung über. Im Bereich von τ_{cr} liegt der Übergang von Kurzzeit- zu Langzeitselbstdiffusion.

Für die Einpartikeldiffusion im Bild der Brownschen Bewegung ist die Bewegungsgleichung über die Langevin-Gleichung

$$m \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} = -\gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} + \mathbf{f}(t) \quad (3.28)$$

gegeben, wobei γ wieder den Stokeschen Reibungskoeffizienten bezeichnet und $\mathbf{f}(t)$ die stochastische Stoßkraft auf die Partikel ist. Die Einpartikeldiffusion lässt sich durch den Selbstterm der van-Hove-Funktion

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j(0) - \mathbf{r}_j(t))) \right\rangle_E \quad (3.29)$$

beschreiben. Unter Verwendung, dass die van-Hove-Funktion dem Zweiten Fick'schen Gesetz (Diffusionsgleichung) genügt, ergibt sich bei konstantem Selbstdiffusionskoeffizienten D_s

$$\frac{\partial}{\partial t} G_s(\mathbf{r}, t) = D_s \nabla^2 G_s(\mathbf{r}, t). \quad (3.30)$$

Durch räumliche Fourier-Transformation ergibt sich die entsprechende Gleichung für den dynamischen Strukturfaktor

$$\frac{\partial}{\partial t} F(\mathbf{q}, t) = -D_s \mathbf{q}^2 F(\mathbf{q}, t) \quad (3.31)$$

deren Lösung gegeben ist durch

$$F(\mathbf{q}, t) = e^{-\mathbf{q}^2 D_s t}. \quad (3.32)$$

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

Der Selbstterm der van-Hove-Funktion ergibt sich durch Rücktransformation zu

$$G_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi D_s t)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r^2}{4D_s t}}. \quad (3.33)$$

Es zeigt sich, dass der dynamische Strukturfaktor der Einpartikeldiffusion mit der Zeit monoexponentiell abfällt und die dazugehörige van-Hove-Funktion durch eine Gaußkurve beschrieben wird. In diesem Fall ist der Selbstdiffusionskoeffizient über die Stokes-Einstein-Beziehung

$$D_s \equiv D_0 = \frac{k_B T}{\gamma} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (3.34)$$

gegeben mit der Boltzmann-Konstanten k_B und der Temperatur T .

Kollektive Diffusion

Die kollektive Diffusion beschreibt die simultane Bewegung eines Ensembles von Brownschen Partikeln. Im Folgenden sollen nur die wesentlichen Aspekte der kollektive Diffusion beschrieben werden. Eine ausführliche Diskussion der kollektiven Diffusion befindet sich z.B. in [81].

In thermodynamischen Systemen werden Schwankungen in der Partikelanzahldichte durch kollektive Partikelbewegungen ausgeglichen. Diese lassen sich mithilfe der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) \quad (3.35)$$

beschreiben. Darin sind $\rho(\mathbf{r}, t)$ die Dichte und $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ die Stromdichte der Brownschen Partikel. Für kleine Dichtegradienten gilt

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = D \nabla \rho(\mathbf{r}, t) \quad (3.36)$$

und *Gleichung* 3.35 reduziert sich zum Fickschen Gesetz

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = D \nabla^2 \rho(\mathbf{r}, t). \quad (3.37)$$

Ein Vergleich mit *Gleichung* 3.30 zeigt, dass die Gleichung von derselben Form ist, mit dem Unterschied, dass D durch D_0 ersetzt ist. Analog ergibt sich durch Fourier-Transformation die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{q}, t) = D q^2 \rho(\mathbf{q}, t) \quad (3.38)$$

deren Lösung gegeben ist durch

$$\rho(\mathbf{q}, t) = \rho(\mathbf{q}, t = 0)e^{-D_c(\mathbf{q}, t)q^2 t}, \quad (3.39)$$

wobei D_c als kollektiver Diffusionskoeffizient bezeichnet wird. In einem isotropen System hängt der kollektive Diffusionskoeffizient nicht von der Richtung des Wellenvektors \mathbf{q} ab, sondern lediglich von dessen Betrag $q = |\mathbf{q}|$. Zwischen dem dynamischen Strukturfaktor aus *Gleichung* 3.21 und $D_c(q, t)$ gilt [81]

$$f(q, t) = e^{-D_c(q, t)q^2 t}. \quad (3.40)$$

Mit der dynamischen Lichtstreuung wird somit der kollektive Diffusionskoeffizient D_c für einen Wellenvektor q nach *Gleichung* 3.15 gemessen.

Im Kurzzeitregime $\tau_{mr} \ll t \ll \tau_{cr}$ kann der kollektive Kurzzeitdiffusionskoeffizient durch [81]

$$D_c^{kurz} = D_0 \frac{H(q)}{S(q)} \quad (3.41)$$

beschrieben werden. Dabei bezeichnet $H(q)$ die hydrodynamische Funktion, welche die Korrekturen aufgrund der hydrodynamischen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln beinhaltet. $S(q)$ ist der statische Strukturfaktor, welcher die Korrekturen aufgrund der direkten Wechselwirkungen zwischen den Partikeln beinhaltet.

3.3. Kristallisation

Als Kristallisation wird im Allgemeinen die Ausbildung einer kristallinen Phase bezeichnet. Für Volumenbrüche oberhalb des Gefriervolumenbruchs Φ_f wird in kolloidalen HK-Systemen typischerweise Kristallisation aus dem metastabilen fluiden Zustand beobachtet (Übergang fluid \rightarrow kristallin). Bei sehr hohen Metastabilitäten kommt es zur Verglasung (Übergang fluid \rightarrow amorph (glasartig)). Neben der Kristallisation aus dem metastabilen Fluid wird in kolloidalen HK-Systemen auch Kristallisation aus dem metastabilen Glas beobachtet (Übergang: amorph (glasartig) \rightarrow kristallin). Sowohl die Kristallisation als auch die Verglasung stellen zwei bedeutende Nichtgleichgewichtsphänomene in den Materialwissenschaften dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl die Dynamik als auch die Struktur während der Kristallisation und der Verglasung untersucht. Im Folgenden sollen deshalb die wesentlichen Elemente zur Beschreibung und Charakterisierung der Kristallisation und der Verglasung näher beschrieben werden.

3.3.1. Klassische Nukleationstheorie

Bei der homogenen Nukleation im Bilde der klassischen Nukleationstheorie wird angenommen, dass aufgrund von statistischen Dichtefluktuationen Kristallkeime entstehen. Die Bildung eines Keims ist ein thermisch aktivierter Prozess, weshalb die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Keims durch die Boltzmann-Wahrscheinlichkeit

$$P \propto e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}} \quad (3.42)$$

gegeben ist. Dabei entspricht ΔG dem Enthalpiegewinn bei der Bildung eines Keims, welcher daraus resultiert, dass die kristalline Phase oberhalb des Gefrierpunkts die thermodynamisch stabile Phase darstellt. Zur Aufstellung einer Energiebilanz muss noch berücksichtigt werden, dass die Ausbildung einer fluid-kristallinen Grenzschicht mit einer Energiezunahme verbunden ist, die dafür sorgt, dass die Kristallkeime erst oberhalb eines kritischen Radius r_{krit} thermodynamisch stabil sind. Die Energiezunahme wird durch den Oberflächenterm $\Delta G_{\text{Oberfläche}}$ repräsentiert. Somit ergibt sich für die Energiebilanz

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_{\text{Volumen}} + \Delta G_{\text{Oberfläche}} \\ &= \frac{4}{3}\pi r^3 n_P (\mu_K - \mu_F) + 4\pi r^2 \gamma \end{aligned} \quad (3.43)$$

mit der Oberflächenspannung γ , der Partikelanzahldichte n_P und μ_K, μ_F dem chemischen Potential für Kristall und Fluid. Für die letzte Zeile in *Gleichung 3.43* wurde ein sphärischer Keim angenommen. Der Verlauf der Änderung der freien Enthalpie des Volumenterms, des Oberflächenterms und der gesamten freien Enthalpie ist graphisch in *Abbildung 3.4* dargestellt. Zusätzlich ist der kritische Radius r_{krit} und die dazugehörige Nukleationsbarriere $\Delta G^*(r_{krit})$ eingezeichnet. Diese ergibt sich über $\left. \frac{d\Delta G}{dr} \right|_{r=r_{krit}} = 0$ zu

$$r_{krit} = -\frac{2\gamma}{n_P \Delta\mu} \quad (3.44)$$

und

$$\Delta G^*(r_{krit}) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(n_P \Delta\mu)^2} \quad (3.45)$$

mit $\Delta\mu = \mu_K - \mu_F$ der chemischen Potentialdifferenz zwischen fluider und kristalliner Phase. Keime mit einem Radius $r > r_{krit}$ wachsen unter Energiegewinn, wohingegen Keime, bei denen $r < r_{krit}$ ist, unter Energiegewinn wieder zerfallen. Die chemische Potentialdifferenz ist ein Maß für die Unterkühlung des Systems und für Volumenbrüche $\Phi > \Phi_f$ immer negativ. Daraus folgt, dass r_{krit} umso kleiner ist, je größer die Unterkühlung ist.

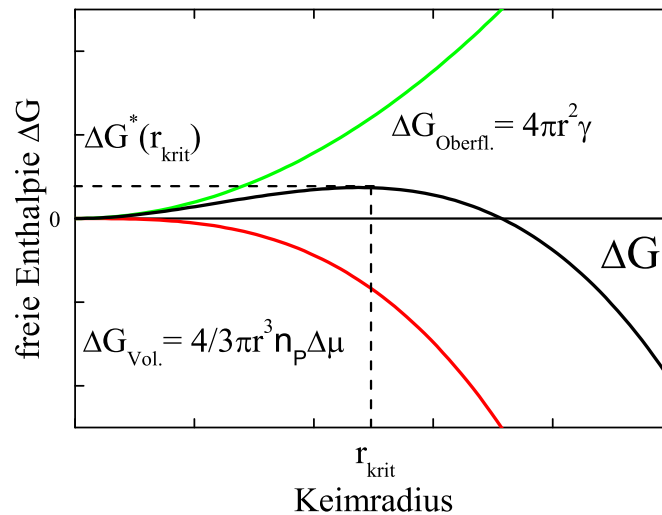


Abbildung 3.4.: Darstellung der Änderung der freien Enthalpie in Abhängigkeit des Keimradius. Aus Addition des Volumen- und Oberflächenanteils ergibt sich die gesamte Änderung ΔG . Aus deren Maximum lässt sich der kritische Keimradius r_{krit} mit der dazugehörigen Nukleationsbarriere $\Delta G^*(r_{krit})$ ablesen.

Eine qualitative Beschreibung der Nukleation kann mit der Nukleationsratendichte J er-

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

folgen. Sie gibt die Anzahl der pro Zeit und freiem Volumen entstanden Keime an und ist gleich der Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Keims (*Gleichung 3.42*) mit einem kinetischen Vorfaktor J_0 , der die Rate beschreibt, mit der der Keim entsteht [82]

$$J = J_0 e^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}}. \quad (3.46)$$

Zusätzlich zur hier beschriebenen homogenen Nukleation gibt es noch die heterogene Nukleation. Bei dieser wird die Energiebarriere durch Zugabe von Verunreinigungen oder durch Nukleation an der Wand reduziert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch nur die homogene Nukleation untersucht, weshalb auf die heterogene Nukleation hier nicht näher eingegangen werden soll. Es wird an dieser lediglich auf die entsprechende Literatur verwiesen [83, 84].

3.3.2. Kristallwachstum

Wie aus *Abbildung 3.4* erkennbar, wird der Keim, der größer als der kritische Radius ist, unter Verringerung der freien Enthalpie weiter wachsen. Sind die Keime weit genug voneinander entfernt und bewegen sich die Partikel unabhängig voneinander, so kann das Wachstum der Keime als unabhängig voneinander betrachtet werden. Eine erste Theorie zum Kristallwachstum wurde Anfang des 20. Jahrhunderts von Wilson [85] und unabhängig davon auch von Frenkel [86] entwickelt. Sie nahmen an, dass ein Partikel aus der Schmelze, welches an den Keim angelagert werden soll, eine Energiebarriere E_D überwinden muss. Dies ist schematisch in *Abbildung 3.5* dargestellt. Die Nettorate R des Wachstums wird durch die Wilson-Frenkel-Gleichung beschrieben

$$R = \frac{D_s}{l} \left[1 - e^{-\frac{\Delta\mu}{k_B T}} \right]. \quad (3.47)$$

Darin ist l eine charakteristische Länge, über welche die Diffusion stattfindet, $\Delta\mu$ die chemische Potentialdifferenz zwischen fluiden und kristalliner Phase und $D_s = l^2 f e^{-\frac{E_D}{k_B T}}$ der Selbstdiffusionskoeffizient mit f der Stoßfrequenz, mit der die Partikel aus der fluiden Phase gegen die kristalline Phase stoßen.

3.3.3. Kristallreifung

Das Kristallwachstum stoppt, sobald kein freies Volumen mehr zur Verfügung steht oder die Schmelze nicht mehr unterkühlt ist. Dann können aber aus energetischen Gründen die größeren Kristallite auf Kosten der kleineren Kristallite wachsen. Häufig wird dabei

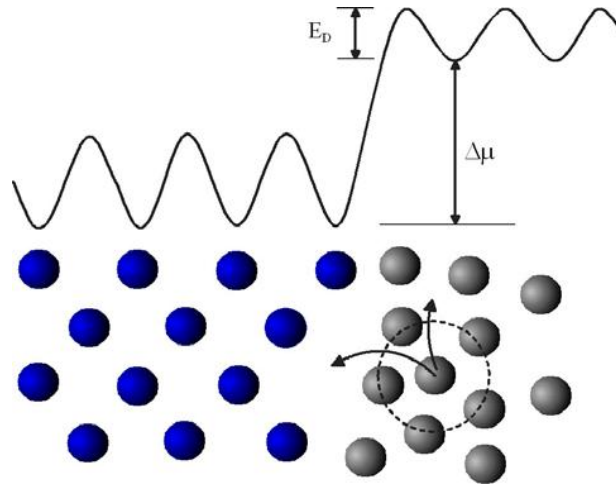


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung der Diffusionsbarriere, die ein Partikel aus der Schmelze überwinden muss, wenn es an den Kristall angelagert werden soll (Entnommen aus [87]).

zwischen zwei anerkannten Theorien unterschieden:

1. **Lifschitz-Slyozov-Reifung bzw. Ostwald-Reifung** [88]

Sie beschreibt die Reifung, falls der Ordnungsparameter nicht erhalten ist, also Kristalle und Fluid vorliegen. Für die Kristallitgröße L gilt folgendes Zeitgesetz:

$$L \propto t^{\frac{1}{3}}. \quad (3.48)$$

2. **Lifschitz-Allen-Cahn-Reifung** [89]

Sie beschreibt die Reifung, falls der Ordnungsparameter erhalten ist, also nur Kristalle vorliegen. Für die Kristallitgröße L gilt folgendes Zeitgesetz:

$$L \propto t^{\frac{1}{2}}. \quad (3.49)$$

3.3.4. Erstarrungskinetik

Bei der Darstellung der Erstarrungskinetik in diesem Abschnitt wird berücksichtigt, dass neuere Untersuchungen an kolloidalen HK-Systemen ein vom klassischen Bild klar abweichendes Kristallisationsszenario zeigen konnten [21–23, 90–92].

Die Erstarrungskinetik beschreibt die Vorgänge von der Kristallnukleation über das Kristallwachstum bis hin zur Kristallreifung. Aus der zeitlichen Entwicklung des statischen Strukturfaktors lässt sich die Erstarrungskinetik einer Probe bestimmen. Dabei soll hier

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

nur zusammenfassend dargestellt werden, welche physikalischen Größen dabei bestimmt werden können. Eine ausführliche Beschreibung, wie die Erstarrungskinetik aus der zeitlichen Entwicklung des statischen Strukturfaktors bestimmt werden kann, befindet sich in [33].

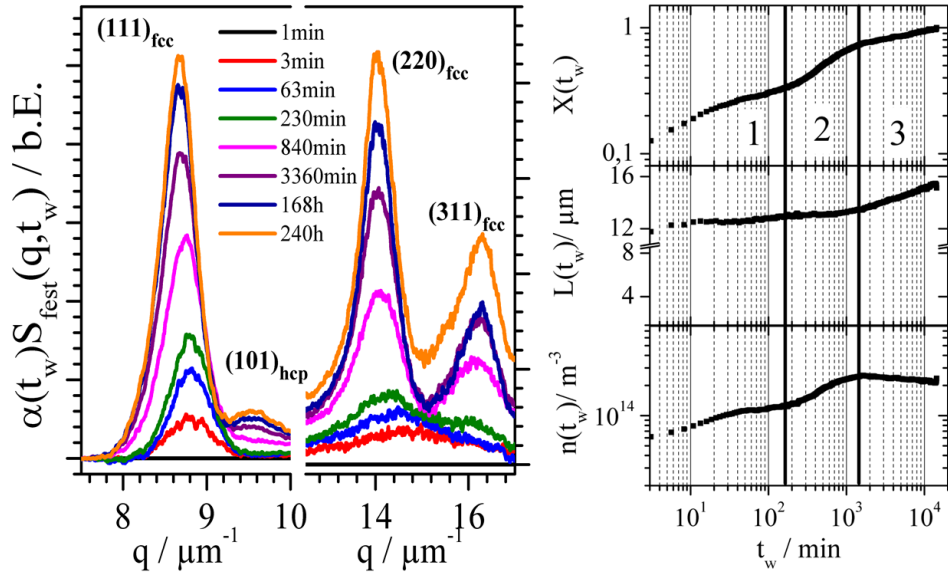


Abbildung 3.6.: Kinetikdaten für eine Probe mit $\Phi = 0,574$. Links: Zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors der festen Phase $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$. Rechts: Entwicklung des Anteils der festen Phase $X(t_w)$, die durchschnittliche Precursor-/Kristallitgröße $L_{xtal}(t_w)$ und die Anzahldichte der Precursor bzw. Kristallite $n_{xtal}(t_w)$ in Abhängigkeit der Wartezeit t_w . Dabei lassen sich die Daten in die oben eingezeichneten Bereiche unterteilen: 1: Entstehung von Precursoren; 2: Umwandlung von Precursoren in Kristallite und Kristallisation; 3: Kristallreifung.

In *Abbildung 3.6* sind die zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors der festen Phase $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$ und einige charakteristische Parameter der Erstarrungskinetik für eine Probe mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,574$ dargestellt. Als charakteristische Parameter der Erstarrungskinetik sind der Anteil der festen Phase $X(t_w)$, die durchschnittliche Precursor-/Kristallitgröße $L(t_w)$ und die Anzahldichte der Precursor bzw. Kristallite $n(t_w)$ als Funktion der Wartezeit t_w gezeigt. Die Wartezeit t_w beschreibt dabei die Zeit, die nach Beendigung des Scherschmelzens der Probe vergangen ist. Der gesamte Kristallisationsprozess lässt sich in drei Zeitabschnitte einteilen.

1. Induktion

Die Kristallisation startet mit einem vorkristallinen Nukleationsprozess, bei dem sich Keime bilden, welche noch keine klare kristalline Struktur aufweisen. Diese Objekte sind komprimiert und besitzen nur eine kurzreichweitige Ordnung und noch keine langreichweitige Ordnung. Dies zeigt sich im Fehlen der höherwertigen Peaks ($(220)_{fcc}$ und $(311)_{fcc}$) im statischen Strukturfaktor, wohingegen der $(111)_{fcc}$ -Peak vorhanden ist (siehe *Abbildung 3.6*). In der Literatur finden sich zur Bezeichnung dieser Objekte Begriffe wie „Precursor“, „low symmetry clusters“ oder „medium range crystalline ordered clusters“. Hier und im Folgenden wird die Bezeichnung Precursor verwendet. Es sei darauf hingewiesen, dass sich die Precursor-induzierte Kristallisation nicht auf HK-Systeme beschränkt. Nähere Informationen dazu finden sich z.B. in [93, 94]. Die Bildung von Precursoren geht einher mit einem Anstieg des Anteils an festem Material $X(t_w)$ und der Precursoranzahldichte $n_{xtal}(t_w)$, während die durchschnittliche Größe $L_{xtal}(t_w)$ der Precursor konstant bleibt.

2. Hauptkristallisation

Mit fortschreitender Zeit wandeln sich die Precursor in wachstumsfähige Kristallite um und der eigentliche Kristallisationsprozess setzt ein. Dies zeigt sich im Aufstreben der höherwertigen fcc-Peaks und einem starken Anstieg des $(111)_{fcc}$ -Peaks des statischen Strukturfaktors. Dabei zeigen $X(t_w)$ und die Anzahldichte $n_{xtal}(t_w)$ einen starken Anstieg. Die Wartezeit, bei der die Hauptkristallisation einsetzt, wird als Induktionszeit bezeichnet.

3. Reifung

Ist kein weiteres freies Volumen zur Bildung neuer Kristallite vorhanden, setzt die Kristallreifung ein und die größeren Kristallite wachsen auf Kosten der kleineren. Damit einher geht ein Abnehmen der Anzahldichte $n_{xtal}(t_w)$ und ein Anstieg in der durchschnittlichen Kristallitgröße $L_{xtal}(t_w)$. $X(t_w)$ steigt ebenfalls weiterhin an, weil das Korngrenzenmaterial reduziert wird.

3.4. Verglasung

Gläser umgeben uns in unserem täglichen Leben, können einfach hergestellt werden und besitzen wichtige optische und mechanische Eigenschaften. Allerdings stellt das mikroskopische Verständnis des Glaszustandes nach wie vor eine der größten Herausforderungen im Bereich der Materialwissenschaften dar [95, 96]. Gläser teilen auf der einen Seite Gemeinsamkeiten mit kristallinen Festkörpern, denn sie besitzen ein Schermodul. Auf der anderen

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

Seite teilen sie Gemeinsamkeiten mit Fluiden aufgrund ihrer langreichweitig ungeordneten Struktur. Ein Glas kann erzeugt werden, wenn die Temperatur eines Fluids auf eine Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g abgekühlt wird. Dies muss so schnell geschehen, dass der Phasenübergang erster Ordnung zu einem kristallinen Festkörper verhindert wird. Die Mehrheit aller Fluide bildet Gläser, wenn sie schnell genug abgekühlt werden [95]. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Gläsern besteht darin, die Kristallisation durch geometrische Frustration zu verhindern. Dabei werden mind. drei Metalle mit unterschiedlichen Atomgrößen gemischt. Die resultierenden Kristallstrukturen sind so komplex, dass bereits geringe Abkühlraten ausreichen, um die Kristallisation zu verhindern. Mit dieser Technik lassen sich metallische Mischgläser mit einigen Zentimetern Ausdehnung herstellen [97].

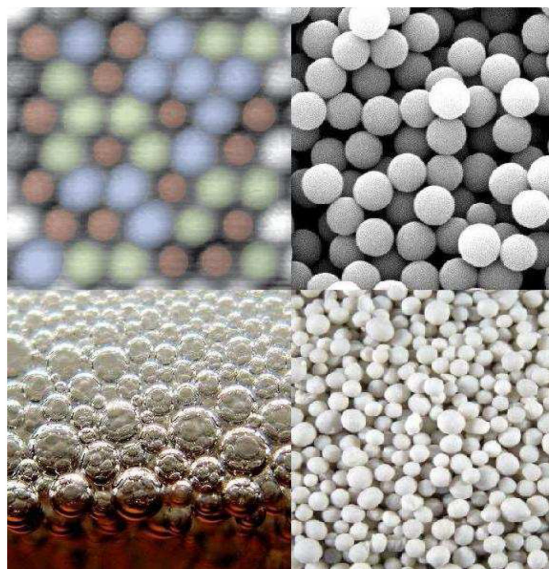


Abbildung 3.7.: Glasphasen treten bei niedriger Temperatur oder hoher Dichte in vielen Systemen mit unterschiedlichen Längenskalen auf. Links oben: Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen einer Metalllegierung [98]. Rechts oben: Kolloidales System. Links unten: Bierschaum mit Luftblasen im Submillimeterbereich. Rechts unten: Düngemittel aus granularem Material (Entnommen aus [1]).

Der Glasübergang bezeichnet keinen Phasenübergang im klassischen Sinne, denn die Temperatur T_g ist nur empirisch als die Temperatur definiert, unterhalb derer das Material so viskos⁵ geworden ist, dass es nicht mehr auf einer „angemessenen“ Zeitskala fließt, wobei es schwierig ist „angemessen“ zu definieren⁶. T_g ist die Temperatur unterhalb derer das

⁵Die typische Viskosität am Glasübergang liegt bei $10^{12} Pa \cdot s$.

⁶Ein anschauliches Beispiel glasartigen Verhaltens und sehr hoher Viskosität liefert der Stoff Pech. Er fühlt

Material fest erscheint⁷. Eine weitere häufig verwendete Definition ist, dass ein Material als Glas bezeichnet wird, wenn die Zeitskala der Relaxationen in der Größenordnung und oft auch deutlich größer als die Dauer des Experiments oder der Simulationen ist [1]. Somit versucht das System in der Glasphase den Gleichgewichtszustand zu erreichen, welchen es auf experimentellen Zeitskalen nicht erreichen kann. Physikalische Eigenschaften ändern sich dann langsam mit der Zeit, was auch als Alterung (engl. ageing) bezeichnet wird [101]. Dabei sind Gläser nicht auf bestimmte Längen- und Zeitskalen beschränkt, wie links in *Abbildung 3.7* gezeigt ist. Alle dort abgebildeten Materialien (von atomarer Skala bis zur Millimeterskala) weisen zumindest in Teilen ihrer Phasendiagramme glasartige Dynamiken auf.

Der starke Anstieg der Relaxationszeiten bei der Annäherung an den Glasübergang ist in der Angell-Darstellung in *Abbildung 3.8* dargestellt. Dort ist der Logarithmus der Relaxationszeit τ_α als Funktion von T_g/T für verschiedene Materialien aufgetragen. Die Angell-Darstellung ist hilfreich bei der Klassifizierung von unterkühlten Flüssigkeiten, wobei zwischen „starken“ und „fragilen“ Glasbildnern unterschieden wird [95]. Starke Glasbildner folgen dem Arrhenius-Gesetz und ihre Relaxationszeit lässt sich beschreiben durch

$$\tau_\alpha = \tau_0 e^{\frac{E}{k_B T}}, \quad (3.50)$$

wobei E die Aktivierungsenergie für einen lokalen Relaxationsprozess beschreibt. Fensterglas ist z.B. ein starker Glasbildner.

Die Relaxationszeiten in fragilen Glasbildnern lassen sich dagegen mithilfe des Vogel-Fulcher-Tamman-Gesetzes (VFT-Gesetz) beschreiben

$$\tau_\alpha = \tau_0 e^{\frac{DT_0}{(T-T_0)}}, \quad (3.51)$$

woraus sich eine divergierende Relaxationszeit bei einer endlichen Temperatur T_0 ergibt. D wird als Stärkeparameter des Glasbildners bezeichnet. Je kleiner D im VFT-Gesetz ist, desto fragiler ist das Glas. Diese Abweichung vom Arrhenius-Gesetz wird als Zeichen dafür gesehen, dass Moleküle sich gemeinsam bewegen. Diffusion und Strukturrelaxation sind keine lokalen Prozesse mehr [102].

sich fest an und zerspringt, wenn auf ihn mit einem Hammer geschlagen wird. Jedoch tropft seit etwa 85 Jahren an der Universität von Queensland in Brisbane, Australien, ein mit Pech gefüllter Trichter mit einer Rate von etwa einem Tropfen alle 100 Monate. Daraus ergibt sich eine abgeschätzte Viskosität von etwa 10^{11} -mal der Viskosität von Wasser. Dieses Experiment wird als Pechtropfenexperiment (engl. „pitch-drop-experiment“) bezeichnet [99].

⁷Dabei ist die Bezeichnung „fest“ eine zeitskalenabhängige Definition [100].

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

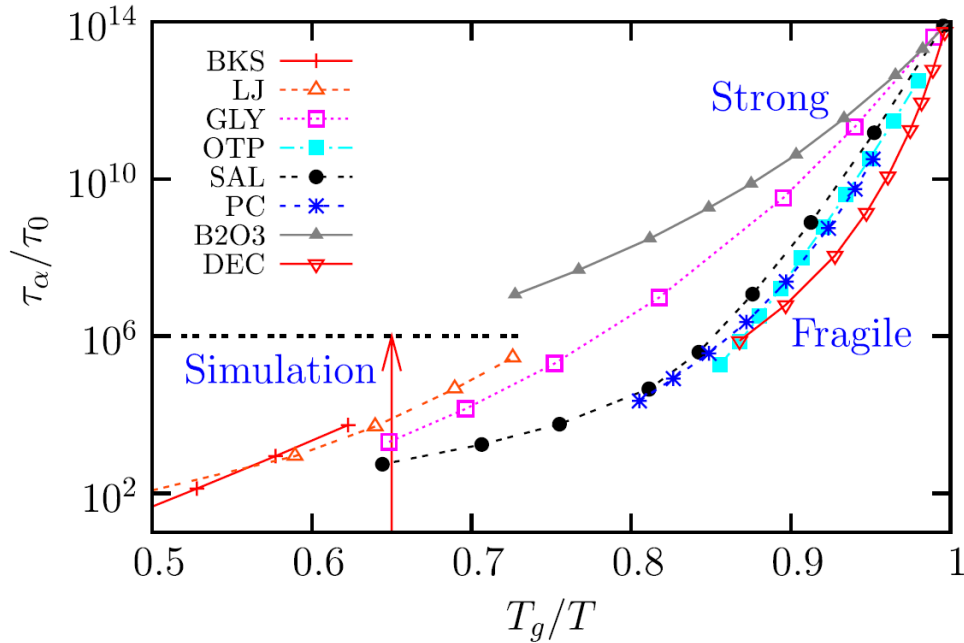


Abbildung 3.8.: Die Relaxationszeiten sind für unterschiedliche Glasbildner bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur T_g dargestellt. Bei „starken“ Glasbildnern lässt sich die Abhängigkeit durch das Arrhenius-Gesetz $\log(\tau_\alpha) \sim \frac{E}{k_B T}$ beschreiben, wobei E eine Aktivierungsenergie ist und die Darstellung dann eine Gerade ist. Für „fragile“ Glasbildner ist die Kurve gebogen und die effektive Aktivierungsenergie steigt an, wenn sich T an T_g annähert. BKS: Numerisches Modell für Siliziumdioxid, LJ: Numerische Simulation für eine binäre Lennard-Jones Mischung, GLY: Glycerin, OTP: o-Terphenyle, SAL: Salicylsäurephenylester, PC: Propylencarbonat, DEC: Decaline (Entnommen aus [1]).

Neben experimentellen Untersuchungen werden häufig auch Simulationen von HK-Systemen zur Untersuchung des Glasübergangs verwendet [103, 104]. Neben molekularen Gläsern zeigt sich auch in kolloidalen Gläsern das Alterungsverhalten [105]. Der Hauptunterschied zwischen kolloidalen und atomaren Systemen liegt in der Zeitskala. In kolloidalen Systemen ist die Zeitskala so lang, dass höchstens die ersten 5-6 Dekaden der Verlangsamung mit Experimenten untersucht werden können [106]. Somit beschränkt sich ein Vergleich zwischen kolloidalen und atomaren Systemen auf die ersten 5 Dekaden der Verlangsamung. Trotzdem eignen sich kolloidale HK-Systeme aufgrund ihrer Einfachheit und dem einfachen experimentellen Zugang sehr gut zur Untersuchung des Glasübergangs. Ein Übersichtsartikel über den kolloidalen Glasübergang findet sich in [12].

In kolloidalen HK-Systemen ist das Phasenverhalten nicht abhängig von der Temperatur, sondern vom Volumenbruch Φ , welcher wiederum die effektive Temperatur $T_{eff} = \frac{1}{\Phi}$ defi-

niert. Oberhalb eines Volumenbruchs von $\Phi \gtrsim \Phi_g \approx 0,58$ werden die Relaxationszeiten im Vergleich zu typischen experimentellen Zeitskalen so groß, dass dieser Bereich als Glasbereich interpretiert wird. Dabei sind die Phänomene, welche mit steigendem Volumenbruch beobachtet werden, ähnlich zu denen in atomaren Systemen [13] und der rapide Anstieg der Viskosität bei Annäherung an den Glasübergang lässt sich mithilfe des VFT-Gesetzes beschreiben [107]. Kolloide sind somit fragile Glasbildner.

Der erste experimentelle Nachweis eines kolloidalen HK-Glasübergangs gelang Pusey und van Megen in den späten 1980er Jahren [13–15]. Es existieren viele theoretische Ansätze zur Beschreibung des Glasübergangs. In der vorliegenden Arbeit soll lediglich die Modenkopplungstheorie (MKT) näher beschrieben werden, denn deren Aussagen wurden auch zur Beschreibung der Messergebnisse verwendet. Der interessierte Leser sei hiermit auf die folgenden Übersichtsartikel zur theoretischen Beschreibung des Glasübergangs verwiesen [108–112].

3.4.1. Modenkopplungstheorie

Entsprechend der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen (Messung des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau)$) werden in diesem Abschnitt die wesentlichen Aspekte der idealisierten Modenkopplungstheorie (MKT) näher beschrieben. Aufgrund der mathematischen Komplexität sei hier für eine ausführliche Diskussion auf die Literatur verwiesen [113–115]. Die MKT ist eine anerkannte Theorie zur Beschreibung der Kollektivdynamik von Flüssigkeiten und Gläsern. Sie wurde für atomare Systeme formuliert, ist aber auch auf die in dieser Arbeit verwendeten HK-Systeme anwendbar. Sie wird benutzt zur Beschreibung und Vorhersage der gemittelten Dynamik, im Speziellen des dynamischen Strukturfaktors und der Selbstdiffusion mäßig unterkühlter atomarer Flüssigkeiten und kolloidaler Suspensionen. Im Bild der MKT wird der Glasübergang als Zusammenspiel zweier physikalischer Mechanismen, dem Käfigeffekt und dem Ausbrechen aus diesem (den sog. Sprungprozessen), gedeutet. Dabei beschreibt der Käfigeffekt den Vorgang, dass ein Partikel im Käfig seiner nächsten Nachbarn für einen bestimmten Zeitraum gefangen ist. Aufgrund von Partikeldiffusion kann der Käfig aufbrechen und das Partikel wieder entweichen. Mit steigender Dichte sind die Partikel immer länger im Käfig ihrer nächsten Nachbarn gefangen, bis der Käfigeffekt schließlich bei einem kritischen Volumenbruch⁸ Φ_g so stark wird, dass die Strukturrelaxation (Langzeitdynamik) einfriert. Es existiert dann nur noch eine thermische

⁸In atomaren Systemen findet der Übergang bei einer kritischen Temperatur T_c statt. Weil das Phasenverhalten von kolloidalen HK-Systemen aber nur vom Volumenbruch abhängig ist, wird hier und im Folgenden nur von einem kritischen Volumenbruch Φ_g gesprochen, welcher antiproportional zu der kritischen Temperatur ist $\Phi_G \propto \frac{1}{T_c}$.

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

Bewegung der Partikel um ihre zeitlich gemittelten Positionen. Der Käfigeffekt ist die Ursache für die mit dem Glasübergang einhergehende massive Verlangsamung der Dynamik und der Erhöhung der Viskosität. Mit dem Glasübergang wird das System nicht-ergodisch, d.h., das Zeitmittel ist nicht mehr gleich dem Ensemblemittel [34].

Kurz vor Erreichen des kritischen Volumenbruchs Φ_g bewirkt ein weiterer Transportmechanismus, dass das System ergodisch bleibt. Durch Phononenwechselwirkung können die Partikel Potentialbarrieren innerhalb des Käfigs überwinden und aus diesem herauspringen (Sprungprozesse). In der hier betrachteten idealisierten MKT werden solche Effekte aber nicht berücksichtigt.

Die idealisierte MKT ist eine sehr gute Näherung, falls bei der Analyse der Dynamik

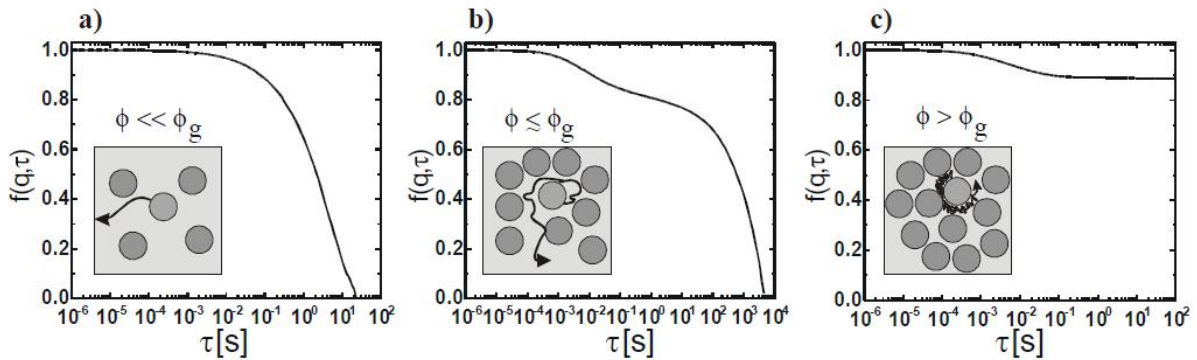


Abbildung 3.9.: Übersicht über den Verlauf des dynamischen Strukturfaktors, wie er von der idealisierten MKT vorausgesagt wird. Für Volumenbrüche $\Phi \ll \Phi_g$ findet ungehinderte Diffusion statt, woraus ein monoexponentieller Abfall resultiert (a). Bei $\Phi \leq \Phi_g$ ist die Diffusion gehindert und es kommt zu einem Zweistufenzerfall (b). Ist $\Phi > \Phi_g$, so können die Partikel nicht mehr aus dem Käfig ihrer nächsten Nachbarn ausbrechen und die Korrelation fällt nicht mehr auf null ab (c) (Entnommen aus [116]).

Sprungprozesse keine Rolle spielen und sich der Volumenbruch Φ des System nicht zu nah an Φ_g befindet [115]. *Abbildung 3.9* zeigt zusammenfassend die Vorhersagen der idealisierten MKT. Für Volumenbrüche unterhalb von Φ_g fällt die Korrelation zunächst noch monoexponentiell ab (a), bis sie dann bei höheren Volumenbrüchen einen Zweistufenzerfall zeigt (b). Der erste Abfall wird häufig als β -Relaxation und der zweite Abfall als α -Relaxation bezeichnet⁹. Bei Volumenbrüchen $\Phi > \Phi_g$ fällt die Korrelation nicht mehr auf null ab, weil die Partikel im Käfig ihrer nächsten Nachbarn gefangen bleiben (c).

Ein wichtiger Parameter in der MKT ist der Separationsparameter σ . Er wird anstelle des

⁹Neben den Vorhersagen der MKT wurde der zweistufige Zerfall bestehend aus β - und α -Relaxation auch in einfachen einatomigen Flüssigkeiten [117], in Flüssigkeiten mit Wasserstoffbrückenbindungen [118, 119], in starken Glasbildnern [120–122] und in Kolloiden [123–125] beobachtet.

Volumenbruchs Φ verwendet und beschreibt den Abstand zum kritischen Volumenbruch über

$$\sigma = C_{\Phi} \frac{\Phi - \Phi_g}{\Phi_g}. \quad (3.52)$$

Für ein HK-System ergeben sich je nachdem, ob der statische Strukturfaktor $S(q)$ nach Percus-Yewick oder Verlet-Weis berechnet wurde, Werte von $\Phi_g \approx 0,517 - 0,525$ und $C_{\Phi} \approx 1,2 - 1,4$ [114, 126]. *Abbildung 3.10* zeigt den gesamten Verlauf von $f(q, \tau)$ für einen Volumenbruch $\Phi < \Phi_g$ und die von der MKT vorhergesagten Prozesse und Zeiten, die im Folgenden näher beschrieben werden.

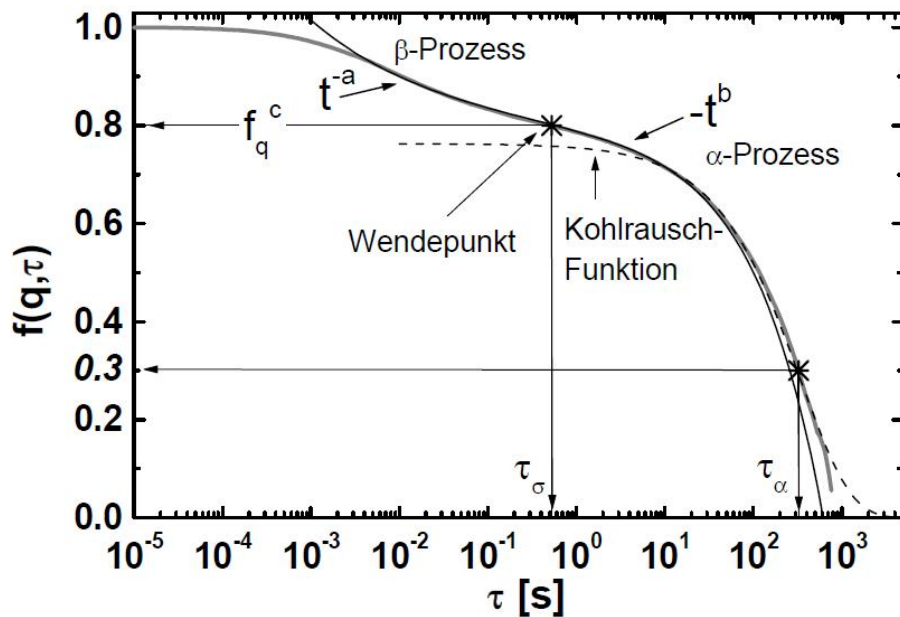


Abbildung 3.10.: Zusammenfassung der für die Beschreibung nach MKT notwendigen Funktionen, Konstanten und charakteristischen Zeiten. Die Bezeichnungen t^{-a} und $-t^b$ stehen stellvertretend für die *Gleichungen 3.56* und *3.57* respektive (Entnommen aus [116]).

3.4.1.1. β -Relaxation

Die β -Relaxation beschreibt die Bewegung der Partikel innerhalb des Käfigs ihrer nächsten Nachbarn und den damit verbundenen Abfall des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau)$ auf den Plateauwert $f^c(q)$. Für $t_0 \leq \tau \leq t_\alpha$ und $\sigma \neq 0$ ist das Skalengesetz der β -Relaxation gegeben durch

$$f(q, \tau) = f^c(q) + h(q)c_\sigma g_\pm\left(\frac{\tau}{\tau_\sigma}\right). \quad (3.53)$$

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

Die Zeitskala der β -Relaxation wird auch als mesoskopisch bezeichnet, weil sie oberhalb der mikroskopischen Zeitskala t_0 und unterhalb der Strukturrelaxationszeit t_α liegt. Das Skalengesetz faktorisiert in einen q -abhängigen und einen zeitabhängigen Teil. Der q -abhängige Teil wird durch den Amplitudenfaktor $h(q)$ und den Plateauwert am kritischen Punkt $f^c(q)$, der häufig auch als Nichtergodizitätsparameter bezeichnet wird, beschrieben. Der Skalenfaktor $g_\pm(\tau)$ beschreibt die Zeitabhängigkeit. Die Volumenbruchabhängigkeit ist ausschließlich durch die Amplitudenskala c_σ und die Zeitskala τ_σ der β -Relaxation gegeben. Diese hängen über die Potenzgesetze

$$c_\sigma = |\sigma|^{\frac{1}{2}} \quad (3.54)$$

und

$$\tau_\sigma = t_0 |\sigma|^{-\frac{1}{2}a} \quad (3.55)$$

lediglich vom Separationsparameter σ und dem kritischen Exponenten a ab. Für die Skalenfunktion $g_\pm(\tau)$ gilt in einem Zeitfenster $t_0 \ll \tau \leq \tau_\sigma$ [127]

$$g_\pm(\tau) = \tau^{-a} \pm A_1 \tau^a + A_2 \tau^{3a} \pm A_3 \tau^{5a} + O(\tau^{7a}) \quad (3.56)$$

für $\sigma \neq 0$ mit dem kritischen Exponenten a . Die Langzeitdynamik in einer unterkühlten Schmelze auf der Zeitskala τ_σ kann über eine Potenzreihenentwicklung

$$g_-(\tau) = -B_1 \tau^b + \frac{B_2}{B_1} \tau^{-b} + O(\tau^{-3b}) \quad (3.57)$$

für $\tau_\sigma < \tau \ll \tau_\alpha$ und $\sigma < 0$ mit dem kritischen Exponenten b dargestellt werden. Im Glas ergibt sich für das Langzeitskalenverhalten eine Konstante

$$g_+(\tau) = \frac{1}{\sqrt{1-\lambda}} \quad (3.58)$$

mit $\tau_\sigma < \tau$ und $\sigma \geq 0$. Dabei wird λ als Exponentenparameter bezeichnet, da er durch die beiden Exponenten a und b definiert ist

$$\frac{\Gamma^2(1+b)}{\Gamma(1+2b)} = \lambda = \frac{\Gamma^2(1-a)}{\Gamma(1-2a)}. \quad (3.59)$$

Darin steht Γ für die Gamma-Funktion und für ein HK-System ergeben sich die Werte $\lambda = 0,766$, $a = 0,297$ und $b = 0,532$ [114].

3.4.1.2. α -Relaxation

Die α -Relaxation beschreibt das Ausbrechen der Partikel aus dem Käfig der nächsten Nachbarn und damit den Abfall von $f(q, \tau)$ vom Plateauwert $f^c(q)$. Das Skalengesetz der α -Relaxation ist gegeben durch

$$f(q, \tau) = f^c(q)G(q, \frac{\tau}{\tau_\alpha}) \quad (3.60)$$

für $\tau \gg \tau_\sigma$ und $\sigma < 0$. Die Skalenfunktion faktorisiert im Gegensatz zur β -Relaxation nicht, weswegen bisher noch keine analytische Lösung für $G(q, \tau)$ gefunden worden ist. Aus einer Kurzzeitentwicklung folgt das von Schweidler-Gesetz

$$f(q, \tau) = f^c(q) - h(q)\left(\frac{\tau}{\tau_\alpha}\right)^b + O\left(\left(\frac{\tau}{\tau_\alpha}\right)^{2b}\right) \quad (3.61)$$

für $\tau_\sigma \ll \tau \ll \tau_\alpha$ und $\sigma < 0$. Es beschreibt das Aufbrechen des Käfigs (Einsetzen der Strukturrelaxation) und stellt somit die Verbindung zwischen β - und α -Relaxation dar. Die Zeitskala τ_α und die zu ihr proportionale Scherviskosität sind über folgendes Potenzgesetz gegeben

$$\eta \propto \tau_\alpha = t_0 |\sigma|^{-\gamma} \quad (3.62)$$

mit $\gamma = \frac{1}{2a} + \frac{1}{2b}$. Das Streckungsphänomen der α -Relaxation wird meist durch die Kohlrausch-Funktion beschrieben, wobei die vollständige Kurvenform der α -Skalenfunktion nur durch numerische Rechnungen zugänglich ist. Eine Analyse der q -abhängigen α -Skalenfunktion $G(q, \tau)$ zeigt, dass sie sich tatsächlich mit gewissen Einschränkungen durch eine Verallgemeinerung der Exponentialfunktion, der Kohlrausch-Funktion, parametrisieren lässt [128]

$$G(q, \frac{\tau}{\tau_\alpha}) = e^{-\left(\frac{\tau}{\tau^{K(q)}}\right)^{\beta(q)}}, \quad (3.63)$$

wobei $\tau^K(q) = p(q)\tau_\alpha$ ist. $p(q)$ ist ein q -abhängiger Parameter, der die Relaxationszeit $\tau^K(q)$ mit der Zeitskala τ_α verknüpft. Für HK-Gläser ist $\beta(q) < 1$ und die Kohlrausch-Funktion wird zu einer gestreckten Exponentialfunktion (engl. stretched exponential), weshalb $\beta(q)$ auch als Streckungs-Index bezeichnet wird.

3.5. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten

In fluiden Proben liegt eine isotrope Verteilung der Partikeldynamik vor. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass dies für metastabile Proben nicht mehr der Fall ist. In solchen Proben finden sich Bereiche schnellerer und Bereiche langsamerer Partikeldynamik [1]. Dieses Phänomen wird allgemein als dynamische Heterogenitäten bezeichnet und tritt in atomaren wie auch in kolloidalen Systemen auf [30, 31]. Weiterhin zeigen gewisse Bereiche eine höhere strukturelle Ordnung als andere Bereiche, was im Allgemeinen als strukturelle Heterogenitäten bezeichnet wird. Beide Konzepte spielen eine wichtige Rolle bei der Beschreibung der Kristallisation und der Verglasung [19], weshalb im Folgenden näher auf die Möglichkeiten zu deren Charakterisierung eingegangen werden soll.

3.5.1. Dynamische Heterogenitäten

Bei der Herleitung des Selbstterms der van-Hove-Funktion (*Gleichung 3.33*) wurden isotrope Gaußsche Diffusionsprozesse angenommen, so dass gilt

$$G_s(r, t) \propto e^{-\frac{r^2}{4D_s t}}. \quad (3.64)$$

Einfache Flüssigkeiten lassen sich mit dieser Verteilung beschreiben, jedoch haben Simulationen von Gläsern gezeigt, dass diese auf für die Strukturrelaxation relevanten Zeitskalen starke Abweichungen von Gaußschem Verhalten zeigen [129]. Diese Verteilungen zeigen breite Ausläufer, welche sich besser durch einen exponentiellen als durch einen Gaußschen Zerfall beschreiben lassen, so dass für den Selbstterm der van-Hove-Funktion gilt

$$G_s(r, t) \propto e^{-\frac{r}{\lambda(t)}}. \quad (3.65)$$

Dabei beschreibt $\lambda(t)$ die zeitliche Entwicklung der exponentiellen Ausläufer. Links in *Abbildung 3.11* ist die zeitliche Entwicklung des Selbstterms der van-Hove-Funktion für unterschiedliche Systeme in der Nähe des Glasübergangs dargestellt. Der Selbstterm besitzt einen gaußförmigen mittleren Teil und exponentielle Ausläufer. Die exponentiellen Ausläufer haben ihre Ursache in der sprunghaften Bewegung der Partikel. Über lange Zeitabschnitte führen die Partikel nur eine vibrationsartige Bewegung um ihre mittlere Position aus, wobei die Zeitabschnitte von schnellen Sprüngen der Partikel unterbrochen werden [130, 131]. Dieses Verhalten ist rechts in *Abbildung 3.11* dargestellt, welche die Verschiebungsquadrate für individuelle Partikel eines einfachen Glasbildners zeigt.

3.5. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten

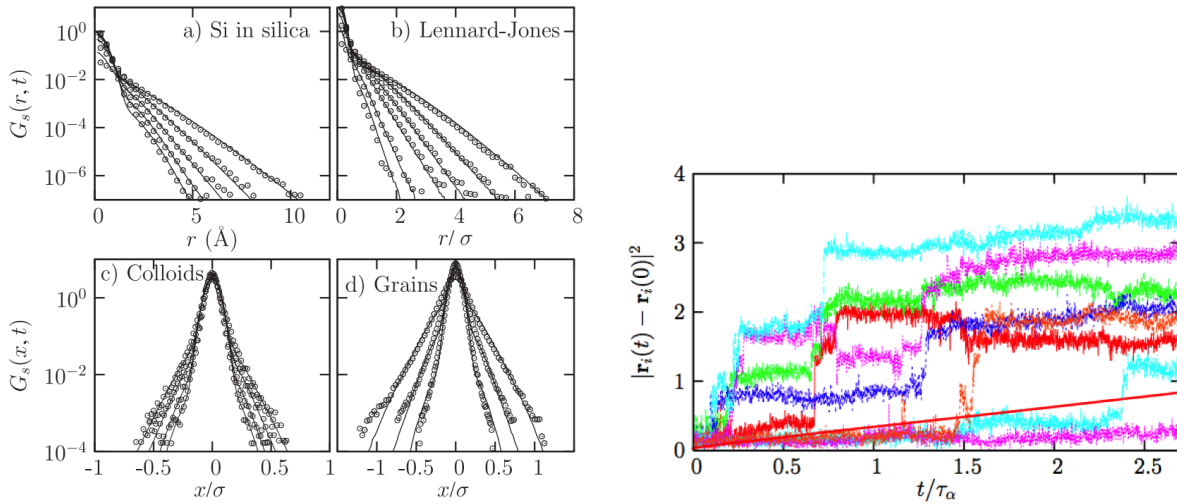


Abbildung 3.11.: Links: Zeitliche Entwicklung des Selbstterms der van-Hove-Funktion für unterschiedliche Materialien in der Nähe des Glasübergangs. Für alle Materialien existiert ein gaußförmiger mittlerer Teil mit exponentiellen Ausläufern, welche ihre Ursache in der sprunghaften Partikelbewegung haben (Entnommen aus [130]). Rechts: Zeitlicher Verlauf des Verschiebungswahrscheinlichkeitsquadrats für individuelle Partikel eines einfachen Glasbildners. Die Bewegung setzt sich zusammen aus vibrationsartigen Bewegungen der Partikel um ihre mittleren Positionen, unterbrochen durch schnelle Sprünge der Partikel. Die durchgezogene Gerade beschreibt das gemittelte Verhalten (Entnommen aus [131]).

Diese Beobachtungen implizieren direkt, dass die Relaxation in viskosen Flüssigkeiten von der in normalen Flüssigkeiten abweicht. Das Auftreten von Bereichen unterschiedlicher Dynamik wird als dynamische Heterogenitäten bezeichnet¹⁰. Beispiele für dynamische Heterogenitäten finden sich in *Abbildung 3.12*. Links ist die mit konfokaler Mikroskopie bestimmte Partikeldynamik einer metastabilen HK-Schmelze dargestellt. Die großen Partikel geben die Position der schnellsten Partikel in der Suspension an, wobei alle Partikel die gleiche Größe haben, welche der Größe der großen Partikel entspricht. Die Farben geben die unterschiedlichen Clustergrößen an (rot: größtes Cluster, blau: zweitgrößtes Cluster). Rechts ist die simulierte Verteilung der Mobilitäten von zweidimensionalen Scheiben dargestellt, wobei die Mobilität von blau nach rot ansteigt.

Der Unterschied zwischen mobilen und immobilen Bereichen liegt in der Dynamik der Partikel. Zur Unterscheidung genügt es nicht, den ensemblegemittelten dynamischen Strukturfaktor $f(\mathbf{q}, t)$ zu messen, weil so nicht die Dynamik in den unterschiedlichen Bereichen erfasst werden kann [131]. Eine Möglichkeit zur Charakterisierung der dynamischen Hete-

¹⁰Im Folgenden wird zur Unterscheidung von Bereichen unterschiedlicher Dynamik, wie in der Literatur üblich, vereinfachend von mobilen und immobilen Bereichen gesprochen.

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

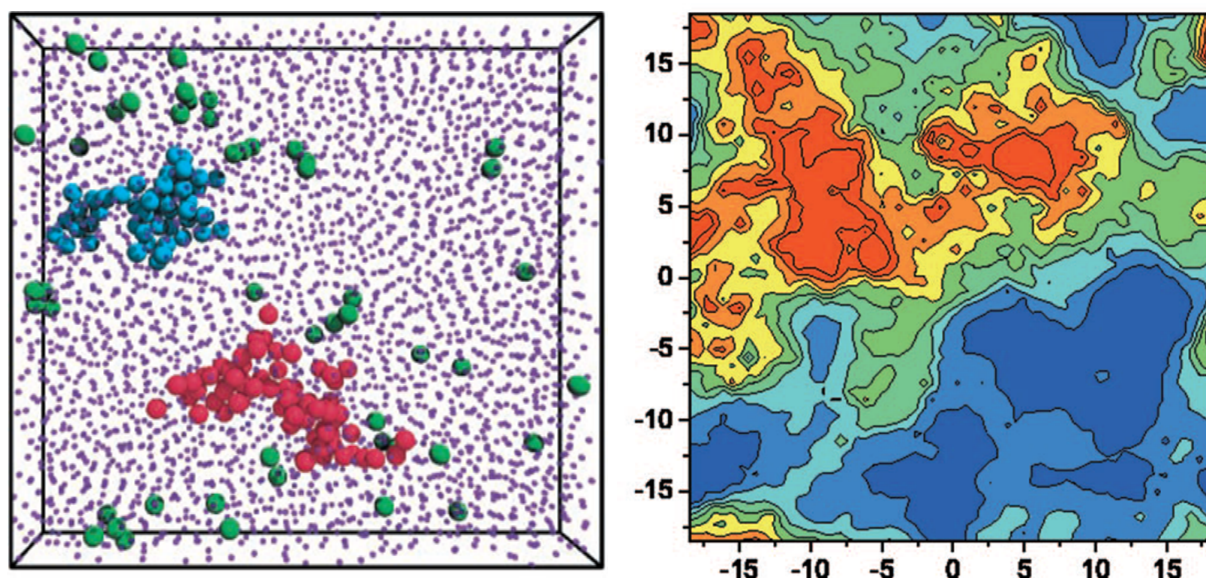


Abbildung 3.12.: Links: Mit konfokaler Mikroskopie bestimmte Partikeldynamik in einem metastabilen kolloidalen Fluid. Die großen Partikel geben die Positionen der schnellsten Partikel an. In rot ist das größte und in blau das zweitgrößte Cluster dargestellt. Alle Partikel haben die gleiche Größe, welche der Größe der großen Partikel entspricht (Entnommen aus [30]). Rechts: Computersimulation von zweidimensionalen Scheiben. Die Farbkodierung gibt die Mobilität der Partikel an (blau: immobil, rot: mobil) (Entnommen aus [132]).

rogenitäten auf Einpartikelebene liefert die konfokale Mikroskopie [30]. Mit Lichtstreuung lassen sich die dynamischen Heterogenitäten durch die gleichzeitige Messung des dynamischen Strukturfaktors an unterschiedlichen Probenorten (Subensembles) charakterisieren (vgl. *Kapitel 6.6.2*).

Dynamische Suszeptibilität

Dynamische Heterogenitäten können als räumliche Variationen von lokalen Relaxationszeiten beschrieben werden. Zur Charakterisierung der dynamischen Heterogenitäten muss sowohl die räumliche Verteilung der Partikeldynamik als auch deren zeitliche Entwicklung aufgelöst werden, um Abweichungen vom Mittelwert zu identifizieren.

Sei nun $c_i(t, 0)$ die „Mobilität“, welche angibt wie viel sich ein Partikel i zwischen den Zeitpunkten $t = 0$ und t bewegt. Dann lässt sich für zwei Partikel im Abstand r berechnen, wie stark ihre Mobilitäten korreliert sind. Dafür ist es hilfreich, ein „Mobilitätsfeld“ zu definieren, welches für ein System bestehend aus N Partikeln gegeben ist durch [133–135]

$$c(\mathbf{r}, t, 0) = \sum_i^N c_i(t, 0) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (3.66)$$

wobei $\mathbf{r}_i(t)$ die Position des Partikels i zur Zeit t ist. Dann sind die räumlichen Korrelationen der Mobilität über die Korrelationsfunktion [136]

$$G_4(\mathbf{r}, t) = \langle c(\mathbf{r}, t, 0)c(\mathbf{0}, t, 0) \rangle - \langle c(\mathbf{r}, t, 0) \rangle^2 \quad (3.67)$$

gegeben, welche lediglich von der Zeit t und dem Abstand $r = |\mathbf{r}|$ abhängt, solange die Mittelung im Gleichgewicht in einem translationsinvarianten System stattfindet. $G_4(\mathbf{r}, t)$ wird als Vier-Punkt-Korrelationsfunktion bezeichnet, weil sie Korrelationen der Bewegung zwischen 0 und t an den Punkten $\mathbf{0}$ und \mathbf{r} misst.

Die dynamische Suszeptibilität $\chi_4(t)$ der Vier-Punkt-Korrelationsfunktion ist definiert über

$$\chi_4(t) = \int d\mathbf{r} G_4(\mathbf{r}, t). \quad (3.68)$$

Es kann gezeigt werden, dass χ_4 gleich dem Volumenintegral über die räumlichen Korrelationen der lokalen Dynamik ist [137]. Somit kann χ_4 als das „Volumen“ von korrelierten Clustern interpretiert werden. Mit der Suszeptibilität lässt sich also der Grad der dynamischen Heterogenitäten bestimmen. Weiterhin lässt sich die Suszeptibilität über die Varianz der totalen Mobilität $C(t, 0) = \int d\mathbf{r} c(\mathbf{r}, t, 0)$ bestimmen

$$\chi_4(t) = N (\langle C(t, 0)^2 \rangle - \langle C(t, 0) \rangle^2). \quad (3.69)$$

Die dynamische Suszeptibilität wurde schon für viele unterschiedliche Glasbildner mithilfe von Molekulardynamik- und Monte-Carlo-Simulationen untersucht [133, 136–140], wobei das qualitative Verhalten in allen Fällen gleich ist. In *Abbildung 3.13* ist die dynamische

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

Suszeptibilität beispielhaft für ein Lennard-Jones-Modell einer unterkühlten Flüssigkeit dargestellt. Als Funktion der Zeit steigt $\chi_4(t)$ erst an, hat dann ein Maximum im Bereich der typischen Relaxationszeit der Flüssigkeit und fällt bei großen Zeiten wieder ab. Die Höhe des Maximums von $\chi_4(t)$ misst in etwa das Volumen, über das die strukturellen Relaxationsprozesse korreliert sind. Die wichtigste Messgröße stellt somit die Temperaturabhängigkeit der Höhe des Maximums dar, welche mit sinkender Temperatur und langsamer werdender globaler Dynamik ansteigt. Diese Daten sind ein Hinweis darauf, dass der Glasübergang von ansteigenden räumlichen Korrelationen der Dynamik begleitet wird.

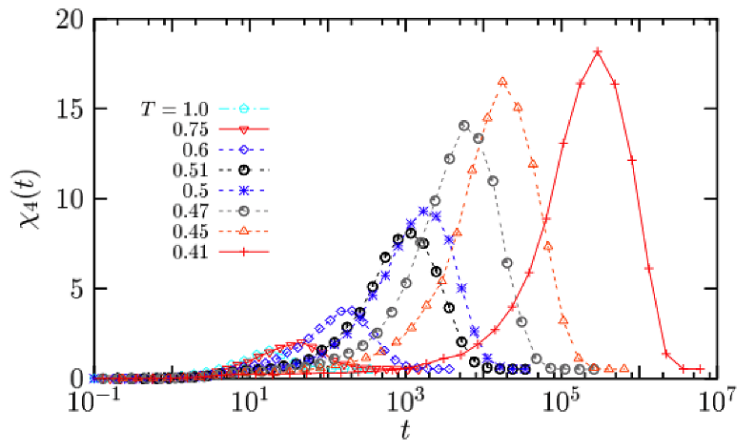


Abbildung 3.13.: Zeitabhängigkeit der dynamischen Suszeptibilität $\chi_4(t)$, welche spontane Fluktuationen der Relaxationsfunktionen charakterisiert, in einer Molekulardynamik-Simulation einer unterkühlten Flüssigkeit (Lennard-Jones-Modell). Für jede Temperatur besitzt $\chi_4(t)$ ein Maximum, welches sich mit sinkender Temperatur zu größeren Zeiten verschiebt und dessen Wert größer wird. Dies macht die ansteigende Längenskala der dynamischen Heterogenitäten in einer unterkühlten Flüssigkeit bei Annäherung an den Glasübergang deutlich (Entnommen aus [43]).

In typischen Simulationen ist $\chi_4(t)$ die Varianz des dynamischen Strukturfaktors oder einer anderen Korrelationsfunktion, welche die Änderungen der Partikelkonfiguration im System, berechnet aus mehreren unabhängigen Durchläufen, beschreibt [141]. Somit lässt sich eine analoge dynamische Suszeptibilität $\chi_4^*(\tau)$ aus der Varianz der an verschiedenen Probenpositionen gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen $g_i^{(2)}(q, \tau)$ berechnen

$$\chi_4^*(q, \tau, t_w) = \langle (g_i^{(2)}(q, \tau))^2 \rangle \langle g_i^{(2)}(q, \tau) \rangle^2. \quad (3.70)$$

Dabei bezeichnet τ die Delaytime und q den Streuvektor (siehe auch *Kapitel 4*).

3.5. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten

Ein weiterer experimenteller Zugang ergibt sich über die Varianz der mithilfe der TRC-Methode (siehe *Gleichung* 4.35) berechneten Korrelationswerte $C_I(q, \tau, t_w)$

$$\chi_4^*(q, \tau, t_w) = \langle (C_I(q, \tau, t_w) - \langle C_I(q, \tau, t_w) \rangle)^2 \rangle. \quad (3.71)$$

Beide Berechnungen sind mithilfe der in dieser Arbeit verwendeten Lichtstreuungsanlage möglich. Der Unterschied liegt lediglich in der Möglichkeit zur Auflösung von Änderungen der Partikeldynamik auf kurzen Zeitskalen. Nähere Informationen befinden sich in *Kapitel* 6.6.4.

3.5.2. Strukturelle Heterogenitäten

Metastabile kolloidale Schmelzen besitzen neben Bereichen unterschiedlicher Dynamik auch Bereiche unterschiedlicher struktureller Ordnung [26, 142, 143]. Diese Unterschiede werden als strukturelle Heterogenitäten bezeichnet. Ein Beispiel für strukturelle Heterogenitäten zeigen die Simulationsdaten von Tanaka et al. links in *Abbildung* 3.14. Es sind die Ergebnisse der Simulation einer zweidimensionalen kolloidalen Flüssigkeit mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,74$ und einer Polydispersität von $\sigma = 9\%$. Der hexatische Ordnungsparameter $\bar{\Psi}_6$ charakterisiert die lokale Struktur. Es zeigen sich Bereiche höherer Ordnung (gelb) und Bereiche niedrigerer Ordnung (schwarz). Ergänzend ist rechts in *Abbildung* 3.14 das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle \Delta r^2 \rangle$ für das gleiche System wie in der linken Abbildung dargestellt. Es zeigt sich, dass Partikel in Bereichen höherer Ordnung eine langsamere Dynamik aufweisen als Partikel in Bereichen mit niedrigerer Ordnung. Die Simulationsdaten legen eine direkte Korrelation zwischen dynamischen und strukturellen Heterogenitäten nahe. Nähere Informationen befinden sich in [144].

Strukturelle Heterogenitäten lassen sich mit Einpartikelauflösung experimentell mithilfe von konfokaler Mikroskopie untersuchen. Die Beschreibung der Struktur auf Einzelpartikelebene erfolgt häufig über sogenannte Orientierungsordnungsparameter [145]. Diese ermöglichen in heterogenen Systemen die Identifizierung von kristallinen und fluiden Phasen anhand der lokalen Umgebung individueller Partikel. Nähere Informationen zur Beschreibung der Ordnung mithilfe von verschiedenen Ordnungsparametern finden sich in [146].

Aber auch mit statischer Lichtstreuung lassen sich strukturelle Heterogenitäten untersuchen. Bilden sich in einer metastabilen Probe mit fortschreitender Wartezeit Bereiche höherer Ordnung, so tragen diese zu einem Anstieg der statischen Streuintensität bei. Mit der statischen Lichtstreuung lässt sich der wartezeitabhängige statische Strukturfaktor und somit die Ausbildung von Bereichen höherer Ordnung untersuchen, jedoch nicht mit Ein-

3. Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme

partikelauflösung und meist nur ensemblegemittelt.

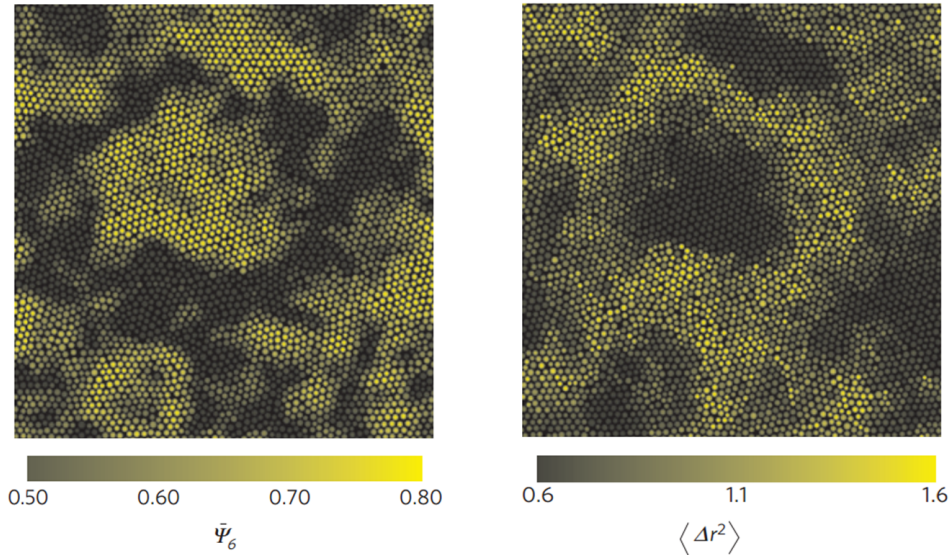


Abbildung 3.14.: Links: Der hexatische Ordnungsparameter $\bar{\Psi}_6$ charakterisiert die lokale strukturelle Ordnung in einem zweidimensionalen kolloidalen Fluid. Es zeigen sich Bereiche höherer Ordnung (gelb) und Bereiche niedrigerer Ordnung (schwarz). Rechts: Räumliche Verteilung des mittleren Verschiebungsquadrats $\langle \Delta r^2 \rangle$ für das gleiche System wie in der linken Abbildung. Siehe Text für nähere Informationen (Entnommen aus [144]).

Der Zusammenhang zwischen lokalen Bereichen höherer Ordnung und der aus der statischen Lichtstreuung bestimmten Kristallinität $X(t_w)$ ist in *Abbildung 3.15* veranschaulicht. Im linken und rechten Teil der Abbildung sind die Ergebnisse einer HK-Simulation gezeigt. In grau sind alle Partikel dargestellt, bei denen der Ordnungsparameter zwischen Partikel i und Nachbarpartikel j $\mathbf{q}_6(i) \cdot \mathbf{q}_6(j) > 0,7$ ist und das Partikel mindestens 5 Nachbarn hat, bei denen dies gilt. Diese dichten glasartigen Cluster besitzen somit eine ausgeprägte Nahordnung und werden auch als Precursor bezeichnet. Um diese Precursor herum befinden sich Bereiche mit weniger ausgeprägter Nahordnung, weshalb zu dieser Zeit strukturelle Heterogenitäten in der Suspension vorliegen. Fluide Partikel sind in der Abbildung nicht dargestellt. Rechts ist der Zustand mit fortschreitender Wartezeit t_w dargestellt. Es existieren mehr Partikel, welche eine höhere Ordnung besitzen und die Precursor beginnen sich in Kristallite umzuwandeln (rot: hcp, grün: fcc). Nähere Informationen zur Simulation finden sich in [23].

Der aus der zeitlichen Entwicklung des experimentell gemessenen statischen Strukturfaktors bestimmte Verlauf der Kristallinität $X(t_w)$ ist exemplarisch für ein kolloidales HK-

3.5. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten

System mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,574$ im mittleren Teil von *Abbildung 3.15* dargestellt. Der Zeitbereich der Precursornukleation wird mit dem ersten Anstieg der Kristallinität identifiziert. Mit fortschreitender Wartezeit t_w wandeln sich die Precursor in Kristallite um. Diese Umwandlung, die Bildung neuer Kristallite und das anschließende Wachstum der Kristallite wird mit dem zweiten Anstieg der Kristallinität identifiziert. Der dritte Zeitbereich, in dem die Steigung von $X(t_w)$ wieder abflacht, beschreibt die Reifung. Somit lässt sich mithilfe der zeitaufgelösten statischen Lichtstreuung der Anteil der Partikel bestimmen, welche sich innerhalb von Objekten mit einer höheren Ordnung befinden.

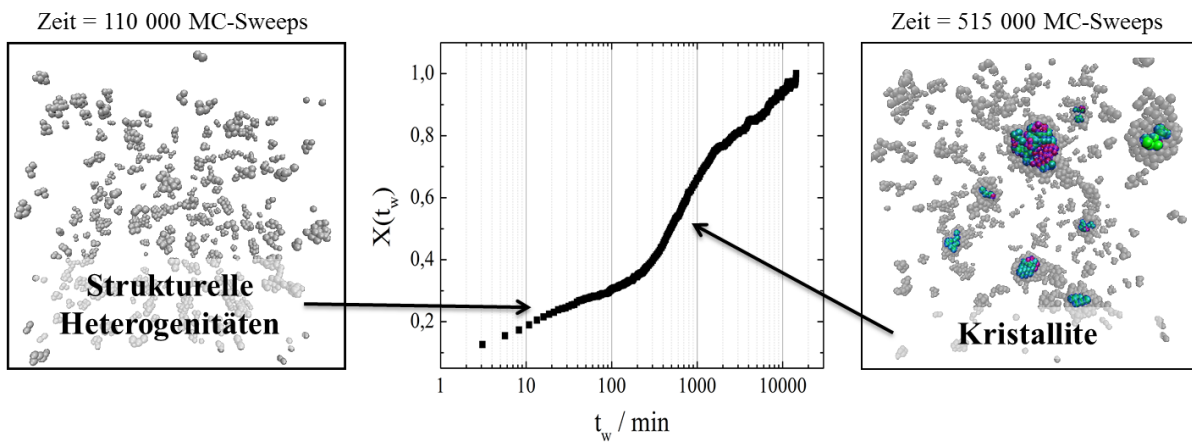


Abbildung 3.15.: Links und rechts: Ergebnisse einer Monte-Carlo-Simulation (MC) von harten Kugeln. Links sind alle Partikel grau dargestellt, bei denen der Ordnungsparameter zwischen Partikel i und Nachbarpartikel j $\mathbf{q}_6(i) \cdot \mathbf{q}_6(j) > 0,7$ ist und das Partikel mindestens 5 Nachbarn hat, bei denen dies gilt. Diese dichten glasartigen Cluster besitzen somit eine ausgeprägte Nahordnung und werden auch als Precursor bezeichnet. Um diese Precursor herum befinden sich Bereiche mit weniger ausgeprägter Nahordnung, weshalb zu dieser Zeit strukturelle Heterogenitäten in der Suspension vorliegen. Rechts: Mit fortschreitender Wartezeit wandeln sich die Precursor in Kristallite um (rot: hcp, grün: fcc). Nähere Informationen über die Simulation finden sich in [23]. Mitte: Aus der zeitlichen Entwicklung des statischen Struktur factors bestimmte Kristallinität $X(t_w)$ für ein kolloidales HK-System mit $\Phi = 0,574$. Der Anstieg vor dem ersten Plateau beschreibt die Precursornukleation und kann somit mit der Ausbildung von strukturellen Heterogenitäten identifiziert werden. Der zweite Anstieg beschreibt die Kristallisation und korrespondiert somit zu dem Zeitbereich, in dem die Precursor in Kristallite umgewandelt werden und die Kristallite leicht wachsen. Der dritte Zeitbereich, in dem die Steigung von $X(t_w)$ wieder abflacht, beschreibt die Reifung.

4. Lichtstreuung

4.1. Einführung

Die Lichtstreuung stellt eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung von kolloidalen Suspensionen dar. Die gestreute elektrische Feldstärke ist direkt proportional zu einer bestimmten Fourierkomponente der mikroskopischen Dichteverteilung. Dieser einfache Zusammenhang zwischen den im Experiment gemessenen Größen, wie dem gestreuten Licht, und den von der statistischen Mechanik vorhergesagten, wie den Dichtefluktuationen in Raum und Zeit, macht die Lichtstreuung zu einer der wichtigsten Untersuchungsmethoden in den Kolloidwissenschaften. Dabei hängt die untersuchte Fourierkomponente von der Richtung ab, unter der das gestreute Licht detektiert wird. Der Zusammenhang zwischen der gestreuten elektrischen Feldstärke und der mikroskopischen Dichteverteilung lässt sich anschaulich an *Abbildung 4.1* erkennen. Die einfallende monochromatische ebene Welle wird an den Punkten gestreut, ohne dabei die Wellenlänge oder die Phase zu verändern. Die gesamte gestreute elektrische Feldstärke ist somit die Summe über alle elektrischen Felder, die von den Partikeln in die gleiche Richtung gestreut werden. Die Phasendifferenz des gestreuten Lichts von zwei Punkten hängt von deren relativer Position und dem Winkel, unter dem das Licht detektiert wird, ab. Somit ändert sich die Phasendifferenz, wenn sich die relative Position der Partikel zueinander verändert. Die Messung der elektrischen Feldstärke (oder der gestreuten Intensität) enthält Informationen über die relativen Positionen der Partikel und somit über die Fluktuationen der Partikelanordnungen. Dafür ist es wichtig, dass die Abstände der Partikel in der Größenordnung der Wellenlänge des gestreuten Lichts liegen, denn ansonsten geht die feste Phasenbeziehung zwischen den gestreuten Wellen verloren. Durch die Partikelbewegung entstehen Phasenverschiebungen zwischen den gestreuten Lichtwellen, was zum Auftreten von konstruktiver und destruktiver Interferenz führt. Sowohl die Größenordnung der Partikel als auch der Abstand der nächsten Nachbarn d_{NN} von kolloidalen Partikeln liegen im Bereich des sichtbaren Lichts. Deshalb enthält das gestreute Licht sowohl Informationen über die interne Struktur der Partikel als auch über die Anordnung der Partikel zueinander.

Bei der Lichtstreuung wird zwischen der dynamischen Lichtstreuung (DLS) und der statischen Lichtstreuung (SLS) unterschieden. Die DLS wird zur Untersuchung von dynamischen Prozessen über einen Bereich von typischerweise elf Zeitdekaden ($10^{-7} - 10^4$ s) eingesetzt. Mithilfe der SLS kann dagegen die Struktur kolloidaler Systeme untersucht werden. In den folgenden Abschnitten werden beide Methoden näher erläutert, wobei auf die SLS nur kurz eingegangen wird, denn diese Methode wurde in der vorliegenden Arbeit nur

4. Lichtstreuung

ergänzend zur DLS verwendet. Die nachfolgenden Darstellungen der SLS und DLS orientieren sich an der Standardliteratur zur Lichtstreuung [9, 11, 81, 147]. Auf diese sei hiermit auch für eine detaillierte Beschreibung verwiesen.

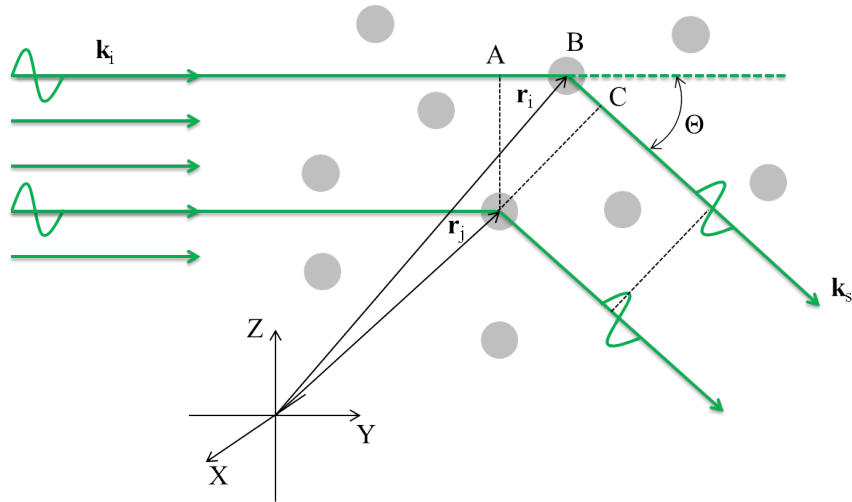


Abbildung 4.1.: Schematische Zeichnung der Streuung von Licht an Brownschen Partikeln. Durch den Wellenvektor der einfallenden Welle \mathbf{k}_i und den Wellenvektor der gestreuten Welle \mathbf{k}_s ist der Streuwinkel Θ definiert. \mathbf{r}_i und \mathbf{r}_j beschreiben die Position des Schwerpunktes der Partikel im Raum (Zeichnung nach [81]).

4.2. Lichtstreutheorie

Ein Partikel lässt sich mit infinitesimal kleinen Volumenelementen, die jeweils als punktförmige Streuer betrachtet werden können, beschreiben. Es soll nun zuerst die Phasendifferenz der gestreuten elektrischen Feldstärke zwischen zwei Volumenelementen an den Positionen \mathbf{r}_i und \mathbf{r}_j unter dem Winkel Θ betrachtet werden. Der Streuwinkel Θ ist der Winkel zwischen dem Wellenvektor der einfallenden (engl. incident) ebenen Welle \mathbf{k}_i und dem Wellenvektor der gestreuten (engl. scattered) Welle \mathbf{k}_s . Unter der Annahme eines elastischen Streuprozesses ist der Betrag der beiden Wellenvektoren identisch $|k_i| = |k_s|$ und es gilt für den Impulsübertrag auf ein Partikel

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s \text{ mit } q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (4.1)$$

mit λ der Wellenlänge des gestreuten Lichts und n dem Brechungsindex des Lösungsmittels. Die Phasendifferenz $\Delta\Phi$ der an den Punkten \mathbf{r}_i und \mathbf{r}_j unter dem Winkel Θ gestreuten

elektrischen Feldstärke ist $2\pi\Delta/\lambda$, wobei $\Delta = \overline{AB} + \overline{BC}$ der Gangunterschied ist. Aus *Abbildung* 4.1 ergibt sich somit

$$\Delta\Phi = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s) = \mathbf{r} \cdot \mathbf{q}. \quad (4.2)$$

Die gesamte gestreute elektrische Feldstärke \mathbf{E}_s ist nun gegeben durch die Summe von $\exp(i\mathbf{r} \cdot \mathbf{q})$ über alle Volumenelemente gewichtet mit den Streustärken f_j der einzelnen Partikel

$$\mathbf{E}_s = \sum_{j=1}^N f_j \mathbf{E}_0(t) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{j=1}^N f_j \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t + \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}. \quad (4.3)$$

Wird die Summe durch ein Integral über infinitesimal kleine Volumenelemente ersetzt, so ergibt sich folgendes Integral

$$\mathbf{E}_s = \mathbf{E}_s(\mathbf{q}, t) = \int_{V_s} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t + \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}. \quad (4.4)$$

Dabei bezeichnet E_0 die Feldstärke des einfallenden Lichts und V_s bezeichnet das beleuchtete Volumen, von dem das gestreute Licht detektiert wird. Dieses wird allgemein als Streuvolumen bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen der Streustärke $f(\mathbf{r})$ und der Dielektrizitätszahl der Partikel am Ort \mathbf{r} relativ zu der Dielektrizitätszahl des umgebenden Lösungsmittels ist gegeben durch $f(\mathbf{r}) \propto \frac{\epsilon(\mathbf{r}) - \epsilon_f}{\epsilon_f}$, also den relativen räumlichen Fluktuationen der Dielektrizitätszahl der Partikel $\epsilon(\mathbf{r})$ gegenüber der Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels ϵ_f .

In der Ableitung von *Gleichung* 4.4 wurden folgende Annahmen getroffen:

1. Der Brechungsindexunterschied zwischen Kolloidpartikel und Lösungsmittel ist gering.

Die Annahme, dass die Phase des einfallenden Feldes nur von der Position \mathbf{r} abhängt ist gut erfüllt, wenn der Brechungsindexunterschied gering ist. Denn es gilt für die Phasendifferenz $\Delta\phi$ zwischen dem einfallenden Licht, welches durch ein Kolloidpartikel oder durch das Lösungsmittel geht: $\Delta\phi = 2\pi(n_p - n_f) \frac{a}{\lambda_0}$ mit dem Partikelradius a , der Vakuumwellenlänge λ_0 und den Brechungsindices von Partikel n_p und Lösungsmittel n_f . Weiterhin ist durch einen geringen Brechungsindexunterschied gegeben, dass das einfallende Licht nicht durch Streuung abgeschwächt wird.

4. Lichtstreuung

2. Mehrfachstreuung wird vernachlässigt¹¹.

Dies bedeutet, dass bereits an einem Partikel gestreutes Licht nicht noch an einem weiteren Partikel gestreut wird. Streuprozesse höherer Ordnung werden somit vernachlässigt. Dies wird auch als 1. Bornsche Näherung bezeichnet.

Gleichung 4.4 lässt sich so umschreiben, dass zwischen Interferenz von innerhalb eines Partikels gestreutem Licht und von gestreutem Licht von räumlich getrennten Partikeln unterschieden werden kann. Die Streustärke ist nur innerhalb des kolloidalen Partikels von Null verschieden, deshalb lässt sich *Gleichung 4.4* in eine Summe über Integrale über die von den N Kolloidpartikeln besetzten Volumenelemente V_j mit $j = 1..N$ umschreiben

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{q}, t) = \sum_{j=1}^N \int_{V_j} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t + \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}. \quad (4.5)$$

Sei nun \mathbf{r}_j der Vektor vom Ursprung des Koordinatensystems zum Schwerpunkt des j -ten Partikels und \mathbf{r}' der Vektor vom Schwerpunkt zu einem beliebigen Punkt innerhalb des Partikels, so lässt sich für homogene sphärische Partikel die Integrationsvariable ändern zu $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$. Das neue Integrationsvolumen V_j^0 ist somit das vom Partikel j ausgefüllte Volumen mit dem Schwerpunkt im Koordinatenursprung. Mit diesen neuen Integrationsvariablen ergibt sich

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{q}, t) = \sum_{j=1}^N e^{i(\omega t + \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j)} \int_{V_j^0} d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}') \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t + \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}')}. \quad (4.6)$$

Die Summe beschreibt nun die Interferenz zwischen gestreutem Licht von unterschiedlichen Partikeln, während das Integral die Interferenz von gestreutem Licht von unterschiedlichen Volumenelementen innerhalb eines einzelnen Partikels beschreibt. Der Integralausdruck wird auch als Streuamplitude $\mathbf{b}_j(\mathbf{q})$ des j -ten Partikels bezeichnet. Die Streutheorie, in der die hier genannten Annahmen gemacht werden, wird als Rayleigh-Debye-Gans-Streutheorie bezeichnet.

Der Detektor kann nicht den zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes, sondern nur den

¹¹Mehrfachstreuung tritt in kolloidalen Suspensionen schon bei geringen Turbiditäten auf und beeinflusst die Messung des dynamischen und statischen Strukturfaktors sowie des Partikelformfaktors, wodurch die theoretische Beschreibung stark erschwert wird [148–150]. Eine Übersicht über experimentelle Techniken zur Unterdrückung von Mehrfachstreuung findet sich in [151]. Alle in dieser Arbeit verwendeten Suspensionen zeigen nur einen geringen Einfluss von Mehrfachstreuung, so dass eine Vernachlässigung gerechtfertigt ist.

der Intensität messen¹². Diese ist gegeben durch [81]

$$I(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} \mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_s^*(\mathbf{r}, t), \quad (4.7)$$

wobei * für komplex konjugiert steht und μ_0 die Permeabilität des Vakuums bezeichnet. Die zeitliche Abhängigkeit der gestreuten Feldstärke hängt von der Brownschen Molekularbewegung der Partikel ab: $\mathbf{E}_s(\mathbf{q}, t)$ besitzt eine Zeitabhängigkeit über die Orientierung der Partikel (aufgrund der Streuamplitude $\mathbf{b}_j(\mathbf{q})$ der Partikel) und die Position der Partikel (die exponentiellen Funktionen enthalten die Partikelpositionen). Eine Änderung in der Konfiguration der Partikel (Umorientierung und/oder Translation) ändert die Interferenz der gestreuten elektrischen Feldstärke und somit auch die instantan gestreute Intensität. Aufgrund der Brownschen Bewegung fluktuiert die Intensität um einen Mittelwert $\langle I(\mathbf{q}, t) \rangle$. Für homogene sphärische Partikel hängt die Streuamplitude nicht von der Orientierung der Partikel ab und für die instantane Streuintensität gilt folgende Proportionalität

$$I(\mathbf{q}, t) \propto \sum_{i,j=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t))} = |\rho(\mathbf{q}, t)|^2, \quad (4.8)$$

wobei $\rho(\mathbf{q}, t)$ die Fourier-Transformation der mikroskopischen Dichteverteilung

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)) \quad (4.9)$$

ist. Somit ist es möglich, mithilfe von Lichtstreuung die Statistik von Dichtefluktuationen zu beschreiben. Die untersuchte Fourierkomponente der Dichte hängt nach *Gleichung 4.1* von der Lichtwellenlänge λ , dem Brechungsindex n und dem Streuwinkel Θ ab.

¹²In heterodyn Lichtstreuexperimenten kann auch die Autokorrelationsfunktion der Feldstärke (FAKF) direkt gemessen werden. Für nähere Informationen zur heterodyn Lichtstreuung siehe [9].

4.3. Statische Lichtstreuung

In einem statischen Lichtstreuexperiment wird die zeitlich gemittelte Streuintensität winkelabhängig gemessen. Diese ist gegeben durch

$$I(\mathbf{q}) = \langle I(\mathbf{q}, t) \rangle_T = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} \langle \mathbf{E}_s(\mathbf{q}, t) \mathbf{E}_s^*(\mathbf{q}, t) \rangle \quad (4.10)$$

$$= \frac{V_s}{R^2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} E_0^2 \bar{\rho} (\hat{n}_s \hat{n}_i)^2 \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j=1}^N b_i(\mathbf{q}) b_j(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \rangle. \quad (4.11)$$

Dabei bezeichnet $\bar{\rho}$ die Anzahl der Kolloidpartikel pro Volumeneinheit, R ist der Abstand zwischen Streuvolumen und Detektor, und \hat{n}_s die Polarisationsrichtung des gestreuten Lichts und \hat{n}_i die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts. Bei einem idealen Streuexperiment an identischen $b(\mathbf{q}) = b_j(\mathbf{q})$, optisch homogenen und sphärischen Partikeln $b(q) = b(\mathbf{q})$, lässt sich die gestreute Intensität faktorisieren

$$I(\mathbf{q}) = \underbrace{\frac{1}{R^2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} E_0^2 (\hat{n}_s \hat{n}_i)^2}_{I_0} |b(q=0)|^2 \underbrace{V_s \bar{\rho} \left| \frac{b(q)}{b(q=0)} \right|^2}_{P(\mathbf{q})} \underbrace{\frac{1}{N} \langle \sum_{i,j=1}^N e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \rangle}_{S(\mathbf{q})} \quad (4.12)$$

$$= I_0 |b(q=0)|^2 NP(\mathbf{q})S(\mathbf{q}). \quad (4.13)$$

Dabei ist $|b(q=0)|^2$ der Streuquerschnitt, $P(\mathbf{q})$ ist der Partikelformfaktor, welcher die Interferenz des gestreuten elektrischen Feldes von unterschiedlichen Volumenelementen innerhalb eines Partikels beschreibt und $S(\mathbf{q})$ ist der Strukturfaktor, welcher die Interferenz von unterschiedlichen Partikeln beschreibt.

4.3.1. Partikelformfaktor

Der Formfaktor beschreibt Intrapartikelinterferenzen und ist an hochverdünnten Proben direkt messbar, denn nur dort gilt $S(q) \rightarrow 1$. Der Partikelformfaktor $P(q)$ kann über die allgemein gültige Mie-Theorie [152] berechnet werden. Diese ist jedoch nur numerisch lösbar. Für zwei Spezialfälle ist aber auch eine analytische Lösung möglich.

1. Rayleigh-Streuung [153]

Hierbei sind die Gangunterschiede innerhalb des Streuers vernachlässigbar, d.h.

$$2a \leq \frac{1}{10} \lambda \quad (4.14)$$

mit dem Partikelradius a und der Wellenlänge λ . Die Streuer entsprechen dann schwingenden Dipolen und der Partikelformfaktor wird unabhängig vom Streuvektor

$$P_{Rayleigh} = 1. \quad (4.15)$$

2. Rayleigh-Debye-Gans-Näherung [154]

Diese gilt, wenn die Gangunterschiede innerhalb des Streuers klein sind, d.h.

$$\frac{4\pi a(n_p - n_f)}{\lambda_0} \ll 1. \quad (4.16)$$

Der Partikelformfaktor ist dann für eine homogene Kugel mit dem Radius a gegeben durch

$$P_{RDG}(q) = \frac{9}{(qa)^6} (\sin(qa) - qa \cos(qa))^2. \quad (4.17)$$

Die Minima des Formfaktors sind abhängig von der Partikelgröße, weshalb sich die Formfaktormessung zur Partikelgrößenbestimmung verwenden lässt. Die Polydispersität führt zu einem Ausschmieren der Minima, da sich die Formfaktoren der unterschiedlichen Größen überlagern. Die Abhängigkeit des Formfaktors von der Polydispersität ist in *Abbildung 4.2* gezeigt.

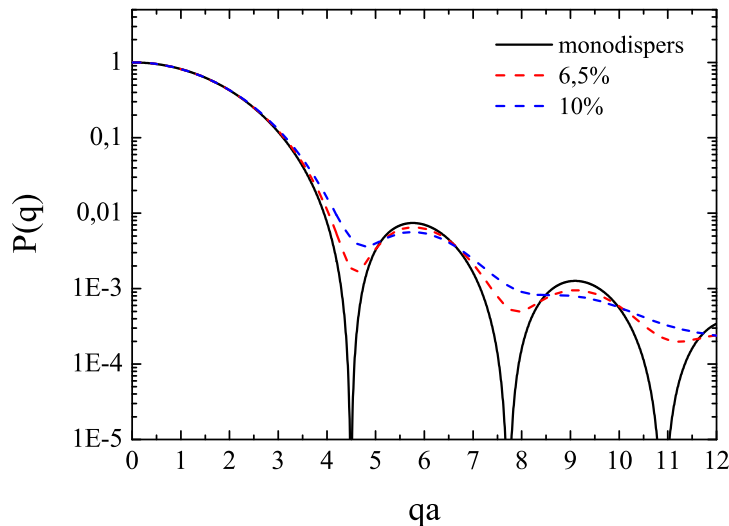


Abbildung 4.2.: Formfaktor in RDG-Näherung in Abhängigkeit der Polydispersität unter Annahme einer Gauß-Verteilung (Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von A. Lederer).

4. Lichtstreuung

4.3.2. Messung der Erstarrungskinetik

Aus der Messung der zeitlichen Entwicklung des statischen Strukturfaktors $S(q,t)$ lässt sich die Erstarrungskinetik bestimmen. Die Messungen der Struktur und Dynamik von kolloidalen HK-Systemen war eine Kooperation mit Herrn M. Franke. Dabei wurden die Messungen der Erstarrungskinetik von Herrn M. Franke im Rahmen seiner Diplomarbeit und Doktorarbeit in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt. Deswegen soll an dieser Stelle nur kurz auf die Messung des statischen Strukturfaktors und die Auswertung der Messungen eingegangen werden. Die Darstellung orientiert sich an [33], wo sich auch eine detaillierte Beschreibung findet.

Bei der homogenen Nukleation von kolloidalen Suspensionen liegen die Kristallite fein verteilt innerhalb der Probe vor. In diesem polykristallinen Material besitzen die Kristallite verschiedene Orientierungen, so dass immer einige Kristallite die Bragg-Bedingung erfüllen. Deshalb eignet sich besonders das Debye-Scherrer-Experiment zur Messung des statischen Strukturfaktors. Je höher die Anzahl der Kristallite im Streuvolumen ist, desto mehr Bragg-Reflexe können beobachtet werden. Bei einer genügend hohen Anzahl an Kristalliten im Streuvolumen bilden sich in der Streuebene geschlossene Ringe (Debye-Scherrer-Ringe) entsprechend der unterschiedlichen Netzebenen im Kristall. Aus der Breite der Ringe lässt sich z.B. die mittlere Kristallitgröße bestimmen.

Zur zeitaufgelösten Messung des statischen Strukturfaktors steht unserer Arbeitsgruppe eine spezielle Bragg-Lichtstreuanlage zur Verfügung [47]. Eine schematische Zeichnung und eine Fotografie der Bragg-Lichtstreuanlage sind in *Abbildung A.2 im Anhang* gezeigt. Die Anlage hat den Vorteil, dass die Detektion über den kompletten Azimutwinkelbereich stattfindet und somit in kurzer Zeit ein Ensemblemittel mit hinreichender Statistik gemessen werden kann.

Die Gesamtstreuintensität setzt sich aus einem fluiden Anteil $I_{fluid}(q, t_w)$ sowie einem festen bzw. kristallinen Anteil $I_{fest}(q, t_w)$ zusammen. Hierbei bezeichnet t_w die Zeit, die nach Beendigung des Scherschmelzens vergangen ist. Für geringe Polydispersitäten gilt in guter Näherung

$$I_{ges}(q, t_w) = I_0 N P(q) \cdot (\alpha(t_w) S_{fest}(q, t_w) + \beta(t_w) S_{fluid}(q, t_w)), \quad (4.18)$$

wobei I_0 die eingestrahlte Intensität, N die Partikelanzahl im Streuvolumen und $P(q)$ der Partikelformfaktor sind. $\alpha(t_w)$ und $\beta(t_w)$ beschreiben die zeitabhängigen Anteile der fluiden bzw. festen Streuintensität. Der Streuanteil der festen Phase ergibt sich durch Subtraktion des fluiden Streuanteils von der gesamten Streuintensität

$$I_{fest}(q, t_w) = I(q, t_w) - I_0 N P(q) \beta(t_w) S_{fluid}(q, t_w). \quad (4.19)$$

Unter der Annahme, dass sich der fluide Strukturfaktor $S_{fluid}(q, t_w)$ während der Messung nicht ändert, lässt sich die zeitabhängige fluide Streuintensität aus $I_{fluid}(q, t_w) = \beta(t_w)I(q, 0)$ berechnen. Der Skalierungsfaktor $\beta(t_w)$ ergibt sich durch Anskalierung der ersten Messung $I(q, 0)$ an spätere Messungen $I(q, t_w > 0)$. *Abbildung 4.3* zeigt die Korrektur der gesamten Streuintensität $I(q, t_w)$ für den fluiden Streuanteil durch Anskalierung. Aus der festen Streuintensität $I_{fest}(q, t_w)$ ergibt sich durch Formfaktorkorrektur der statische Strukturfaktor, welcher in *Abbildung 4.4* dargestellt ist. Aus der zeitlichen Entwicklung des statischen Strukturfaktors lassen sich nun die charakteristischen Größen der Erstarrungskinetik bestimmen. Diese sind der Volumenanteil der festen bzw. kristallinen Phase am Gesamtvolumen der Suspension $X(t_w)$, die mittlere Größe der erstarrten Objekte bzw. Kristallite $L(t_w)$, die Anzahldichte der festen Objekte bzw. Kristallite $n(t_w)$ und die Nukleationsratendichte $J(t_w)$.

4. Lichtstreuung

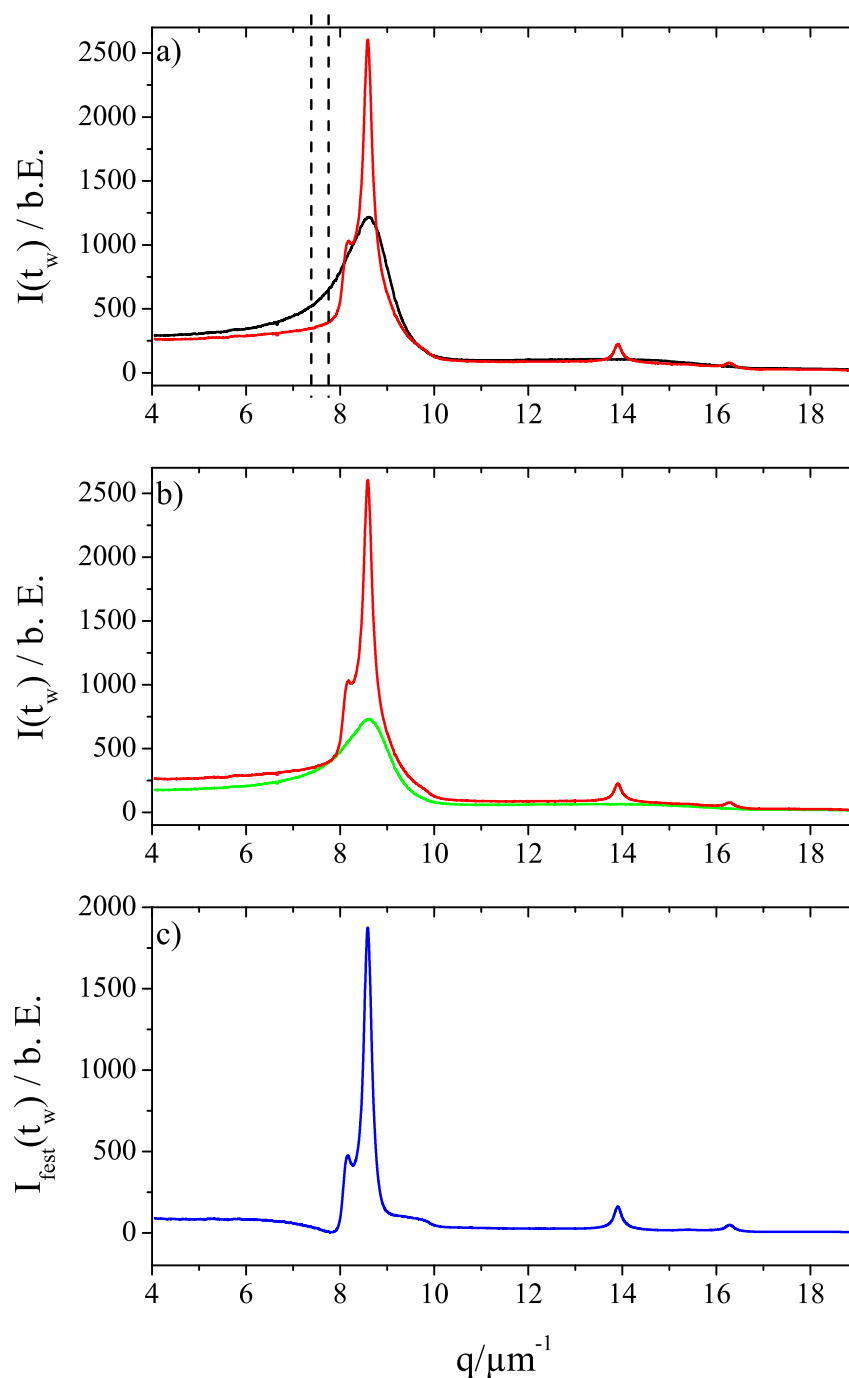


Abbildung 4.3.: Exemplarische Darstellung des Anskalierungsverfahrens für eine Probe mit $\Phi = 0,564$. a) Streuintensität bei der ersten Messung ($t_w = 2min$, schwarz) und bei der letzten Messung ($t_w = 18483min$, rot). Die gestrichelten Linien geben den Bereich an, welcher zur Bestimmung des Skalierungsfaktors $\beta(t_w)$ verwendet wurde. b) Mit $\beta(t_w = 18483min)$ korrigierte Streuintensität der ersten Messung (grün) und unkorrigierte Streuintensität des letzten Messung ($t_w = 18483min$, rot). c) Resultierende Streuintensität des kristallinen Anteils der letzten Messung ($t_w = 18483min$, blau) (Entnommen aus [33]).

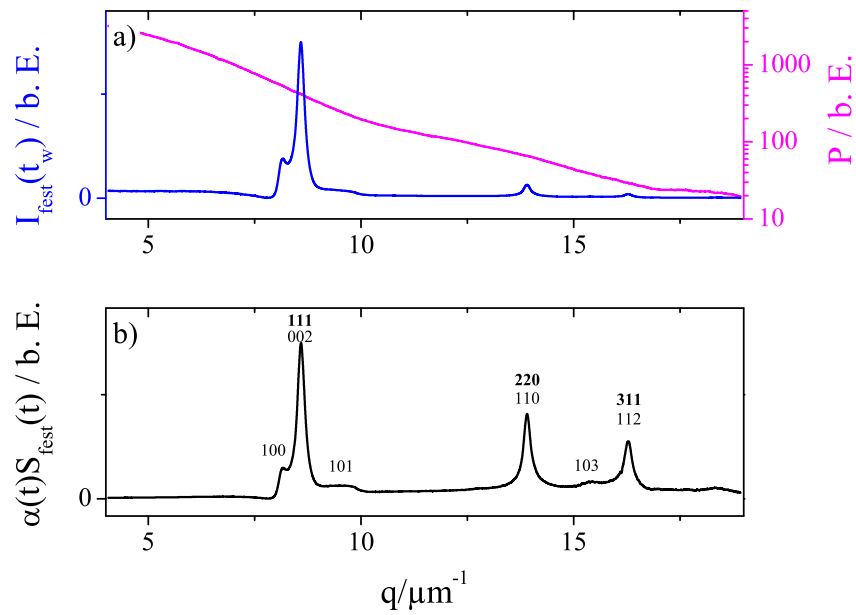


Abbildung 4.4.: a) Kristalline Streuintensität $I_{\text{fest}}(t_w = 18483\text{min})$ einer Probe mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,564$ (blau) und die Streuintensität der Formfaktormessung $P(q)$ bei gleicher Turbidität (rosa). Zu beachten ist die logarithmische Auftragung des Formfaktors. b) Resultierender kristalliner Strukturfaktor $\alpha(t_w)S_{\text{fest}}(t_w = 18483\text{min})$. Die Peaks sind mit den entsprechenden Millerschen Indizes für eine fcc-Struktur (**sc-Notation, fett**) und eine hcp-Struktur (sh-Notation) versehen (Entnommen aus [33]).

4.4. Dynamische Lichtstreuung

Bei der statischen Lichtstreuung wird über einen großen Zeitbereich gemittelt, so dass Fluktuationen aufgrund von Partikelbewegungen nicht berücksichtigt werden. Allerdings unterliegen die Partikel aufgrund von Stößen mit den Lösungsmittelmolekülen einer ständigen Bewegung. Diese Brownsche Bewegung führt zu einer Fluktuation in der Dielektrizitätszahl ϵ des Streumediums, was zu einer sich zeitlich verändernden gestreuten elektrischen Feldstärke führt. Dieses zeitliche Verhalten der gestreuten elektrischen Feldstärke wird mit der Autokorrelationsfunktion der Feldstärke (FAKF) untersucht

$$G^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) = \langle E(\mathbf{q}, t)E^*(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T E(\mathbf{q}, t)E^*(\mathbf{q}, t + \tau) dt. \quad (4.20)$$

Die FAKF beschreibt, inwieweit die Feldstärken zu zwei unterschiedlichen Zeiten miteinander korreliert sind. Im Experiment ist jedoch lediglich die Intensitätsautokorrelationsfunktion (IAKF)

$$G^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = \langle I(\mathbf{q}, t)I(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T I(\mathbf{q}, t)I(\mathbf{q}, t + \tau) dt \quad (4.21)$$

direkt zugänglich. Die Bedeutung der FAKF ergibt sich aus ihrer direkten Verknüpfung mit den Dichtefluktuationen innerhalb der untersuchten Probe. Im Fall von statistisch verteilten Intensitätsfluktuationen ergibt sich nach dem zentralen Grenzwertsatz, dass die Verteilung der Intensitätsfluktuationen einer Gauß-Verteilung folgt. In diesem Fall spricht man von ergodischen Proben und das Zeitmittel ist gleich dem Ensemblemittel. Unter dieser Voraussetzung sind die FAKF und die IAKF über die Siegert-Relation [9] verknüpft

$$G^{(2)}(\mathbf{q}, \tau)^2 = G^{(1)}(\mathbf{q}, \tau)^2 + G^{(2)}(\mathbf{q}, 0)^2. \quad (4.22)$$

Im Fall von nicht-ergodischen Systemen, wie z.B. Gläsern, gilt dieser einfache Zusammenhang nicht mehr und es sind spezielle Techniken notwendig, um die FAKF zu berechnen. Auf die Lichtstreuung in nicht-ergodischen Proben wird detailliert in *Kapitel 4.4.2* eingegangen. Für sphärische Partikel ist der Wirkungsquerschnitt unabhängig von der Orientie-

rung der Partikel. *Gleichung* 4.20 lässt sich daher schreiben als

$$G^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) \equiv F(\mathbf{q}, \tau) = b(\mathbf{q})^2 \left\langle \sum_{i,j=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t+\tau))} \right\rangle. \quad (4.23)$$

Wegen der formalen Ähnlichkeit zum statischen Strukturfaktor (siehe *Gleichung* 4.13) wird die FAKF häufig auch als dynamischer Strukturfaktor $F(\mathbf{q}, \tau)$ bezeichnet. Aus Gründen der einfacheren Vergleichbarkeit der Messungen untereinander wird häufig der normierte dynamische Strukturfaktor $f(\mathbf{q}, \tau) = F(\mathbf{q}, \tau)/F(\mathbf{q}, 0)$ verwendet. Analog gilt für die normierte IAKF $g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = G^{(2)}(\mathbf{q}, \tau)/\langle I(\mathbf{q}) \rangle_T^2$. Definitionsgemäß ist

$$f(\mathbf{q}, \tau = 0) = 1 \quad (4.24)$$

$$g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau = 0) = 2. \quad (4.25)$$

Im Folgenden werden ausschließlich die Ausdrücke $f(\mathbf{q}, \tau)$ für den normierten dynamischen Strukturfaktor und $g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau)$ für die normierte IAKF verwendet. Weiterhin ist es in der Fachliteratur üblich, auf die zusätzliche Bezeichnung „normiert“ zu verzichten, was auch im Folgenden umgesetzt wird.

Was im realen Experiment auf einem Schirm beobachtet werden kann, welcher sich in der Detektionsebene befindet, sind von dunklen Flecken getrennte helle Flecken (engl. Speckle), die auftauchen und auch wieder verschwinden. *Abbildung* 4.5 zeigt die Aufnahme einer CCD-Kamera, welche sich in der Detektionsebene befindet. Die hellen Speckle sind das Ergebnis von (teilweise) konstruktiver Interferenz des Streulichts, die dunklen Speckle sind das Ergebnis von destruktiver Interferenz. Die Partikel im Streuvolumen bewegen sich aufgrund von Brownscher Molekularbewegung und deshalb ändert sich auch die Phasenbeziehung des gestreuten Lichts der einzelnen Partikel. Als Ergebnis fluktuiert die Intensität der Speckle, wobei sich die Position der Speckle nicht ändert. Jeder Speckle entspricht dabei einer Kohärenzfläche. Eine Kohärenzfläche ist die Fläche, auf der die auftreffenden, von unterschiedlichen Streuzentren ausgehenden Streuwellen noch in einer festen Phasenbeziehung stehen und somit interferenzfähig sind. D.h., jeder Speckle entspricht der Fourier-Transformation der räumlichen Verteilung der Partikel. In einem Lichtstreuexperiment wird deshalb möglichst nur Streulicht eines einzelnen Speckles detektiert. Dies wird normalerweise durch die Verwendung von Pinholes oder Singlemode-Fasern erreicht. Für ein infinitesimal kleines Pinhole gilt *Gleichung* 4.25. Somit ist im realen Experiment der Wert von $g^{(2)}(\mathbf{q}, 0) - 1$ immer etwas kleiner als 1. Diese Abweichung vom Idealwert wird auch als Kohärenzfaktor oder Signalkontrast β bezeichnet. Wird die Detektionsfläche

4. Lichtstreuung

weiter vergrößert, so kommt es durch die Überlagerung von nicht interferenzfähigen Streuwellen zu einer weiteren Reduktion des Kohärenzfaktors β vom Idealwert $\beta = 1$ ¹³. Im Grenzfall einer Mittelung über zu viele Speckle würde jegliche Information über die Dynamik der Partikel verloren gehen und lediglich die ensemblemittelte Streuintensität $\langle I \rangle_E$ detektiert werden. In dieser Arbeit wurde hingegen das Specklemuster mit einem Flächendetektor (CCD-Kamera) detektiert. Die Berechnung der IAKF erfolgte jedoch für einzelne Kohärenzflächen (siehe auch *Kapitel 6.4*). Unter Berücksichtigung des Kohärenzfaktors β ergibt sich für die Siegert-Relation

$$\begin{aligned} g_T^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) &\equiv g_E^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = \beta \left| g_T^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) \right|^2 + 1 \\ \Rightarrow f_E(\mathbf{q}, \tau) &= \sqrt{\frac{g_T^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) - 1}{\beta}}, \end{aligned} \quad (4.26)$$

wobei T für das Zeitmittel und E für das Ensemblemittel steht. Die Specklegröße ist von

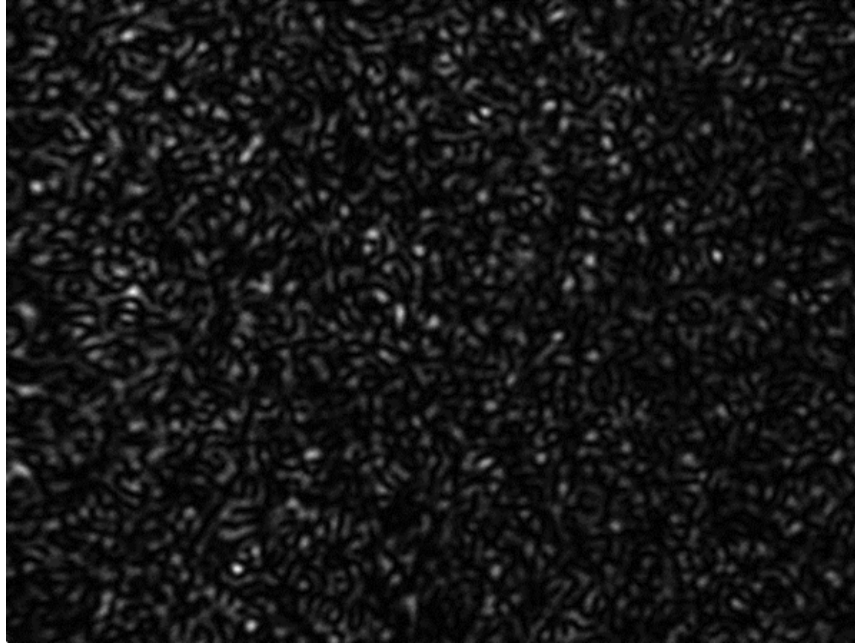


Abbildung 4.5.: Die Aufnahme zeigt das mit einer CCD-Kamera aufgenommene Streubild (Specklemuster) in der Detektionsebene. Die hellen Flecken (Speckle) entsprechen Streurichtungen mit konstruktiver Interferenz, die dunklen Speckle Streurichtungen mit destruktiver Interferenz. Siehe Text für nähere Informationen.

der Geometrie des Experiments abhängig und damit auch die maximale Größe des Pinholes

¹³Durch ein nicht-gaußförmiges Strahlprofil (keine TEM_{00} -Mode) des Lasers kann sich der Kohärenzfaktor ebenfalls reduzieren [155].

$l_{Pinholes}$, mit dem ein Kohärenzfaktor nahe 1 erreicht werden kann. Ein geeigneter Wert für $l_{Pinhole}$ lässt sich abschätzen zu [81]

$$l_{Pinhole} < l_{Speckle} = 2\pi \frac{l_d}{V_s^{1/3}} \frac{1}{k_i} \left| \frac{1}{\sin \Theta_s} \right|, \quad (4.27)$$

wobei l_d der Abstand des Detektors vom Streuvolumen V_s ist. Eine experimentelle Methode zur Bestimmung der Specklegröße bei Verwendung eines Flächendetektors ermöglicht die Berechnung der räumlichen IAKF [156] (siehe auch *Kapitel 6.5.2*).

4.4.1. Lichtstreuung in ergodischen Medien

Befindet sich die kolloidale Probe im stationären Gleichgewicht und ist homogen, so ist $f(\mathbf{q}, \tau)$ unabhängig vom gewählten Zeitpunkt t , welcher somit gleich null gesetzt werden kann. Mithilfe des statischen Strukturfaktors $S(\mathbf{q})$ lässt sich der dynamische Strukturfaktor umschreiben zu

$$f(\mathbf{q}, \tau) = \frac{1}{NS(\mathbf{q})} \left\langle \sum_{i,j=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(\tau))} \right\rangle. \quad (4.28)$$

Durch Fourier-Transformation, ergibt sich die Verknüpfung zur aus *Kapitel 3.2* bekannten van-Hove-Funktion $G(\mathbf{r}, \tau)$ ¹⁴

$$f(\mathbf{q}, \tau) = \frac{1}{S(\mathbf{q})} \int_V d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N e^{\delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(\tau)))} \right\rangle. \quad (4.29)$$

Sie ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, das Partikel j am Ort \mathbf{r} zur Zeit τ zu finden, wenn das Partikel i zur Zeit $\tau = 0$ am Ort \mathbf{r}_i war. Durch Separieren der Indizes lässt sich die van-Hove-Funktion aufspalten in

$$G(\mathbf{r}, \tau) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e^{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(0) + \mathbf{r}_i(\tau))} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1; j \neq i}^N e^{\delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(\tau)))} \right\rangle = G_s(\mathbf{r}, \tau) + G_c(\mathbf{r}, \tau), \quad (4.30)$$

wobei $G_s(\mathbf{r}, \tau)$ die (diffusive) Eigenbewegung eines einzelnen Partikels und $G_c(\mathbf{r}, \tau)$ die kollektive Diffusion beschreibt, welche auch Wechselwirkungen zwischen den Partikeln mit einbezieht. In einer stark verdünnten Suspension lassen sich die Wechselwirkungen der einzelnen Partikel vernachlässigen. Die Kreuzterme in dem distinkten Teil der van-Hove-

¹⁴Weil bei Lichtstreuexperimenten die Delaytime mit der Variablen τ bezeichnet wird, wird auch die van-Hove-Funktion mit $G(\mathbf{r}, \tau)$ bezeichnet.

4. Lichtstreuung

Funktion liefern somit keinen Beitrag zum Streulicht, weil sie sich gegenseitig aufheben. Der dynamische Strukturfaktor enthält somit nur noch den Selbstterm. Die Selbstdiffusion kolloidaler Partikel wird durch das zweite Ficksche Gesetz beschrieben (vgl. *Kapitel 3.2*). Die dazugehörige Differentialgleichung lässt sich nun mithilfe der Fourier-Transformation in eine Gleichung für den dynamischen Strukturfaktor umformen und lösen

$$f(\mathbf{q}, \tau) = e^{-D_s \mathbf{q}^2 \tau}. \quad (4.31)$$

Dabei bezeichnet D_s den Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten. Mithilfe von Gleichung 3.34 lässt sich somit bei stark verdünnten Proben der hydrodynamische Partikelradius a_H bestimmen. Dies ist eine der häufigsten kommerziellen Anwendungen von Dynamischer Lichtstreuung.

4.4.2. Lichtstreuung in nicht-ergodischen Medien

Als ergodisch werden Systeme bezeichnet, die während der Beobachtungszeit alle Konfigurationen im Phasenraum durchlaufen. Somit ist bei ergodischen Systemen das Ensemblemittel gleich dem Zeitmittel. Für die Lichtstreuung an kolloidalen Systemen bedeutet das, dass ein ergodisches System aufgrund der Diffusion alle Konfigurationen im Phasenraum durchläuft. Deshalb genügt eine einzelne Messung an einer beliebigen Probenposition, um mithilfe der DLS die ensemblegemittelte IAKF zu bestimmen. Für ergodische Systeme gilt $g_T^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = g_E^{(2)}(\mathbf{q}, \tau)$ und die Siegert-Relation (*Gleichung 4.26*) darf angewendet werden. Dabei steht E für das Ensemblemittel und T für das Zeitmittel. In nicht-ergodischen kolloidalen Suspensionen, wie z.B. Gläsern oder Kristallen, gilt dieser einfache Zusammenhang nicht mehr. In diesen Systemen sind die Partikel im Käfig ihrer nächsten Nachbarn oder auf den Gitterplätzen des Kristalls gefangen. Somit durchläuft das System nicht mehr alle Konfigurationen im Phasenraum und das Ensemblemittel ergibt sich nicht mehr aus einer zeitlich gemittelten Messung an einer beliebigen Probenposition.

Es existieren hauptsächlich zwei Verfahren zur Bestimmung des Ensemblemittels in nicht-ergodischen Proben. Die eleganteste Methode ist die von Pusey und van Megen entwickelte Pusey-van-Megen-Methode [34]. Sie erlaubt die Bestimmung von $f(q, \tau, t_w)$ ¹⁵ aus einer einzigen Messung von $g_T^{(2)}(q, \tau, t_w)$ und dem Ensemblemittel der statischen Streuintensität $\langle I(q, t_w) \rangle_E$, welche bestimmt werden kann, indem die Probe während der Messung kontinuierlich rotiert wird. Unter der Annahme, dass die eingefrorenen Dichtefluktuationen eines

¹⁵Nicht-ergodische Proben zeigen häufig eine wartezeitabhängige Entwicklung, wobei die Wartezeit t_w die Zeit nach Beendigung des Scherschmelzens ist. Deshalb besitzen hier und im Folgenden die Intensität und die Korrelationsfunktionen von nicht-ergodischen Proben eine explizite Wartezeitabhängigkeit.

nicht-ergodischen Systems einen statischen Beitrag zur gestreuten Lichtintensität liefern, erhielten sie als Ergebnis

$$f(q, \tau, t_w) = 1 + \frac{\langle I(q, t_w) \rangle_T}{\langle I(q, t_w) \rangle_E} \left(\sqrt{\langle g_T^{(2)}(q, \tau, t_w) \rangle_T - \langle g_T^{(2)}(q, 0, t_w) \rangle_T + 1} - 1 \right), \quad (4.32)$$

wobei $\langle I(q, t_w) \rangle_T$ die zeitlich gemittelte Intensität ist, die während einer Messung von $g_T^{(2)}(q, \tau, t_w)$ mitregistriert wird. Es sei hier angemerkt, dass zur Gültigkeit der Gleichung zwei Bedingungen gelten müssen. Zum einen wird ein nahezu idealer Kohärenzfaktor von $\beta = 1$ benötigt, zum anderen müssen die Dichtefluktuationen, die die statische Komponente in der gestreuten Intensität verursachen, eingefroren bleiben. Dies bedeutet, dass die Partikel während der Messung im Käfig ihrer nächsten Nachbarn eingesperrt bleiben. Die erste Bedingung kann durch Verwenden einer Singlemode-Faser erreicht werden, wobei die zweite von den Eigenschaften der Probe abhängig ist. Die Pusey-van-Megen-Methode darf deshalb nur bei Proben oberhalb des Glasübergangs verwendet werden. Ihr Vorteil liegt jedoch in der einfachen Anwendbarkeit und Zugänglichkeit von Korrelationszeiten über einen großen Zeitbereich, weil ein Hardware-Korrelator (HC)¹⁶ verwendet werden kann. Die zweite Methode, die zur Untersuchung von nicht-ergodischen Proben verwendet wird, basiert darauf das „wirkliche“ Ensemblemittel zu bestimmen, indem an unterschiedlichen Probenpositionen, aber unter gleichem Streuvektor die IAKF gemessen wird und aus diesen Einzelmessungen die ensembledemittelte IAKF $g_E^{(2)}(q, \tau)$ berechnet wird. Auf diese kann dann wieder die Siegert-Relation angewendet werden. Aufgrund dessen, dass bei dieser Methode viele Einzelmessungen an unterschiedlichen Probenpositionen notwendig sind, wird diese Methode auch als Brute-force-Methode bezeichnet. Soll das Ensemblemittel mithilfe einer herkömmlichen Lichtstreuungsanlage bestimmt werden, so muss die Probe nach jeder Messung ein Stück gedreht werden, während sich die Richtungen des einfallenden und des detektierten Lichts nicht ändern. Aus den IAKFs der Einzelmessungen $g_i^{(2)}(q, \tau, t_w)$ ¹⁷ lässt sich mithilfe folgender Gleichung die ensembledemittelte IAKF $g_E^{(2)}(q, \tau, t_w)$ berechnen

¹⁶Als Abkürzung wird hier und im Folgenden „HC“ verwendet, um Verwechslungen mit der Abkürzung „HK“ für harte Kugeln zu vermeiden.

¹⁷Hier und im Folgenden werden aus Gründen der Übersichtlichkeit die aus dem Zeitmittel berechneten IAKFs nur noch mit $g_i^{(2)}(q, \tau, t_w)$ bezeichnet.

4. Lichtstreuung

[34, 157]

$$\begin{aligned}
 g_E^{(2)}(q, \tau, t_w) &= \frac{m \sum_{i=1}^m \langle I_i(q, t_w) I_i(q, t_w + \tau) \rangle_T}{\left(\sum_{i=1}^m \langle I_i(q, t_w) \rangle_T \right)^2} \\
 &= \frac{1}{m} \frac{\sum_{i=1}^m \langle I_i(q, t_w) \rangle_T^2 g_i^{(2)}(q, t_w + \tau)}{\langle I \rangle_E^2}, \tag{4.33}
 \end{aligned}$$

wobei m die Anzahl der Einzelmessungen ist und $\langle I \rangle_E$ für das Ensemblemittel der zeitlich gemittelten Intensitäten steht. Der dynamische Strukturfaktor $f(q, \tau, t_w)$ lässt sich dann mithilfe der Siegert-Relation berechnen. Underwood und van Megen [157] konnten zeigen, dass die Messung von $m = 50$ unabhängigen Fourier-Komponenten (Speckle) notwendig ist, um eine ausreichend gute Statistik zu erhalten. Dies schränkt die praktische Anwendbarkeit dieser Methode stark ein. Die Messzeit lässt sich zwar verkürzen, wenn der Detektor z.B. fünf Speckle gleichzeitig detektiert, jedoch wären dann immer noch zehn Messungen nötig. Dies führt zu extrem langen Messzeiten, was die Methode sehr zeitaufwendig macht und auch gleichzeitig die Anwendbarkeit auf solche Proben beschränkt, die während der Messzeit keine Alterungs- oder Reifungsprozesse zeigen¹⁸.

Das stetig wachsende Interesse an der Untersuchung nicht-ergodischer Proben führte in den letzten 20 Jahren zu einer regen Entwicklung von unterschiedlichen Methoden, um die nötige Messzeit bei gleichbleibender oder sogar verbesserter Statistik zu verkürzen [41]. Im Folgenden sollen die wichtigsten Methoden näher vorgestellt werden. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass alle Methoden auf der sogenannten Brute-force-Methode¹⁹ (*Gleichung 4.33*), dem Messen an unterschiedlichen Probenpositionen unter gleichem Streuwinkel, basieren.

1. Chaikin-Methode [38]

Bei der Chaikin-Methode wird die Probe während der Messung mit konstanter Geschwindigkeit rotiert, während der Detektor an fester Position bleibt. Somit werden unterschiedliche Subensembles (Kohärenzbereiche) gescannt und die resultierende IAKF ist äquivalent zu der ensemblemittelten IAKF bei der Brute-force-Methode, allerdings ohne die Gewichtung mit $\langle I(q) \rangle_T^2$ (vgl. *Gleichung 4.33*). Durch die Probenrotation ist die maximale Delaytime dadurch gegeben, wie lange der Detektor

¹⁸Bei der Untersuchung von Proben, welche Alterungs- oder Reifungsprozesse zeigen, muss die Probe zusätzlich zwischen jeder Messung neu schergeschmolzen werden. Damit die Probe wieder vollständig schergeschmolzen werden kann, sind etwa 24 Stunden notwendig.

¹⁹In der Literatur wird auch der Begriff „multispeckle“ für alle Methoden verwendet, welche gleichzeitig das Streulicht von unterschiedlichen Specklen und somit unterschiedlichen Probenpositionen detektieren [41]. In dieser Arbeit wird der Begriff „multispeckle“ ausschließlich für die Streulichtdetektion mit CCD-Kamera verwendet.

die Intensitätsfluktuationen von einer Kohärenzfläche detektiert. Zwar kann mit dieser Methode bei genügend langsamer Drehgeschwindigkeit über ausreichend viele Fourier-Komponenten gemittelt werden, die maximale Delaytime liegt jedoch nur bei ca. $1s$, was den größten Nachteil dieser Methode darstellt. In nicht-ergodischen kolloidalen Proben liegen die zu untersuchenden Delaytimes häufig bei $\tau \approx 1000s$.

2. Interleaved-Sampling-Methode [36]

Die Interleaved-Sampling-Methode stellt eine automatisierte Brute-force-Methode dar. Auch hier wird die Probe während der Messung rotiert. Die gemessenen Intensitätsfluktuationen werden jedoch in einen Multikanal-Hardware-Korrelator eingespeist. Dabei sind der Multikanal-Hardware-Korrelator und der Schrittmotor, und damit die Rotation der Probe, über einen internen Taktgeber synchronisiert. Die zu einem festen Speckle gehörenden Intensitätsfluktuationen werden also immer in denselben Korrelatorkanal eingespeist. Somit wird in jedem Kanal eine einzelne, von den anderen Fourierkomponenten unabhängige IAKF berechnet. Müller et al. konnten so bis zu 4000 unterschiedliche Subensembles betrachten [36]. Die untere Grenze der Delaytime ist durch die Zeit für eine Umdrehung gegeben und liegt ungefähr bei $1s$. Mit dieser Methode sind im Gegensatz zur Chaikin-Methode lange Korrelationszeiten erreichbar, jedoch stellt sie hohe Anforderungen an die Elektronik und die Mechanik des Aufbaus, denn es muss immer eine perfekte Synchronisation zwischen Motor und Multikanal-Hardware-Korrelator gewährleistet sein.

3. Echo-Methode [46]

Die Echo-Methode ist konzeptionell ähnlich der Interleaved-Sampling-Methode, denn die Probe wird ebenfalls während der Messung rotiert. Während sich das Specklemuster über den Detektor bewegt, werden die Intensitätsfluktuationen aufgezeichnet. Nach der Messung wird dann aus dem Intensitätsverlauf mittels Software-Korrelator die IAKF berechnet. Nach jeder vollen Umdrehung erreicht wieder derselbe Speckle den Detektor. Dies zeigt sich anschließend in Peaks (auch Echos genannt) in der IAKF mit der Periodizität der Umlaufzeit. Die Peakform wird von der Specklegröße und der Rotationsqualität bestimmt. Die Höhe der Peaks ändert sich im Laufe der Messzeit abhängig von der Partikeldynamik. Weil sich mehrere tausend Speckle während einer Messung über den Detektor bewegen, ergibt sich eine hinreichende Mittelung über das Ensemble. Dies erlaubt die Berechnung von $g_E^{(2)}(q, \tau)$ aus dem Verlauf der Peakhöhen. Die minimale Korrelationszeit liegt hier im Bereich der Interleaved-Sampling-Methode. Wenn die Rotationsgeschwindigkeit nicht konstant ist und um einen Mittelwert schwankt, zeigt sich dies in einer Reduzierung der Peakhöhen und

4. Lichtstreuung

in einer Verbreiterung der Peaks. Pham et al. konnten zeigen, dass die Fläche unter den Peaks erhalten bleibt [46]. Dies erlaubt die Berechnung von $g_E^{(2)}(q, \tau)$ aus dem Verlauf der Peakflächen über

$$g_E^{(2)}(q, \tau) = \frac{A(\tau_n)}{A(\tau_0)} [g^{(2)}(q, 0) - 1] + 1, \quad (4.34)$$

wobei $A(\tau_0)$ und $A(\tau_n)$ die Flächen unter dem ersten respektive dem n-ten Peak sind und $g^{(2)}(q, 0)$ die Höhe des ersten Peaks ist. Die Echo-Methode lässt sich einfach an bestehende Lichtstreuungsanlagen integrieren, jedoch muss eine konstante Rotationsgeschwindigkeit während der Messung gewährleistet sein. Nähere Informationen über die Datenauswertung bei der Echo-Methode finden sich in *Kapitel 4.5*. Wie bei allen Methoden, welche auf einer Probenrotation beruhen, kann ein Einfluss dieser Rotation auf die fragilen kolloidalen Proben nicht ausgeschlossen werden. Die Echo-Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Durchführung von Vergleichsmessungen an nicht-ergodischen Proben verwendet. Deshalb befinden sich weitere Ausführungen bzgl. Aufbau und Datenauswertung in *Kapitel 4.5*.

4. Multispeckle-Correlation-Spectroscopy (MSCS) [39] ²⁰

Eine weitere Technik zur Untersuchung nicht-ergodischer Proben ist die Multispeckle-Correlation-Spectroscopy (MSCS). Der Aufbau ist analog zu dem eines herkömmlichen DLS-Experiments mit dem Unterschied, dass als Detektor kein Photomultiplier, sondern eine CCD-Kamera verwendet wird. Die Pixel auf der CCD-Kamera fungieren als mehrere tausend Detektoren, welche unter dem gleichen Streuvektor q das Streulicht detektieren. Somit kann der Intensitätsverlauf des gestreuten Lichts von mehreren tausend Subensembles i (Speckle) gleichzeitig aufgenommen werden²¹.

Die IAKF $g_i^{(2)}(q, \tau)$ wird nach der Messung über einen Software-Korrelator berechnet. Daraus kann über *Gleichung 4.33* $g_E^{(2)}(q, \tau)$ berechnet werden und der dynamische Strukturfaktor $f(q, \tau)$ ergibt sich aus der Siegert-Relation (4.22). Die Aufnahmege-

²⁰Der erste Aufbau zur Durchführung von DLS unter Verwendung einer CCD-Kamera zur Streulichtdetektion wurde von Wong und Wiltzius realisiert [158]. Dabei wurde jedoch durch Verwendung einer speziellen Optik Streulicht unter Streuwinkeln im Bereich von etwa 0° bis 15° gleichzeitig detektiert. Dies stellt den wesentlichen Unterschied zu dem von Kirsch et al. entwickelten Aufbau dar, an dem sich der in dieser Arbeit entwickelte Aufbau orientiert.

²¹Eine weitere Methode zur Untersuchung der Partikeldynamik in kolloidalen Suspensionen unter verschiedenen Streuvektoren stellt die Differential Dynamic Microscopy (DDM) dar. Mit dieser Methode lässt sich durch Fourier-Transformation von Bilddifferenzen aus einer mit einem herkömmlichen Mikroskop aufgenommenen Zeitserie die Partikeldynamik bestimmen, unabhängig davon, ob die Partikel noch einzeln aufgelöst werden können oder nicht. Nähere Informationen finden sich in [159, 160].

schwindigkeit der Kamera und der Speicherplatz des Aufnahmerechners beschränken in dieser Arbeit den zugänglichen Zeitbereich der Methode auf $10^{-3} \leq \tau \leq 10^5 \text{ s}$ ²². Daher müssen die Messungen der MSCS (wie auch bei der Interleaved-Sampling- und Echo-Methode) bei Proben mit sehr schneller Dynamik (Abfall der Korrelationsfunktion bereits bei Delaytimes $\tau \leq 10^{-3} \text{ s}$) an die mit einem Hardware-Korrelator bestimmte FAKF anskaliert werden. Für die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten hochkonzentrierten Proben ist die Geschwindigkeit aber ausreichend und eine Anskalierung ist nur bei fluiden Proben notwendig. Jedoch ist die MSCS der normalen DLS im Langzeitbereich deutlich überlegen (Für Vergleichsmessungen siehe *Kapitel 6.5*). Dies beruht auf der Tatsache, dass mit der MSCS mehrere tausend IAKFs²³ gleichzeitig berechnet werden können. Zusätzliche Vorteile der MSCS sind eine starke Reduktion der Messzeit im Vergleich zur Brute-force-Methode bei einem normalen DLS-Experiment und dass die MSCS, im Gegensatz zur Pusey-van-Megen-Methode, auch bei Proben unterhalb des Glasübergangs verwendet werden kann. Die Tatsache, dass die Probe nicht gedreht werden muss wie bei der Chaikin-, Interleaved-Sampling- und Echo-Methode, hat den Vorteil, dass zum einen Effekte auf die Probe durch die Drehung selbst ausgeschlossen werden können und zum anderen mit der MSCS viel kürzere Delaytimes (Interleaved-Sampling- und Echo-Methode) als auch viel längere Delaytimes (Chaikin-Methode) aufgelöst werden können. Somit stellt die MSCS eine sehr gute Methode zur Messung der ensembledemittelten IAKF $g_E^{(2)}(q, \tau)$ in nicht-ergodischen Medien mit Langzeitfluktuationen dar. Ausführliche Informationen über die in dieser Arbeit verwendete MSCS befinden sich in *Kapitel 6*.

5. Time-Resolved-Correlation-Methode (TRC-Methode) [161]

Eine Sonderform der Datenauswertung bei Verwendung einer CCD-Kamera-basierten Detektion ist die von Cipelletti et al. entwickelte Time-Resolved-Correlation-Methode. Sie wurde entwickelt damit auch bei Proben, welche eine wartezeitabhängige Dynamik aufweisen, aussagekräftige Korrelationsfunktionen berechnet werden können. Bei der klassischen Berechnung von $g^{(2)}(q, \tau, t_w)$ ist die Delaytime τ die unabhängige Variable. Bei dieser Berechnung wird über die komplette Korrelationszeit T (vgl. *Gleichung 4.21*) gemittelt. Bei der TRC-Methode ist die Wartezeit t_w die unabhängige

²²Mit einer schnelleren und sensitiveren Kamera ließe sich der Bereich zu noch kürzeren Zeiten ausdehnen. Im Langzeitbereich ist neben dem Speicherplatzbedarf auch die Langzeitstabilität der Anlage der limitierende Faktor.

²³Die Anzahl der berechneten IAKFs beträgt in dieser Arbeit für jede Messung zwischen 3000 und 12000. Die Anzahl der detektierbaren Speckle ist von deren Größe im Vergleich zur Chipgröße der Kamera abhängig. Für nähere Informationen siehe *Kapitel 6.5.2*.

4. Lichtstreuung

Variable und es werden die Streuintensitäten von zwei aufgenommenen Streubildern mit festem Abstand τ korreliert. Der Korrelationswert $C_I(q, \tau, t_w)$ ergibt sich nach

$$C_I(q, \tau, t_w) = \frac{\langle I_p(q, t_w) I_p(q, t_w + \tau) \rangle_p}{\langle I_p(q, t_w) \rangle_p \langle I_p(q, t_w + \tau) \rangle_p} - 1, \quad (4.35)$$

wobei $I_p(q, t)$ die zum Zeitpunkt t gemessene Intensität des p -ten Pixels ist und $\langle \dots \rangle_p$ für die Mittelung über alle Pixel steht. Der Unterschied zu klassischen Lichtstreuexperimenten ist also, dass bei der TRC-Methode über die Pixel, welche mit unterschiedlichen Specklen zusammenhängen, gemittelt wird und nicht über die Zeit. Jedoch lässt sich aus der Mittelung des Korrelationswerts $C_I(q, \tau, t_w)$ über mehrere Bilder wieder die IAKF $g^{(2)}(q, \tau, t_w)$ berechnen. Die TRC-Methode ist demnach sehr gut geeignet, um die Partikeldynamik an Proben zu messen, wenn die Zeitskala, auf der sich die Partikeldynamik ändert, in der gleichen Größenordnung liegt wie die Korrelationszeit. Bei sich langsam verändernder Partikeldynamik oder im stationären Zustand liefert die TRC-Methode die gleichen Ergebnisse wie die MSCS unter Verwendung der Brute-force-Methode (vgl. *Kapitel 6.6*).

Bei Messungen an nicht-ergodischen Proben ist es wichtig, dass die Begriffe Wartezeit, Korrelationszeit und Messzeit nicht verwechselt werden. Die Bedeutung der einzelnen Zeiten ist anschaulich in *Abbildung 4.6* dargestellt. Sie zeigt die Intensitätsfluktuationen eines Speckles, aus denen dann die IAKF berechnet wird sowie die Definitionen der Wartezeit t_w , Messzeit T_M und Korrelationszeit T .

Der Beginn der Korrelationszeit entspricht in dem Fall von metastabilen Proben immer der Wartezeit t_w , welche die Zeit zwischen Beendigung des Scherschmelzens und Beginn der Korrelationszeit beschreibt. Mit Beendigung des Scherschmelzens startet die Wartezeit t_w . Danach muss die Probe noch in die Anlage eingebaut werden und die Messung gestartet werden. Dieser Vorgang dauert zwei Minuten, weshalb die Messung nach einer Wartezeit von zwei Minuten startet. Die minimale Wartezeit beträgt somit immer mindestens zwei Minuten. Bei fluiden Proben ist die Partikeldynamik unabhängig von der Wartezeit, so dass diese nicht berücksichtigt werden muss. Das Fenster der Korrelationszeit gibt an, über welchen Zeitbereich die Korrelationsfunktion berechnet wird. Dabei lassen sich Beginn und Breite des Fensters beliebig innerhalb der gesamten Messzeit variieren. Somit lassen sich aus einer Messung viele IAKFs mit unterschiedlichen Wartezeiten und Korrelationszeiten berechnen und somit flexibel an die jeweils untersuchte Probe anpassen. Mit einem Hardware-Korrelator ist dies nicht möglich, denn dort gilt immer Messzeit=Korrelationszeit. In den

nachfolgenden Kapiteln dieser Arbeit werden die vorgenannten Definitionen für die Wartezeit t_w , die Korrelationszeit T und die Messzeit T_M verwendet.

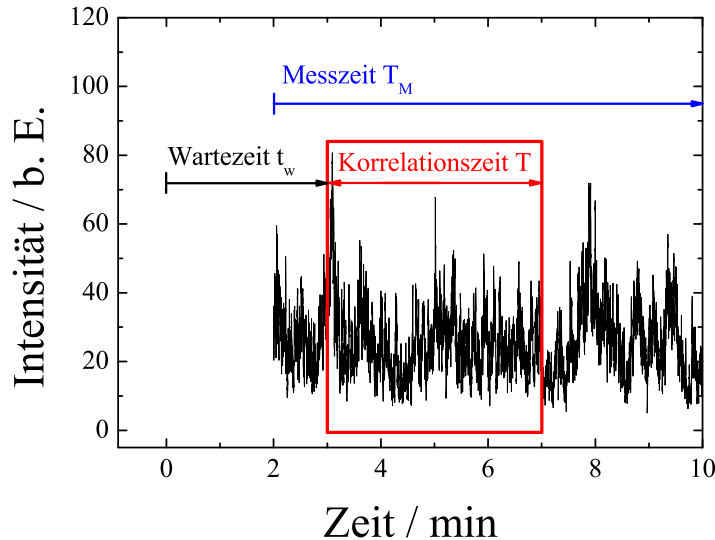


Abbildung 4.6.: Intensitätsverlauf eines Speckles und Definition von Wartezeit t_w , Messzeit T_M und Korrelationszeit T . Die Wartezeit t_w gibt die Zeit zwischen Beendigung des Scherschmelzens und Beginn der Korrelationszeit an. Die Korrelationszeit T ist die Zeit, über die aus den Intensitätsfluktuationen die IAKF berechnet wird. Dabei können Anfang und Ende der Korrelationszeit beliebig innerhalb der Messzeit variiert werden. Die Messzeit T_M bezeichnet die Zeit, während der die Intensitätsfluktuationen mit der Kamera aufgezeichnet werden.

4.5. Ergänzende Ausführungen zur Echo-Methode

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Forschungsaufenthalt am RMIT in Melbourne durchgeführt und die etablierte Echo-Methode [46, 162] für Vergleichsmessungen des dynamischen Strukturfaktors an nicht-ergodischen Proben verwendet. Im Folgenden soll deshalb kurz auf den Aufbau und die Datenauswertung eingegangen werden.

Der Aufbau besteht im Wesentlichen aus einem Compact-Goniometer der Firma ALV GmbH. An diesem wurde die Möglichkeit zur Probenrotation nachgerüstet. Eine Fotografie des gesamten Aufbaus befindet sich im *Anhang A* in *Abbildung A.3*. Der Aufsatz zur Probenrotation ist schematisch in *Abbildung 4.7* dargestellt. In einem konusförmigen Einsatz befinden sich zwei Kugellager, in denen ein Probenhalter aus Teflon steckt. In diesen Probenhalter wird die Lichtstreuküvette gesteckt und dann der ganze Einsatz in die Lichtstreuanlage eingesetzt. Ein Gewinding dient zur Fixierung des Einsatzes. Auf den

4. Lichtstreuung

Küvettedeckel wird ein Aufsatz aufgeschraubt, an dem seitlich zwei Metallstifte befestigt sind. Oberhalb der Probe ist ein Schrittmotor montiert. Der Motor treibt zwei Metallstifte an, welche senkrecht zu denen des Aufsatzes montiert sind und somit die Probe anschieben. Die Metallstifte können aneinander entlang gleiten, wodurch eine nicht komplett senkrechte Montage ausgeglichen werden kann, ohne dass Kräfte senkrecht zur Rotationsrichtung auftreten. Die gestreute Lichtintensität wird von einem Photomultiplier detektiert und die Zählrate von einem Computer mit integrierter Messkarte aufgezeichnet. Die Auflösung der Messkarte beträgt 10^6 Hz . Dies ist nötig, weil bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1 Hz die Breite der Echos lediglich $16 \mu\text{s}$ beträgt.

Nach der Messung wird dann analog zur MSCS die IAKF mittels Software-Korrelator

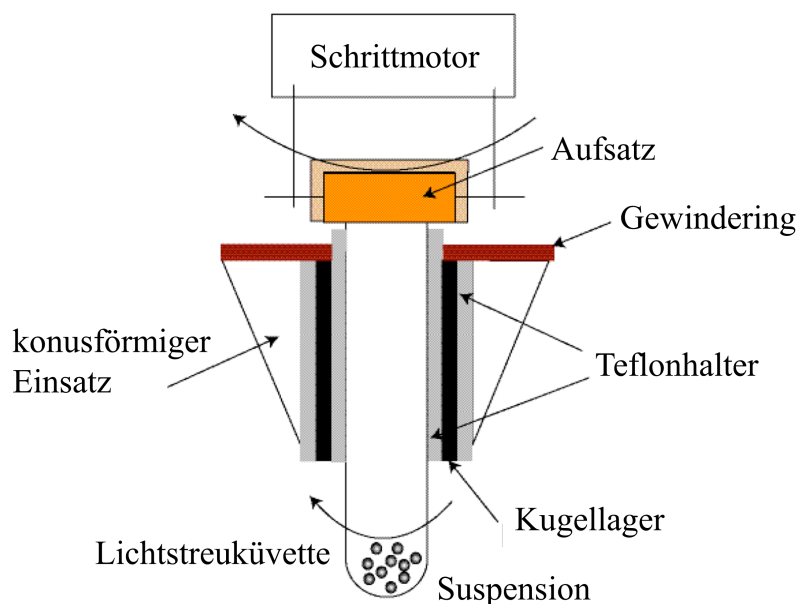


Abbildung 4.7.: Probenhalterung bei der Echo-Methode. In dem konusförmigen Probenhalter befinden sich zwei Kugellager, in denen ein Teflonhalter für die Lichtstreuекüvette steckt. Auf die Lichtstreuекüvette wird ein Aufsatz aufgeschraubt, an dem seitlich zwei Metallstifte befestigt sind. Oberhalb der Probe ist ein Schrittmotor montiert, welcher zwei Metallstifte senkrecht zu denen des Aufsatzes antreibt und somit die Probe rotiert (Abbildung nach [163]).

berechnet. Links in *Abbildung 4.8* ist das Ergebnis der Korrelation dargestellt. Der Abstand der Echos beträgt ein ganzzahliges Vielfaches der Dauer für eine Umdrehung. Zur Reduktion der Rechenzeit wurden je Zeitdekade zehn äquidistante Echos berechnet. Ein Echo ist vergrößert im Inset dargestellt. Die Breite der Echos von lediglich $16 \mu\text{s}$ stellt sehr hohe Anforderungen an die Qualität der Rotation und erfordert eine ausreichend schnelle Detektionsrate. Wäre die Rotationsgeschwindigkeit über die komplette Messzeit exakt gleich,

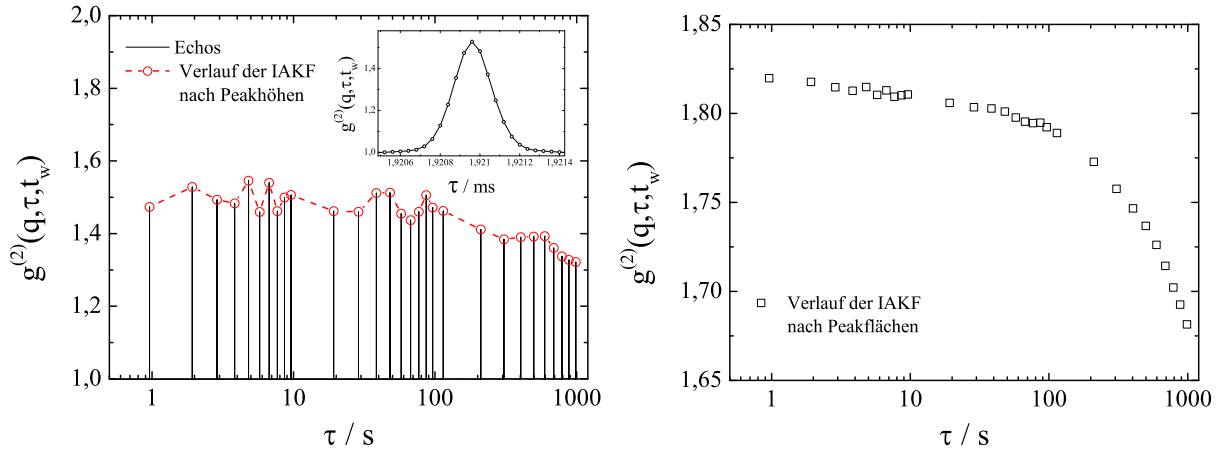


Abbildung 4.8.: Links: Verlauf der Echos nach Berechnung der IAKF aus den aufgezeichneten Intensitätswerten. Bei ganzen Vielfachen der Umlaufzeit treten Echos auf. Aufgrund von nicht-perfekter Rotation schwanken die Höhen der Echos und zeigen keinen monoton abfallenden Verlauf. Alleine nach den Peakhöhen würde sich eine oszillierende IAKF (gestrichelte Linie) ergeben. Der Inset zeigt ein vergrößertes Echo. Rechts: Aus den Flächen der Echos berechneter Verlauf der IAKF. Die Fläche unter den Echos bleibt erhalten, weshalb die Schwankungen der Peakhöhen korrigiert werden.

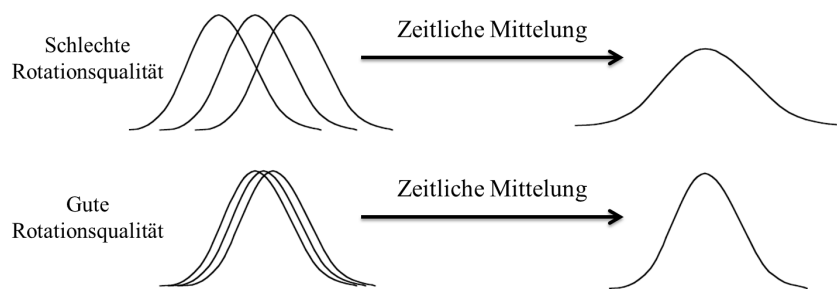


Abbildung 4.9.: Einfluss der Rotationsqualität auf die Form der Echos. Eine schlechte Rotationsqualität führt zu einer Verbreiterung der Echos. Die Fläche unter den Echos bleibt jedoch konstant, so dass die Einflüsse von nicht-perfekter Rotation korrigiert werden können (Abbildung nach [164]).

4. Lichtstreuung

wäre der Verlauf von $g^{(2)}(q, \tau, t_w)$ entlang der Spitzen der jeweiligen Echos. Dies ist jedoch nicht der Fall, was zu einer Verbreiterung der Echos führt. Der Einfluss der Rotationsqualität auf die Form der Echos ist in *Abbildung 4.9* gezeigt. Je schlechter die Rotationsqualität, desto breiter werden die Echos. Pham et al. konnten jedoch zeigen, dass die Fläche unter den Peaks erhalten bleibt [46]. Somit lässt sich über die Peakflächen eine Korrektur für nicht-perfekte Rotation durchführen (siehe *Gleichung 4.34*). Diese Korrektur wurde für jede Messung durchgeführt und beseitigt den oszillierenden Verlauf der Peakhöhen, wie ein Vergleich mit der rechts in *Abbildung 4.8* dargestellten IAKF $g^{(2)}(q, \tau, t_w)$ zeigt, welche aus den Peakflächen berechnet wurde.

4.6. Allgemeiner Aufbau eines DLS-Experiments

Der allgemeine Aufbau eines Lichtstreuexperimentes ist schematisch in *Abbildung 4.10* gezeigt. Er besteht typischerweise aus den folgenden Komponenten:

1. Lichtquelle

Als Lichtquelle werden häufig Gaslaser (Helium-Neon) oder Festkörperlaser (Nd:YAG) verwendet. Diese liefern kohärentes und monochromatisches Licht mit einer Leistung zwischen einigen Milliwatt bis zu einigen Watt. Die benötigte Leistung hängt von dem Streukontrast der Proben und der Sensitivität des Detektors ab.

2. Lichtstreu­küvette

Die Lichtstreu­küvette besteht in den meisten Fällen aus einer zylinderförmigen Quarz­zelle mit einem äußeren Durchmesser zwischen 10 und 20 mm. Idealerweise befindet sich die Lichtstreu­küvette innerhalb eines Indexmatchingbads (engl. index matching, Anpassen des Brechungsindizes) zur Reduzierung von Brechung des einfallenden und des gestreuten Lichts. Planare Eintrittsfenster verhindern eine Brechung des senkrecht einfallenden Lichts an der Fläche zwischen Indexmatchingbad und Luft. Ein temperierbares Indexmatchingbad sorgt für reproduzierbare Messbedingungen.

3. Detektor

Als Detektor werden häufig Photomultiplier oder Avalanche-Photodioden verwendet. Diese befinden sich idealerweise zusammen mit der Detektionsoptik (Linse und Pinhole oder Singlemode-Faser) direkt auf einem Goniometerarm.

4. Auswerteelektronik

Die mit dem Detektor verbundene Auswerteelektronik dient der Signalverarbeitung.

Bei standardisierten DLS-Experimenten werden Hardware-Korrelatoren zur Berechnung der IAKF eingesetzt. Bei der Untersuchung von nicht-ergodischen Proben werden vermehrt Flächendetektoren und Software-Korrelatoren eingesetzt.

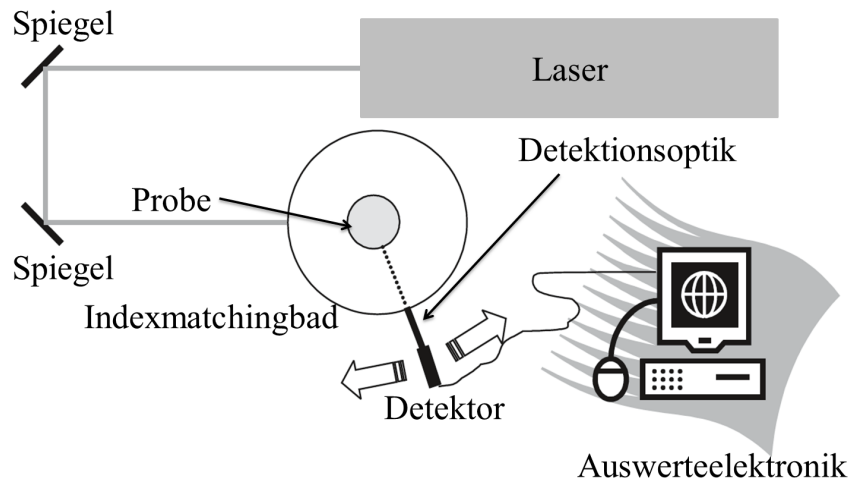


Abbildung 4.10.: Standard-Aufbau eines Lichtstreuexperimentes in Draufsicht. Das gestreute Licht kann von dem Detektor unter verschiedenen Streuwinkeln detektiert werden. Die Berechnung der IAKF erfolgt mit einem an den PC angeschlossenen Hardware-Korrelator (Abbildung nach [165]).

Messprinzip

Die unter dem Wellenvektor \mathbf{k}_i einfallende elektromagnetische Welle wird von der Probe quasi-elastisch unter dem Winkel Θ in Richtung \mathbf{k}_s gestreut. Um eine aussagekräftige IAKF zu erhalten, muss gewährleistet sein, dass nur kohärentes Licht detektiert wird. Dies lässt sich mit zwei Pinholes, einer Singlemode-Faser oder auch durch eine Linsen-Pinhole-Kombination (*Kapitel 6.2*) erreichen. Das kohärente Streulicht wird von einem Detektor detektiert. Mit einem Korrelator kann dann die normierte IAKF $g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau)$ aus dem zeitlichen Verlauf der Streuintensität berechnet werden.

5. Verwendete Probensysteme

Während Hart-Kugel-Systeme (HK-Systeme) in der Theorie und in der Simulation existieren, ist deren experimentelle Realisierung gar nicht oder nur näherungsweise möglich. Besonders in den letzten Jahren kamen immer größere Zweifel an der experimentellen Realisierbarkeit von sterisch stabilisierten kolloidalen HK-Systemen auf [44, 45]. Die Zweifel sind insofern begründet, als dass es aufgrund des Prinzips der sterischen Stabilisierung nicht möglich ist, eine unendlich scharfe HK-Wechselwirkung zwischen den Partikeln zu realisieren. Weiterhin unterliegen die Partikel bedingt durch die Synthese einer gewissen Größenpolydispersität und die Präparation eines ladungsfreien Systems ist praktisch nicht möglich [44, 45]. Trotz dieser Einschränkungen konnten sterisch stabilisierte kolloidale HK-Systeme in den letzten Jahrzehnten äußerst erfolgreich zur Untersuchung und Bestätigung von theoretischen Vorhersagen über HK-Systeme eingesetzt werden [13, 157, 166, 167].

Polymethylmethacrylat- (PMMA-, Plexiglas-) Partikel, auf denen eine Schicht von Polyhydroxystearinsäure (PHSA) zur sterischen Stabilisierung aufgebracht ist, stellen ein etabliertes HK-System in den Kolloidwissenschaften dar. Die PMMA-Partikel sind in einem schlechten Lösungsmittel dispergiert. Dabei ist die Güte eines Lösungsmittels durch seine Affinität zum gelösten Stoff bestimmt, welche in der Verdünnungsarbeit zum Ausdruck kommt [168]. Bei der Verwendung von PMMA-PHSA-Systemen ist der Einsatz von mehreren Lösungsmitteln notwendig. Zur Brechungsindexanpassung werden häufig Gemische aus cis- bzw. trans-Dekalin und -Tetralin verwendet. Für die Dichteanpassung von Partikeln und Dispersionsmedium werden häufig Lösungsmittel, wie z.B. Tetrachlorethen, eingesetzt. Diese halogenhaltigen Lösungsmittel führen zu einer elektrostatischen Aufladung der Partikel, welche nur bedingt durch Zugabe von Salz abgeschirmt werden kann [44, 45]. Neben den systematischen Präparationsfehlern, die durch Abwiegen der Partikel, der Lösungsmittel und des Gefäßes, in dem die Probe präpariert wird, entstehen, führt die Verwendung von unterschiedlichen Lösungsmitteln zu einer Vergrößerung der Präparationsfehler, aufgrund der unterschiedlichen Abdampfzeiten der Lösungsmittel [169].

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Probensystemen handelt es sich um kugelförmige Polystyrolmikrogele. Diese bilden im Gegensatz zu klassischen Latexpartikeln, in denen das Polymer innerhalb der Partikel in Form einzelner Polymerketten vorliegt, ein durchgehendes Netzwerk. Die Vernetzung wird durch Copolymerisation des Styrols mit dem bifunktionellen Monomer 1,4-di-iso-propenylbenzol erreicht. Details zur Synthese der Polystyrolmikrogele finden sich in [170, 171]. Im Gegensatz zu PMMA-PHSA-Systemen werden die Polystyrolmikrogele in einem guten Lösungsmittel dispergiert und quellen unter Aufnahme von Lösungsmittel. Wegen der internen Vernetzung bleibt die Kugelgestalt je-

5. Verwendete Probensysteme

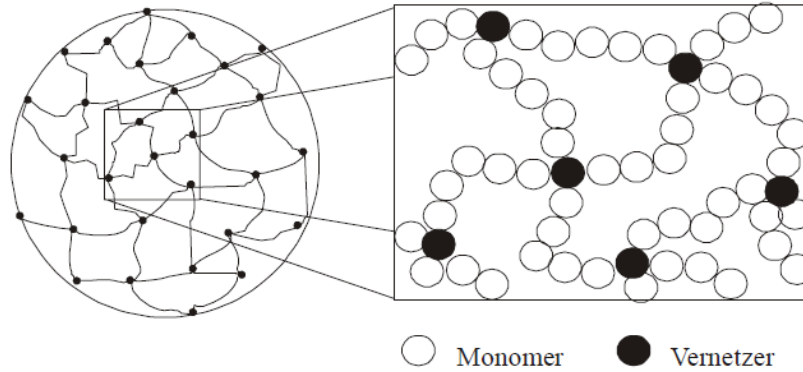


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung eines Vernetzungsgrades von 1:5 bei Mikrogelpartikeln (Entnommen aus [116]).

doch erhalten. Das gute Lösungsmittel wechselwirkt bevorzugt mit den Polymersegmenten, weshalb eine zusätzliche Stabilisierung gegen irreversible Aggregation nicht notwendig ist. Eine schematische Darstellung der Mikronetzwerkpartikel ist in *Abbildung 5.1* gezeigt. Eine charakteristische Größe dieser Systeme ist der Vernetzungsgrad, welcher als Reziprokes der mittleren Anzahl an Monomerbausteinen definiert ist. Der in der *Abbildung 5.1* dargestellte Vernetzungsgrad von 1:5 bedeutet, dass sich im Durchschnitt zwischen zwei Vernetzungspunkten ein Polymersegment mit fünf Monomereinheiten befindet. Allgemein gilt, je höher der Vernetzungsgrad ist, desto weniger stark quellen die Mikrogele auf. Die Stärke des Aufquellens wird durch den Quellungsgrad Q beschrieben, welcher als Verhältnis zwischen dem gequollenen Volumen und dem ungequollenen Volumen der Partikel definiert ist

$$Q = \frac{V_{\text{gequollen}}}{V_{\text{ungequollen}}}. \quad (5.1)$$

Ist der Quellungsgrad bekannt, dann gilt für den Volumenbruch Φ

$$\Phi = Q \frac{\frac{m_P}{\rho_P}}{\frac{m_P}{\rho_P} + \frac{m_L}{\rho_L}} = Q \Phi_{\text{ungequollen}} \quad (5.2)$$

mit den Massen m_P, m_L und den Dichten ρ_P, ρ_L der Partikel bzw. des Lösungsmittels. $\Phi_{\text{ungequollen}}$ bezeichnet den Volumenbruch der ungequollenen Partikel, den sogenannten Kernvolumenbruch Φ^{Kern} . Als gutes Lösungsmittel wurde 2-Ethyl-naphthalin (2-EN) verwendet. Daraus ergeben sich im Gegensatz zu den PMMA-PHSA-Systemen einige entscheidende Vorteile:

- Aufgrund der Verwendung von nur einem Lösungsmittel werden Präparationsfehler

stark reduziert.

- Die Brechungsindizes von 2-EN und Polystyrol (PS) sind nahezu identisch ($n_{2-EN} = 1,599$, $n_{PS} = 1,58$). Dadurch wird die Van-der-Waals-Wechselwirkung minimiert und Effekte aufgrund von Mehrfachstreuung können auch bei hochkonzentrierten Proben vernachlässigt werden.
- Die Dichte von 2-EN ist der von Polystyrol sehr ähnlich ($\rho_{2-EN} = 0,992$, $\rho_{PS} = 1,05$). Dadurch sind Sedimentationseffekte auf der Zeitskala der Messungen vernachlässigbar.

Durch das Aufquellen der Partikel unter Aufnahme von Lösungsmittel gleichen sich sowohl die Brechungsindizes (Brechungsindexmatch) als auch die Dichten (Dichtematch) noch weiter an. Daraus ergibt sich ein Brechungsindexunterschied zwischen Partikel und Lösungsmittel von $\Delta n < 0,019$. Weiterhin wurde für die in dieser Arbeit verwendete Partikelsorte CA519 die Sedimentationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Volumenbruchs Φ von S. Iacopini bestimmt [91]. Daraus ergibt sich eine extrapolierte Sedimentationsgeschwindigkeit von $U_0 = 0,371 \pm 0,07 \text{ mm/Tag}$ für einen Volumenbruch von $\Phi = 0$. Die gemessenen Sedimentationsgeschwindigkeiten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit Daten aus Simulationen von HK-Systemen [33]. In Arbeiten von Bartsch et al. konnte gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit verwendeten Polystyrolmikrogele als Modellsysteme mit HK-Wechselwirkung verwendet werden können [172].

5.1. Probenpräparation

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Partikelsorten (Laborcode: CA519 und MS118) verwendet. Für beide Partikelsorten wurde aus oben genannten Gründen 2-EN als Lösungsmittel verwendet. Die Partikel wurden in der Arbeitsgruppe von E. Bartsch²⁴ synthetisiert und lagen nach dem Gefriertrocknen der in wässriger Lösung synthetisierten Partikel in Pulverform vor. Der Volumenbruch der Probe ergibt sich aus den Massen und Dichten der eingewogenen Komponenten und dem Quellungsgrad nach *Gleichung 5.2*. Die Bestimmung des Quellungsgrads erfolgt über die Bestimmung des Gleichgewichtsphasendiagramms (siehe *Abbildung 5.4*). Zur Probenpräparation wurde zuerst eine Stammsuspension

²⁴Institut für Makromolekulare Chemie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

5. Verwendete Probensysteme

sion in einem großen Probengefäß²⁵ eingewogen²⁶. Der angesetzte Volumenbruch lag dabei unterhalb des Gefriervolumenbruchs um gegenseitige Behinderungen der Partikel während des Quellvorgangs auszuschließen. Zur Verhinderung von Staubeintrag in die Proben fanden alle Präparationsarbeiten in einer Horizontal-Laminar-Flow-Werkbank statt und das Lösungsmittel wurde vor Gebrauch destilliert²⁷ und gefiltert (0,2 μ m PTFE-Filter). Nach dem Einwiegen der Stammsuspension wurde diese auf einem Rotationsmischer für mindestens zwei Wochen kontinuierlich durchmischt. Zusätzlich wurde die Probe mehrere Male in einem Ultraschallbad geschallt, um die Bildung von Koagulat zu verhindern.

Nach zwei Wochen ist der Quellvorgang abgeschlossen und die Suspension wurde auf einzelne Lichtstreuküvetten verteilt. Als Lichtstreuküvetten wurden zylindrische Quarzglasküvetten der Firma Hellma verwendet. Diese haben einen Außendurchmesser von 10mm, einen Innendurchmesser von 8mm und sind auf der Außenseite mit einer Antireflectionsschicht beschichtet. Die Küvetten wurden mit einem speziell in der Institutswerkstatt angefertigten Edelstahlstopfen verschlossen. Der Freiraum zwischen Edelstahlstopfen und Küvette ist mit zwei O-Ringen abgedichtet. In der Mitte des Stopfens befindet sich ein Loch, welches mit einer Schraube und einem O-Ring wiederverschließbar abgedichtet ist. Diese Stopfen ermöglichen die Entnahme und Zugabe von Lösungsmittel und bieten trotzdem eine sehr gute Dichtigkeit. Auch nach mehreren Monaten konnte kein signifikanter Gewichtsverlust durch Abdampfen von Lösungsmittel beobachtet werden.

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich Volumenbrüche oberhalb des Schmelzvolumenbruchs Φ_m untersucht. Das Aufkonzentrieren der Probe erfolgte durch mehrwöchiges Zentrifugieren der Proben bei einer Beschleunigung von etwa 80g ($g = 9,81 \frac{m}{s^2}$). Durch das Sedimentieren der Partikel bildet sich ein Überstand aus Lösungsmittel. Durch Abziehen dieses Lösungsmittelüberstandes wurde der Volumenbruch erhöht. Dabei wurde zuerst ein hoher Volumenbruch ($\Phi > 0,6$) präpariert und die niedrigeren Volumenbrüche konnten dann durch sukzessives Verdünnen der Probe präpariert werden. Dazu mussten die Proben dann nur etwa drei Minuten zentrifugiert werden, damit sich beim Öffnen der Proben keine Suspensionsrückstände an dem Probenstopfen befanden. Eine sehr ausführliche Beschreibung der einzelnen Präparationsschritte findet sich in [33].

²⁵Supelco 20ml, Sigma Aldrich

²⁶Santorius CPA225D, $\Delta m = 10^{-5} g$

²⁷Neben der Reinigung war das 2-EN nach der Destillation auch wieder farblos und durchsichtig. Gealtertes 2-EN dagegen besitzt eine leicht gelbliche Färbung und führt zu einer stärkeren Absorption von Licht. Dies kann zu Problemen bei der Durchführung von Lichtstreuung führen (siehe auch *Kapitel 6.5.4*).

5.2. Charakterisierung

Der nachfolgende Abschnitt soll die wesentlichen Systemdaten der verwendeten Partikelarten CA519 und MS118 zusammenfassen. Vor allem die Partikelart CA519 wurde in unserer Arbeitsgruppe sehr ausführlich charakterisiert. In der Doktorarbeit von M. Franke [33] konnte weiterhin gezeigt werden, dass die überprüften Eigenschaften der Partikelart CA519 eine gute Übereinstimmung mit Datensätzen aus Theorie, Simulation und anderen Experimenten zeigen. Zusätzlich zeigen die aus dem Gleichgewichtsphasendiagramm bestimmten Phasengrenzen (Schmelz- und Gefriervolumenbruch) eine sehr gute Übereinstimmung mit Daten aus Simulationen für polydisperse HK-Systeme. Die Partikelart CA519 kann somit gut als Modellsystem mit HK-Wechselwirkung verwendet werden.

CA519

Die Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten erfolgte an einer stark verdünnten Probe mithilfe der Kumulantenanalyse, welche eine Standardmethode zur Auswertung von DLS-Experimenten darstellt [9]. Aus den bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten lässt sich dann nach *Gleichung* 3.26 der hydrodynamische Radius bestimmen. Liegt in der Probe eine gewisse Radienpolydispersität vor, so variiert die gemessene Streuintensität mit dem Partikelformfaktor $I(q) \propto P(q)$. Deshalb ist der Beitrag von Partikeln mit einem bestimmten Radius abhängig von dem Streuvektor q und ihrer Anzahl im Streuvolumen. Diese Variation der gemessenen hydrodynamischen Radien kann analytisch erfasst und unter Annahme einer Partikelgrößenverteilung berechnet werden [173]. Durch Anpassung an den experimentell bestimmten q -abhängigen Verlauf der hydrodynamischen Radien lassen sich der mittlere hydrodynamische Radius a_H und die Radienpolydispersität σ sehr präzise bestimmen. Nähere Informationen zur präzisen Bestimmung von Polydispersitäten in kolloidalen Suspensionen finden sich in [174].

Aus dem q -abhängigen Verlauf des hydrodynamischen Radius und unter Annahme einer Weibull-Verteilung der Partikelradien wurde für die Partikelart CA519 ein mittlerer hydrodynamischer Radius von $a_H = 430 \pm 6 \text{ nm}$ und eine Radienpolydispersität von $\sigma = 5,0 \pm 0,7\%$ bestimmt.

Neben der Verwendung von DLS-Messungen lassen sich auch mithilfe von SLS-Messungen der Partikelradius und die Radienpolydispersität bestimmen. Dazu wird unter Annahme einer Partikelgrößenverteilung eine Anpassung an die Formfaktormessungen durchgeführt, wobei der Radius und die Polydispersität als freie Parameter variiert werden. Nähere Informationen zu dieser Methode finden sich in [175]. Zusätzlich lässt sich aus den Formfaktormessungen an ungequollenen Partikeln (dispergiert in Wasser) und gequollenen Partikeln

5. Verwendete Probensysteme

(dispergiert in 2-EN) nach Gleichung 5.1 der Quellungsgrad Q bestimmen. Aus den von A. Lederer durchgeführten Messungen ergaben sich die in Tabelle 5.1 zusammengefassten Werte.

| $a_{SLS}^{ungequollen}$ | $a_{SLS}^{gequollen}$ | $\sigma_{SLS}^{ungequollen}$ | $\sigma_{SLS}^{gequollen}$ | Q |
|-------------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------|-------------------|
| $296 \pm 4nm$ | $422 \pm 4nm$ | $5,5 \pm 0,3\%$ | $5,4 \pm 0,3\%$ | $2,898 \pm 0,002$ |

Tabelle 5.1.: Übersicht über die mit statischer Lichtstreuung bestimmten Systemdaten der Partikelsorte CA519. Die Messungen wurden von A. Lederer durchgeführt.

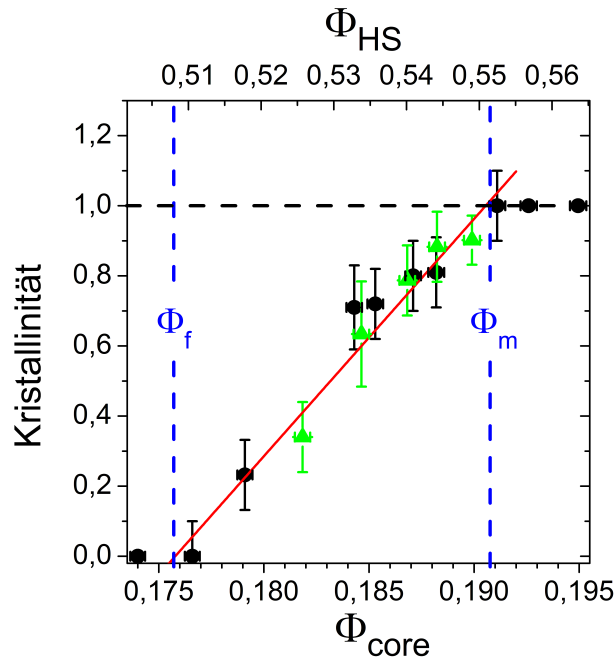


Abbildung 5.2.: Gleichgewichtsphasendiagramm der Partikelsorte CA519 [33]. Die Kristallinität der Proben ist gegenüber dem Kernvolumenbruch (untere X-Achse) aufgetragen. Der Kernvolumenbruch Φ_f^{Kern} muss dem Gefriervolumenbruch der gequollenen Partikel entsprechen. Aus den mithilfe von Simulationen bestimmten theoretischen Phasendiagrammen für polydisperse HK-Systeme, lassen sich die theoretischen Werte für den Gefriervolumenbruch ablesen. Den daraus berechneten Volumenbruch der gequollenen Partikel zeigt die obere X-Achse. Die schwarzen Kreise zeigen die nach dem Verfahren von Paulin & Ackerson bestimmten Kristallinitäten [176] und die grünen Dreiecke zeigen die mithilfe von SLS-Messungen bestimmten Kristallinitäten [33]. Siehe Text für nähere Informationen.

Ein Vergleich mit den aus den DLS-Messungen bestimmten Werten zeigt, dass die bestimmten Polydispersitäten in guter Übereinstimmung sind. Weiterhin fällt auf, dass der aus der SLS-Messung bestimmte Radius a_{SLS} kleiner ist als der aus den DLS-Messungen be-

stimmte hydrodynamische Radius a_H . Dies liegt darin begründet, dass bei DLS-Messungen Strömungswiderstände und somit hydrodynamische Radien gemessen werden, während bei SLS-Messungen Lichtstreuradien gemessen werden. Die radial abstehenden Polymerketten fallen bei der Messung des Strömungswiderstands stärker ins Gewicht, als bei der Messung des Lichtstreuradius. Somit stimmt das Ergebnis, dass der hydrodynamische Radius etwas größer ist als der Lichtstreuradius mit den Erwartungen überein. Zusätzlich lässt sich aus der Differenz der beiden Radien die Länge der stabilisierenden Schicht zu $l \approx 8nm$ abschätzen.

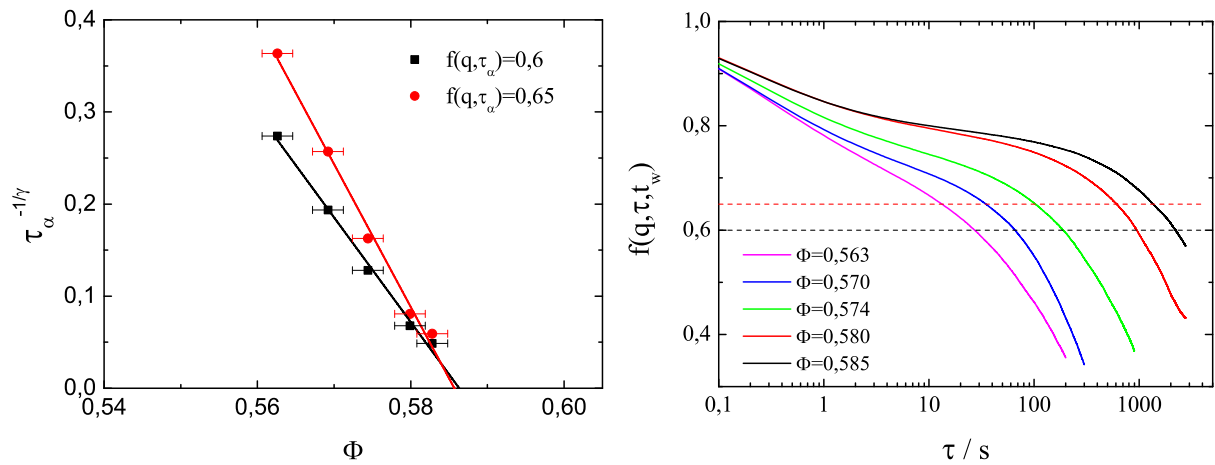


Abbildung 5.3.: Links: Auftragung der skalierten charakteristischen Zeit $\tau_\alpha^{-1/\gamma}$ gegenüber dem Volumenbruch Φ zur Bestimmung des Glasübergangs Φ_g der Partikelsorte CA519. Die Geraden zeigen eine lineare Anpassung an die Messwerte. Die Fehlerbalken von $\tau_\alpha^{-1/\gamma}$ liegen innerhalb der Symbole. Rechts: Dynamische Strukturaktoren für die Durchführung der α -Skalierung. Die Werte von τ_α wurden bei den markierten Werten $f(q, \tau_\alpha, t_w = 100min) = 0,60$ und $f(q, \tau_\alpha, t_w = 100min) = 0,65$ ausgelesen. Die Wartezeit betrug bei allen Messungen $t_w = 100min$, so dass sich die Proben noch im metastabilen Zustand befanden.

Aus der Auftragung des Anteils der kristallinen Phase über den Volumenbruch ergibt sich das Gleichgewichtsphasendiagramm, aus dem dann die Phasenübergangspunkte bestimmt werden können. Nach der Hebel-Regel (engl. lever-rule, siehe *Kapitel 2.2.2*) folgt, dass im Koexistenzbereich der Anteil der kristallinen Phase linear mit dem präparierten Volumenbruch von 0% beim Gefriervolumenbruch Φ_f bis 100% beim Schmelzvolumenbruch Φ_m ansteigt. Mittels linearer Anpassung und Extrapolation lassen sich Φ_f^{Kern} und Φ_m^{Kern} bestimmen. Der Kernvolumenbruch Φ_f^{Kern} muss dem Gefriervolumenbruch der gequollenen Partikel entsprechen. Aus den mithilfe von Simulationen bestimmten theoretischen Pha-

5. Verwendete Probensysteme

sendiagrammen für polydisperse HK-Systeme lassen sich die theoretischen Werte für den Gefriervolumenbruch ablesen. Das Verhältnis von theoretischem Gefriervolumenbruch und experimentell bestimmtem Kernvolumenbruch ist gleich dem Quellungsgrad Q .

Zur Aufnahme des Gleichgewichtsphasendiagramms werden Proben mit Volumenbrüchen knapp unterhalb von Φ_f bis knapp oberhalb von Φ_m mit bekannten Kernvolumenbrüchen präpariert. Dabei lässt sich der Kernvolumenbruch aus den Massen und Dichten der eingewogenen Partikel und des Lösungsmittels berechnen. Die Kristallinität der einzelnen Proben lässt sich nach dem Verfahren von Paulin und Ackerson aus der Höhe des kristallinen Sediments bestimmen [176]. Ein weiterer Zugang zur Bestimmung der Kristallinität ergibt aus der Auswertung von SLS-Messungen. Nähere Informationen zu diesem Verfahren finden sich in [33].

Das Phasendiagramm wurde von M. Franke bestimmt und ist in *Abbildung 5.2* gezeigt. Aus dem Phasendiagramm ergab sich für den Kernvolumenbruch bei 0% Kristallinität $\Phi_f^{Kern} = 0,1757 \pm 0,03$. Für eine Polydispersität von $\sigma = 5,5\%$ lässt sich aus dem Phasendiagramm nach Sollich & Wilding ein theoretischer Gefriervolumenbruch von $\Phi_f = 0,508$ ablesen (siehe *Abbildung 2.4* rechts). Aus dem Verhältnis von Kernvolumenbruch zu theoretischem Gefriervolumenbruch wurde der Quellungsgrad zu $Q = 2,891 \pm 0,087$ bestimmt. Daraus wurde der Schmelzvolumenbruch zu $\Phi_m = 0,552$ berechnet.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist die Kenntnis des Glasübergangsvolumenbruchs von entscheidender Bedeutung. Die Modenkopplungstheorie (MKT) besagt, dass die Zeitskala der α -Relaxation τ_α einem Potenzgesetz folgt [177, 178]. Unter Ausnutzung dieses Potenzgesetzes lässt sich der Glasübergang Φ_g bestimmen. Die Linearisierung des α -Skalengesetzes (*Gleichung 3.62*) ermöglicht die Bestimmung von Φ_g mittels linearer Regression. Es gilt

$$\tau_\alpha^{-\frac{1}{\gamma}} = C_0 \frac{t_0^{-\frac{1}{\gamma}}}{\Phi_g} \Phi - t_0^{-\frac{1}{\gamma}} C_0 = A\Phi - B, \quad (5.3)$$

wobei in HK-Systemen für den Exponenten $\gamma = 2,55$ gilt. Die Auftragung von $\tau_\alpha^{-\frac{1}{\gamma}}$ gegen den Volumenbruch Φ ist links in *Abbildung 5.3* gezeigt. Die Werte von τ_α wurden aus den dynamischen Strukturfaktoren aus *Abbildung 5.3* rechts bestimmt. Dabei wurden die Delaytimes τ_α aus $f(q, \tau_\alpha, t_w = 100min) = 0,60$ und $f(q, \tau_\alpha, t_w = 100min) = 0,65$ bestimmt. Die Wahl der Werte ist dabei beliebig, solange diese innerhalb der α -Relaxation liegen und zur gleichen Wartezeit bestimmt werden. Alle dynamischen Strukturfaktoren wurden für eine Wartezeit von $t_w = 100min$ berechnet. Zu dieser Zeit befanden sich alle Proben noch

im metastabilen Zustand. Aus der Extrapolation ergibt sich der Glasübergang zu

$$\Phi_g^{CA519} = 0,586 \pm 0,003. \quad (5.4)$$

Der Wert für den Glasübergang stimmt mit den Messungen aus *Kapitel 7* überein, bei denen oberhalb von $\Phi = 0,585$ keine Kristallisation mehr beobachtet werden konnte.

MS118

Bei der Partikelsorte MS118 beschränkte sich die Charakterisierung auf die Bestimmung des Gleichgewichtsphasendiagramms und des Glasübergangs. Die Ergebnisse des Gleichgewichtsphasendiagramms sind in *Abbildung 5.4* gezeigt. Die Kristallinität der Proben ist gegenüber dem Kernvolumenbruch (untere X-Achse) aufgetragen. Aus der linearen Anpassung lässt sich der Kernvolumenbruch am Gefrierpunkt zu $\Phi_f^{Kern} = 0,0783 \pm 0,005$ bestimmen.

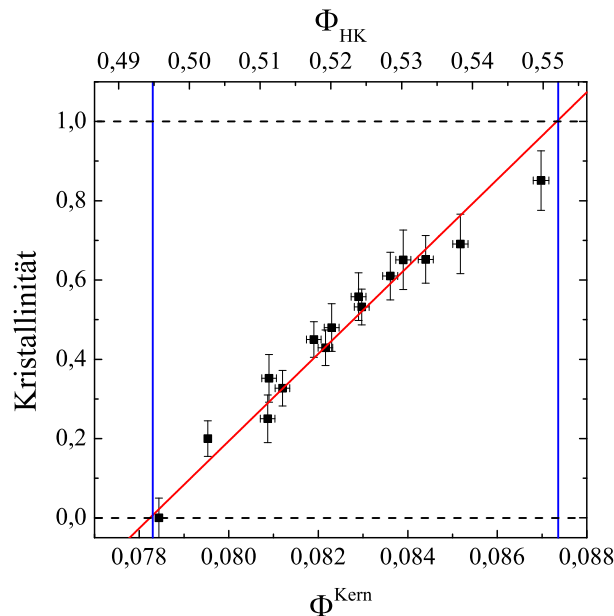


Abbildung 5.4.: Gleichgewichtsphasendiagramm der Partikelsorte MS118. Die Kristallinität der Proben ist gegenüber dem Kernvolumenbruch Φ^{Kern} (untere X-Achse) aufgetragen. Der Kernvolumenbruch Φ_f^{Kern} muss dem Gefriervolumenbruch der gequollenen Partikel entsprechen. Wegen der geringen Polydispersität von $\sigma = 2,8\%$ kann in guter Näherungen der theoretische Wert für den Gefriervolumenbruch aus dem Phasendiagramm monodisperser harter Kugeln abgelesen werden. Den daraus berechneten Volumenbruch der gequollenen Partikel zeigt die obere X-Achse. Siehe Text für nähere Informationen.

5. Verwendete Probensysteme

Weitere Charakterisierungen wurden in der Arbeitsgruppe von E. Bartsch durch O. Thorwarth²⁸ durchgeführt. Der hydrodynamische Radius wurde zu $a_h = 370 \pm 4nm$ bestimmt. Aus TEM-Messungen²⁹ an in Wasser dispergierten Partikeln ergab sich ein Radius von $a_{H_2O} = 224nm$ und eine Radienpolydispersität von $\sigma = 2,8\%$. Wegen der geringeren Radienpolydispersität kann in guter Näherung der Gefriervolumenbruch eines monodispersen HK-Systems ($\Phi_f = 0,494$) zur Bestimmung des Quellungsgrads verwendet werden [179]. Damit ergibt sich ein Gefriervolumenbruch von $\Phi_f = 0,494$ und ein Quellungsgrad von

$$Q_{MS118} = 6,309 \pm 0,403. \quad (5.5)$$

Daraus wurde der Schmelzvolumenbruch zu $\Phi_m = 0,551$ berechnet.

Zur Bestimmung des Glasübergangs wurde das gleiche α -Skalengesetz wie bei der Partikel-sorte CA519 verwendet. Die Auftragung von $\tau_\alpha^{-\frac{1}{\gamma}}$ gegen den Volumenbruch Φ ist links in *Abbildung 5.5* gezeigt. Die Werte von τ_α wurden aus den dynamischen Struktur-faktoren rechts in *Abbildung 5.5* bestimmt. Dabei wurden die Delaytimes τ_α aus $f(q, \tau_\alpha, t_w = 2min) = 0,70$ und $f(q, \tau_\alpha, t_w = 2min) = 0,75$ bestimmt. Bei der Wartezeit von $t_w = 2min$ befanden sich noch alle Proben im metastabilen Zustand. Aus der Extrapolation ergibt sich der Glasübergang zu

$$\Phi_g^{MS118} = 0,593 \pm 0,005. \quad (5.6)$$

Der Wert für den Glasübergang der Partikel-sorte MS118 stimmt mit der Beobachtung überein, dass bei der Bestimmung des Gleichgewichtsphasendiagramms bei Proben oberhalb von $\Phi = 0,591$ keine Kristallisation mehr beobachtet werden konnte.

²⁸Aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

²⁹Transmissionselektronenmikroskop

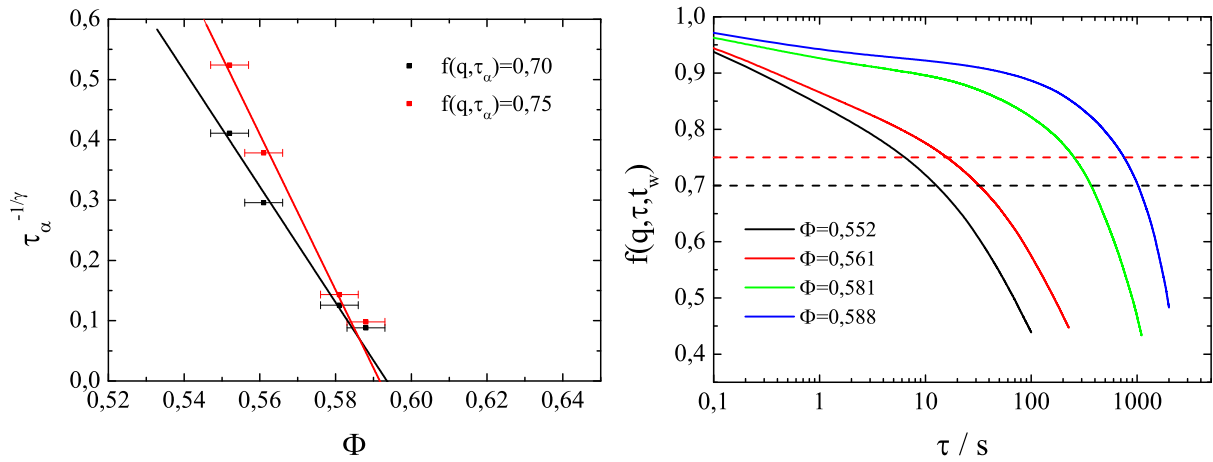


Abbildung 5.5.: Links: Auftragung der skalierten charakteristischen Zeit $\tau_\alpha^{-1/\gamma}$ gegenüber dem Volumenbruch Φ zur Bestimmung des Glasübergangs Φ_g der Partikelsorte MS118. Die Geraden zeigen eine lineare Anpassung an die Messwerte. Die Fehlerbalken von $\tau_\alpha^{-1/\gamma}$ liegen innerhalb der Symbole. Rechts: Dynamische Strukturaktoren für die Durchführung der α -Skalierung. Die Werte von τ_α wurden bei den markierten Werten $f(q, \tau_\alpha, t_w = 2\text{min}) = 0,70$ und $f(q, \tau_\alpha, t_w = 2\text{min}) = 0,75$ ausgelesen. Die Wartezeit betrug bei allen Messungen $t_w = 2\text{min}$, so dass sich die Proben noch im metastabilen Zustand befanden.

Vergleich der Probensysteme CA519 und MS118

Die charakteristischen Werte der beiden Probensysteme CA519 und MS118 sind in *Tabelle 5.2* zusammengefasst.

| Proben-system | Radius a_h | Φ_f | Φ_m | Φ_g | Q | σ | Vernetzungsgrad |
|---------------|--------------|----------|----------|----------|-------------------|----------|-----------------|
| CA519 | 430nm | 0,508 | 0,552 | 0,586 | $2,891 \pm 0,087$ | 5,5% | 1:10 |
| MS118 | 370nm | 0,494 | 0,550 | 0,593 | $6,309 \pm 0,403$ | 2,8% | 1:50 |

Tabelle 5.2.: Vergleich zwischen den Probensystemen CA519 und MS118.

Der Vergleich der beiden Probensysteme zeigt, dass bei der Partikelsorte MS118 der Quellungsgrad Q deutlich größer ist und die Polydispersität σ deutlich kleiner ist. Der höhere Quellungsgrad der Partikelsorte MS118 ist bedingt durch den geringeren Vernetzungsgrad [171]. Die Polydispersität ist abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen bei der jeweiligen Synthese der Partikel [171], so dass darüber keine näheren Aussagen getroffen werden können. Weiterhin fällt auf, dass der Glasübergangspunkt Φ_g der Partikelsorte MS118 höher liegt als bei der Partikelsorte CA519. Zaccarelli et al. konnten mithilfe von MD-Simulationen zeigen, dass der Glasübergang von harten Kugeln bei $\sigma \leq 8\%$ unabhängig von der Polydispersität ist [64]. Weiterhin konnte in Simulationen gezeigt werden, dass sich

5. Verwendete Probensysteme

der Glasübergangspunkt Φ_g in Systemen mit weichen Kugeln zu höheren Volumenbrüchen verschiebt [180]. Der geringere Vernetzungsgrad von 1:50 bei der Partikelsorte MS118 führt zu einem weicherem Wechselwirkungspotential als bei der Partikelsorte CA519 mit einem Vernetzungsgrad von 1:10 [181]. Dies könnte den leicht unterschiedlichen Glasübergangspunkt erklären. Es muss jedoch beachtet werden, dass der Fehler bei der Bestimmung des Quellungsgrads der Partikelsorte MS118 deutlich größer ist als bei der Partikelsorte CA519. Dieser Fehler pflanzt sich bei der Probenpräparation auf den Fehler des Volumenbruchs fort, weshalb nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, dass der Glasübergangspunkt bei der Partikelsorte MS118 deutlich höher liegt als bei der Partikelsorte CA519.

Zusätzlich zu den viel größeren Ungenauigkeiten bei der Probenpräparation der Partikelsorte MS118 wurde die Partikelsorte CA519 viel ausführlicher in unserer Arbeitsgruppe charakterisiert. M. Franke konnte in seiner Dissertation zeigen, dass die Partikelsorte CA519 als Modellsystem für harte Kugeln verwendet werden kann [33]. Aus diesen Gründen wird für die quantitativen Messungen in *Kapitel 7* und *Kapitel 8* die Partikelsorte CA519 verwendet.

6. Experimenteller Aufbau

6.1. Einleitung

Ein zentraler Teil dieser Arbeit bestand im Aufbau einer speziellen Lichtstreuanlage zur zeitaufgelösten Untersuchung der Dynamik und Struktur in kolloidalen Suspensionen. Die Dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine Standardtechnik zur Partikelcharakterisierung und zur Partikelgrößenbestimmung in Suspensionen. In den letzten Jahrzehnten wurde die DLS verstärkt bei der Untersuchung von konzentrierten Suspensionen, wie z.B. kolloidalen Gläsern [35], eingesetzt. Der Glasübergang ist eines der bedeutendsten Nichtgleichgewichtsphänomene in den Materialwissenschaften, an dessen Verständnis intensiv geforscht wird [43]. Bei nicht-ergodischen Proben, wie kolloidalen Gläsern, ist das Zeitmittel nicht gleich dem Ensemblemittel. Dies stellt besondere Anforderungen an die verwendete Lichtstreuanlage, weshalb in den letzten Jahrzehnten intensiv an der Weiterentwicklung von Experimenten zur Untersuchung von nicht-ergodischen Proben gearbeitet wurde [40, 41]. Bei der modernen Beschreibung der Kristallisation und der Verglasung spielen strukturelle Heterogenitäten (SH) und dynamische Heterogenitäten (DH) eine wichtige Rolle [19]. Jedoch kann die Untersuchung von dynamischen und strukturellen Heterogenitäten nicht mit ensemblegemittelten Messungen erfolgen [43]. Eine weitere Schwierigkeit bei der Untersuchung kolloidaler Kristalle und Gläser ist, dass diese aufgrund ihrer geringen Anzahldichten sehr fragil im Vergleich zu atomaren Festkörpern sind³⁰. Deshalb ist es notwendig, dass alle Messungen gleichzeitig an derselben Probe durchgeführt werden können ohne die Probe zu bewegen. Weiterhin können damit Variationen zwischen den Proben aufgrund von Präparationsfehlern ausgeschlossen werden [45].

Die grundlegende Aufgabe dieser Arbeit bestand daher im Aufbau einer multifunktionalen Lichtstreuanlage, mit welcher die gleichzeitige Untersuchung von Dynamik und Struktur an kolloidalen Suspensionen an unterschiedlichen Probenorten und auf verschiedenen Längenskalen möglich ist. Die einzelnen unterschiedlichen Probenorte werden im Folgenden als Subensembles bezeichnet. Eine Übersicht über die verschiedenen Methoden zur Messung der Dynamik in nicht-ergodischen Proben sowie über deren Vor- und Nachteile befindet sich in *Kapitel 4.4.2*.

Der genaue Aufbau sowie die bei einem Neuaufbau notwendige Charakterisierung der Anlage werden ausführlich in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

³⁰Kolloidale Festkörper sind sehr fragil, denn ihre Bindungsenergie liegt im Bereich der thermischen Energie $k_B T$. Deshalb kann bereits durch die mechanischen Kräfte bei Ein- und Ausbau der Probe die Struktur des kolloidalen Festkörpers beeinflusst werden [182].

6.2. Aufbau

Die Multifunktionslichtstreuanlage kombiniert ein Multispeckle-Correlation-Spectroscopy-Setup (MSCS-Setup) zur Messung der Partikeldynamik mit einem winkelaufgelösten statischen Lichtstreuexperiment zur Messung der zeitlichen Entwicklung des statischen Strukturfaktors. Zur Durchführung beider Experimente werden unterschiedliche Strahlprofile benötigt. Bei einer früheren Multifunktionslichtstreuanlage zur Durchführung von DLS- und SLS-Messungen wurde dies durch eine gegenläufige Beleuchtung mit der gleichen Wellenlänge ($\lambda_1 = \lambda_2$) erreicht [183]. Durch alternierende Benutzung der Beleuchtungsstrahlengänge konnten beide Messungen quasi-gleichzeitig an derselben Probe durchgeführt werden, ohne dass die Probe bewegt werden musste. Bei der im Zuge dieser Arbeit konzipierten und aufgebauten Multifunktionslichtstreuanlage werden jedoch zwei gegenläufige Laserstrahlen mit unterschiedlicher Wellenlänge ($\lambda_1 \neq \lambda_2$) verwendet, so dass beide Experimente gleichzeitig an derselben Probe durchgeführt werden können.

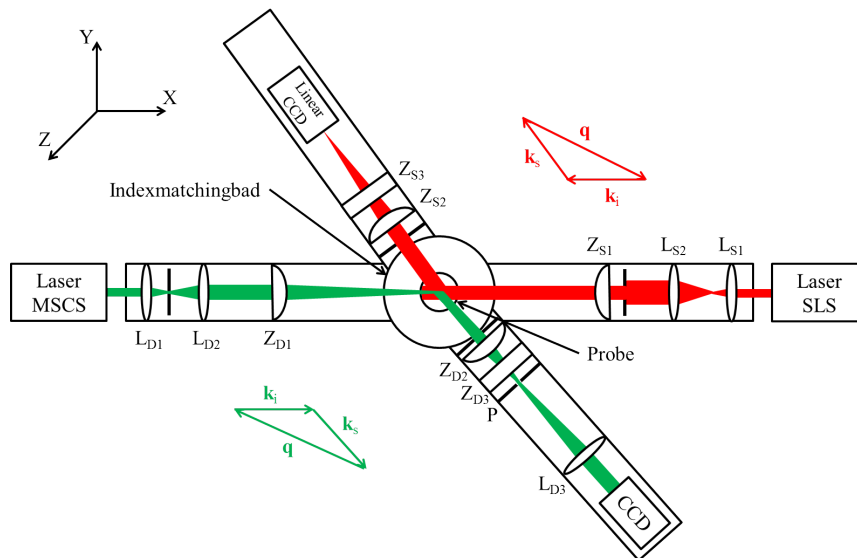


Abbildung 6.1.: Vereinfachte schematische Darstellung der Lichtstreuanlage. Für die MSCS wird ein Laser der Wellenlänge $\lambda_1 = 532nm$ verwendet. Dieser wird in y -Richtung fein fokussiert und besitzt in Z -Richtung eine Strahlhöhe von etwa $5mm$. Das gestreute Licht wird mit zwei senkrecht zueinander stehenden Linsen Z_{D2}, Z_{D3} auf ein Pinhole fokussiert und mit einer weiteren Linse L_{D3} auf die CCD-Kamera abgebildet (Siehe *Abbildung 6.2* für nähere Informationen). Für die winkelaufgelöste statische Lichtstreuung wird ein Laserstrahl der Wellenlänge $\lambda_2 = 640nm$ verwendet und die Probe zur Verbesserung der Statistik breit ausgeleuchtet. Das gestreute Licht wird mit zwei Zylinderlinsen Z_{S2}, Z_{S3} auf eine lineare CCD fokussiert. Vor jedem Detektor befindet sich ein Bandpassfilter für die entsprechenden Wellenlängen λ_1 und λ_2 , so dass sich beide Experimente nicht gegenseitig beeinflussen.

Der Aufbau der MSCS und des statischen Lichtstreuexperimentes ist schematisch in *Abbildung 6.1* dargestellt. In der Mitte des temperierten Indexmatchingbads wird die Lichtstreu­küvette mit der zu untersuchenden kolloidalen Suspension positioniert. Für die MSCS wird ein Laser der Wellenlänge $\lambda_1 = 532nm$ verwendet³¹. Der Strahl wird in y-Richtung fein fokussiert, so dass die Strahl­taille innerhalb der Probe $40 \pm 5\mu m$ beträgt. Die Höhe des Laserstrahls (Z-Richtung) beträgt $5mm$. Das gestreute Licht wird von zwei senkrecht zueinander montierten Zylinderlinsen Z_{D2}, Z_{D3} auf ein Pinhole fokussiert und mit einer weiteren Linse L_{D3} auf die CCD-Kamera abgebildet. Die Zylinderlinse Z_{D2} dient dazu Linseneffekte des optischen Systems bestehend aus Lichtstreu­küvette und Indexmatchingbad auszugleichen. Durch die Verwendung der beiden Zylinderlinsen, in deren Fokus sich ein Pinhole befindet, wird nur Licht, welches parallel zur Achse der Detektionsschiene gestreut wurde, durch das Pinhole geleitet. Damit ist gewährleistet, dass nur Licht, welches unter dem gleichen Streuvektor gestreut wurde, auch von der CCD-Kamera detektiert wird. Diese q -Selektion wird in kommerziellen Lichtstreuexperimenten durch die Verwendung von zwei hintereinander montierten Pinholes oder durch die Verwendung einer Singlemodefaser erreicht [165]. Zusätzlich ist durch die Verwendung dieser speziellen Detektionsoptik eine Abbildung zwischen dem Ursprung des gestreuten Lichts (Probenort) und der CCD-Kamera gewährleistet. Somit kann das Streulicht nicht nur von unterschiedlichen Probenpositionen (Subensembles) gleichzeitig detektiert werden, sondern diesen auch zugeordnet werden. Dies ermöglicht die Durchführung von räumlich aufgelöster Lichtstreuung. Die Funktionsweise der q -Selektion und der Abbildung ist detailliert in *Abbildung 6.2* dargestellt. Eine vereinfachte Darstellung der Abbildung zwischen Probe und CCD-Kamera ist noch einmal in *Abbildung 6.3* dargestellt. Die grünen Pfeile markieren die Höhe und die Richtung des einfallenden Laserstrahls. Das gestreute Licht aus dem mittleren Teil der Probe wird auf die CCD-Kamera abgebildet, welche dann das Streubild detektiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Detektionsoptik nicht eingezeichnet.

Für die winkelaufgelöste statische Lichtstreuung wird Laserlicht der Wellenlänge $\lambda_2 = 640nm$ verwendet³². Im Gegensatz zur DLS wird bei der SLS zur Verbesserung der Statistik möglichst viel Probenvolumen ausgeleuchtet. Der Laserstrahl wird mit zwei Linsen L_{S1}, L_{S2} aufgeweitet und daraus mit einer rechteckigen Apertur ein etwa $2 \times 5mm^2$ großes Strahlprofil ausgeschnitten, mit welchem die Probe beleuchtet wird. Die Zylinderlinse Z_{S1} dient dazu, den Linseneffekt von Indexmatchingbad und Lichtstreu­küvette auszugleichen und eine parallele Beleuchtung innerhalb der Probe zu gewährleisten. Das gestreute Licht wird mit zwei senkrecht zueinander montierten Zylinderlinsen Z_{S2}, Z_{S3} auf eine lineare

³¹Nd:YAG-Laser, Coherent Compass 315-100

³²Coherent OBIS LX640-40

6. Experimenteller Aufbau

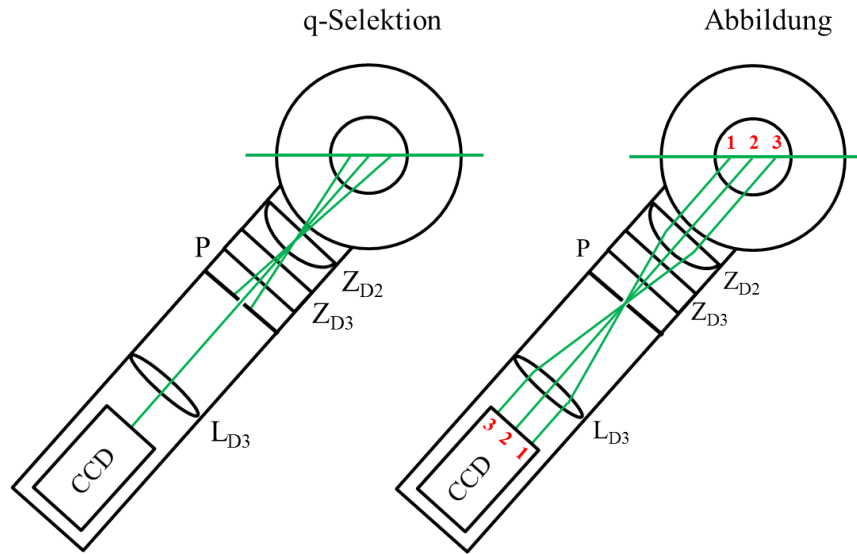


Abbildung 6.2.: Die Detektionsoptik der MSCS besteht aus zwei senkrecht zueinander stehenden Zylinderlinsen Z_{D2} , Z_{D3} , in deren Fokus sich ein Pinhole befindet und einer weiteren bikonvexen Kugellinse L_{D3} . Der Vorteil der Kombination aus zwei Zylinderlinsen, in deren Fokus sich ein Pinhole befindet ist, dass zum einen nur Streulicht parallel zur Detektionsschiene detektiert wird (q -Selektion) und zum anderen eine direkte Abbildung zwischen dem Ursprung des Streulichts und der CCD-Kamera gegeben ist.

CCD fokussiert. Damit lässt sich die zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors über einen Winkelbereich von etwa 15° vermessen. Vor beiden Detektoren befinden sich Bandpassfilter für die entsprechenden Wellenlängen λ_1 und λ_2 , so dass beide Messungen gleichzeitig durchgeführt werden können, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Die Detektionsschienen von MSCS und SLS sind auf demselben Goniometer montiert, so dass sich deren Detektionswinkel nicht unabhängig voneinander verändern lässt. Nach Gleichung 4.1 ist der Streuvektor neben dem Streuwinkel auch von der Wellenlänge λ des verwendeten Lasers abhängig. Für einen Streuvektor von $q = 8,8\mu\text{m}^{-1}$ (entspricht dem ersten Strukturformmaximum der untersuchten Partikelsorte CA519 bei einem Volumenbruch von $\Phi = 0,602$) muss unter den Streuwinkeln $\Theta_{532\text{nm}} = 26,95^\circ$ und $\Theta_{640\text{nm}} = 32,55^\circ$ detektiert werden. Dies wurde dadurch ausgeglichen, dass die beiden Detektionsschienen nicht gegenüber, sondern mit einem Winkelversatz von $\Delta\Theta = 5,60^\circ$ montiert wurden. Somit ist es möglich, mit der MSCS die Partikeldynamik auf dem ersten Strukturformmaximum zu vermessen und gleichzeitig die zeitliche Entwicklung des ersten Strukturformmaximums mit der zeitaufgelösten SLS zu vermessen.

Für die Temperaturstabilisierung des Indexmatchingbads wurde im Rahmen dieser Arbeit ein spezieller Kühlkörper entwickelt, so dass dieser in das bereits vorhandene Indexmat-

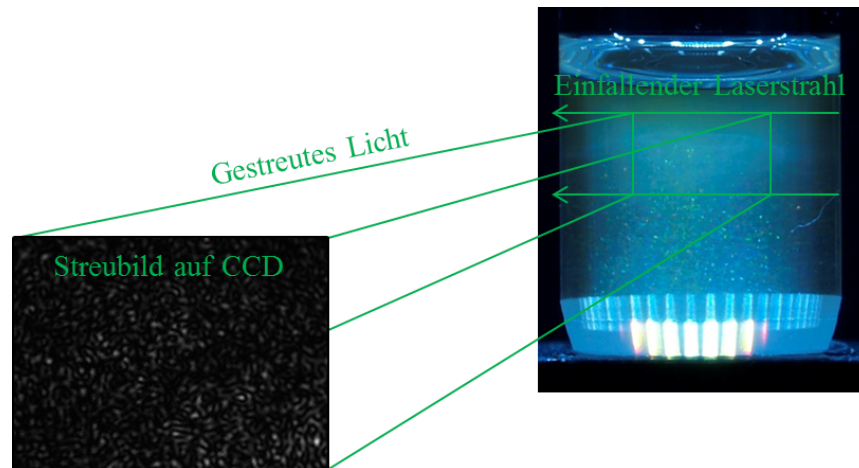


Abbildung 6.3.: Vereinfachte Darstellung der Abbildung zwischen Probe und CCD-Kamera. Die Detektionsoptik wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Siehe Text und *Abbildung 6.2* für nähere Informationen.

chingbad eingesetzt werden konnte. Zur Überprüfung der Funktionsweise des Kühlkörpers wurde ein Sediment aus Silikapartikeln vermessen, welches ein starres Streubild liefert. Die Schwankungen in der gemessenen mittleren Streuintensität auf der CCD-Kamera hängen deshalb nur von den Schwankungen des Lasers, dem Rauschen der CCD-Kamera und den Temperaturschwankungen³³ in der Probe ab. *Abbildung 6.4* zeigt den Verlauf der mittleren gestreuten Intensität für die Messung des gleichen Sediments mit und ohne Thermostat³⁴. Bei der Messung ohne Thermostat zeigt sich ein Tagesgang der Temperatur, welcher durch die Arbeitszyklen der Klimaanlage bedingt sein könnte. Durch Verwendung eines Thermostats kann dieser Tagesgang eliminiert werden. Dies zeigt sich auch in der kleineren Standardabweichung unter Verwendung des Thermostats ($\Delta I_{Thermostat} = \pm 0,19$, $\Delta I_{Ohne} = \pm 0,29$).

Ergänzt wird der Aufbau durch zwei weitere Detektionssysteme zur Durchführung von DLS und SLS unter beliebigen Streuwinkeln. Auf diese beiden Systeme soll hier nur kurz eingegangen werden, weil diese im Prinzip den standardisierten und kommerziellen Lichtstreuanlagen³⁵ entsprechen und in dieser Arbeit nur ergänzend eingesetzt wurden. Die Detektion für die DLS erfolgt mit einer Singlemodefaser und einem Photomultiplier³⁶ und PM-PD (Vorverstärker und Diskriminator). Die Berechnung der Autokorrelationsfunktion

³³Durch Temperaturänderungen in der Probe ändert sich der Brechungsindex und damit auch der Streukontrast, weshalb es mit sich ändernder Temperatur zu einem Anstieg oder einem Abfall der gestreuten Intensität kommt.

³⁴Lauda Ecoline RE-312, $\Delta T = 0,01^\circ$

³⁵ALV GmbH, www.alvgmbh.de

³⁶Hamamatsu H5783p

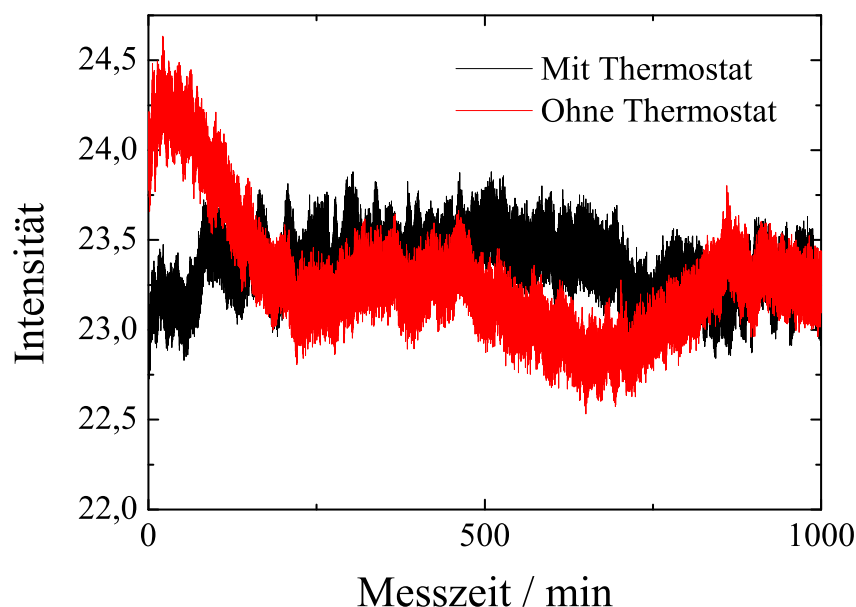


Abbildung 6.4.: Vergleich der mittleren Streuintensitäten mit und ohne Thermostat bei der Messung eines Sediments von Silikapartikeln. Durch Verwendung eines Thermostats kann der Tagesgang der Intensitätsschwankungen eliminiert werden.

erfolgt mit einem Hardware-Korrelator³⁷. Damit ist die Bestimmung der Korrelationsfunktion für sehr kurze Korrelationszeiten (ns-Bereich) möglich, welche mit dem Kamerasystem nicht erreicht werden können (Für nähere Informationen siehe *Kapitel 6.3*). Weiterhin bietet sich dadurch die Möglichkeit, die MSCS an fluiden Proben zu testen und mit den Ergebnissen des Hardware-Korrelators zu vergleichen. Mit der faserbasierten SLS können Messungen über einen Winkelbereich von $20^\circ - 150^\circ$ durchgeführt werden. Für beide Methoden können die gleichen Beleuchtungsstrahlen mit den Wellenlängen λ_1, λ_2 , wie bei der MSCS und der zeitaufgelösten SLS verwendet werden. Eine Fotografie des gesamten Aufbaus und der einzelnen Detektionsoptiken befindet sich im *Anhang A.1*.

6.3. Datenaufnahme

Für die Datenaufnahme steht ein kommerzielles Kamerasystem der Firma Stemmer[®] Imaging zur Verfügung. Das System besteht aus einem Aufnahmerechner und einer CCD-Kamera³⁸, welche über ein Gigabit-Netzwerk angeschlossen ist. Die Aufnahmesoftware bietet neben der Livebild-Anzeige vielfältige Einstellungsmöglichkeiten. Die wichtigsten

³⁷ALV GmbH, ALV-7004 Multiple Tau Digital Correlator

³⁸AVT ProSilica GE680

Einstellungsmöglichkeiten und die sich daraus ergebenden Vorteile sollen im Folgenden kurz beschrieben werden. Die Möglichkeit, für jede Sequenz die Aufnahmezeit und die Bildanzahl frei zu wählen, hat den Vorteil, dass die Einstellungen bei jeder Messung an die jeweiligen Bedürfnisse angepasst werden können und nicht unnötig Daten produziert werden. Die CCD-Kamera arbeitet mit einer Auflösung von 640x480 Pixeln. Bei einer Rate von 200 Bildern pro Sekunde beträgt der Datenstrom etwa 60MB/s. Dies ist für die nötigen Langzeitmessungen von mehreren Stunden nicht praktikabel. Bereits bei einer Messzeit von zehn Stunden würde die Datenmenge mehr als zwei Terabyte betragen. Die Messungen der Langzeitdynamik wurden deshalb meistens mit einer Rate von 10 fps durchgeführt. Eine effektive Möglichkeit zur Verringerung der Datenmenge oder Erhöhung der Rate besteht im sogenannten Binning. Dabei werden auf dem CCD-Chip mehrere Pixel zu einem zusammengefasst. Bei einem 2x2 Binning wird aus vier Pixeln ein Pixel und die Datenmenge somit um den Faktor vier reduziert. Dies führt zu einem deutlich geringeren Datenstrom und die CCD-Kamera kann dadurch auch bei Bedarf schneller ausgelesen werden³⁹. Damit können Delaytimes von $\tau = 1ms$ erreicht werden. Ein weiterer Vorteil des Binnings ist die Erhöhung der Sensitivität, wodurch die nötige Laserleistung reduziert werden kann oder auch bei größeren Winkeln mit ausreichender Zählrate gemessen werden kann (siehe auch *Kapitel 6.5.4*). Während der Messungen werden die Videodateien unkomprimiert im avi-Format abgespeichert und können danach analysiert werden.

6.4. Datenauswertung

6.4.1. MSCS

Die während der Messung gespeicherten Videodateien mit dem zeitlichen Verlauf der Streuintensität werden nach Abschluss der Messung analysiert. Das von der CCD-Kamera aufgenommene Specklemuster besteht aus hellen Speckeln, welche durch dunkle Speckle voneinander getrennt sind. Die Position der Speckle ändert sich während der Messung nicht, jedoch fluktuieren diese und an der Stelle heller Speckle entstehen dunkle und umgekehrt. Links in *Abbildung 6.5* ist eine Momentaufnahme des Specklemusters dargestellt. Zur Auswertung der Videodateien kann nun entweder die Speckleposition identifiziert werden oder die Detektorfläche in gleich große Quadrate aufgeteilt werden:

³⁹Der maximal mögliche Datenstrom limitiert die Rate auf 200fps bei einer Auflösung von 640x480 Pixeln. Durch Reduktion der Datenmenge pro Bild lässt sich die Aufnahmezeit erhöhen.

6. Experimenteller Aufbau

1) Speckle-Identifizierung

Bei dieser Methode wurde das erste Bild der Videodatei verwendet und mithilfe eines selbst entwickelten IDL⁴⁰-Programms die Koordinaten der hellen Speckle identifiziert. *Abbildung 6.5* zeigt beispielhaft das Specklemuster (links) und das Ergebnis der Speckle-Identifizierung (rechts oben). Mit den Specklekoordinaten wurde dann aus allen nachfolgenden Bildern der Intensitätsverlauf für jeden Speckle ausgelesen.

2) Einteilung in Quadrate

Die einfachste Methode zur Analyse der Videodateien ist die Einteilung der einzelnen Bilder in Quadrate. Diese Analysemethode ist beispielhaft in *Abbildung 6.5* (rechts unten) gezeigt. Für jedes dieser Quadrate wird der Intensitätsverlauf aus der kompletten Videodatei ausgelesen.

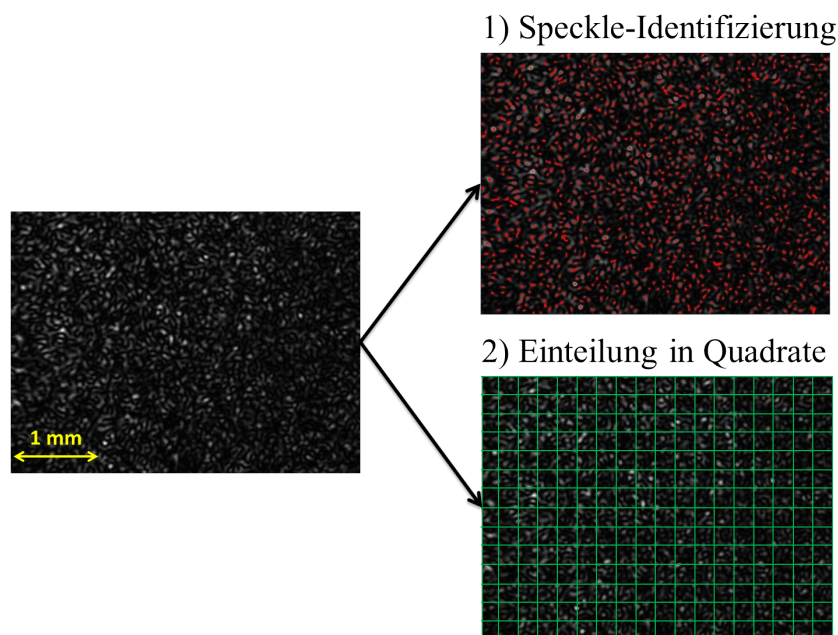


Abbildung 6.5.: Veranschaulichung der Auswertemethoden bei der MSCS. Bei der Speckle-Identifizierung werden die Specklepositionen zuerst mit einem IDL-Programm bestimmt und dann für diese Positionen der Intensitätsverlauf über die komplette Messung ausgelesen. Bei der zweiten Methode wird das Bild in gleichgroße Quadrate eingeteilt und für diese der Intensitätsverlauf ausgelesen. Aus anschaulichen Gründen sind die Quadrate größer dargestellt. Ihre wirkliche Größe beträgt maximal 10x10 Pixel. Der Maßstab gibt die Größe des CCD-Chips an.

Bei der Analyse muss beachtet werden, dass jeder Speckle einem Kohärenzbereich entspricht. Somit darf der Bereich, über welchen die Intensität gemittelt wird, nicht zu groß

⁴⁰Interactive Data Language

gewählt werden, denn sonst geht die komplette Streuinformation verloren. Je mehr Speckle in einem Bereich liegen, desto mehr gestreutes Licht wird detektiert. Folglich ergibt sich ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis. Nähere Informationen dazu befinden sich in [165]. Bei der Auswertemethode mit der Speckle-Identifizierung ist gewährleistet, dass die gewählten Bereiche nicht zu groß sind. Jedoch hat die Methode den Nachteil, dass nicht die komplette zur Verfügung stehende Information (detektiertes Streumuster) ausgewertet wird, wohingegen bei der Einteilung in Quadrate die komplette Streuinformation genutzt wird. *Abbildung 6.6* zeigt den dynamischen Strukturfaktor aus der Speckle-Identifizierung und aus der Einteilung in Quadrate. Die durchschnittliche Anzahl der Pixel innerhalb eines identifizierten Speckles beträgt 25 Pixel, weshalb für den Vergleich eine Quadratgröße von 5x5 Pixeln gewählt wurde. Der Vergleich zeigt, dass sich die Kurven für Delaytimes $\tau \leq 5000s$ nur geringfügig unterscheiden ($\Delta f(q, \tau, t_w) < 1\%$). Im Langzeitbereich $\tau > 5000s$ fällt der mit der Speckle-Identifizierung bestimmte dynamische Strukturfaktor schneller ab. Weil sich beide Methoden innerhalb des für die Auswertung interessanten Zeitbereichs (Delaytime \leq Korrelationszeit/10, siehe Kapitel 6.5.5) nicht unterscheiden, wurde wegen der besseren Statistik bevorzugt die Methode mit der Einteilung des CCDs in Quadrate gewählt. In *Kapitel 6.5.2* wird gezeigt, dass die räumliche Korrelation der Intensitätsfluktuationen nach 5 Pixeln auf 1/e des Maximums abgefallen ist und dass das erste Minimum bei 9 Pixeln auftritt. Für die Quadrate wurden deshalb Größen zwischen 5 und 10 Pixeln gewählt.

6.4.2. Zeitaufgelöste statische Lichtstreuung

Aus der zeitlichen Entwicklung des ersten Strukturfaktormaximums lässt sich die Erstarungskinetik bestimmen. Bei der Auswertung der gemessenen Streuintensität muss beachtet werden, dass sich die gesamte Streuintensität $I_{ges}(q, t_w)$ aus einem fluiden $I_{fluid}(q, t_w)$ und einem kristallinen Teil⁴¹ $I_{xtal}(q, t_w)$ zusammensetzt

$$I_{ges}(q, t_w) = I_{fluid}(q, t_w) + I_{xtal}(q, t_w). \quad (6.1)$$

Unter der Annahme, dass sich die Probe nach dem Scherschmelzen in einem fluiden Zustand befindet, ergibt sich die Entwicklung der kristallinen Streuintensität $I_{xtal}(q, t_w)$ durch

⁴¹Der zusätzliche Beitrag muss nicht notwendigerweise von einer kristallinen Ordnung stammen. Auch bei den verglasenden Proben ergibt sich aufgrund von erhöhter Nahordnung eine größere Streuintensität als im metastabilen Fluid direkt nach dem Scherschmelzen.

6. Experimenteller Aufbau

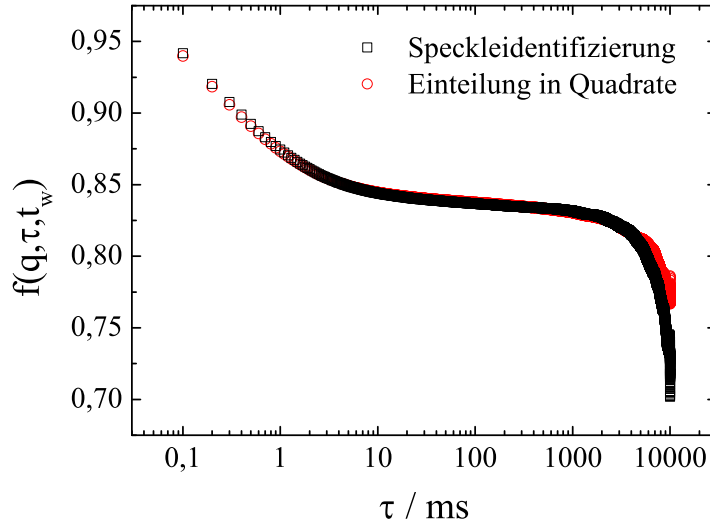


Abbildung 6.6.: Vergleich des dynamischen Struktur factors $f(q, \tau, t_w)$ für die Speckle-Identifizierung und die Einteilung in Quadrate von 5x5 Pixeln. Erst bei langen Delaytimes $\tau \geq 5000s$ weichen die beiden Funktionen voneinander ab.

Normieren auf die erste (fluide) Messung⁴²

$$I_{normiert}(q, t_w) = \underbrace{\frac{I_{fluid}(q, t_w)}{I_{fluid}(q, 0)}}_{\approx 1} + \frac{I_{xtal}(q, t_w)}{I_{fluid}(q, 0)}. \quad (6.2)$$

Abbildung 6.7 zeigt für eine kristallisierende Probe mit $\Phi = 0,580$ das erste Strukturformmaximum direkt nach dem Scherschmelzen ($t_w = 2min$) und zu längeren Wartezeiten bei $t_w = 1276min$ und $t_w = 13800min$ (9,5 Tagen).

Abbildung 6.8 zeigt die zeitliche Entwicklung der kristallinen Streuintensität $I_{xtal}(q, t_w)$. Mit fortschreitender Wartezeit verschiebt sich das Strukturformmaximum in Richtung kleinerer q -Werte⁴³ und die Peakbreite nimmt leicht ab. Demnach nimmt die mittlere Kristallitgröße zu und die Gitterkonstante vergrößert sich [22]. Der Intensitätsverlauf am ersten

⁴²Die Annahme einer konstanten fluiden Streuintensität stellt nur eine Näherung dar. Der Vergleich in *Abbildung 6.9* zeigt jedoch, dass diese Annahme bis zu einer Kristallinität $X = 0,7$ gerechtfertigt ist. Für nähere Informationen zur Bestimmung der kristallinen Streuintensität siehe [33].

⁴³Für jede Probe wurde der statische Strukturfaktor winkelaufgelöst vermessen. Durch Anpassung einer Gauß-Kurve an das erste Strukturformmaximum konnten die einzelnen Kanäle der linearen CCD auf den dazugehörigen Streuwinkel geeicht werden. Der entsprechende Streuvektor ergibt sich dann aus *Gleichung 4.1*.

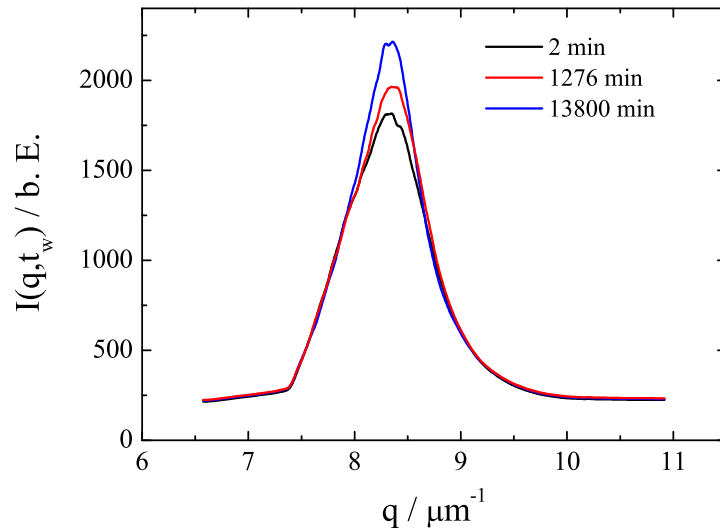


Abbildung 6.7.: Streuintensität $I(q, t_w)$ im Bereich des ersten Strukturformmaximums zu den Wartezeiten $t_w = 2\text{min}, 1276\text{min}$ und 13800min für eine Probe mit $\Phi = 0,580$.

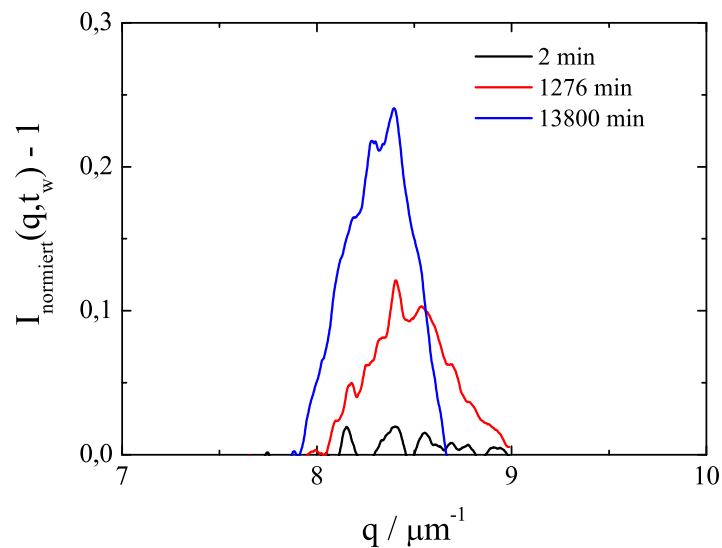


Abbildung 6.8.: Auf die erste Messung normierte Streuintensität $I(q, t_w)_{\text{normiert}} - 1$ als Maß für die zeitliche Entwicklung der kristallinen Streuintensität zu den Wartezeiten $t_w = 2\text{min}, 1276\text{min}$ und 13800min für eine Probe mit $\Phi = 0,580$.

6. Experimenteller Aufbau

Strukturfaktormaximum lässt sich mit einer Gauß-Verteilung der Form

$$y(x) = y_0 + \frac{A}{\omega\sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2\frac{(x-x_c)^2}{\omega^2}} \quad (6.3)$$

beschreiben, wobei A die integrierte Fläche der Kurve bezeichnet. Die integrierte Streuintensität ist proportional zum geordneten Material in der Probe $X(t_w)$ und somit gilt

$$X(t_w) \propto A(t_w). \quad (6.4)$$

Abbildung 6.9 zeigt einen Vergleich der zeitlichen Entwicklung von $X(t_w)$ einer Probe mit $\Phi = 0,574$ zwischen der Messung mit der an dieser Anlage verwendeten linearen CCD und mit einer speziellen Bragg-Lichtstreuanlage. Die Bragg-Lichtstreuanlage wurde speziell für die zeitaufgelöste SLS-Messung konzipiert und detektiert Streulicht über den kompletten Azimutwinkelbereich, weshalb sie eine deutlich bessere Statistik bietet. Eine nähere Beschreibung der Bragg-Lichtstreuanlage findet sich in *Kapitel 4.3.2*. Der Vergleich zeigt, dass es bei kurzen Wartezeiten aufgrund der deutlich schlechteren Statistik und bei langen Wartezeiten ($X(t_w) \geq 0,7$) aufgrund der getroffenen Annahme, dass der fluide Untergrund konstant ist, zu Abweichungen kommt. Jedoch stimmen die Ergebnisse im mittleren Zeitbereich $30\text{min} \leq t_w \leq 1000\text{min}$ gut überein (max. relative Abweichung $\Delta X \leq 10\%$), so dass mit den zeitaufgelösten SLS-Messungen der linearen CCD gezeigt werden kann, dass die Proben während den Messungen mit der MSCS die gleiche strukturelle Entwicklung zeigen, wie während den Messungen mit der Bragg-Lichtstreuanlage. Der Beginn der Hauptkristallisation kann somit auch aus den Messungen mit der linearen CCD festgestellt werden.

6.5. Charakterisierung

Die in dieser Arbeit aufgebaute Lichtstreuanlage soll zur zeit- und orts aufgelösten Messung der Struktur und Dynamik von kolloidalen Suspensionen verwendet werden. Dies erfordert eine ausführliche Charakterisierung der Anlage und Überprüfung der korrekten Funktion. Dabei muss sichergestellt werden, dass äußere Einflüsse vernachlässigt werden können, so dass die Messergebnisse lediglich von den Eigenschaften der untersuchten Proben abhängen. Die korrekte Justage der Anlage und die Richtigkeit der Auswerteroutinen kann mithilfe von Vergleichsmessungen an standardisierten Lichtstreuanlagen überprüft werden.

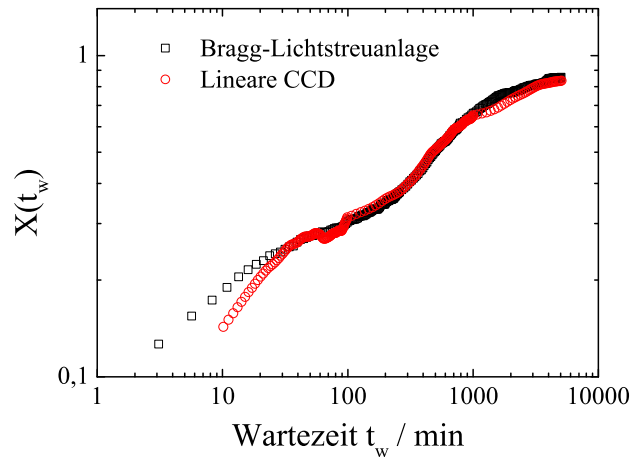


Abbildung 6.9.: Vergleichsmessung zwischen einem in einer Streuebene (lineare CCD) durchgeführten und einem über alle Azimutwinkel (Bragg-Lichtstreuanlage) durchgeführten Experiment. Die zeitliche Entwicklung der Kristallinität $X(t_w)$ wurde an einer Probe mit $\Phi = 0,574$ vermessen.

6.5.1. Langzeitstabilität

Die in dieser Arbeit aufgebaute Multifunktionslichtstreuanlage wird zur Untersuchung von kolloidalen HK-Systemen eingesetzt. Der Fokus liegt dabei auf nicht-ergodischen Proben, bei denen sowohl die Kurzzeit- als auch die Langzeitdynamik untersucht werden sollen. Die untersuchten Delaytimes liegen deshalb bei $\tau = 10^{-3} - 10^3 s$. Zur Auswertung der Korrelationsfunktion bei $\tau = 10^3 s$ sind aus statistischen Gründen Korrelationszeiten von mindestens $10^4 s$ (siehe *Kapitel 6.5.5*) nötig. Der Langzeitbereich ist deshalb zum einen durch den Speicherplatzbedarf und zum anderen durch die Langzeitstabilität der Lichtstreuanlage limitiert. Der Kurzzeitbereich ist hauptsächlich durch die Aufnahmezeit der verwendeten CCD-Kamera beschränkt. Bei Messungen außerhalb des Strukturfaktormaximums und bei gering streuenden Proben spielt auch die Sensitivität des CCD-Chips eine Rolle, weil zur Steigerung der Zählrate die Laserleistung nicht beliebig erhöht werden kann (siehe *Kapitel 6.5.4*). Besonders die Vermessung der Strukturrelaxation stellt besondere Anforderungen an die Langzeitstabilität der Apparatur und des Lasers. Die Ausgangsleistung des Lasers wurde mit einem Leistungsmessgerät⁴⁴ über einen Zeitraum von 24h Stunden vermessen und ergab eine Intensitätsschwankung von lediglich 0,9% (Peak-to-Peak). Zur Stabilisierung der Temperaturschwankungen wurde ein spezieller Kühlkörper entwickelt und in das Indexmatchingbad eingelassen. Die mechanische Stabilität der Apparatur

⁴⁴Coherent LabMax-TO

6. Experimenteller Aufbau

wurde mit der Messung einer statischen Probe und anschließender Berechnung der FAKF überprüft. Hierfür wurde eine Probe mit Silika-Partikeln präpariert, die vor der Messung zentrifugiert wurde, um Sedimentationseffekte während der Messung auszuschließen. Zur Brechungsindexanpassung wurden die Silika-Partikel in einem Gemisch aus Ethanol und 1-Bromnaphthalin dispergiert. *Abbildung 6.10* zeigt die FAKF für die Messung des Sediments. Der dynamische Strukturfaktor fällt innerhalb des für diese Arbeit interessanten Zeitbereichs ($\tau \leq 1000s$) auf $f(q, \tau) = 0,99$ ab. Somit besitzt die Anlage die erforderliche Langzeitstabilität.

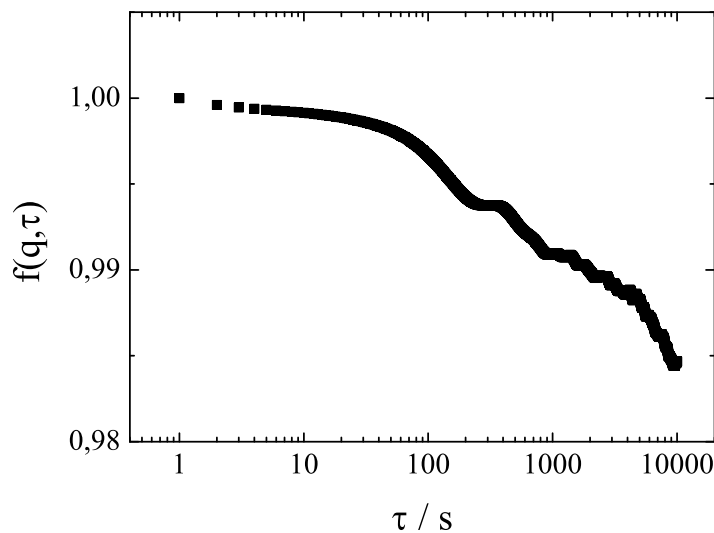


Abbildung 6.10.: FAKF eines zentrifugierten Silikasediments zur Überprüfung der Langzeitstabilität.

6.5.2. Bestimmung der Specklegröße

Bei der Wahl der Quadratgröße zur Einteilung des CCD muss zwischen Signal-Rausch-Verhältnis und Mittelung über zu viele einzelne Speckle abgewogen werden [184]. Dafür ist die Kenntnis über die Größe der Speckle von großer Wichtigkeit. Neben einer analytischen Abschätzung für die Specklegröße (siehe *Gleichung 4.27*) lässt sich diese bei Verwendung eines Flächendetektors auch numerisch mithilfe der räumlichen IAKF berechnen [156]

$$C(p) = \frac{\langle I(i)I(i+p) \rangle_i}{\langle I(i) \rangle_i \langle I(i+p) \rangle_i}, \quad (6.5)$$

wobei $I(i)$ die Intensität des Streulichts am Pixel i ist, $I(i + p)$ die Intensität die p Pixel entfernt ist und $\langle \dots \rangle_i$ für die Mittelung über alle Pixel i steht. Die Korrelationsfunktion

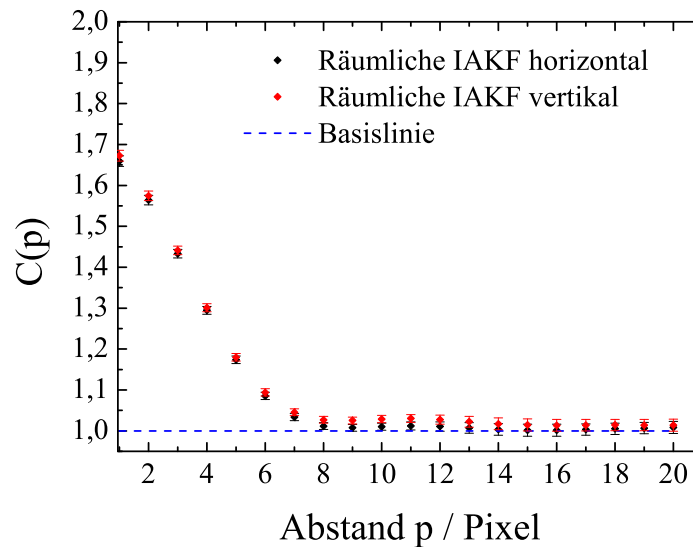


Abbildung 6.11.: Verlauf des Mittelwertes der räumlichen IAKF $C(p)$ über den Abstand p in Pixeln. Der Mittelwert wurde aus zehn Aufnahmen des Specklemusters berechnet und die angegebenen Fehler entsprechen der Standardabweichung. Mit steigendem Abstand nimmt $C(p)$ ab und oszilliert dann um die Basislinie. Die Position des ersten Minimums von $C(p)$ wurde als durchschnittliche Specklegröße definiert. Siehe Text für nähere Informationen.

$C(p)$ wird durch Mittelung über alle Pixel bestimmt. Aus ihr lässt sich die durchschnittliche Größe der korrelierten Bereiche (Speckle) bestimmen. *Abbildung 6.11* zeigt den Verlauf des Mittelwertes von $C(p)$ und die Standardabweichung aus zehn Aufnahmen des Specklemusters. Die Korrelationsfunktion $C(p)$ wurde sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung über das Streubild berechnet. Im Rahmen der Fehler liefern beide Korrelationsrichtungen das gleiche Ergebnis. Der Korrelationswert von $C(p)$ fällt mit größer werdendem Abstand p ab und oszilliert dann um die Basislinie. In der Literatur werden zwei unterschiedliche Definitionen für die durchschnittliche Specklegröße verwendet. Zum einen der Pixelabstand, an dem $C(p)$ sein erstes Minimum hat [156] und zum anderen der Pixelabstand, bei dem $C(p) - 1 = \frac{1}{e}$ ist [185]. Hier wurde die Position des ersten Minimums von $C(p)$ als durchschnittliche Specklegröße definiert. Somit ist die Specklegröße definiert über den Abstand auf dem das Intensitätsprofil noch räumlich korreliert ist. Aus den Berechnungen ergibt sich eine durchschnittliche Specklegröße von 9 Pixeln. Für die Auswertung der Messdaten wurden Quadratgrößen zwischen 5x5 und 10x10 Pixeln verwendet. Kleinere Quadrate als 5x5 führen zu einem deutlich verschlechterten Signal-Rausch-Verhältnis und

6. Experimenteller Aufbau

größere Quadrate als 10x10 zu einem zu niedrigen Kohärenzfaktor.

6.5.3. Bestimmung der Auflösung der MSCS

Weil mit der MSCS die Partikeldynamik an unterschiedlichen Probenpositionen bestimmt werden soll, muss zur vollständigen Charakterisierung noch das Auflösungsvermögen der MSCS ermittelt werden. Dazu wurde als erstes bestimmt, wie groß der Bereich im Streuvolumen ist, welcher auf einen Pixel auf der CCD-Kamera abgebildet wird. Dafür wurde vor das Indexmatchingbad ein Spalt senkrecht zum einfallenden Laserstrahl montiert, welcher sich mithilfe einer Mikrometerschraube in vertikaler Richtung verstellen ließ⁴⁵. Der Spalt konnte somit präzise in den einfallenden Laserstrahl bewegt werden. Die Spaltbreite war größer als die Strahlhöhe, somit wurde der Laserstrahl von dem Spalt nicht blockiert, solange die Spaltmitte auf der gleichen Höhe wie die Strahlmitte war. Durch Drehen der Mikrometerschraube konnte der Spalt aus dem Strahl herausgeschoben werden und die Kante des Spalts blendet je nach Position einen Teil des Laserstrahls aus. Als Probe wurde eine fluide Probe von Mikrogelpartikeln in 2-EN verwendet⁴⁶. Die Spaltposition wurde in 100 μm -Schritten verändert, von vollständiger Blockierung des Strahls bis hin zu keiner Blockierung. Für jede Spaltposition wurde mit der CCD-Kamera eine Sequenz mit zehn Streubildern aufgenommen. Zur Auswertung wurden zuerst diese zehn Streubilder gemittelt und dann das gemittelte Streubild noch in horizontaler Richtung gemittelt. Daraus ergibt sich dann der vertikale Intensitätsverlauf über das aufgenommene Streubild. Für alle Spaltpositionen wurde aus dem vertikalen Intensitätsverlauf die erste Pixelnummer bestimmt, bei der der Intensitätswert des Pixels $I_i > 100$ ist. Die Pixelnummern sind über die Position des Spalts in *Abbildung 6.12* aufgetragen. Dabei ist bei einer Spaltposition von 0,0 mm der Laserstrahl vollständig blockiert und bei einer Spaltposition von $\geq 1,7\text{mm}$ geht der einfallende Laserstrahl ungehindert durch den Spalt. Die rote Linie zeigt eine lineare Anpassung an die Werte, welche oberhalb der Pixelnummer 0 und unterhalb der Pixelnummer 480 liegen. Aus der Steigung der linearen Anpassung ergibt sich das Abbildungsverhältnis zwischen Probe und CCD-Kamera. Auf einen Pixel der CCD-Kamera wird ein Streuvolumen mit einer vertikalen Länge von $3,16 \pm 0,07\mu\text{m}$ abgebildet. Die verwendete Detektionsoptik liefert ein theoretisches Abbildungsverhältnis von CCD-Kamera zu Probe von 2:1. Die Pixelgröße des verwendeten Sensors beträgt $7,4\mu\text{m}$ (H) x $7,4\mu\text{m}$ (V)⁴⁷, wor-

⁴⁵Die Position des Spalts wurde mit einer Messuhr ($\Delta l = 10\mu\text{m}$) bestimmt.

⁴⁶Die Probe hatte einen Volumenbruch von $\Phi = 0,01$, um Mehrfachstreuung zu unterdrücken, so dass sich in der Probe eine möglichst scharfe Kante zwischen beleuchtetem und nicht beleuchtetem Probenvolumen bildete.

⁴⁷KAI-0340 Image Sensor, die Spezifikationen des Sensors befinden sich im *Anhang*.

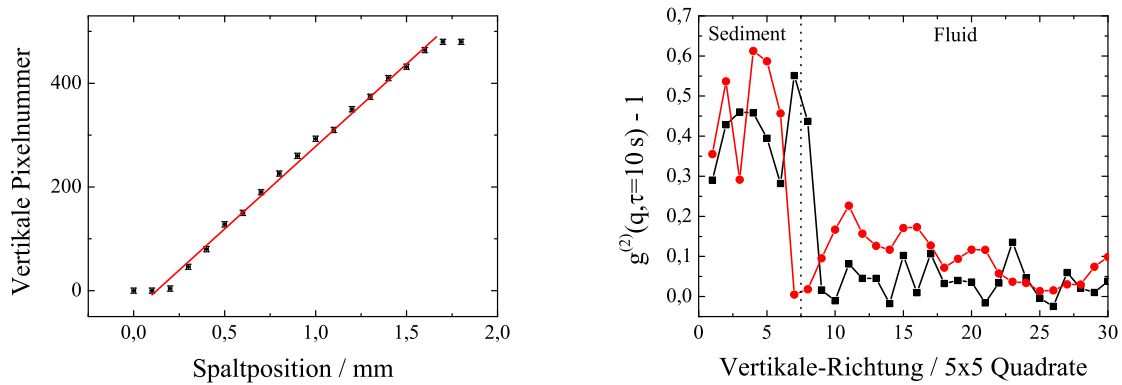


Abbildung 6.12.: Links: Verlauf des Laserstrahls auf der CCD-Kamera in Abhängigkeit der Strahlposition des einfallenden Laserstrahls. Rechts: Verlauf des Korrelationswertes $g_i^{(2)}(q, \tau = 10s) - 1$ bei Überschreiten der Sediment-Fluid-Grenzfläche. Siehe Text für nähere Informationen.

aus sich ein theoretischer Wert von $3,7\mu m$ ergibt. Unter Berücksichtigung von Abbildungsfehlern stimmt der ermittelte Wert gut mit dem theoretischen überein. Die Bestimmung des Abbildungsverhältnisse in horizontaler Richtung ist nicht wie in vertikaler Richtung durch Blockieren des Lasers möglich. Jedoch ergab die Berechnung der Specklegröße in horizontaler und in vertikaler Richtung die gleiche Größe (siehe *Abbildung 6.11*), weshalb für den Abbildungsmaßstab in horizontaler Richtung vereinfachend der gleiche Wert angenommen wird.

Zur Bestimmung des Auflösungsvermögens muss noch ermittelt werden, auf welchen Abständen innerhalb der Proben die unterschiedliche Partikeldynamik aufgelöst werden kann. Dazu wurde durch mehrwöchiges Zentrifugieren ($> 100g, g = 9,81\frac{m}{s^2}$) einer fluiden Probe der Partikelorte MS118 ein statisches Sediment erzeugt. Nach Beendigung des Zentrifugierens wurde in den Lösungsmittelüberstand vorsichtig nochmal die gleiche fluide Suspension gegeben. Dadurch entsteht ein Übergang zwischen statischem Sediment und fluidem Überstand. Die Probe wurde anschließend in die Lichtstreuungsanlage eingebaut und mit der MSCS an der Grenzfläche zwischen Fluid und Sediment eine Messung durchgeführt.

Zur Auswertung wurden die aufgenommenen Streubilder in Quadrate zu je 5×5 Pixeln eingeteilt und für jedes dieser Quadrate die IAKF berechnet und der Korrelationswert $g_i^{(2)}(q, \tau = 10s) - 1$ ausgelesen. Der Verlauf der Korrelationswerte in vertikaler Richtung (senkrecht zur Grenzschicht) ist rechts in *Abbildung 6.12* für zwei unterschiedliche horizontale Positionen auf dem Streubild dargestellt. Für beide Funktionen schwankt der Korrelationswert erst zwischen Werten von $0,3 \leq g_i^{(2)}(q, \tau = 10s) - 1 \leq 0,6$, fällt dann steil ab und bleibt bei Werten von $g_i^{(2)}(q, \tau = 10s) - 1 \leq 0,2$. Der steile Abfall entspricht

6. Experimenteller Aufbau

dem Übergang von Sediment zu Fluid und ist in *Abbildung 6.12* durch die senkrechte gestrichelte Linie angedeutet. Aus dem Verlauf ist ersichtlich, dass die Grenzfläche nach den Ergebnissen der Messung zwei Quadrate breit ist. Dies entspricht zehn Pixeln und somit einer Breite von $d = 31,6 \pm 0,7 \mu\text{m}$. Daraus lässt sich konservativ abschätzen, dass mit dem Aufbau zwischen der Partikeldynamik in zwei Quadraten, zwischen denen mindestens ein weiteres Quadrat liegt, unterschieden werden kann. Bei der Beurteilung muss jedoch beachtet werden, dass dies lediglich die obere Auflösungsgrenze darstellt, welche mindestens erreicht werden kann. Dies liegt zum einen an den Grenzflächeneffekten, die dafür sorgen, dass die Partikeldynamik des Fluids in der Nähe der Grenzfläche langsamer ist. Kegel et al. konnten mithilfe von Konfokalmikroskopie zeigen, dass die Grenzfläche zwischen Kristall und Fluid bis zu 15 Partikeldurchmesser groß sein kann [186]. Diese Beobachtung lässt sich auch auf die hier untersuchte Sediment-Fluid-Grenzfläche übertragen. Bei der hier verwendeten Partikelsorte MS118 entsprechen die 15 Partikeldurchmesser einer Strecke von etwa $11 \mu\text{m}$.

Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit zeigt sich in *Abbildung 6.12*, denn die Position des Abfalls der beiden Verläufe und somit die Position der Grenzfläche ist leicht verschieden. Dies alleine führt zu keiner Verbreiterung der Grenzfläche, denn der Verlauf der Partikeldynamik kann für jede Quadratreihe individuell in vertikaler Richtung ausgewertet werden. Es muss jedoch bedacht werden, dass die Strahltaile des die Probe beleuchtenden Laserstrahls etwa $40 \mu\text{m}$ breit ist. Somit kommt zu jeder Mittelung über ein Quadrat von 5×5 Pixeln noch eine „Tiefenmittelung“, welche umgerechnet etwa 13 Pixeln entsprechen würde. Neben der Oberflächenrauigkeit macht sich bei dieser Mittelung auch noch bemerkbar, dass das Sediment durch das Zentrifugieren möglicherweise nicht perfekt horizontal ist und es auch durch die Probenhalterung in der Anlage zu einer leichten Verkipfung der Sediment-Fluid-Grenzfläche kommen kann. Ein weiterer Effekt könnte sein, dass das Sediment mit fortschreitender Messzeit beginnt, sich durch Diffusion an der Grenzfläche aufzulösen, obwohl die Messung unmittelbar nach Beendigung des Zentrifugierens durchgeführt wurde. Aufgrund der konservativ bestimmten oberen Auflösungsgrenze und unter Anbetracht der Fehlerquellen ist es gerechtfertigt die Partikeldynamik, welche für Quadrate der Größe 5×5 Pixel bestimmt wird, als näherungsweise unabhängig voneinander zu betrachten, denn die Signale überlagern sich maximal an der Grenze zwischen den jeweiligen Quadraten.

Aus dem bestimmten Abbildungsverhältnis und der Breite des einfallenden Laserstrahls von $40 \mu\text{m}$ ergibt sich, dass für ein Quadrat der Größe 5×5 Pixel Streulicht aus einem Streuvolumen von etwa $V = 15,8 \mu\text{m} \cdot 15,8 \mu\text{m} \cdot 40 \mu\text{m} = 9986 \pm 1046 \mu\text{m}^3$ detektiert und gemittelt wird. In diesem Streuvolumen befinden sich bei einem Volumenbruch von $\Phi = 0,55$ etwa 18.000 Partikel der Partikelsorte CA519.

6.5.4. Einfluss der Laserleistung auf die Messergebnisse

Neben der Laserstabilität muss auch überprüft werden, ob die Laserleistung P selbst einen Einfluss auf die Probe hat. Dazu wurden DLS-Messungen an einer fluiden Probe ($\Phi = 0,309$) sowohl mit der MSCS als auch mit einem Hardware-Korrelator (HC) durchgeführt. Die Messungen wurden unter dem gleichen Streuwinkel jedoch mit unterschiedlichen Laserleistungen durchgeführt. Damit eine mögliche Nichtlinearität der Detektoren keinen Einfluss auf die Messergebnisse hat, wurde die erhöhte Streuintensität bei größerer Laserleistung durch Neutralfilter vor der Detektionsoptik kompensiert. Die Zählraten befanden sich somit für jede Messung, sowohl bei der CCD-Kamera als auch bei dem Photomultiplier, in dem gleichen Bereich.

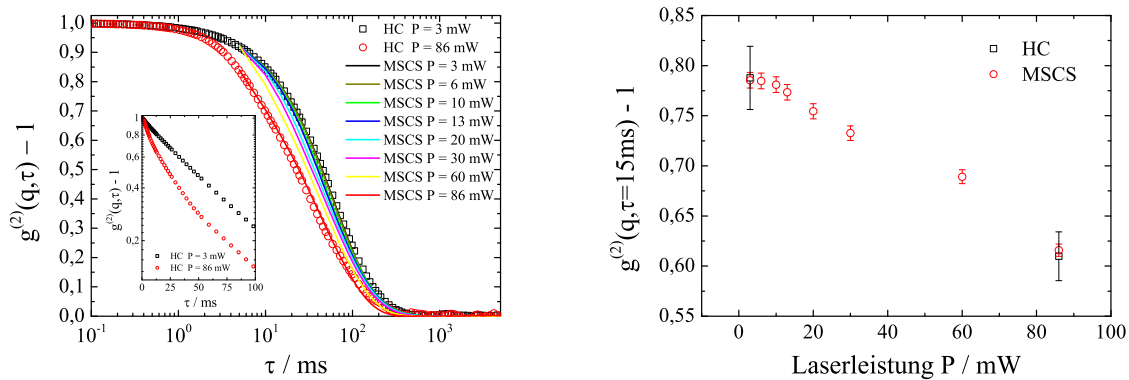


Abbildung 6.13.: Links: Verlauf der IAKF $g^{(2)}(q, \tau) - 1$ für verschiedene Laserleistungen P , gemessen an einer fluiden Probe mit $\Phi = 0,309$ unter einem Streuwinkel von $\Theta = 30^\circ$. Rechts: Verlauf von $g^{(2)}(q, \tau = 15 \text{ ms}) - 1$ für verschiedene Laserleistungen P . Oberhalb einer Laserleistung von $P = 10 \text{ mW}$ nehmen die Korrelationswerte mit zunehmender Laserleistung ab und liegen nicht mehr innerhalb der Fehlergrenzen für eine Messung mit der MSCS.

In *Abbildung 6.13* ist links der Verlauf von $g^{(2)}(q, \tau) - 1$ für unterschiedliche Laserleistungen dargestellt, sowohl für Messungen mit dem HC als auch mit der MSCS. Mit dem HC wurden nur Messungen bei $P = 3 \text{ mW}$ und bei $P = 86 \text{ mW}$ durchgeführt, weshalb alle Messungen der MSCS mit $P < 86 \text{ mW}$ auf die Messung mit $P = 3 \text{ mW}$ normiert wurden. Der Vergleich zwischen dem HC und der MSCS zeigt, dass die Ergebnisse unabhängig von der verwendeten Messmethode sind und nur von der Laserleistung beeinflusst werden. In *Abbildung 6.13* ist rechts die Entwicklung des Korrelationswertes $g^{(2)}(q, \tau = 15 \text{ ms}) - 1$ mit zunehmender Laserleistung gezeigt. Oberhalb einer Laserleistung von $P = 10 \text{ mW}$ nehmen die Korrelationswerte mit zunehmender Laserleistung ab und liegen nicht mehr innerhalb

6. Experimenteller Aufbau

der Fehlergrenzen für eine DLS-Messung mit der MSCS (siehe *Kapitel 6.5.6.1*)⁴⁸.

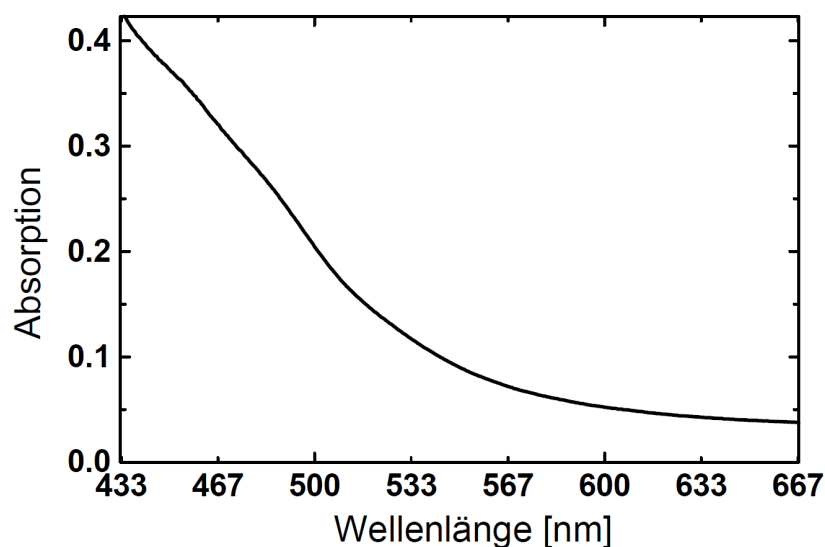


Abbildung 6.14.: Absorptionsspektrum von gelblichem (gealtertem) 2-Ethyl-naphthalin. Es zeigte sich eine erhöhte Absorption bei der in dieser Arbeit für die Dynamikmessungen verwendeten Wellenlänge von $\lambda_1 = 532\text{nm}$. Frisch destilliertes farbloses 2-Ethyl-naphthalin zeigte nach [171] in diesem Wellenlängenbereich keinerlei Absorption (Entnommen aus [171]).

Der Inset links in *Abbildung 6.13* zeigt in halblogarithmischer Darstellung die IAKFs bei einer Laserleistung von $P = 86\text{mW}$ und $P = 3\text{mW}$. Bei $P = 3\text{mW}$ zeigt die IAKF einen mono-exponentiellen Abfall, welcher durch die Partikeldiffusion verursacht wird. Die IAKF bei $P = 86\text{mW}$ zeigt keinen mono-exponentiellen Zerfall, so dass der Abfall der Korrelation nicht alleine durch die Partikeldiffusion verursacht werden kann. Die Beobachtung, dass der Korrelationswert bei gleicher Delaytime mit zunehmender Laserleistung abnimmt, legt die Vermutung nahe, dass das eingestrahlte Laserlicht von der Suspension teilweise absorbiert wurde und dadurch zu einer lokalen Erwärmung der Probe führt. Der Temperaturgradient zwischen Streuvolumen und umgebender Suspension könnte zu einer zusätzlichen Konvektion führen und den multi-exponentiellen Abfall bei $P = 86\text{mW}$ erklären.

Sehr ähnliche Beobachtungen wurden in der Arbeit von T. Eckert [171] gemacht. Es wurde beobachtet, dass Proben die entsprechend ihres Volumenbruchs eigentlich im Glaszustand wären, „ergodische Kurvenformen“ zeigten. Wird das auch in dieser Arbeit verwendete Lösungsmittel 2-Ethyl-naphthalin (2-EN) Licht ausgesetzt, so verfärbt es sich im Laufe der

⁴⁸Bei der MSCS verteilt sich die Laserleistung auf eine Strahlhöhe von 5mm, weshalb die Lichtintensität innerhalb der Probe deutlich geringer ist als in einem herkömmlichen DLS Experiment, wo der einfallende Laserstrahl in Y- und Z-Richtung fein fokussiert ist.

Zeit leicht gelblich. *Abbildung 6.14* zeigt das von T. Eckert gemessene Absorptionsspektrum von gelblichem (gealtertem) 2-EN. Es zeigt eine erhöhte Absorption bei der in dieser Arbeit für die Dynamikmessungen verwendeten Wellenlänge von $\lambda_1 = 532nm$. Dahingegen zeigte frisch destilliertes (farbloses) 2-EN nach [171] keine Absorption in dem gezeigten Wellenlängenbereich. Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass die teilweise Absorption des eingestrahnten Laserlichts zu einer lokalen Änderung der Temperatur, Viskosität und Dichte des Lösungsmittels im Streuvolumen führen kann.

Alle Messungen in dieser Arbeit wurden deshalb mit Laserleistungen von $P < 10mW$ durchgeführt, so dass ein Einfluss auf die Messergebnisse ausgeschlossen werden kann. Weiterhin wurden zur Reduzierung der Alterung von 2-EN alle Proben außerhalb der Messzeiten lichtdicht verpackt.

6.5.5. Einfluss der Korrelationszeit auf die Messergebnisse

Das primäre Einsatzgebiet der MSCS ist die Untersuchung der Dynamik metastabiler kolloidaler Suspensionen. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie nach Beendigung des Scherschmelzens eine wartezeitabhängige Entwicklung der Partikeldynamik aufweisen. Je nach Volumenbruch können die Proben z.B. kristallisieren oder verglasen (siehe auch *Kapitel 7*). Zur Auflösung dieser wartezeitabhängigen Entwicklung sollte die Korrelationszeit T so kurz wie möglich sein, denn innerhalb der Korrelationszeit wird über die unterschiedlichen Dynamiken innerhalb der Probe gemittelt (vgl. Lichtstreuungstheorie in *Kapitel 4.4*). Auf der anderen Seite muss die Korrelationszeit für eine genügende Statistik lang genug sein. Deshalb wird im Folgenden der Einfluss der Korrelationszeit auf die Messergebnisse in Bezug auf Statistik und zeitliche Entwicklung näher untersucht.

Für diese Untersuchung bietet sich eine Probe an, welche keine zeitliche Entwicklung während der Messung zeigt. Dazu wurde eine verglasende Probe verwendet, bei der der Alterungsprozess schon so weit fortgeschritten war, dass diese während der Messung keine Änderung der Partikeldynamik zeigte. Es wurde eine Messung über $14h$ durchgeführt. Der dynamische Strukturfaktor wurde für unterschiedlich lange Korrelationszeiten von $T = 1000s$ bis $T = 50000s$ berechnet. *Abbildung 6.15* zeigt links den Vergleich für $T = 1000s, 5000s, 10000s, 20000s$ und $50000s$. Rechts in *Abbildung 6.15* sind die Werte von $f(q, \tau, t_w)$ für $\tau = 100s, 500s, 1000s$ und $5000s$ über die Korrelationszeit T aufgetragen. Für die Korrelationszeit der dynamischen Strukturfaktoren gilt immer $T \geq 10\tau$, deshalb konnte für $T = 1000s$ nur der Wert für $\tau = 100s$ ausgelesen und für die dynamischen Strukturfaktoren mit $T = 20000s$ und $50000s$ konnten die Werte für alle τ ausgelesen werden. Der Vergleich der Werte zeigt, dass diese nicht von der Länge der Korrelationszeit

6. Experimenteller Aufbau

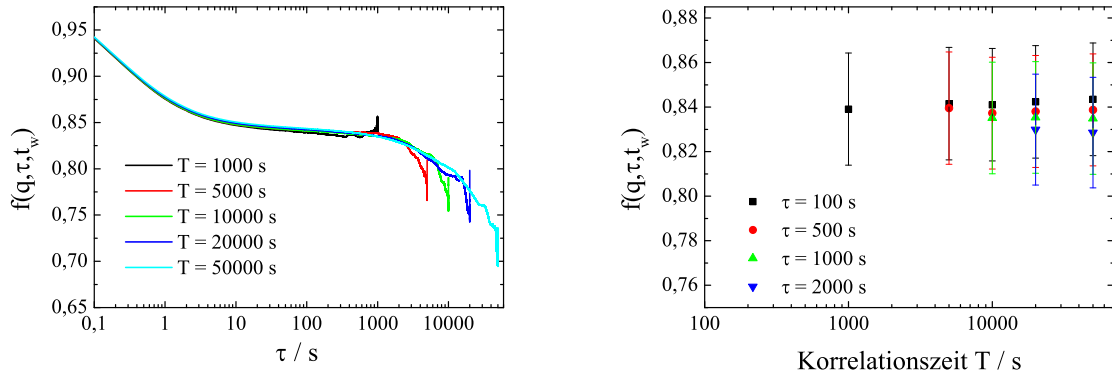


Abbildung 6.15.: Links: Verlauf des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau, t_w)$ für verschiedene Korrelationszeiten T , gemessen an einer gealterten Glasprobe mit $\Phi = 0,594$ unter einem Streuwinkel von $\Theta = 30^\circ$. Rechts: Wert von $f(q, \tau, t_w)$ bei unterschiedlichen Delaytimes τ aufgetragen über verschiedene Korrelationszeiten T . Für Korrelationszeiten $T \geq 10\tau$ ist das Ergebnis unabhängig von der Korrelationszeit T (Siehe Text für nähere Informationen).

abhängen, wenn die Korrelationszeit mindestens zehnmals länger ist als die Delaytime, an der der Wert von $f(q, \tau, t_w)$ ausgelesen wird. Die Korrelationszeit wurde deshalb immer mindestens eine Dekade länger gewählt, als die maximale Delaytime τ , an der ein Wert des dynamischen Strukturfaktors ausgelesen wurde.

Bei Proben mit wartezeitabhängiger Entwicklung ist die Korrelationszeit nicht nur in Bezug auf die statistische Aussagekraft von Bedeutung, denn bei der Berechnung der IAKF wird über alle Partikeldynamiken, die während der Korrelationszeit in der Probe vorliegen gemittelt. Zur Veranschaulichung dieses Einflusses wurde eine kristallisierende Probe mit $\Phi = 0,563$ vermessen. Bei dieser Probe setzt nach einer Induktionszeit von etwa 30min die Hauptkristallisation ein und nach etwa 100min die Reifung. Die Messung der Probe wurde zwei Minuten nach Beendigung des Scherschmelzens ($t_w = 2\text{min}$) gestartet und die Messzeit betrug $T_M = 800\text{min}$. *Abbildung 6.16* zeigt links den dynamischen Strukturfaktor für unterschiedliche Korrelationszeiten von $T = 30\text{min}$, 60min , 100min , 200min und 800min . Der Startzeitpunkt der Korrelation war immer bei $t_w = 2\text{min}$. Die berechneten Korrelationsfunktionen ergeben sich somit aus der Mittelung über unterschiedliche Phasen der Kristallisation (siehe *Kapitel 3.3.4*). Während die erste Korrelationsfunktion mit $T = 30\text{min}$ nur über die Induktionsphase berechnet wurde, wurde die zweite mit $T = 100\text{min}$ zusätzlich noch über die Hauptkristallisation gemittelt und die letzten beiden mit $T = 200\text{min}$ und 800min über alle drei Phasen der Kristallisation inkl. der Reifung.

Der Vergleich der dynamischen Strukturfaktoren zeigt den starken Einfluss der Korre-

lationszeit T ⁴⁹. Für $T = 30\text{min}$ zeigt sich der Verlauf für ein metastabiles Fluid. Das Plateau zwischen Kurzzeit- und Langzeitrelaxation ist noch sehr schwach ausgeprägt und die Korrelationsfunktion zeigt eine stark ausgeprägte Langzeitrelaxation. Mit steigender Korrelationszeit ist das Plateau stärker ausgeprägt und die Langzeitrelaxation wird immer schwächer. Für $T = 800\text{min}$ ist aus dem Kurvenverlauf nicht mehr zu erkennen, dass die Probe zu Beginn der Korrelation noch fluid war. Rechts in *Abbildung 6.16* ist der Verlauf von $f(q, \tau = 200\text{s}, t_w)$ für die unterschiedlichen Korrelationszeiten T aufgetragen. Es ist deutlich erkennbar, dass sich bei Proben mit wartezeitabhängiger Entwicklung das Messergebnis sehr deutlich durch die Länge der Korrelationszeit beeinflussen lässt. Unter Beachtung, dass die Korrelationszeit immer mindestens eine Dekade länger sein sollte als die betrachtete Korrelationszeit, sind der Auflösung von Änderungen der Partikeldynamik durch Auswertung der IAKF Grenzen gesetzt, sobald die benötigte Korrelationszeit größer ist als die Zeit, in der sich die Probendynamik ändert. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen ist die von Cipelletti et al. eingeführte TRC-Methode (vgl. *Gleichung 4.35*). Bei dieser Auswerte-Methode ist nicht die Delaytime τ die unabhängige Variable, sondern die Wartezeit t_w . Bei der Berechnung der Korrelation wird somit nicht über die Zeit korreliert, sondern über das mit der CCD-Kamera aufgenommene Streubild. Dies ermöglicht das Auflösen von Änderungen der Partikeldynamik auf Zeitskalen, die um den Faktor zehn kürzer sind als bei klassischer DLS. Nähere Informationen über diese Methode und ihre Anwendung befinden sich in den Kapiteln 4.4.2 und 6.6.

6.5.6. Messung der ensembledemittelten Dynamik

Zur Überprüfung der Justage und der einzelnen Auswerteprogramme wurden Messungen der ensembledemittelten Partikeldynamik durchgeführt und diese mit etablierten Lichtstreuexperimenten verglichen. Die Messungen wurden an einer fluiden Probe bei unterschiedlichen Streuwinkeln durchgeführt und mit den Ergebnissen eines kommerziell erhältlichen HCs verglichen. Für den Vergleich der Ergebnisse an nicht-ergodischen Proben wurden wartezeitabhängige Messungen auf dem ersten Strukturfaktormaximum durchgeführt. Die Vergleichsmessungen wurden mit der Echo⁵⁰ im Rahmen eines Auslandsaufenthalts in der Gruppe von Prof. Gary Bryant am RMIT in Melbourne durchgeführt. Die Echo am RMIT ist eine etablierte Methode zur Bestimmung des dynamischen Strukturfaktors an metastabilen Proben, wie z.B. kolloidalen HK-Gläsern [162, 187].

⁴⁹Es sei angemerkt, dass der Vergleich keine physikalische Bedeutung hat, sondern lediglich verdeutlichen soll, wie groß der Einfluss der Korrelationszeit T auf die Messergebnisse ist.

⁵⁰Hier und im Folgenden wird anstatt Echo-Methode vereinfachend der Ausdruck Echo verwendet.

6. Experimenteller Aufbau

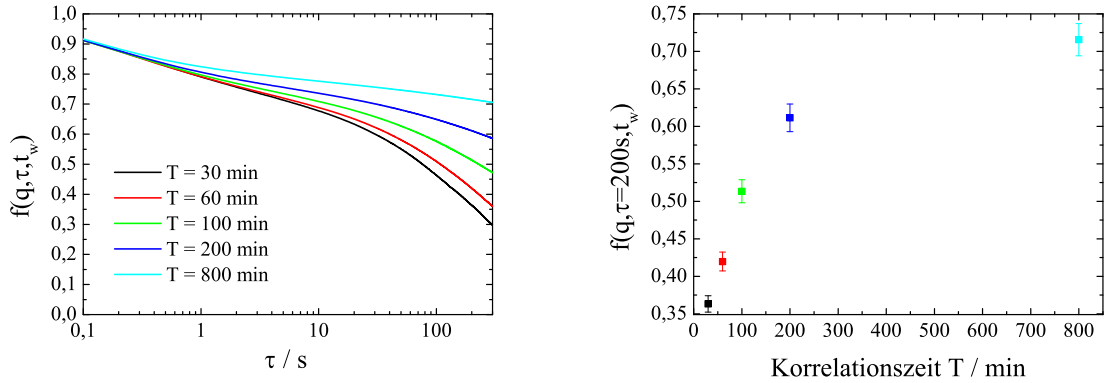


Abbildung 6.16.: Links: Verlauf des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau, t_w)$ für verschiedene Korrelationszeiten, gemessen unter einem Streuwinkel von $\Theta = 30^\circ$ an einer metastabilen Probe mit $\Phi = 0,563$, welche während der Messung kristallisiert. Rechts: Verlauf von $f(q, \tau = 200s, t_w)$ für unterschiedliche Korrelationszeiten T . Der dynamische Strukturfaktor zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Korrelationszeit T .

6.5.6.1. Ergodische Proben

Die Vergleichsmessungen für ergodische Proben wurden an einer fluiden Probe durchgeführt, die einen Volumenbruch von $\Phi = 0,309$ hatte. Die Messungen mit dem HC und der MSCS wurden an derselben Anlage bei einer Temperatur von $T = 22^\circ C$ durchgeführt. Somit waren bei jeder Messung die gleichen äußeren Bedingungen gegeben. Es sei angemerkt, dass die Korrelationsfunktionen der MSCS aufgrund der minimal zugänglichen Delaytime auf die Ergebnisse des HCs normiert werden mussten. Unter jedem Streuwinkel wurden sowohl mit dem HC als auch mit der MSCS jeweils fünf Messungen durchgeführt. Dabei betrug die Korrelationszeit mit dem HC $1000s$ und mit der MSCS $300s$. Links in *Abbildung 6.17* ist der Vergleich des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau)$ für die Streuwinkel $\Theta = 60^\circ, 50^\circ, 30^\circ, 25^\circ, 20^\circ, 15^\circ$ gezeigt. Die gezeigten Funktionen sind der Mittelwert aus den fünf Messungen pro Streuwinkel und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Zur Quantifizierung der Ergebnisse wurde ausgenutzt, dass nach *Gleichung 3.40* zwischen dem dynamischen Strukturfaktor und dem Diffusionskoeffizienten D_c gilt

$$f(q, \tau) = e^{-D_c(q, \Phi)q^2\tau} = e^{-\frac{\tau}{\tau_c}} \quad (6.6)$$

mit der Relaxationszeit τ_c . *Gleichung 6.6* wurde an alle Messungen des dynamischen Strukturfaktors angepasst. *Abbildung 6.17* zeigt rechts den Verlauf der Relaxationszeiten in Abhängigkeit des Streuwinkels Θ für die Messungen mit dem HC und mit der MSCS. Beide

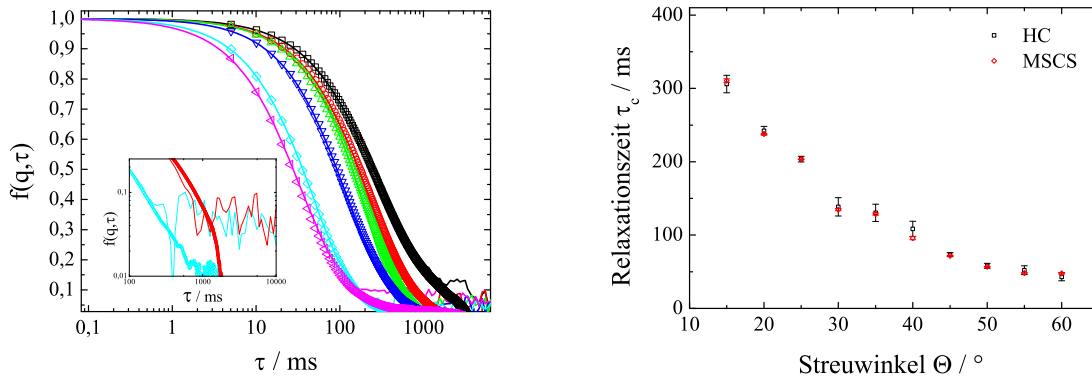


Abbildung 6.17.: Links: Vergleich des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau)$ zwischen einem kommerziellen Hardware-Korrelator (HC, durchgezogene Linien) und der MSCS (offene Symbole) für eine fluide Probe mit $\Phi = 0,309$ bei unterschiedlichen Streuwinkeln (von links nach rechts: $\Theta = 60^\circ, 50^\circ, 30^\circ, 25^\circ, 20^\circ, 15^\circ$). Die doppellogarithmische Darstellung im Inset veranschaulicht die viel stärkeren statistischen Fluktuationen der Messungen mit dem HC bei größeren Delaytimes. Rechts: Aus den dynamischen Strukturfaktoren berechnete Relaxationszeiten τ_c für unterschiedliche Streuwinkel Θ . Siehe Text für nähere Informationen.

Experimente liefern im Rahmen der Fehler die gleichen Relaxationszeiten. Dies bestätigt die korrekte Funktionalität der MSCS. Ein genauer Vergleich der ermittelten Relaxationszeiten zeigt, dass bei den Messungen mit dem HC eine größere Streuung der errechneten Relaxationszeiten je Streuwinkel vorliegt. Dies bestätigt die deutlich größere Standardabweichung bei Verwendung des HCs (siehe *Abbildung 6.17* rechts). Die maximale relative Abweichung innerhalb der Messung unter einem Streuwinkel lag bei $\Delta D_c^{HC} = 15,44\%$. Bei den Messungen mit der MSCS ist die Standardabweichung deutlich geringer. Die berechneten Relaxationszeiten streuen also deutlich geringer um den Mittelwert. Die maximale relative Abweichung bei den Messungen mit der MSCS lag bei $\Delta D_c^{MSCS} = 3,24\%$. Die MSCS führt somit zu einer höheren Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Ein weiterer Vorteil der MSCS zeigt sich im Inset links in *Abbildung 6.17*, bei den Messungen des HCs zeigt sich ein viel größeres Rauschen bei längeren Delaytimes.

Die sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse bestätigt die Korrektheit der Justage und der Auswertprogramme. Lediglich bei langen Korrelationszeiten zeigen sich Abweichungen. Diese liegen aber darin begründet, dass das Rauschen bei den Messungen mit dem HC viel früher einsetzt als bei der MSCS. Die gleichzeitige Detektion des Streulichts aus mehreren tausend Speckeln führt bei der MSCS zu einer besseren Reproduzierbarkeit der Messergebnisse und zu geringeren Fluktuationen im Bereich längerer Delaytimes.

6. Experimenteller Aufbau

6.5.6.2. Nicht-ergodische Proben

Für den Vergleich der Korrelationsfunktionen bei nicht-ergodischen Proben wurden wartezeitabhängige Messungen mit der MSCS und der Echo an unterschiedlichen metastabilen Proben durchgeführt. Mit beiden Methoden wurden dieselben Proben untersucht, so dass Unterschiede des Volumenbruchs aufgrund von Präparationsfehlern ausgeschlossen werden konnten. Die Messungen mit der Echo wurden im Rahmen eines Forschungsaufenthalts am RMIT in Melbourne durchgeführt. Dadurch können Unterschiede aufgrund einer wartezeitabhängigen Probenentwicklung nach Beendigung des Scherschmelzens nicht ausgeschlossen werden. Eine weitere Fehlerquelle kann in der Justage der beiden unterschiedlichen Anlagen liegen, so dass die Messungen unter geringfügig verschiedenen Streuvektoren \mathbf{q} durchgeführt wurden. Es sei angemerkt, dass bei diesen Messungen, im Gegensatz zu der fluiden Probe, jeweils nur eine wartezeitabhängige Messung unter dem gleichen Streuwinkel durchgeführt werden konnte. In *Abbildung 6.18* ist links der dynamische Strukturfaktor $f(q, \tau, t_w)$ im Vergleich zwischen der Echo und der MSCS für eine Probe oberhalb des Glasübergang mit $\Phi = 0,624$ dargestellt. Die Korrelationsfunktionen der Echo sind aufgrund der minimal zugänglichen Delaytime auf die Korrelationsfunktionen der MSCS normiert. Beide Methoden liefern qualitativ den gleichen wartezeitabhängigen Verlauf von $f(q, \tau, t_w)$. Zur quantitativen Analyse wurde die Tatsache genutzt, dass die α -Relaxation des dynamischen Strukturfaktors nach der Modenkopplungstheorie (MKT) durch eine verallgemeinerte Exponentialfunktion (siehe *Gleichung 3.63*), der Kohlrausch-Funktion

$$f(q, \tau > \tau_{ms}(q), t_w) = A(q)e^{-\left(\frac{\tau}{\tau^K(q)}\right)^\delta}, \quad (6.7)$$

beschrieben werden kann. Dabei bezeichnet $A(q)$ den Nichtergodizitätsparameter, δ den Streckungsindex und $\tau^K(q)$ die Relaxationszeit (siehe Kapitel 3.4.1 für nähere Informationen bzgl. Definition und Bedeutung der einzelnen Parameter). Die aus der Anpassung von *Gleichung 6.7* bestimmten Relaxationszeiten sind rechts in *Abbildung 6.18* gezeigt. Die Relaxationszeiten weichen nicht signifikant voneinander ab und stimmen innerhalb ihrer Fehler überein. Die wartezeitabhängige Entwicklung lässt sich in beiden Fällen durch ein Potenzgesetz beschreiben. Die durchgeführten linearen Anpassungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die mit der MSCS bestimmten Relaxationszeiten zeigen jedoch eine systematische Abweichung, denn sie sind zu jeder Wartezeit etwa 13% kleiner als die mit der Echo bestimmten Relaxationszeiten. Mögliche Gründe für kleine systematische Abweichungen liegen in der Verwendung eines anderen Probenrads, so dass die Proben

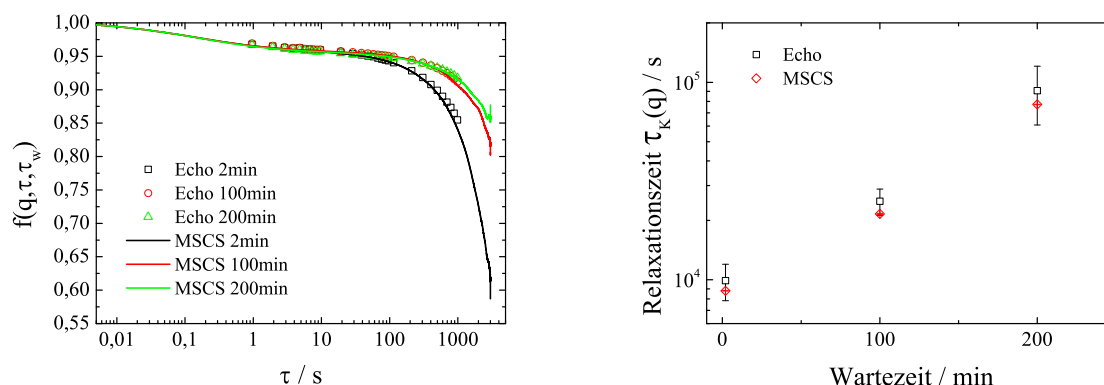


Abbildung 6.18.: Vergleich zwischen der Echo und der MSCS für eine Probe mit $\Phi = 0,624$ und somit oberhalb des Glasübergangs. Die Messungen wurden auf dem ersten Strukturfaktormaximum durchgeführt. Links: Direkter Vergleich des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau, t_w)$ zwischen Echo (offene Symbole) und MSCS (durchgezogene Linien) zu den angegebenen Wartezeiten. Rechts: Aus der α -Relaxation der dynamischen Strukturfaktoren berechnete Relaxationszeiten $\tau_K(q)$. Die Relaxationszeiten stimmen im Rahmen ihrer Fehler überein und zeigen keine signifikanten Abweichungen. Die Fehler der MSCS sind kleiner als die Symbolgröße. Siehe Text für nähere Informationen.

trotz gleichem Scherschmelzprotokoll⁵¹ leicht unterschiedliche Vorgeschichten aufwiesen. Wahrscheinlicher erscheint jedoch die Genauigkeit in der Justage der Echo auf das erste Strukturfaktormaximum $S(q_{max})$. Hier können wegen der starken q -Abhängigen Diffusion um $S(q_{max})$ herum leicht einige Prozent Abweichung in der Dynamik auftreten. Bei der in dieser Arbeit aufgebauten Multifunktionslichtstreuunganlage werden diese Fehler vermieden, da die MSCS und die DLS-Detektoren auf dem Goniometer fest gekoppelt sind. Im Rahmen der genannten Messfehler stimmen die Ergebnisse der Echo und der MSCS überein und bestätigen auch bei der Untersuchung von nicht-ergodischen Proben die korrekte Funktionsweise der MSCS.

6.6. Eigenschaften und Möglichkeiten der MSCS

Die in dieser Arbeit aufgebaute MSCS-Anlage wurde zur Untersuchung metastabiler kolloidaler Suspensionen entwickelt. Sie geht in ihren Möglichkeiten weit über diese einer kommerziell erhältlichen Lichtstreuunganlage hinaus. Sie bietet vielfältige Möglichkeiten zur Untersuchung der zeitlichen Entwicklung von Dynamik und Struktur an nicht-ergodischen Pro-

⁵¹Sowohl bei den Messungen mit der MSCS als auch bei den Messungen mit der Echo wurden die Proben vor jeder Messung mindestens 24 Stunden schergeschmolzen.

6. Experimenteller Aufbau

ben. Diese besonderen Eigenschaften und Möglichkeiten werden in den folgenden Absätzen näher beschrieben. Dabei werden zuerst die Möglichkeiten zur Untersuchung der Struktur und danach die Möglichkeiten zur Untersuchung der Dynamik vorgestellt. In beiden Fällen werden zuerst die ensembledemittelten Messungen und danach die subensembleaufgelösten Messungen beschrieben. Dabei wird auf die physikalische Beschreibung und Diskussion weitestgehend verzichtet. Diese finden sich in den *Kapiteln* 7 und 8.

6.6.1. Messung der ensembledemittelten Struktur

Die Standardmethode zur Durchführung von winkelaufgelöster SLS ist die Detektion der zeitlich gemittelten Streuintensität mittels optischer Faser und Photomultiplier. Für diese Detektionsmethode wird in dieser Arbeit der gleiche Beleuchtungsstrahl λ_2 wie bei der zeitaufgelösten SLS verwendet. Dieser leuchtet zur Verbesserung der Statistik ein vergrößertes Probenvolumen aus (siehe *Abbildung* 6.1).

Durch die spezielle Optik vor der CCD-Kamera und die damit erreichte q -Selektion ist es auch mit der CCD-Kamera möglich ensembledemittelte SLS-Messungen durchzuführen. Dazu wird während der Aufnahme der Detektionswinkel durch Drehen des Goniometers verändert. Bei jeder Winkeländerung bewegt sich das Streubild über die CCD-Kamera, wohingegen es bei fester Winkeleinstellung nur Intensitätsfluktuationen zeigt. Darüber lässt sich die Bewegung des Goniometers mit dem aufgenommenen Videofile synchronisieren und die gestreuten Intensitäten den einzelnen Streuwinkeln zuordnen. Die gestreute Intensität pro Winkel ergibt sich aus der Mittelung über das komplette Streubild. *Abbildung* 6.19 zeigt den Vergleich zwischen der SLS-Messung mit CCD-Kamera (MSCS) und mit optischer Faser und Photomultiplier (Standard-SLS). Durch Anpassung einer Lorentz-Kurve konnten die Positionen des ersten und zweiten Maximums bestimmt werden. Es ergaben sich folgende Werte

$$\begin{aligned}q_{1tes}^{StandardSLS} &= 9,54 \pm 0,04 \mu m^{-1} \\q_{2tes}^{StandardSLS} &= 16,50 \pm 0,05 \mu m^{-1} \\q_{1tes}^{MSCS} &= 9,61 \pm 0,04 \mu m^{-1} \\q_{2tes}^{MSCS} &= 16,48 \pm 0,05 \mu m^{-1}.\end{aligned}\tag{6.8}$$

Die bestimmten Peakpositionen zeigen nur geringe Abweichungen und stimmen im Rahmen ihrer Fehler überein. Auf dem ersten und zweiten Maximum sowie in dem Minimum dazwischen beträgt die maximale relative Abweichung der gemessenen Intensität

$\Delta I(q) < 5\%$. Lediglich bei Streuwinkeln $q > 20\mu\text{m}^{-1}$ ergeben sich größere Abweichungen. Der Grund dafür liegt darin, dass die verwendete CCD-Kamera eine Farbtiefe von 8bit besitzt und somit nur zwischen 256 Graustufen unterscheiden kann. Die Ergebnisse bestätigen, dass die MSCS auch für die statische Lichtstreuung verwendet werden kann, jedoch mit Einschränkungen bei großen Intensitätsschwankungen innerhalb einer Messung. Bei der ensembledemittelten SLS-Messung mit der CCD-Kamera besteht jedoch kein Vorteil gegenüber konventionellen Methoden. Sie bietet aber eine Kontrollmöglichkeit der statischen Entwicklung der Proben und ermöglicht einen Vergleich mit anderen Aufbauten. Ein Vorteil ergibt sich erst, wenn die mittlere gestreute Intensität für unterschiedliche CCD-Bereiche und somit unterschiedliche Probenbereiche ausgewertet werden. Auf diese Besonderheit wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

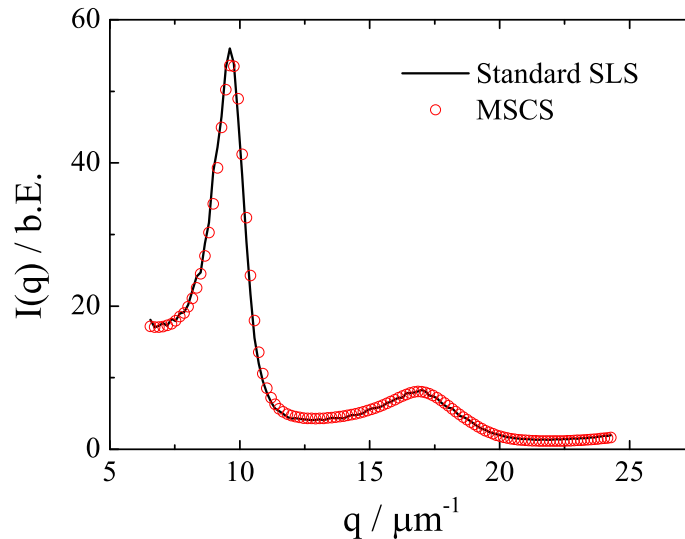


Abbildung 6.19.: Vergleich zwischen einer SLS-Messung mit der MSCS (offene Symbole) und einer Standard SLS (durchgezogene Linie) mit Faseroptik und Photomultiplier.

6.6.2. Messung der orts aufgelösten Dynamik und Struktur

Die Besonderheit der MSCS im Vergleich zu anderen Lichtstreuexperimenten liegt in der speziellen Detektionsoptik. Damit lässt sich unter demselben Streuvektor gestreutes Licht unterschiedlichen Probenpositionen zuordnen. Damit können gleichzeitig DLS- oder SLS-Messungen an unterschiedlichen Probenpositionen durchgeführt werden.

Zur Demonstration der Messung von orts aufgelöster Dynamik und Struktur wurde eine

6. Experimenteller Aufbau

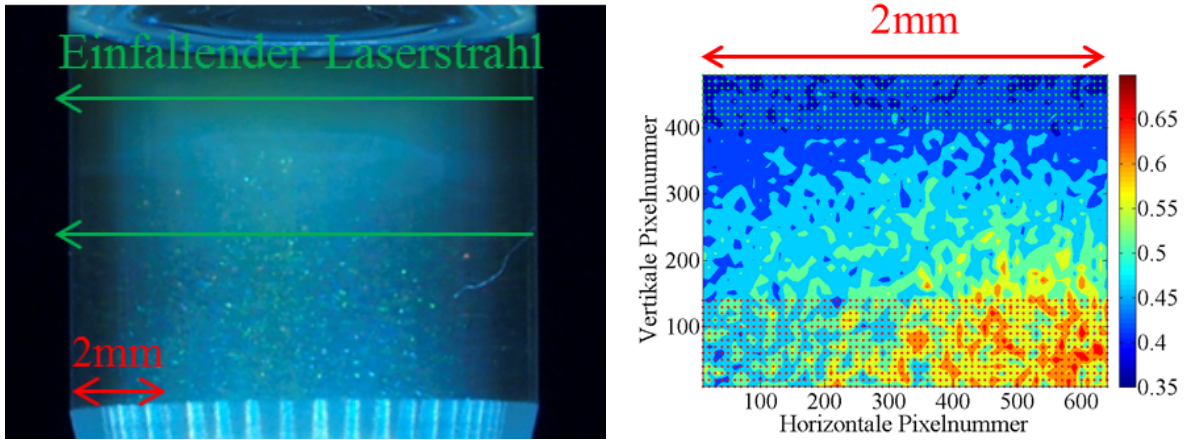


Abbildung 6.20.: Vergleich zwischen Fotografie der Probe und ortsabhängiger Probedynamik. Das Streulicht eines 2mm breiten Probenvolumens wird von der CCD-Kamera detektiert. Links: Fotografie einer Probe im Koexistenzbereich. Nach mehrwöchiger Standzeit sedimentieren die Kristallite und über dem kristallinen Sediment bildet sich ein fluider Überstand. Die grünen Pfeile zeigen die Richtung und Höhe des einfallenden Laserstrahls während der Messung. Rechts: Verteilung der Dynamik über die CCD-Kamera und somit über unterschiedliche Probenpositionen bei einer Probe im Koexistenzbereich. Die farbliche Kodierung zeigt den Wert von $g_i^{(2)}(q, \tau = 0,5\text{s}, t_w) - 1$. Hohe Korrelationswerte (rot) bedeuten langsamere Dynamik und niedrige Korrelationswerte (blau) bedeuten schnellere Dynamik. Im Bereich des kristallinen Sediments ist die Dynamik deutlich langsamer als im fluiden Überstand. Diese Art der Darstellung wird auch als dynamische Karte der Aktivität (engl. Dynamic Activity Map (DAMAP)) bezeichnet.

Probe aus dem fluid-kristallinen Koexistenzbereich (siehe *Kapitel 2.2.2*) verwendet. Dazu wurde die Probe nach dem Scherschmelzen aufgestellt und gewartet bis sich Kristallite bildeten. Mit fortschreitender Standzeit begannen die Kristallite zu sedimentieren und es blieb über dem kristallinen Sediment ein fluider Überstand. *Abbildung 6.20* zeigt links eine Fotografie der verwendeten Probe. Das kristalline Sediment und der fluide Überstand sind gut erkennbar. Die Probe wurde so in der Lichtstreuanlage positioniert, dass das Streuvolumen an dem Übergang zwischen Kristall und fluidem Überstand lag, so dass gleichzeitig Streulicht aus dem fluiden und dem kristallinen Bereich der Probe detektiert wurde. Die Position des Laserstrahls ist links in *Abbildung 6.20* verdeutlicht.

Zur Analyse wurde das detektierte Streubild in Quadrate der Größe 10×10 Pixel eingeteilt und für jedes der Quadrate i die IAKF $g_i^{(2)}(q, \tau, t_w) - 1$ berechnet. Wird für jede IAKF der Wert zu einem festen τ_0 ausgelesen, ergibt sich die Verteilung der Partikeldynamik über das detektierte Streumuster. Ein hoher Wert von $g_i^{(2)}(q, \tau, t_w) - 1$ bedeutet langsame Dynamik und ein kleiner Wert bedeutet schnelle Dynamik. Rechts in *Abbildung 6.20* ist farblich kodiert die Verteilung der Dynamik über das aufgenommene Streumuster und

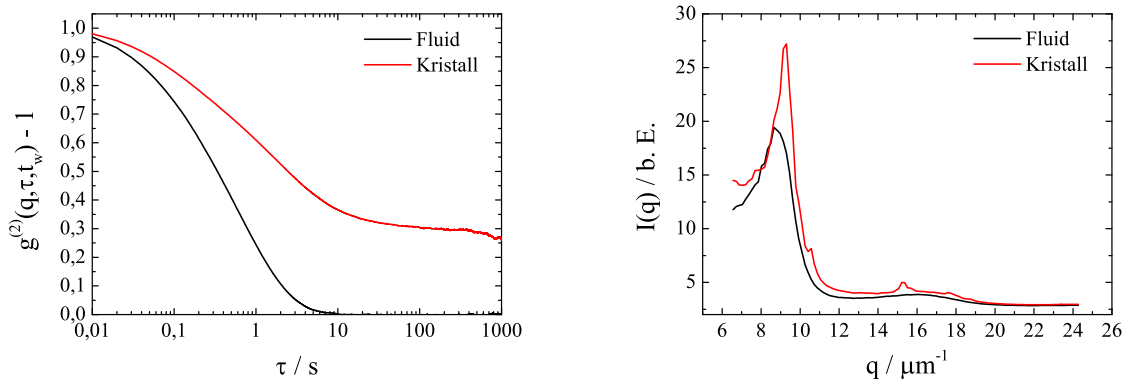


Abbildung 6.21.: Links: IAKF für das kristalline Sediment (rot) und den fluiden Überstand (schwarz) einer Probe in Koexistenz. Beide Kurven zeigen den erwarteten Verlauf: Die IAKF für den fluiden Bereich zeigt einen mono-exponentiellen Abfall auf den Wert null und für den kristallinen Bereich zeigt sich nur eine Kurzzeitrelaxation auf einen Plateauwert von $g^{(2)}(q, \tau, t_w) - 1 = 0,3$. Rechts: Zeitlich gemittelte Streuintensität $I(q)$ für eine Probe in Koexistenz aufgetragen über den Streuvektor q . Für den fluiden Bereich (schwarz) zeigt sich lediglich ein erstes und zweites Strukturfaktormaximum während sich für das kristalline Sediment die für die fcc/hcp Struktur typischen Bragg-Peaks zeigen.

somit auch über unterschiedliche Probenpositionen (vgl. *Abbildung 6.3*) gezeigt. Diese Art der Darstellung wird auch als dynamische Karte der Aktivität (engl. Dynamic Activity Map (DAMAP)) bezeichnet. Im Bereich des kristallinen Sediments ist die Dynamik deutlich langsamer als innerhalb des fluiden Überstands. Dies zeigt sich auch in einer Mittelung über den fluiden Bereich (grüne Punkte) und über den kristallinen Bereich (rote Punkte). Die für diese beiden Bereiche gemittelten IAKFs sind links in *Abbildung 6.21* dargestellt. Die Korrelationsfunktion für den fluiden Bereich zeigt einen mono-exponentiellen Abfall auf null. Für das kristalline Sediment zeigt sich eine Kurzzeitrelaxation auf einen Plateauwert von $g^{(2)}(q, \tau, t_w) - 1 = 0,3$ und eine sehr geringe Strukturrelaxation. Der niedrige Plateauwert deutet darauf hin, dass das Sediment zur Zeit der Messung noch locker war. Weiterhin können wegen der Messung an der Grenzfläche zwischen Sediment und fluidem Überstand Grenzflächeneffekte nicht ausgeschlossen werden. Die Messungen an vollkristallinen Proben ergaben einen Plateauwert von 0,8 (siehe *Kapitel 7*).

Neben der DLS-Messung wurde mit der CCD-Kamera auch noch eine SLS-Messung durchgeführt und dann für den fluiden und den kristallinen Teil die gestreute Intensität gemittelt. Der Verlauf der beiden Kurven ist rechts in *Abbildung 6.21* dargestellt. Sowohl für den fluiden als auch für den kristallinen Teil zeigen sich die nach *Kapitel 3.1* erwarteten Strukturfaktoren. Für den fluiden Bereich besitzt der Strukturfaktor ein erstes und zweites

6. Experimenteller Aufbau

Strukturfaktormaximum und für den kristallinen Teil zeigen sich die einzelnen Bragg-Peaks des fcc/hcp-Kristalls.

Der Vergleich der Fotografie mit der DLS-Messung und der SLS-Messung zeigt eindrucksvoll eine Besonderheit der in dieser Arbeit aufgebauten MSCS. Mit der MSCS ist es möglich sowohl die Struktur als auch die Dynamik ensemblemittelt als auch in einzelnen Subensembles zu untersuchen. Damit lassen sich z.B. strukturelle und dynamische Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen Proben, wie z.B. kolloidalen Gläsern, untersuchen. Diese Untersuchungen sind Inhalt von *Kapitel 8*.

6.6.3. Untersuchung von Alterungsprozessen

Die parallele Messung der Streuintensität von mehreren tausend Subensembles (Fourierkomponenten) bietet die Möglichkeit zur Bestimmung des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau, t_w)$ einer nicht-ergodischen Probe aus einer einzigen Messung. Dabei ergibt sich das Ensemblemittel über die Bruteforce-Methode nach *Gleichung 4.33*. Dies führt zu einer starken Reduktion der Messzeit bei gleichzeitiger Verbesserung der Statistik⁵².

Alle Methoden, die auf einem Rotieren der Probe basieren, haben den Nachteil, dass die Zeitaufösung auf die Rotationsgeschwindigkeit der Probe beschränkt ist. Die kürzeste erreichbare Delaytime liegt deshalb bei etwa $\tau = 1\text{s}$. Ein weiterer Nachteil besteht in der Drehung selbst, denn ein Einfluss auf das Probensystem kann nicht ausgeschlossen werden. Die einzige Methode, mit der aus einer Messung an einer herkömmlichen Lichtstreuanlage und nicht rotierender Probe der dynamische Strukturfaktor einer nicht-ergodischen Probe bestimmt werden kann, ist die Pusey-van-Megen-Methode (vgl. *Gleichung 4.32*). Diese ist aber nur bei verglasenden Proben und idealem Kohärenzfaktor anwendbar. Mit der Pusey-van-Megen-Methode sind auch Delaytimes im μs -Bereich möglich, jedoch zeigen sich bei den in dieser Arbeit wichtigen langen Delaytimes deutlich stärkere Fluktuationen als bei der MSCS [39].

Die IAKF wird erst nach Durchführung der Messungen mithilfe eines Software-Korrelators berechnet. Daraus ergibt sich der Vorteil, dass sowohl der Beginn der Korrelation als auch die Korrelationszeit beliebig innerhalb der kompletten Messzeit variiert werden können. Der Beginn der Korrelation entspricht in dem Fall von metastabilen Proben immer der

⁵²Für eine aussagekräftige Messung muss die Messdauer immer mindestens eine Dekade länger sein als die betrachtete Delaytime. Daraus ergeben sich für die hier untersuchten Proben Messdauern von bis zu 24h. Für ein aussagekräftiges Ensemblemittel aus der Bruteforce-Methode werden mind. Messungen von 50 unabhängigen Fourierkomponenten benötigt [157]. Eine Erhöhung der gleichzeitigen Detektion von unterschiedlichen Fourierkomponenten kann durch Reduktion des Kohärenzfaktors erreicht werden. Selbst bei einer Reduktion auf $\beta = 0,2$ sind immer noch zehn Tage Messzeit nötig für lediglich 50 unabhängige Fourierkomponenten.

Wartezeit t_w , welche die Zeit zwischen Beendigung des Scherschmelzens und Beginn der Korrelation beschreibt. Die Bedeutung der einzelnen Zeiten ist anschaulich in *Abbildung 4.6* dargestellt.

Die Software-Korrelation der MSCS ermöglicht es somit, den wartezeitabhängigen dynamischen Strukturfaktor $f(q, \tau, t_w)$ aus einer einzigen Messung zu berechnen. Damit lässt sich z.B. das Alterungsverhalten (engl. ageing) von kolloidalen Gläsern sehr genau studieren. *Abbildung 6.22* zeigt den wartezeitabhängigen dynamischen Strukturfaktor für eine Glasprobe mit $\Phi = 0,624$. Zur besseren Übersicht sind lediglich die dynamischen Strukturfaktoren für acht unterschiedliche Wartezeiten im Bereich von 2min bis 2000min gezeigt. Die Zeitauflösung ist hierbei nur durch die Aufnahmezeit der CCD-Kamera begrenzt.

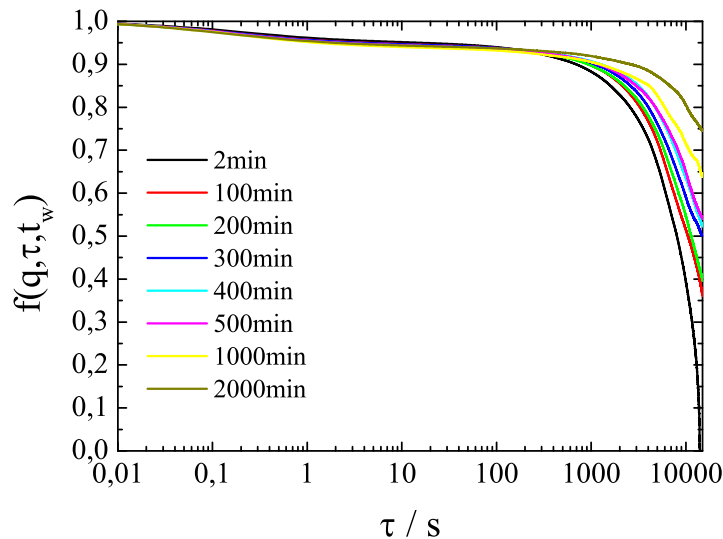


Abbildung 6.22.: Wartezeitabhängiger dynamischer Strukturfaktor $f(q, \tau, t_w)$ für eine Glasprobe mit $\Phi = 0,624$. Mit fortschreitender Wartezeit verlangsamt sich die Strukturrelaxation kontinuierlich. Dies wird auch als Alterung (engl. ageing) bezeichnet.

6.6.4. Anwendung der TRC-Methode

Änderungen der Partikeldynamik innerhalb kurzer Zeiten können mit der TRC-Methode untersucht werden. Dazu wird für zwei Streubilder mit festem zeitlichen Abstand der Korrelationskoeffizient $C_I(q, \tau)$ über die einzelnen Bildpunkte berechnet (siehe *Gleichung 4.35*). *Abbildung 6.23* zeigt die Anwendung der TRC-Methode bei einer fluiden Probe. Auf der linken Seite ist die IAKF $g^{(2)}(q, \tau) - 1$ gemessen mit der MSCS und gemessen mit einer

6. Experimenteller Aufbau

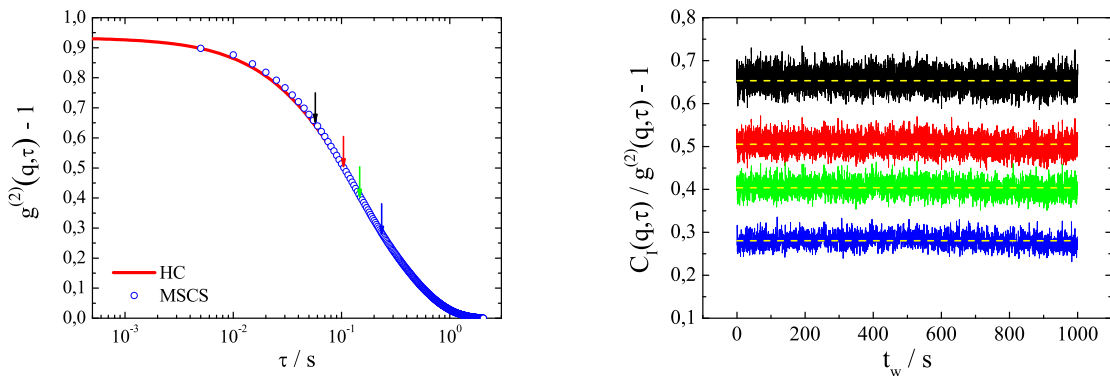


Abbildung 6.23.: Links: IAKF für eine fluide Probe, gemessen mit dem Hardware-Korrelator (HC) und der MSCS. Die Pfeile markieren die Delaytimes τ für welche der Korrelationskoeffizient $C_I(q, \tau)$ berechnet wurde. Rechts: Korrelationskoeffizienten $C_I(q, \tau)$ für die markierten Delaytimes τ . Der Korrelationskoeffizient ist unabhängig von der Wartezeit t_w und fluktuiert um den entsprechenden Wert von $g^{(2)}(q, \tau) - 1$ (gestrichelte Linie) aus der linken Abbildung.

Standard-DLS-Anlage mit Hardware-Korrelator (HC) gezeigt. Die Pfeile markieren die Delaytimes τ , für welche der Korrelationskoeffizient $C_I(q, \tau)$ berechnet wurde. Die Korrelationskoeffizienten sind auf der rechten Seite in Abhängigkeit der Wartezeit t_w dargestellt. Sie zeigen keine Entwicklung mit fortschreitender Wartezeit, wie dies bei einem stabilen Fluid zu erwarten ist. Ein Vergleich zwischen den Werten der IAKF zu den markierten Zeiten und den Korrelationskoeffizienten zeigt, dass beide Methoden bei einer fluiden Probe die gleichen Werte liefern. Bei einer fluiden Probe hat die TRC-Methode keine Vorteile gegenüber der klassischen Berechnung der IAKF.

In *Abbildung 6.24* ist der Vergleich zwischen IAKF und TRC-Methode für eine metastabile Probe gezeigt. Links ist die IAKF für unterschiedliche Wartezeiten t_w dargestellt. Die IAKFs zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Wartezeit t_w . Die Pfeile markieren die zwei Delaytimes, bei denen der Korrelationskoeffizient $C_I(q, \tau, t_w)$ berechnet wurde. Die wartezeitabhängige Entwicklung von $C_I(q, \tau, t_w)$ ist rechts in *Abbildung 6.24* dargestellt. Zusätzlich sind die entsprechenden Werte von $g^{(2)}(q, \tau, t_w) - 1$ dargestellt. Ein Vergleich zwischen der zeitlichen Entwicklung der Werte zeigt, dass die Werte von $g^{(2)}(q, \tau, t_w) - 1$ und $C_I(q, \tau, t_w)$ bei kurzen Wartezeiten voneinander abweichen, aber bei längeren Wartezeiten die gleichen Werte liefern. Bei kurzen Wartezeiten zeigen die Korrelationsfunktionen eine stärkere Entwicklung mit fortschreitender Wartezeit. Hier macht sich die längere Korrelationszeit bei der Berechnung der IAKF bemerkbar. Bei längeren Wartezeiten ($t_w > 100min$) zeigt die Partikeldynamik näherungsweise keine Entwicklung innerhalb der Korrelations-

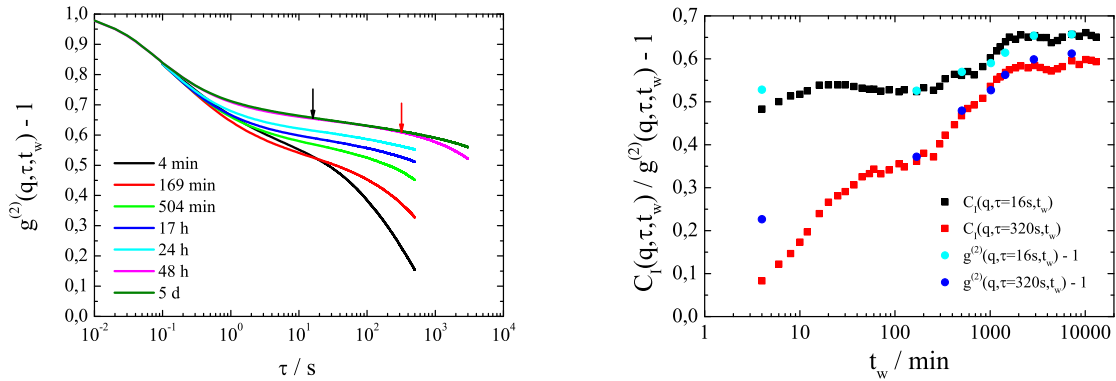


Abbildung 6.24.: Links: IAKF für eine metastabile Probe mit $\Phi = 0,574$, gemessen mit der MSCS. Die Pfeile markieren die Delaytimes τ für welche der Korrelationskoeffizient $C_I(q, \tau, t_w)$ berechnet wurde. Rechts: Korrelationskoeffizienten $C_I(q, \tau, t_w)$ für die markierten Delaytimes τ und die entsprechenden Werte der IAKF $g^{(2)}(q, \tau, t_w) - 1$ für unterschiedliche Wartezeiten t_w . Die Korrelationskoeffizienten $C_I(q, \tau, t_w)$ unterscheiden sich, sobald die Korrelationsfunktion eine starke Abhängigkeit von der Wartezeit t_w aufweist. Sobald die Entwicklung langsamer ist, unterscheiden sich die Werte von $C_I(q, \tau, t_w)$ und $g^{(2)}(q, \tau) - 1$ nicht mehr ($t_w > 100min$). Siehe Text für nähere Informationen.

zeit und beide Methoden liefern das gleiche Ergebnis. Eine Kombination aus TRC-Methode und klassischer Korrelation ist somit sehr gut zur Untersuchung von metastabilen Proben über einen langen Wartezeitbereich geeignet [188].

6.6.5. Neuartige Darstellungsmöglichkeiten der Dynamikverteilung

Mit der räumlichen Auflösung der MSCS kann die Partikeldynamik in einzelnen Subensembles aufgelöst werden. Zur Darstellung der unterschiedlichen Partikeldynamiken können Häufigkeitsverteilungen verwendet werden. Die Häufigkeitsverteilungen bieten einen guten Überblick über die Verteilung der Partikeldynamik und lassen sich auch für eine quantitative Analyse der Partikeldynamik verwenden. Nähere Informationen zur quantitativen Analyse befinden sich im *Kapitel 8*.

Hier sollen nur die Häufigkeitsverteilungen der Partikeldynamik für eine fluide und eine kristallisierende Probe gezeigt werden. *Abbildung 6.25* zeigt links die farblich kodierte Häufigkeitsverteilung der einzelnen $g^{(2)}(q, \tau) - 1$ für eine fluide Probe mit $\Phi = 0,151$. Die Häufigkeitsverteilung ist normiert, so dass zu jeder Delaytime τ der Wert 1 dem Ma-

6. Experimenteller Aufbau

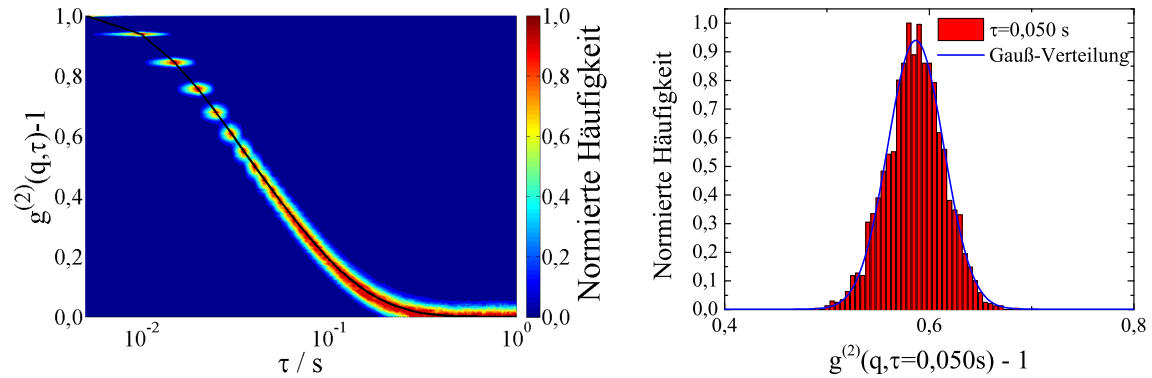


Abbildung 6.25.: Links: Farblich kodierte normierte Häufigkeitsverteilung der einzelnen $g_i^{(2)}(q, \tau) - 1$ für eine fluide Probe mit $\Phi = 0,151$. Die schwarze Linie zeigt die ensemblegemittelte IAKF $g_E^{(2)}(q, \tau) - 1$. Für jede Delaytime τ entspricht der Wert 1 dem Maximum der Verteilung. Rechts: Aus der linken Abbildung entnommene Häufigkeitsverteilung bei einer Delaytime von $\tau = 0,050s$. Die Verteilung ist eng um den Mittelwert verteilt und lässt sich mit einer Gauß-Verteilung beschreiben.

ximum der Verteilung entspricht. Die schwarze Linie zeigt die ensemblegemittelte IAKF $g_E^{(2)}(q, \tau) - 1$. Rechts in *Abbildung 6.25* ist für die gleiche Probe die Häufigkeitsverteilung bei einer Delaytime von $\tau = 0,050s$ dargestellt. Die einzelnen Werte sind eng und symmetrisch um den Mittelwert verteilt und lassen sich mit einer Gauß-Verteilung beschreiben.

Oben in *Abbildung 6.26* sind die farblich kodierten Häufigkeitsverteilungen der einzelnen $g_i^{(2)}(q, \tau, t_w) - 1$ für eine kristallisierende Probe mit $\Phi = 0,563$ zu den Wartezeiten $t_w = 2min, 100min$ und $1000min$ (von links nach rechts) dargestellt. Die Wartezeiten entsprechen den Zeitbereichen vor Einsetzen der Hauptkristallisation, während der Hauptkristallisation und während der Reifung. Die Häufigkeitsverteilungen sind normiert, so dass zu jeder Delaytime τ der Wert 1 dem Maximum der Verteilung entspricht. In der Mitte von *Abbildung 6.26* sind die Häufigkeitsverteilungen am Plateau zwischen β -Relaxation und α -Relaxation gezeigt. Die drei untersten Abbildungen zeigen die Verteilung der Partikeldynamik innerhalb der α -Relaxation. Die Verteilungen sind deutlich breiter als bei der fluiden Probe und besitzen eine asymmetrische Form. Mit fortschreitender Wartezeit werden die Verteilungen schmaler und verschieben sich zu größeren Werten von $g^{(2)}(q, \tau, t_w) - 1$. Die Häufigkeitsverteilungen bieten eine einfache Möglichkeit zur Visualisierung und quantitativen Analyse der Partikeldynamik.

Eine weitere übersichtliche Darstellungsmöglichkeit der unterschiedlichen Dynamikbereiche und deren Verteilung bietet die Erstellung von sogenannten Dynamic Activity Maps. Dazu

6.6. Eigenschaften und Möglichkeiten der MSCS

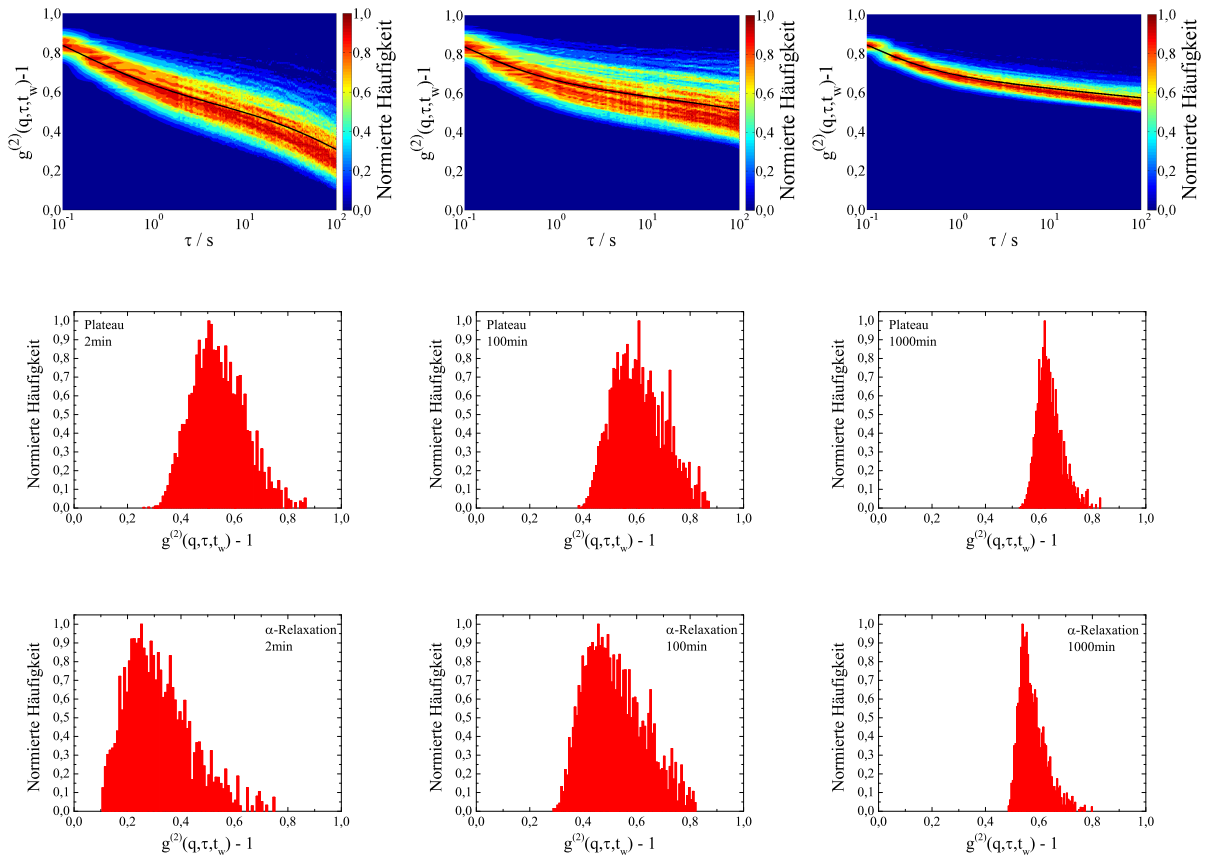


Abbildung 6.26.: Oben: Farblich kodierte normierte Häufigkeitsverteilung der einzelnen $g_i^{(2)}(q, \tau, t_w) - 1$ für eine kristallisierende Probe mit $\Phi = 0,563$ zu den Wartezeiten $t_w = 2\text{min}$, 100min und 1000min (von links nach rechts). Für jede Delaytime τ entspricht der Wert 1 dem Maximum der Verteilung. Die schwarze Linie zeigt die ensembledemittelte IAKF $g_E^{(2)}(q, \tau, t_w) - 1$. Mitte: Aus den obersten Abbildungen entnommene Häufigkeitsverteilung bei der Delaytime, die dem Übergang von β -Relaxation zu α -Relaxation entspricht. Unten: Aus den obersten Abbildungen entnommene Häufigkeitsverteilung bei der Delaytime, die innerhalb der α -Relaxation liegt.

6. Experimenteller Aufbau

wird die Verteilung der Partikeldynamik über die Fläche der CCD-Kamera farblich kodiert dargestellt. Dies bietet einen einfachen Zugang zur Visualisierung, wie die Partikeldynamik über unterschiedliche Probenpositionen verteilt ist. Dies wurde bereits in *Abbildung 6.20* für eine Probe im Koexistenzbereich gezeigt und wird in *Kapitel 8* für kristallisierende und verglasende Proben gezeigt.

6.7. Messablauf

Um die gezeigten Spezifikationen des Geräts auszunutzen, empfiehlt sich folgendes Protokoll:

Mindestens eine Stunde vor Messbeginn wurden beide Laser, die CCD-Kamera sowie das Thermostat eingeschaltet. Nach dieser Zeit liefen die Laser stabil, die CCD-Kamera besaß einen konstanten Dunkelstrom und das Indexmatchingbad eine konstante Temperatur von 22°C. Zur Vermessung der unterkühlten Schmelze mussten sich die Proben beim Start der Messung in einem metastabilen Zustand befinden. Erreicht wurde dies durch Scherschmelzen auf einem Rotationsmischer und anschließend mit einem Magnetrührer. Damit die Probe immer komplett aufgeschmolzen war, befand sich diese mindestens einen Tag auf dem Rotationsmischer und direkt vor der Messung mehrere Stunden auf dem Magnetrührer. Das Scherschmelzen der Probe fand in einem klimatisierten Raum statt, so dass die Probentemperatur der Badtemperatur entsprach. Nach Stoppen des Magnetrührers wurde die Küvette in das Indexmatchingbad eingebracht. Die vergangene Wartezeit zwischen Beendigung des Scherschmelzens und Starten der Messung wurde immer notiert, so dass Einflüsse aufgrund von unterschiedlichen Wartezeiten ausgeschlossen werden konnten.

6.8. Fazit

In diesem Kapitel wurden der Aufbau und die Charakterisierung einer neuartigen Multifunktionslichtstreuanlage beschrieben. Sie kombiniert ein Multispeckle-Correlation-Spectroscopy-Setup (MSCS-Setup) zur Messung der zeitliche Entwicklung des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau, t_w)$ mit einem winkelaufgelösten statischen Lichtstreuexperiment zur Messung der zeitlichen Entwicklung des statischen Strukturfaktors $S(q, t_w)$. Durch Verwendung von zwei Lasern mit unterschiedlicher Wellenlänge ($\lambda_1 = 532nm$, $\lambda_2 = 640nm$) und gegenläufiger Probenbeleuchtung können beide Messungen simultan an der gleichen Probe durchgeführt werden. Dadurch können die zeitliche Entwicklung der Partikeldynamik und der strukturellen Ordnung der Partikel untersucht werden, wobei Variationen zwischen

zwei Proben aufgrund von Präparationsfehlern und Wartezeiteffekten ausgeschlossen werden können. Weiterhin muss die Probe auch nicht bewegt werden, wodurch mechanische Einflüsse auf die sehr fragilen Proben ausgeschlossen werden können. Zur Berechnung des dynamischen Strukturfaktors werden während der Messung die einzelnen Streubilder gespeichert und nach der Messung ausgewertet. Die Korrelationsfunktionen werden dann mithilfe eines Software-Korrelators berechnet. Dies hat den entscheidenden Vorteil, dass aus einer einzigen Messung dynamische Strukturfaktoren zu unterschiedlichen Wartezeiten berechnet werden können. Dies ermöglicht die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Partikeldynamik während der Kristallisation und der Verglasung mit sehr hoher zeitlicher Auflösung, welche nur durch die Aufnahmezeit der CCD-Kamera begrenzt ist. Ergänzt wird der Aufbau durch faserbasierte Detektionssysteme zur Durchführung von DLS-Messungen mit einem Hardware-Korrelator (HC) und winkelaufgelösten SLS-Messungen.

Der Vergleich mit etablierten Lichtstreuexperimenten konnte die korrekte Funktionsweise der Anlage bei Messungen mit der MSCS sowohl an ergodischen als auch an nicht-ergodischen Proben bestätigen. Die Vorteile der Anlage liegen in der Messung an nicht-ergodischen Proben, denn die Probe muss während der Messung nicht rotiert werden, wodurch deutlich kürzere Delaytimes als z.B. bei der Echo erreicht werden können. Zusätzlich können mechanische Effekte aufgrund der Probenrotation ausgeschlossen werden. Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse ist ebenfalls ein Vorteil der MSCS im Vergleich zu einer standardisierten Lichtstreuanlage mit HC. Bei der MSCS betrug die maximale relative Abweichung zwischen zwei Messungen des Diffusionskoeffizienten D_c an einer fluiden Probe unter dem gleichen Streuwinkel $\Delta D_c^{MSCS} = 3,24\%$. Bei der Messung mit dem HC ergaben sich jedoch relative Abweichungen von bis zu $\Delta D_c^{HC} = 15,4\%$. Besonders bei höher konzentrierten Proben ($\Phi \geq 20\%$) ist die MSCS dem HC bezüglich der Reproduzierbarkeit deutlich überlegen. Ein Nachteil der MSCS stellt die minimal zugängliche Delaytime von $\tau = 1ms$ dar. Jedoch zeigen die in dieser Arbeit verwendeten hochkonzentrierten Proben eine hinreichend langsame Partikeldynamik, so dass dies in dieser Arbeit zu keinen Einschränkungen führt.

Die korrekte Funktionsweise der zeitaufgelösten Messungen des statischen Strukturfaktors mit der linearen CCD konnte durch den Vergleich mit einer speziellen Bragg-Lichtstreuanlage bestätigt werden. Es zeigten sich bei sehr kurzen Wartezeiten (Induktionsphase der Kristallisation) Abweichungen aufgrund der schlechteren Statistik und bei langen Wartezeiten (Einsetzen der Reifung) aufgrund von vereinfachenden Annahmen bei der Datenauswertung. Jedoch liegt im mittleren Teil (Einsetzen der Kristallisation und Hauptkristallisation) eine gute Übereinstimmung vor, so dass gezeigt werden konnte, dass die Proben sowohl

6. Experimenteller Aufbau

während den Messungen mit der MSCS als auch während den Messungen mit der speziellen Bragg-Lichtstreuanlage die gleiche zeitliche Entwicklung zeigten.

Durch die spezielle Detektionsoptik lässt sich das Streulicht bei Messungen mit der MSCS aus unterschiedlichen Positionen im Streuvolumen detektieren und somit die Probendynamik in unterschiedlichen Subensembles untersuchen. Zur Auswertung wird für jedes Subensemble typischerweise eine Fläche von 5×5 Pixeln ausgewertet. Aus der Auflösungsbestimmung und der Strahltaile des Lasers ergibt sich, dass das Streuvolumen eines Subensembles bei $V = 15,8 \mu\text{m} \cdot 15,8 \mu\text{m} \cdot 40 \mu\text{m} = 9986 \pm 1046 \mu\text{m}^3$ liegt. In diesem Volumen befinden sich bei einem Volumenbruch von $\Phi = 0,55$ etwa 18.000 Partikel und es liegt in der Größenordnung der vorkristallinen Objekte der untersuchten Partikelart CA519. Die Auflösungsbestimmung ergab, dass für Streuvolumen dieser Größe die unterschiedliche Partikeldynamik in den einzelnen Subensembles von der MSCS räumlich getrennt aufgelöst werden kann. Dies stellt nur eine obere Grenze dar, weil bei der Auflösungsbestimmung vereinfachte Annahmen getroffen wurden. Theoretisch liegt die Auflösungsgrenze in der Größenordnung der verwendeten Wellenlänge von $\lambda_1 = 532 \text{nm}$, so dass für jeden Pixel die Partikeldynamik getrennt berechnet werden könnte. Jedoch wurden in dieser Arbeit mindestens 5×5 Pixel ausgewertet, denn eine kleinere Fläche würde zu einem deutlich schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis führen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die spezielle Detektionsoptik auch die orts aufgelöste Untersuchung der strukturellen Ordnung erlaubt. Dies bietet in Kombination mit der orts aufgelösten Untersuchung der Partikeldynamik eine neuartige Möglichkeit, das Phänomen der dynamischen und strukturellen Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen Proben zu studieren.

Bei der Auswertung der Messungen an metastabilen Proben wurden die Korrelationszeiten mit größter Sorgfalt gewählt und an die jeweilige zeitliche Entwicklung der Probendynamik angepasst. Die Korrelationszeiten müssen auf der einen Seite möglichst kurz gewählt werden, so dass über möglichst wenig unterschiedliche Partikeldynamiken gemittelt wird. Auf der anderen Seite müssen die Korrelationszeiten lang genug sein für eine genügende Statistik im Langzeitbereich der berechneten Korrelationsfunktionen. Die Temperaturstabilität wurde durch Verwendung eines Thermostats in Kombination mit einem selbst entwickelten Kühlkörper realisiert und die Langzeitstabilität der Anlage konnte ebenfalls bestätigt werden. Der Einfluss der Laserleistung auf die Messergebnisse wurde sorgfältig untersucht und es konnte gezeigt werden, dass bereits ab einer Leistung von 10mW die Messergebnisse einer fluiden Probe signifikant beeinflusst werden. Deshalb wurden alle Messungen mit der MSCS bei deutlich geringeren Laserleistungen durchgeführt.

Die aufgebaute und charakterisierte Multifunktionslichtstreuanlage stellt eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung von metastabilen kolloidalen Proben dar. Mit ihr ist es

möglich, simultan die zeitliche Entwicklung der Dynamik und der Struktur sowohl ensemblemittelt als auch an unterschiedlichen Probenpositionen zu untersuchen. Die Kombination aus Informationen über die Dynamik und die Struktur ermöglicht eine umfassende und detaillierte Untersuchung von metastabilen kolloidalen Proben.

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

7.1. Einleitung und Stand der Forschung

Bei der Erstarrung einer metastabilen Schmelze zu einem Festkörper durch Kristallisation entsteht aus einem kurzreichweitig geordneten ein langreichweitig geordneter Zustand. Bei der Verglasung hingegen bleibt die Struktur der Schmelze erhalten und das System erreicht nicht den kristallinen Gleichgewichtszustand. Ein vollständiges physikalisches Verständnis dieses bedeutenden Nicht-Gleichgewicht-Phänomens ist eine der großen Herausforderungen in der Physik kondensierter Materie und den Materialwissenschaften.

Die Kristallisation und die Verglasung sind von hoher technischer Relevanz. Während in den letzten Jahren große Fortschritte im Verständnis der Kristallisation gemacht wurden [189–193], stellt das mikroskopische Verständnis der Verglasung nach wie vor ein bedeutendes Problem in den Materialwissenschaften dar [1, 95, 96]. Gläser teilen Gemeinsamkeiten mit Kristallen, denn beide sind scherstabil, und gleichzeitig mit Flüssigkeiten, denn beide besitzen ähnlich ungeordnete Strukturen. Gläser umgeben uns in unserem täglichen Leben auf vielfältige Art und Weise und werden für optische und industrielle Anwendungen eingesetzt, weshalb auch außerhalb der akademischen Forschung ein breites Interesse am Verständnis der Verglasung besteht.

Bei der Annäherung an den Glasübergang kommt es zu einer starken Verlangsamung der Dynamik und der Käfigeffekt führt dazu, dass der dynamische Strukturfaktor nicht mehr vollständig auf null abfällt. Ob es während der Verglasung zu strukturellen Umordnungen kommt, ist noch nicht vollständig verstanden. Nach aktuellen Erkenntnissen treten zumindest keine langreichweitigen strukturellen Umordnungen auf [1, 96, 189, 191]. In der Glasphase versucht das System den Gleichgewichtszustand zu erreichen, welchen es auf der experimentellen Zeitskala nicht erreichen kann. Dabei ändern sich auch physikalische Eigenschaften langsam mit der Zeit, was als Alterung (engl. ageing) bezeichnet wird (siehe auch 3.4) [194]. Die Kristallisation und die Verglasung treten in Systemen mit unterschiedlichen Längenskalen und Wechselwirkungen auf [1, 195]. Die weiteren Betrachtungen und Untersuchungen in diesem Kapitel beschränken sich auf das kolloidale HK-System.

In kolloidalen Systemen kann das Alterungsverhalten mithilfe des wartezeitabhängigen dynamischen Strukturfaktors untersucht werden. Links in *Abbildung 7.1* ist die warte-

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

zeitabhängige Entwicklung des dynamischen Struktur factors für eine Glasprobe mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,60 > \Phi_g$ zu ausgewählten Wartezeiten t_w dargestellt [162]. Die Messungen wurden bei einem Streuvektor q durchgeführt, welcher dem ersten Struktur factor maximum entspricht. Mit fortschreitender Wartezeit nimmt die Stärke der α -Relaxation

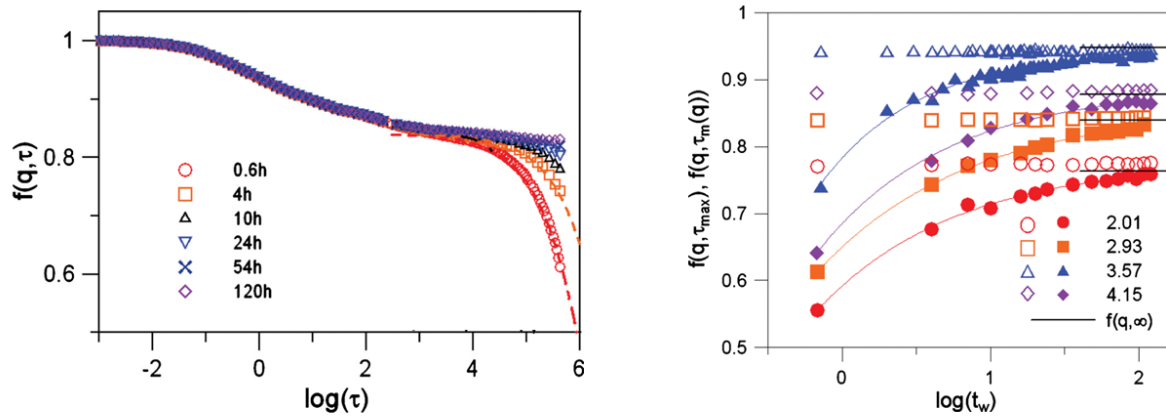


Abbildung 7.1.: Links: Dynamischer Struktur factor $f(q, \tau)$ einer Glasprobe mit $\Phi = 0,60$, aufgetragen über die logarithmische Delaytime τ zu den angegebenen Wartezeiten. Mit fortschreitender Wartezeit zeigt sich die Alterung des Glases in dem Strecken des dynamischen Struktur factors. Rechts: Wartezeitabhängiger Verlauf des dynamischen Struktur factors am Übergang zwischen β - und α -Relaxation $f(q, \tau_m(q))$ (offene Symbole) und innerhalb der α -Relaxation $f(q, \tau_{max})$ (gefüllte Symbole). Die Linien sind Anpassungen mit einem Potenzgesetz. Die Messungen wurden bei unterschiedlichen Werten von qa durchgeführt, wobei q der Streuvektor und a der Partikelradius ist (Entnommen aus [162]).

immer weiter ab, kommt jedoch nicht vollständig zum Erliegen. Die wartezeitabhängige Entwicklung der Werte am Plateau zwischen β - und α -Relaxation $f(q, \tau_m(q))$ (offene Symbole) und innerhalb der α -Relaxation $f(q, \tau_{max})$ (gefüllte Symbole) sind rechts in *Abbildung 7.1* dargestellt. Während der Alterung nähert sich der Wert in der α -Relaxation $f(q, \tau_{max})$ immer weiter dem Wert am Plateau $f(q, \tau_m(q))$ an. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung eines Potenzgesetzes an den Verlauf von $f(q, \tau_{max})$. Innerhalb der beobachteten Zeitskala zeigt sich immer noch ein geringer Abfall zwischen dem Plateauwert und dem Wert innerhalb der α -Relaxation. Ein kolloidales Glas zeigt somit Abweichungen von einem idealen oder perfekt gealterten Glas, bei welchem es zu keiner α -Relaxation mehr kommt. Arbeiten von Brambilla et al. [106] haben sogar eine rege Diskussion darüber angestoßen, ob ein idealer Glasübergang in einem kolloidalen HK-System überhaupt für Volumenbrüche unterhalb der dichtesten Zufallspackung ($\Phi_{rcp} \approx 0,64$) existiert [196–198].

Das Alterungsverhalten wurde bereits ausgiebig mithilfe von Simulationen und analyti-

schen Theorien untersucht [198–202], jedoch war das Alterungsverhalten selten Gegenstand experimenteller Untersuchungen [37, 162, 203].

In HK-Systemen wird Kristallisation oberhalb des Gefriervolumenbruchs Φ_f und unterhalb des Glasübergangs Φ_g erwartet. Jedoch konnte in Arbeiten von van Meegen und Underwood [204] gezeigt werden, dass in HK-Gläsern durch Scherung der Probe Kristallisation induziert werden kann. Dies legt einen Unterschied zwischen den Kristallisationsmechanismen oberhalb und unterhalb von Φ_g nahe. Untersuchungen unter Mikrogravitation unterstützen die These, dass auch oberhalb des Glasübergangspunkts Kristallisation eintreten kann [205, 206]. In neueren Simulationen konnte beobachtet werden, dass in Systemen mit geringer Polydispersität ($\sigma < 5\%$) oder in monodispersen Systemen Kristallisation innerhalb der Glasphase auftreten kann [64, 92, 207, 208]. Die Simulationsergebnisse legen nahe, dass sich der Kristallisationsmechanismus bei Annäherung an den Glasübergang ändert. Es wurde ein Übergang von kompakten zu fraktalen Clustern mit ansteigender Metastabilität beobachtet. Dieser Übergang im Nukleationsprozess wurde auch experimentell bei der Untersuchung des Kristallisationsmechanismus in kolloidalen HK-Systemen bei Annäherung an den Glasübergang beobachtet [90, 91].

Neuere Untersuchungen des Kristallisationsprozesses zeigen ein vom klassischen Bild klar abweichendes Kristallisationsszenario [22, 23, 25, 90, 92, 209]. Zu Beginn der Erstarrung der metastabilen Schmelze steht ein vorkristalliner Nukleationsprozess, in dem Cluster gebildet werden. Diese Cluster sind für gewöhnlich komprimiert und besitzen nur eine kurzreichweitige kristalline Struktur (Rotationssymmetrie) und keine langreichweitige kristalline Ordnung (Translationssymmetrie). Diese vorkristallinen Cluster werden in der Literatur als Precursor, Low Symmetry Cluster oder Medium Range Crystalline Ordered Cluster (MRCO) bezeichnet. Des Weiteren wurde vorgeschlagen, dass eine hohe Bildungsrate dieser nahgeordneten Cluster zu einer Verglasung der metastabilen Schmelze führt [90]. Das mehrstufige Kristallisationsszenario ist dabei nicht auf das HK-System beschränkt, sondern zeigt sich auch in weiteren Systemen mit unterschiedlichen Wechselwirkungen [20]. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird für die vorkristallinen Cluster der Begriff Precursor verwendet.

Eine besonders interessante Eigenschaft der metastabilen Schmelze ist, dass sie eine räumlich heterogene Dynamik aufweist [1, 43, 142, 210, 211]. Diese dynamischen Heterogenitäten können als Anhäufungen von immobilen und mobilen Partikeln verstanden werden. Neuere Computersimulationen legen nahe, dass die lokale Dynamik und die lokale Struktur der metastabilen Schmelze miteinander korreliert sind [21, 27, 28]. Bereiche langsamerer Dynamik besitzen eine höhere strukturelle Ordnung und die charakteristischen Längenskalen und Lebensdauern dieser temporär geordneten Bereiche steigen mit steigender Unterkühlung

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

stark an [144]. Diese Beobachtungen legen nahe, dass ein Zusammenhang zwischen der Anzahl der Precursor und der Langzeitdynamik besteht. Ein eindeutiger experimenteller Nachweis dieses Zusammenhangs ist bisher noch nicht erfolgt.

Fragestellung

In diesem Kapitel sollen die dynamischen und strukturellen Veränderungen der Proben während der Kristallisation und der Verglasung untersucht werden. Aus der systematischen Untersuchung von Volumenbrüchen unterhalb, am und oberhalb des Glasübergangs sollen Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen der Kristallisation und der Verglasung analysiert werden. Daraus sollen neue Erkenntnisse über die Erstarrung einer metastabilen HK-Schmelze gewonnen werden. Mithilfe der zeitlichen Entwicklung des dynamischen Struktur factors $f(q, \tau, t_w)$ lässt sich die Korrelation zwischen den strukturellen und dynamischen Eigenschaften der Probe sowie das Alterungsverhalten näher analysieren.

7.2. Experimentelle Vorgehensweise

Ein HK-System stellt das einfachste System dar, welches sowohl einen Phasenübergang erster Ordnung [60] (Kristallisation) als auch einen Glasübergang zeigt [212]. Es konnte gezeigt werden, dass die auch für diese Arbeit zur Verfügung gestandene Partikelsorte CA519 die Eigenschaften eines HK-Systems besitzt und somit sehr gut für die Untersuchungen der Kristallisation und des Glasübergangs geeignet ist [33]. Im speziellen Fall der Partikelsorte CA519 liegt der Gefriervolumenbruch bei $\Phi_f = 0,508$, der Schmelzvolumenbruch bei $\Phi_m = 0,552$ und der Glasübergang bei $\Phi_g = 0,586$ (Siehe auch *Kapitel 5*). Die im Nachfolgenden präsentierten Ergebnisse stammen aus Messungen an der Partikelsorte CA519.

Mit dem kolloidalen HK-System wurde eine systematische Untersuchung über einen Volumenbruchbereich von $0,563 \leq \Phi \leq 0,602$ durchgeführt. Die Untersuchung der dynamischen Eigenschaften erfolgte mithilfe des wartezeitabhängigen dynamischen Struktur factors $f(q, \tau, t_w)$ und die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften mithilfe der zeitlichen Entwicklung des statischen Struktur factors $S(q, t_w)$ und den daraus bestimmten charakteristischen Größen der Erstarrungskinetik. Die Messungen des dynamischen Struktur factors $f(q, \tau, t_w)$ erfolgten mit der in *Kapitel 6* beschriebenen MSCS und wurden auf dem ersten Struktur factor maximum durchgeführt. Die Messungen des statischen Struktur factors $S(q, t_w)$ erfolgten mit der in *Kapitel 4.3* beschriebenen Bragg-Lichtstreuungsanlage. Mithilfe ei-

ner linearen CCD konnte die zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors parallel zu den Dynamikmessungen mit der MSCS gemessen werden. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass die untersuchten Proben bei beiden Messungen die gleiche zeitliche Entwicklung hatten.

Datenauswertung

Kurz nach dem Scherschmelzen zeigt die Partikeldynamik eine starke Abhängigkeit von der Wartezeit t_w . Diese Veränderungen auf kurzen Zeitskalen lassen sich mit der TRC-Methode besser auflösen (siehe *Kapitel 6.6.4*). Deshalb erfolgte die Berechnung der IAKF bei sehr kurzen Wartezeiten ($t_w \leq 100min$) mithilfe der TRC-Methode (siehe *Gleichung 4.35*). Bei längeren Wartezeiten ($t_w > 100min$) erfolgte die Berechnung der IAKF mithilfe eines Software-Korrelators. Der dynamische Strukturfaktor $f(q, \tau, t_w)$ ergibt sich dann in beiden Fällen durch Anwendung der Siegert-Relation. In *Kapitel 6.6.4* wurde gezeigt, dass beide Methoden bei hinreichend langsamer Dynamikentwicklung äquivalent zueinander sind. Der dort gezeigte Vergleich erfolgte für die auch hier verwendete Probe mit $\Phi = 0,574$, welche innerhalb der hier präsentierten Proben die schnellste Dynamikentwicklung zeigte. Somit ist es für alle Proben gerechtfertigt, nur bis zu einer Wartezeit von $t_w \leq 100min$ die TRC-Methode zu verwenden.

Abbildung 7.2 zeigt den Verlauf von $f(q, \tau, t_w)$ für eine metastabile Probe. Ein Plateau trennt den ersten schnellen Prozess von dem zweiten langsamen Prozess. Der schnelle Prozess wird hier und im Folgenden als β -Relaxation und der langsame Prozess als α -Relaxation bezeichnet⁵³. Der Übergangspunkt lässt sich mithilfe der Width-Function bestimmen, welche in Analogie zum mittleren Verschiebungsquadrat definiert ist als [162, 187]

$$w(q, \tau, t_w) = -\frac{\ln(f(q, \tau, t_w))}{q^2}. \quad (7.1)$$

Die Width-Function ist für den dynamischen Strukturfaktor aus *Abbildung 7.2* in *Abbildung 7.3* dargestellt. Wären die Relaxationen der Fluktuationen der Partikelanzahldichte rein diffusiv, so würde $w(q, \tau, t_w)$ linear mit τ ansteigen und die logarithmische Steigung

$$n(q, \tau, t_w) = \frac{d \log(w(q, \tau, t_w))}{d \log(\tau)} \quad (7.2)$$

wäre Eins für alle τ . Dies ist bei den hier untersuchten metastabilen Proben nicht der Fall. Die logarithmische Steigung $n(q, \tau, t_w)$ der Width-Function ist rechts in *Abbildung 7.3* dar-

⁵³Der erste und zweite Relaxationsprozess bei metastabilen Schmelzen wird in der Literatur nicht einheitlich als β - und α -Relaxation bezeichnet.

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

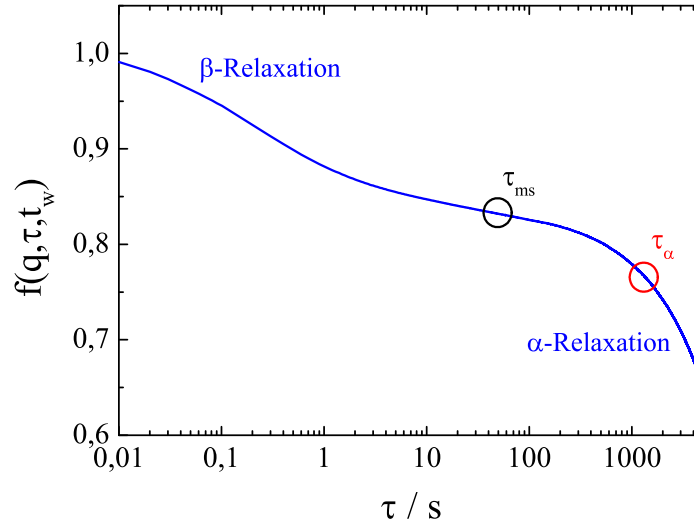


Abbildung 7.2.: Dynamischer Strukturfaktor $f(q, \tau, t_w)$ für eine Probe mit $\Phi = 0,594$. Die β -Relaxation und die α -Relaxation sind durch ein Plateau getrennt. Die charakteristische Delaytime am Übergang zwischen den beiden Relaxationen wird als τ_{ms} bezeichnet. Die zweite charakteristische Delaytime liegt innerhalb der α -Relaxation und ist definiert über $\tau_\alpha = 25\tau_{ms}$. Siehe Text für nähere Informationen über die Definitionen der beiden Zeiten.

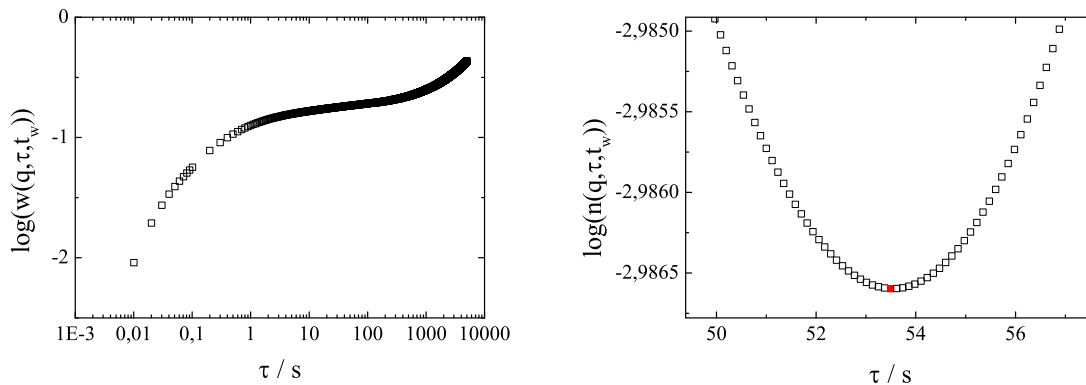


Abbildung 7.3.: Links: Width-Funktion des dynamischen Strukturfaktors aus *Abbildung 7.2*. Rechts: Logarithmische Steigung der Width-Funktion zur Bestimmung des Übergangs zwischen β -Relaxation und α -Relaxation. Das Minimum von $\log(n(q, \tau, t_w))$ ist rot markiert.

gestellt. Sie wird auch als „stretching-function“ bezeichnet und gibt die Kopplung zwischen β -Relaxation und α -Relaxation an. Das Minimum der Steigung $\nu(q, t_w) = \min(n(q, \tau, t_w))$ wird als „maximum-stretching“ bezeichnet, weil an diesem Punkt die β -Relaxation und die α -Relaxation maximal korreliert sind. Die dazugehörige Delaytime wird mit τ_{ms} bezeichnet, welche analog zu [162, 187] als Übergang zwischen der β -Relaxation $f(q, \tau < \tau_{ms}, t_w)$ und der α -Relaxation $f(q, \tau > \tau_{ms}, t_w)$ definiert wird.

Für alle untersuchten Volumenbrüche wurde der Übergang zwischen β -Relaxation und α -Relaxation bestimmt. Dieser Übergang wird als Plateauwert $f_P = f(q, \tau_{ms}, t_w)$ bezeichnet. Die Änderungen der dynamischen Eigenschaften während der Erstarrung lassen sich mithilfe der wartezeitabhängigen Entwicklung des Plateauwerts

$$f_P = f(q, \tau_{ms}, t_w) \quad (7.3)$$

und des Langzeitwerts

$$f_{LT} = f(q, \tau_\alpha, t_w) \quad (7.4)$$

quantifizieren. Der Langzeitwert f_{LT} ist nicht scharf definiert, er muss aber zur Beschreibung der Strukturrelaxation innerhalb der α -Relaxation liegen. Zur näheren Untersuchung wurde für drei verschiedene Delaytimes ($20\tau_{ms}$, $25\tau_{ms}$, $30\tau_{ms}$) die wartezeitabhängige Entwicklung von f_{LT} berechnet. Das Ergebnis ist links in *Abbildung 7.4* dargestellt. Die Verläufe von f_{LT} zeigen alle die gleiche wartezeitabhängige Entwicklung. Die Ergebnisse weichen nur bei kurzen Wartezeiten voneinander ab, weil das System zu dieser Zeit bei längeren Delaytimes schon stärker relaxiert ist. Rechts in *Abbildung 7.4* ist der Verlauf von $f(q, 25\tau_{ms}, t_w)$ gegenüber dem Verlauf von $f(q, 20\tau_{ms}, t_w)$ aufgetragen. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Verläufen. Der Vergleich zeigt, dass der wartezeitabhängige Verlauf von f_{LT} nicht von der gewählten Delaytime abhängt, solange diese innerhalb der α -Relaxation liegt. Für die Auswertung wurde der Langzeitwert deshalb zu

$$f_{LT} = f(q, 25\tau_{ms}, t_w) \quad (7.5)$$

gewählt. Die Korrelationszeit wurde entsprechend der Untersuchungen in *Kapitel 6.5.5* eine Dekade länger als die Delaytime in der α -Relaxation gewählt und betrug somit immer $T = 250\tau_{ms}$.

Die zeitliche Entwicklung der Erstarrung lässt sich mithilfe des statischen Struktur factors $S(q, t_w)$ untersuchen. Die zeitliche Entwicklung des statischen Struktur factors der sich während der Erstarrung bildenden Objekte $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$ lässt sich durch Subtraktion

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

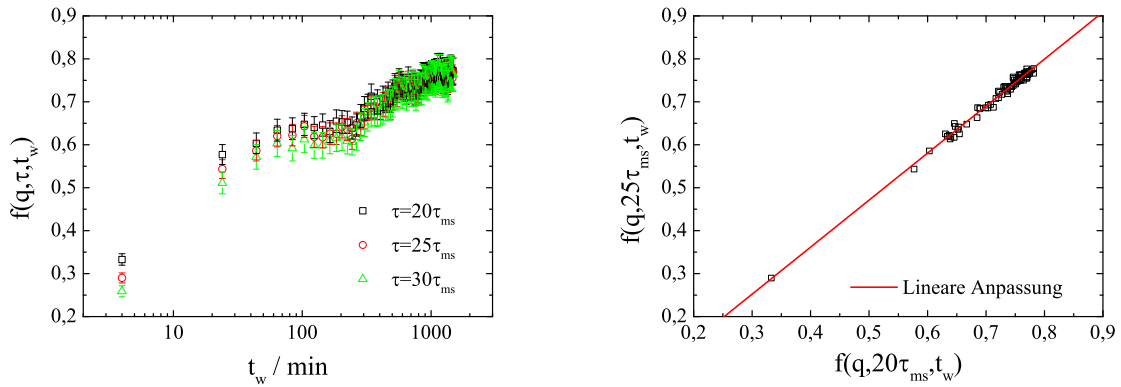


Abbildung 7.4.: Links: Zeitliche Entwicklung des dynamischen Strukturfaktors bei $\tau = 20\tau_{ms}$, $25\tau_{ms}$ und $30\tau_{ms}$. Die Ergebnisse weichen nur bei kurzen Wartezeiten voneinander ab, weil das System zu dieser Zeit bei längeren Delaytimes schon stärker relaxiert ist. Rechts: Vergleich zwischen der zeitlichen Entwicklung von $f(q, 20\tau_{ms}, t_w)$ und $f(q, 25\tau_{ms}, t_w)$. Für beide Delaytimes ergibt sich der gleiche zeitliche Verlauf, was durch die lineare Anpassung (rote Linie) bestätigt wird. Die zeitliche Entwicklung des Langzeitwertes f_{LT} ist somit unabhängig von der gewählten Auslesezeit, solange diese innerhalb der α -Relaxation liegt.

des fluiden Hintergrunds berechnen

$$\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w) = S(q, t_w) - \beta(t_w)S_{fluid}(q, t_w). \quad (7.6)$$

Dabei sind $\alpha(t_w)$ und $\beta(t_w)$ Skalierungsfaktoren, welche dem steigenden Anteil an sich bildenden Objekten bzw. dem sinkenden Anteil an fluidem Material Rechnung tragen. Eine Entwicklung von $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$ bedeutet, dass sich in der Schmelze Objekte (Precursor/Kristallite) gebildet haben, welche sich in ihren strukturellen Eigenschaften deutlich von der metastabilen Schmelze zum Zeitpunkt $t_w = 2min$ (Start der Messung) unterscheiden. Aus der zeitlichen Entwicklung von $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$ lassen sich die charakteristischen Parameter der Erstarrungskinetik berechnen. Die hier verwendete Notation ist analog zu [33, 188], weshalb für $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$ der Ausdruck fester Anteil des statischen Strukturfaktors gewählt wird. Nähere Informationen zur Datenauswertung finden sich in *Kapitel 6.4.2* sowie in [33, 188, 213]. Durch eine Pseudo-Voigt-Anpassung an den Hauptpeak (Precursorpeak oder $(111)_{fcc}$ -Peak und den $(220)_{fcc}$ -Peak können die Peakfläche $A_{hkl}(t_w)$, die Peakbreite $\Delta q_{hkl}(t_w)$ (FWHM) und die Peakposition $q_{hkl}(t_w)$ der einzelnen Peaks in Abhängigkeit der Wartezeit bestimmt werden, wobei hkl für die Millerschen Indizes steht. Daraus lassen sich die charakteristischen Parameter der Erstarrungskinetik bestimmen. Die Auflistung und Notation der Parameter orientiert sich an [33], wo sich auch noch

weiterführende Informationen finden. Der Anteil an Partikeln, welche sich innerhalb von sich bildenden Objekten befinden, wird mit $X_{hkl}(t_w)$ bezeichnet und lässt sich aus der Peakfläche A_{hkl} bestimmen

$$X_{hkl}(t_w) = cA_{hkl}(t_w), \quad (7.7)$$

wobei c ein Normalisierungsfaktor ist, welcher vom Gleichgewichtsphasendiagramm abhängt. $X_{hkl}(t_w)$ wird auch als Anteil der festen Phase bezeichnet. Die durchschnittliche Größe der festen Objekte lässt sich aus der Halbwertsbreite (FWHM) des entsprechenden Peaks bestimmen

$$L_{hkl}(t_w) = 2 \frac{\pi K_{hkl}}{\Delta q_{hkl}(t_w)}, \quad (7.8)$$

wobei K_{hkl} die Scherrer-Konstante ist. Der Volumenbruch innerhalb der Objekte wird als Volumenbruch der festen Phase Φ_{fest} bezeichnet und berechnet sich aus der Position des Precursor bzw. des $(111)_{fcc}$ -Peaks $q_{Hauptpeak}(t_w)$ unter Annahme einer lokalen fcc oder hcp Struktur

$$\Phi_{fest}(t_w) = \frac{2(q_{Hauptpeak}(t_w)R)^3}{3\pi^2 3^{\frac{3}{2}}}. \quad (7.9)$$

Die Anzahldichte der festen Objekte $n(t_w)$ ergibt sich aus

$$n(t_w) = \frac{X(t_w)}{1,25(L(t_w))^3}. \quad (7.10)$$

Messprozedere

Für beide Lichtstreuexperimente wurden Proben mit demselben Volumenbruch präpariert. Zu Beginn der Messung befanden sich alle Proben im metastabilen Zustand, was durch Rotieren auf einem Rotationsmischer (mindestens 24h) und anschließendem Durchmischen mithilfe eines Magnetrührers gewährleistet wurde. Nach Beendigung des Scherschmelzens wurden die Proben in die jeweilige Lichtstreuanlage eingebracht und die Messung gestartet. Die vergangene Zeit nach Beendigung des Scherschmelzens und Starten der Messung betrug immer $t_w = 2min$, was somit die kürzeste zugängliche Wartezeit darstellt.

7.3. Ergebnisse

Es sei an dieser Stelle nochmal darauf hingewiesen, dass die in diesem Kapitel beschriebene Untersuchung eine Kooperation mit Herrn M. Franke war. Die Messungen der zeitlichen Entwicklung des statischen Strukturfaktors $S(q, t_w)$ mit der Bragg-Lichtstreuanlage und die Auswertung dieser Daten zur Bestimmung der Erstarrungskinetik wurden ausschließ-

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

lich von Herrn M. Franke durchgeführt. Die Messungen des dynamischen Struktur factors $f(q, \tau, t_w)$ und die Messungen mit der linearen CCD sowie alle damit verbundenen Auswertungen wurden ausschließlich von dem Autor dieser Arbeit durchgeführt.

Die Untersuchungen erstreckten sich über einen Volumenbruchbereich von $0,563 \leq \Phi \leq 0,602$. Im Folgenden sollen exemplarisch die Ergebnisse von drei Volumenbrüchen diskutiert werden. Dabei sollen zuerst die Ergebnisse der Proben mit einem Volumenbruch klar unterhalb des Glasübergangs $\Phi = 0,574 < \Phi_g$ und klar oberhalb des Glasübergangs $\Phi = 0,602 > \Phi_g$ diskutiert werden. Als letztes sollen die Ergebnisse der Probe, welche sich am Glasübergang $\Phi = 0,585 \approx \Phi_g$ befindet, diskutiert werden.

7.3.1. Probe unterhalb des Glasübergangs $\Phi = 0,574 < \Phi_g$

Strukturentwicklung

In *Abbildung 7.5 a)* ist die zeitliche Entwicklung des statischen Struktur factors dargestellt. Bei kurzen Wartezeiten ($t_w \leq 230min$) zeigt lediglich der Hauptpeak des Struktur factors $S(q, t_w)$ einen signifikanten Anstieg, aber noch keine Positionsänderung. Im höheren q-Bereich können zu dieser Zeit keine Veränderungen wahrgenommen werden. Eine deutliche Änderung tritt für Wartezeiten von $t_w > 230min$ auf. Der Hauptpeak steigt weiter an und das Maximum verschiebt sich zu kleineren q-Werten. Zusätzlich spaltet sich der Peak bei höheren q-Werten in zwei separate Peaks auf und die Peakpositionen verschieben sich zu kleineren q-Werten.

Die Änderungen sind deutlicher in der zeitlichen Entwicklung des Struktur factors der festen Phase $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$ in *b)* zu erkennen. Für $t_w \leq 230min$ zeigt nur der Hauptpeak einen signifikanten Anstieg. Mit fortschreitender Wartezeit werden zwei Peaks im höheren q-Bereich sichtbar. Den Peaks können kristalline Strukturen zugeordnet werden. Die entsprechenden Millerschen Indizes sind in der *Abbildung b)* dargestellt. Etwa zeitgleich mit dem Aufspalten des zweiten Peaks verschiebt sich der Hauptpeak zu kleineren q-Werten und der $(101)_{hcp}$ -Peak wird sichtbar. Ein Anwachsen von $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$ bedeutet, dass sich in der Probe Objekte gebildet haben, welche sich in ihrer Struktur deutlich von der Struktur in der metastabilen Schmelze zum Zeitpunkt $t_w = 2min$ (Start der Messung) unterscheiden. Bereits vor dem Auftreten von höherwertigen kristallinen Peaks kann ein Anwachsen des Peaks im niedrigeren q-Bereich beobachtet werden. Daraus lässt sich schließen, dass zu frühen Zeiten Objekte gebildet werden, welche lediglich eine vorkristalline Ordnung aufweisen. Zu späteren Zeiten, wenn auch die höherwertigen kristallinen Peaks in $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$ sichtbar sind, liegen Objekte mit kristalliner Ordnung vor.

Aus $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$ lassen sich charakteristische Parameter der Erstarrungskinetik wie der Anteil der festen Phase $X(t_w)$, die durchschnittliche Größe der festen Objekte $L(t_w)$, die Anzahldichte der festen Objekte $n(t_w)$ und der Volumenbruch der festen Phase $\Phi_{fest}(t_w)$ bestimmen. Diese sind in *Abbildung 7.5 d)* und *e)* dargestellt. Aus der zeitlichen Entwicklung des Anteils der festen Phase lässt sich die Kristallisation in drei Zeitabschnitte einteilen, welche rechts in *Abbildung 7.5* durch die senkrechten gestrichelten Linien markiert sind. Die Beschreibung der Daten erfolgt im Folgenden entlang dieser drei Zeitabschnitte.

1. Zeitbereich $t_w \leq 150min$

Der Anteil an festem Material $X(t_w)$ zeigt im ersten Drittel dieses Zeitbereichs einen steilen Anstieg und flacht zum Ende des Zeitbereichs wieder ab. Die Größe der sich bildenden Objekte bleibt während dieses Zeitbereichs näherungsweise konstant und beträgt etwa $12\mu m$. Der Volumenbruch der festen Phase beträgt $\Phi_{fest}(t_w) \approx 61\%$ und ist somit deutlich höher als der Volumenbruch der Probe. Die Anzahldichte $n(t_w)$ der festen Objekte steigt im ersten Drittel des Zeitbereichs deutlich an und zum Ende des Zeitbereichs wird die Steigung wieder kleiner.

2. Zeitbereich $150min < t_w \leq 2000min$

Die Steigung von $X(t_w)$ wird am Anfang des Zeitbereichs größer, hat in der Mitte des Zeitbereichs den größten Wert und wird zum Ende des Zeitbereichs wieder kleiner. Die Größe der Objekte nimmt in diesem Zeitbereich leicht zu. Zusätzlich können ab diesem Zeitbereich der Anteil der festen Phase und die durchschnittliche Objektgröße aus dem $(220)_{fcc}$ -Peak bestimmt werden. Diese sind in *d)* blau dargestellt. Es zeigt sich, dass der Anteil an festem Material einen ähnlich starken Anstieg aufweist, jedoch die durchschnittliche Objektgröße deutlich schneller ansteigt. Die Anzahldichte zeigt in diesem zweiten Zeitbereich ihren stärksten Anstieg und der Volumenbruch der festen Phase nimmt kontinuierlich von $\Phi_{fest} = 61\%$ auf $\Phi_{fest} = 59\%$ ab.

3. Zeitbereich $t_w > 2000min$

Der Anteil des festen Materials, berechnet aus dem $(111)_{fcc}$ -Peak und aus dem $(220)_{fcc}$ -Peak, steigt weiter an und läuft auf einen Wert von $X(t_w) = 1$. Die durchschnittliche Größe der festen Objekte steigt weiter an und liegt am Ende der Messzeit bei $L^{(110)}(t_w) \approx 15\mu m$ und $L^{(220)}(t_w) \approx 7,5\mu m$. Die Anzahldichte nimmt in diesem dritten Zeitbereich ab und der Volumenbruch fällt auf einen Wert von $\Phi_{fest}(t_w) \approx 58\%$, welcher sehr nahe an dem Volumenbruch der Probe liegt.

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

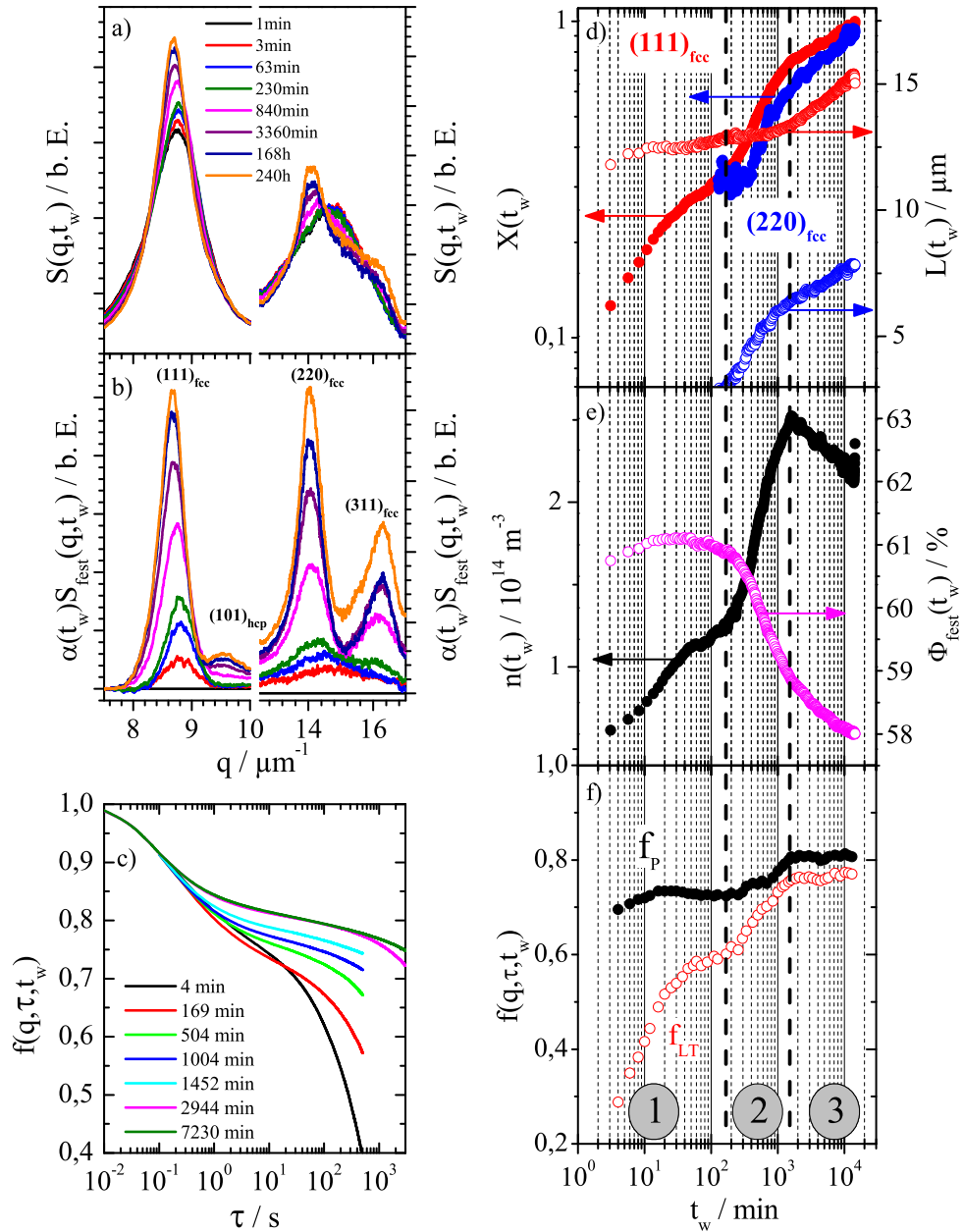


Abbildung 7.5.: Probe unterhalb des Glasübergangs ($\Phi = 0,574 < \Phi_g$). Zeitliche Entwicklung der strukturellen und dynamischen Eigenschaften während der Erstarrung. a) Zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors $S(q, t_w)$. b) Zeitliche Entwicklung des festen Anteils des Strukturfaktors $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$. c) Dynamischer Strukturfaktor $f(q, \tau, t_w)$ für unterschiedliche Wartezeiten. d) Anteil des festen Materials $X(t_w)$ und durchschnittliche Größe der festen Objekte $L(t_w)$. e) Anzahldichte der festen Objekte $n(t_w)$ und Volumenbruch $\Phi_{fest}(t_w)$ der festen Phase. f) Zeitliche Entwicklung des dynamischen Strukturfaktors am Plateauwert $f_P = f(q, \tau_{ms}, t_w)$ und am Langzeitwert $f_{LT} = f(q, 25\tau_{ms}, t_w)$. Anhand des Verlaufs von $X(t_w)$ können die drei markierten Zeitbereiche identifiziert werden.

Dynamikentwicklung

Neben der zeitlichen Entwicklung der strukturellen Eigenschaften wurde auch die zeitliche Entwicklung des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau, t_w)$ untersucht. In *Abbildung 7.5 c*) ist die zeitliche Entwicklung von $f(q, \tau, t_w)$ dargestellt⁵⁴. Mit fortschreitender Wartezeit bildet sich ein Plateau zwischen der β -Relaxation (Kurzzeitrelaxation) und der α -Relaxation (Langzeitrelaxation). Der Plateauwert steigt immer weiter an und die α -Relaxation streckt sich zu längeren Delaytimes τ . Nach einer Wartezeit von $t_w = 7230min$ zeigt $f(q, \tau, t_w)$ keine signifikante Entwicklung mehr mit fortschreitender Wartezeit.

Die zeitliche Entwicklung von $f(q, \tau, t_w)$ lässt sich genauer an der in f) dargestellten zeitlichen Entwicklung des Plateauwerts f_P und des Langzeitwerts f_{LT} studieren⁵⁵. In dem Verlauf des Langzeitwerts zeigen sich deutlich die anhand von $X(t_w)$ definierten Zeitbereiche. Zu Beginn des ersten Zeitbereichs bei $t_w = 4min$ beträgt der Plateauwert $f_P = 0,70$ und der Langzeitwert $f_{LT} = 0,29$, woraus sich eine Differenz von $\Delta f = 0,41$ ergibt. Innerhalb des ersten Zeitbereichs zeigt der Plateauwert einen leichten Anstieg auf $f_P = 0,72$, wohingegen der Langzeitwert einen starken Anstieg auf $f_{LT} = 0,60$ zeigt. Am Ende des ersten Zeitbereichs ist die Steigung des Langzeitwerts deutlich geringer und die Differenz zwischen Plateauwert und Langzeitwert hat sich auf $\Delta f = 0,12$ verringert. Während des zweiten Zeitbereichs steigen sowohl f_P als auch f_{LT} weiter an und laufen auf einen Sättigungswert. Dabei ist der Anstieg von f_{LT} deutlich stärker als der von f_P und die Differenz verringert sich weiter auf $\Delta f = 0,05$. Im dritten Zeitbereich bleibt der Plateauwert konstant bei $f_P = 0,80$, während der Langzeitwert noch leicht von $f_{LT} = 0,75$ auf $f_{LT} = 0,77$ ansteigt. Am Ende des dritten Zeitbereichs (Ende der Messung, $t_w = 13000min$) beträgt die Differenz zwischen Plateauwert und Langzeitwert $\Delta f = 0,03$ und somit noch 6% der Differenz zu Beginn der Messung ($t_w = 4min$).

⁵⁴Bei Proben mit einer starken Abhängigkeit der Partikeldynamik von der Wartezeit t_w hat die Korrelationszeit T einen großen Einfluss auf den Verlauf von $f(q, \tau, t_w)$ (siehe *Kapitel 6.5.5*). Für kurze Wartezeiten ($t_w \leq 1452min$) wurde deshalb eine Korrelationszeit von $T = 5000s$ ($83min$) gewählt und die dynamischen Strukturfaktoren sind bis zu einer Delaytime von $\tau = 500s$ gezeigt. Bei längeren Wartezeiten ($t_w \geq 2944min$) zeigt die Probe keine starke Abhängigkeit mehr von der Wartezeit t_w und die Korrelationszeit wurde zu $T = 30000s$ ($500min$) gewählt. Dies führt zu einer signifikanten Verbesserung der Statistik innerhalb der α -Relaxation und $f(q, \tau, t_w)$ kann bis zu längeren Delaytimes aufgelöst werden. Die dynamischen Strukturfaktoren bei längeren Wartezeiten sind bis zu einer Delaytime von $\tau = 3000s$ dargestellt.

⁵⁵Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die Plateauwerte f_P und die Langzeitwerte f_{LT} für Wartezeiten $t_w \leq 100min$ mithilfe der TRC-Methode berechnet wurden. Deshalb ist zu diesen Wartezeiten kein direkter Vergleich zwischen den Abbildungen c) und f) möglich.

7.3.1.1. Diskussion

Aus der Analyse der zeitlichen Entwicklung des Strukturfaktors der festen Phase konnte in dem hier untersuchten kolloidalen HK-System ein mehrstufiger Kristallisationsprozess nachgewiesen werden. In der Literatur finden sich für die drei identifizierten Zeitbereiche die Bezeichnungen Induktion, Hauptkristallisation und Reifung [91]. Anhand dieser drei Phasen des Kristallisationsprozesses sollen die Messergebnisse im Folgenden diskutiert werden.

1. Induktion

Während der Induktion kommt es zur Bildung von komprimierten Objekten. Diese komprimierten Objekte werden in Anlehnung an *Kapitel 3.3.4* im Folgenden als Precursor bezeichnet. Die Größe der Precursor bleibt von der Bildung bis zum Ende der Induktionsphase in etwa konstant. Daraus lässt sich schließen, dass die Precursor zu dieser frühen Phase des Kristallisationsprozesses nicht wachstumsfähig sind. Mit den Precursoren existieren in der metastabilen Schmelze Objekte, welche sich in ihrer strukturellen Ordnung von dem umgebenden Fluid unterscheiden.

2. Hauptkristallisation

Während der Hauptkristallisation zeigt der Anteil der festen Phase seinen stärksten Anstieg. Zur Streuintensität des höherwertigen $(220)_{fcc}$ -Peaks tragen nur Kristallite bei, während der $(111)_{fcc}$ -Peak eine Überlagerung der Streuintensitäten von Precursoren und Kristalliten ist. Das Ansteigen des $(220)_{fcc}$ -Peaks während der Hauptkristallisation zeigt, dass es zu einer strukturellen Umordnung kommt. Die Tatsache, dass das aus dem $(220)_{fcc}$ -Peak berechnete Wachstum deutlich stärker ist, die berechnete Kristallitgröße aber einige Partikeldurchmesser kleiner ist, deutet darauf hin, dass sich die Kristallite innerhalb der vorkristallinen Precursor bilden. Auch in Computersimulationen wurde gefunden, dass sich die Kristallite aus den Precursoren bilden [21, 23, 92]. Erst nach dieser Umwandlung sind die Kristallite wachstumsfähig, was sich in der Entwicklung des $(220)_{fcc}$ -Peaks zeigt.

3. Reifung

Mit Einsetzen der Reifung ist das komplette Volumen von polykristallinem Material erfüllt und das Kristallwachstum kommt zum Erliegen. Aus energetisch günstigeren Gründen wachsen die größeren Kristallite auf Kosten der kleineren (vgl. auch *Kapitel 3.3.3*). Dies äußert sich in einem Abnehmen der Kristallitanzahldichte und in einer Vergrößerung der durchschnittlichen Kristallitgröße. Der Volumenbruch der festen Phase nimmt weiter ab

und liegt am Ende der Messzeit in der Nähe des Probenvolumenbruchs.

Die Precursor sind im Gegensatz zum umgebenden Fluid deutlich stärker komprimiert. Über ihre genaue strukturelle Ordnung lassen sich aber anhand des Strukturfaktors keine genauen Aussagen treffen. Gasser et al. haben mithilfe von konfokaler Mikroskopie kritische Kristallkeime in leicht geladenen kolloidalen HK-Systemen untersucht [190]. Sie fanden, dass die Dichte der Kristallkeime größer ist als das sie umgebende Fluid und das vorwiegend fcc, hcp und fluidartige Strukturen innerhalb der Kristallkeime auftreten. In HK-Simulationen konnte bestätigt werden, dass die Precursor verdichtete vorkristalline Objekte niedriger Symmetrie sind, aus denen sich die Kristallite bilden [21, 23].

Anhand der kristallisierenden Probe mit $\Phi = 0,574$ konnte das in der Literatur etablierte zweistufige Kristallisationsszenario bestätigt werden [22, 23]. Die Kristallite bilden sich nicht durch spontane Fluktuationen aus der metastabilen Schmelze, sondern entstehen aus vorkristallinen Objekten niedriger Ordnung (Precursoren).

Die einzelnen Phasen der Kristallisation konnten auch in dem zeitlichen Verlauf des dynamischen Strukturfaktors identifiziert werden. Besonders im Verlauf von f_{LT} lassen sich die drei Phasen der Kristallisation identifizieren. Bevor in einer abschließenden Diskussion die Zusammenhänge zwischen der strukturellen und der dynamischen Entwicklung näher diskutiert werden, sollen zunächst die Ergebnisse der Untersuchungen an der Probe oberhalb des Glasübergangs ($\Phi = 0,602$) und danach die der Probe am Glasübergang ($\Phi = 0,585$) präsentiert und kurz diskutiert werden.

7.3.2. Probe oberhalb des Glasübergangs $\Phi = 0,602 > \Phi_g$

Strukturentwicklung

Die Ergebnisse der Untersuchung oberhalb des Glasübergangs sind in *Abbildung 7.6* dargestellt. Der statische Strukturfaktor $S(q, t_w)$ und der statische Strukturfaktor der festen Phase $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$ sind in a) und b) dargestellt. Es zeigt sich, dass nur der erste Peak bei $q \approx 8,9\mu m^{-1}$ mit fortschreitender Wartezeit anwächst. Dabei bleiben die Position und die Breite des Peaks näherungsweise konstant. Bragg-Peaks höherer Ordnung konnten innerhalb der Messzeit von zwei Wochen nicht beobachtet werden.

Die aus $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$ bestimmten charakteristischen Parameter der Erstarrungskinetik wie der Anteil der festen Phase $X(t_w)$, die durchschnittliche Größe der festen Objekte $L(t_w)$, die Anzahldichte der festen Objekte $n(t_w)$ und der Volumenbruch der festen Phase $\Phi_{fest}(t_w)$ sind in d) und e) dargestellt. Mit fortschreitender Wartezeit steigt der Anteil der festen Phase kontinuierlich an und sättigt auf einen Wert von $X(t_w) \approx 0,2$. Die durchschnittliche Größe der festen Objekte bleibt während der kompletten Messzeit näherungsweise konstant

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

bei einem Wert von $L(t_w) = 10\mu m$. Auch der Volumenbruch der festen Phase ändert sich nicht signifikant während der Messzeit und oszilliert um einen Wert von $\Phi_{fest} = 0,625$, welcher deutlich höher ist als der Volumenbruch der Probe. Die Anzahldichte der festen Objekte steigt bis zu einer Wartezeit von $t_w = 1000min$ an und geht dann in Sättigung. Bei der Probe oberhalb des Glasübergangs lässt sich anhand der Messdaten kein Übergang in einen anderen Zeitbereich feststellen. Es zeigt sich, dass es nach einer Wartezeit von $t_w = 1000min$ bis zum Ende der Messzeit nach zwei Wochen zu keiner signifikanten Veränderung der charakteristischen Parameter kommt.

Dynamikentwicklung

Die zeitliche Entwicklung des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau, t_w)$ ist in *Abbildung 7.6 c)* dargestellt. Es zeigt sich, dass es mit fortschreitender Wartezeit zu keiner Entwicklung innerhalb der β -Relaxation kommt. Bereits bei kurzen Wartezeiten ist das Plateau zwischen β -Relaxation und α -Relaxation deutlich ausgebildet. Die α -Relaxation streckt sich zu längeren Delaytimes und nach einer Wartezeit von $t_w = 4320min$ ist die Strukturrelaxation fast vollständig eingefroren.

Die Plateauwerte f_P und die Langzeitwerte f_{LT} sind in *f)* dargestellt. Der Plateauwert zeigt innerhalb der ersten 20 Minuten einen leichten Anstieg von $f_P = 0,77$ auf $f_P = 0,89$ und zeigt dann bis zum Ende der Messzeit keine Entwicklung mehr. Dagegen zeigt der Langzeitwert innerhalb der ersten 100 Minuten seinen steilsten Anstieg und steigt dann mit verringerter Steigung bis zu einer Wartezeit von $t_w = 1000min$ weiter an. Innerhalb der ersten 1000 Minuten steigt der Langzeitwert von $f_{LT} = 0,27$ auf $f_{LT} = 0,88$ an. Somit verringert sich innerhalb der Messung die Differenz von $\Delta f = 0,50$ auf $\Delta f = 0,01$ und beträgt am Ende der Messung ($t_w = 13000min$) noch 2% des Anfangswertes bei $t_w = 2min$.

7.3.2.1. Diskussion

Bei der Untersuchung der Glasprobe konnte innerhalb der Messzeit von zwei Wochen lediglich ein Anstieg des Hauptpeaks des Strukturfaktors beobachtet werden. Höherwertige Peaks im größeren q -Bereich konnten nicht beobachtet werden. Es wird somit keine Kristallisation beobachtet und die Probe verbleibt im Glaszustand. Am zeitlichen Verlauf der charakteristischen Parameter $X(t_w)$, $L(t_w)$, $n(t_w)$ und $\Phi_{fest}(t_w)$ kann kein Übergang zwischen unterschiedlichen Zeitbereichen identifiziert werden. Die Messungen des dynamischen Strukturfaktors zeigen, dass bei der hier untersuchten Probe das Alterungsverhalten kolloidaler HK-Gläser beobachtet werden konnte. Dieses zeichnet sich dadurch aus, dass sich

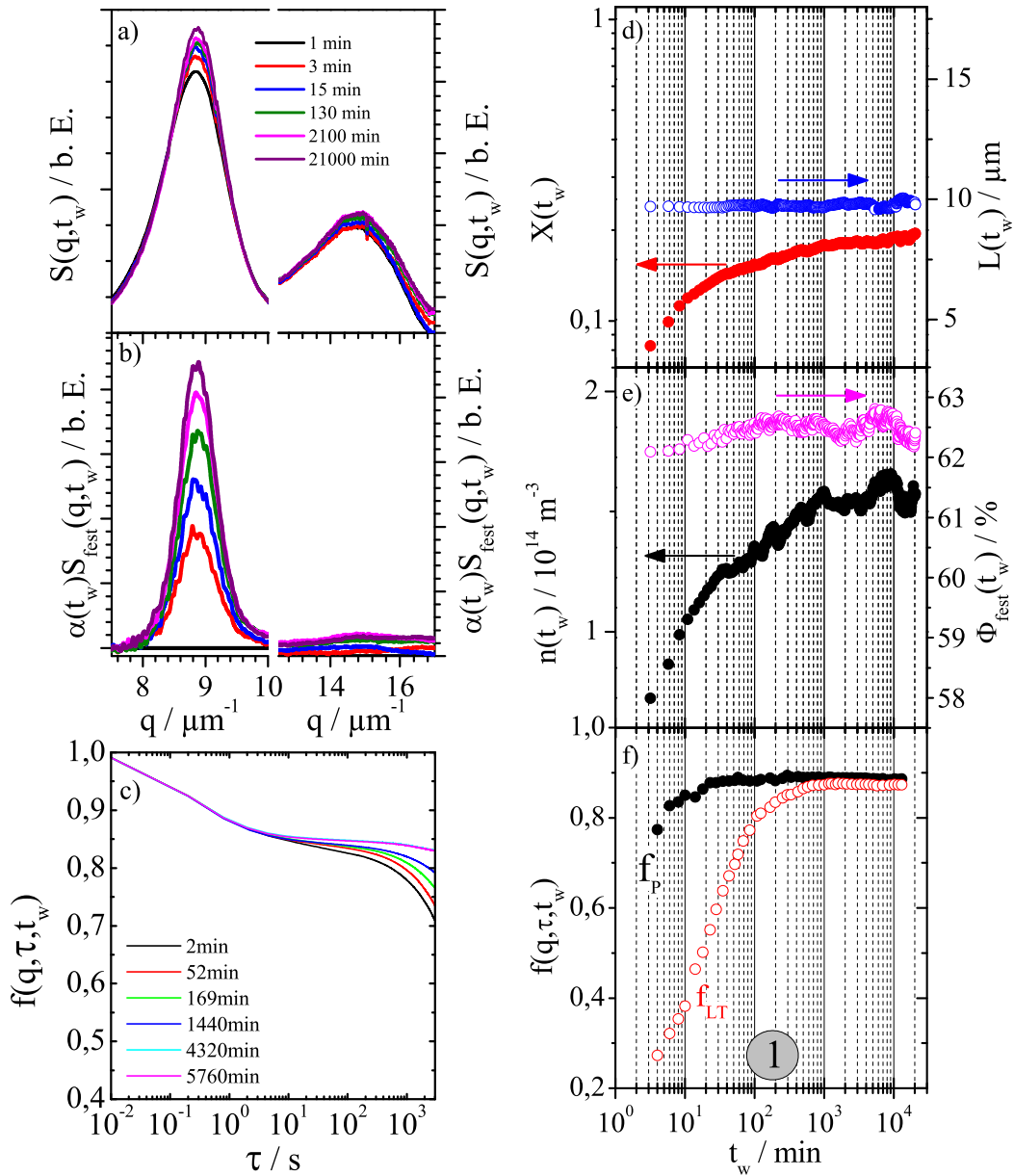


Abbildung 7.6.: Probe oberhalb des Glasübergangs ($\Phi = 0,602 > \Phi_g$). Zeitliche Entwicklung der strukturellen und dynamischen Eigenschaften während der Erstarrung. a) Zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors $S(q, t_w)$. b) Zeitliche Entwicklung des festen Anteils des Strukturfaktors $\alpha(t_w) S_{fest}(q, t_w)$. c) Dynamischer Strukturfaktor $f(q, \tau, t_w)$ für unterschiedliche Wartezeiten. d) Anteil des festen Materials $X(t_w)$ und durchschnittliche Größe der festen Objekte $L(t_w)$. e) Anzahldichte der festen Objekte $n(t_w)$ und Volumenbruch $\Phi_{fest}(t_w)$ der festen Phase. f) Zeitliche Entwicklung des dynamischen Strukturfaktors am Plateauwert $f_p(q, \tau_{ms}, t_w)$ und am Langzeitwert $f_{LT} = f(q, 25\tau_{ms}, t_w)$. Anhand des Verlaufs von $X(t_w)$ kann nur ein Zeitbereich identifiziert werden.

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

mit fortschreitender Wartezeit keine Entwicklung innerhalb der β -Relaxation zeigt, der Plateauwert f_P näherungsweise konstant bleibt und die α -Relaxation ansteigt und sich zu längeren Delaytimes streckt. Diese Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit der Modenkopplungstheorie [115].

Links in *Abbildung 7.7* ist die wartezeitabhängige Entwicklung des dynamischen Struk-

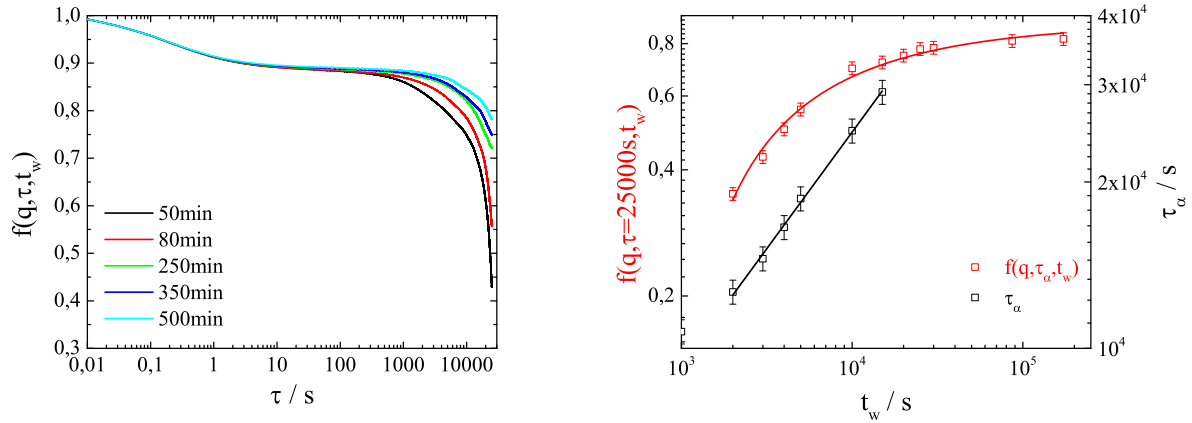


Abbildung 7.7.: Links: Dynamischer Strukturfaktor $f(q, \tau, t_w)$ für die Probe mit $\Phi = 0,602 > \Phi_g$ zu den angegebenen Wartezeiten. Mit fortschreitender Wartezeit verlangsamt sich die Strukturrelaxation kontinuierlich. Dies wird auch als Alterung (engl. ageing) bezeichnet. Rechts: Wartezeitabhängiger Verlauf von $f(q, \tau_\alpha = 25000s, t_w)$ und von τ_α , welches über $f(q, \tau_\alpha, t_w) = 0,7$ definiert ist. Siehe Text für nähere Informationen.

turfaktors der Probe mit $\Phi = 0,602$ zu ausgewählten Wartezeiten t_w angegeben. Rechts in *Abbildung 7.7* ist die wartezeitabhängige Entwicklung von $f(q, \tau = 25000s, t_w)$ dargestellt. Nach Martinez et al. [162] ist die einfachste Gesetzmäßigkeit, mit der sich der Verlauf von $f(q, \tau = 25000s, t_w)$ beschreiben lässt, durch folgendes Potenzgesetz gegeben

$$f(q, \tau_\alpha, t_w) = A(q) \left[1 - \left(\frac{t_w}{t_0} \right)^{-b} \right]. \quad (7.11)$$

Aus der Anpassung in *Abbildung 7.7* ergeben sich für die Parameter die folgenden Werte $A(q) = 0,891$, $t_0 = 313,58$ und $b = 0,69$. Für ein „perfekt“ gealtertes Glas würde $A(q) = f(q, \infty)$ gelten. Die Ergebnisse liegen in der Größenordnung wie die Ergebnisse von Martinez et al., welche bei ihrem kolloidalen HK-System (PMMA-PHSA-System) für den Exponenten einen Wertebereich von $b = 0,2 - 0,65$ für unterschiedliche Delaytimes τ gefunden haben. Eine quantitativer Vergleich ist aufgrund der unterschiedlichen Systemeigenschaften nicht möglich, jedoch konnte in dem hier verwendeten HK-System die gleiche

wartezeitabhängige Entwicklung beobachtet werden. Die hier untersuchte Probe zeigt somit das für kolloidale HK-Gläser erwartete Alterungsverhalten.

Der Verlauf von τ_α , welches hier über $f(q, \tau_\alpha, t_w) = 0,7$ definiert ist, ist ebenfalls in *Abbildung 7.7* dargestellt. Der Verlauf lässt sich analog zu [201, 202] durch ein Potenzgesetz der Form

$$\tau_\alpha \propto t_w^b \quad (7.12)$$

beschreiben. Aus der Anpassung ergibt sich für die hier untersuchte Probe ein Exponent von $b = 0,42$. Die numerischen Rechnungen von Ramirez-Gonzalez et al. für ein kolloidales HK-System mit zusätzlichen kurzreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen ergaben ein Wert von $b = 0,70$. Simulationen von Puertas [201] für ein kolloidales HK-System ergaben einen Wert von $b = 0,88$. Ein quantitativer Vergleich ist in diesem Fall jedoch schwierig, denn der Exponent ist stark von der Definition von τ_α abhängig. In beiden zitierten Arbeiten wurde τ_α über $f(q, \tau_\alpha, t_w) = f(q, \tau_{ms}, t_w)/e$ definiert. Diese niedrigen Werte konnten auf den hier untersuchten experimentellen Zeitskalen nicht erreicht werden, weshalb $f(q, \tau_\alpha, t_w) = 0,7$ gewählt wurde. Jedoch konnte bei der hier untersuchten Glasprobe die gleiche wartezeitabhängige Entwicklung beobachtet werden.

Ein Vergleich zwischen $X(t_w)$, $n(t_w)$ und f_{LT} zeigt, dass alle drei Werte etwa bei der gleichen Wartezeit von $t_w = 1000min$ in Sättigung gehen. Dies legt die Vermutung nahe, dass eine Korrelation zwischen diesen Werten vorliegt. Anhand dieser drei Messkurven alleine, kann jedoch zum jetzigen Zeitpunkt keine nähere Aussage über die Art der Korrelation getroffen werden.

7.3.3. Probe am Glasübergang $\Phi = 0,585 \approx \Phi_g$

Strukturentwicklung

In *Abbildung 7.8 a)* ist die zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors $S(q, t_w)$ dargestellt. Bis zu Wartezeiten von $t_w = 4560min$ zeigt lediglich der Hauptpeak von $S(q, t_w)$ einen signifikanten Anstieg, aber noch keine Positionsänderung. Im höheren q -Bereich können zu dieser Zeit keine Veränderungen wahrgenommen werden. Ab einer Wartezeit von $t_w = 11800min$ verschiebt sich der Hauptpeak zu kleineren q -Werten und der Peak bei höheren q -Werten spaltet sich auf und verschiebt sich ebenfalls zu kleineren q -Werten.

Deutlicher sind die Änderungen in der zeitlichen Entwicklung des Strukturfaktors der festen Phase $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$ zu erkennen, welcher in *b)* dargestellt ist. Hier zeigt sich bis zu

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

einer Wartezeit von $t_w = 3080\text{min}$ nur ein Anwachsen des Hauptpeaks. Danach bilden sich auch die höherwertigen kristallinen Peaks aus, welche mit den entsprechenden Millerschen Indizes gekennzeichnet sind.

Die aus $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$ bestimmten charakteristischen Parameter der Erstarrungskinetik wie der Anteil der festen Phase $X(t_w)$, die durchschnittliche Größe der festen Objekte $L(t_w)$, die Anzahldichte der festen Objekte $n(t_w)$ und der Volumenbruch der festen Phase $\Phi_{fest}(t_w)$ sind in d) und e) dargestellt. Anhand der zeitlichen Entwicklung der festen Phase lassen sich zwei Zeitbereiche identifizieren. Entsprechend der Diskussion der Probe mit $\Phi = 0,574$ können diese beiden Zeitbereiche als Induktion und Hauptkristallisation bezeichnet werden. Die Reifung konnte innerhalb der Messzeit von zwei Wochen nicht beobachtet werden.

1. Induktion $t_w \leq 4000\text{min}$

Während der Induktion zeigt der Anteil der festen Phase $X(t_w)$ seinen steilsten Anstieg bis etwa $t_w = 100\text{min}$ und nimmt dann bis zum Ende der Induktion kontinuierlich auf einen Wert von $X(t_w) \approx 0,4$ zu. Am Ende der Induktion sind etwa 40% des Volumens mit Precursoren ausgefüllt. Die durchschnittliche Größe der Precursor bleibt während der Induktion in etwa konstant bei $10\mu\text{m}$ und die Anzahldichte der Precursor steigt kontinuierlich an. Der Volumenbruch der Precursor nimmt im gleichen Zeitraum von $\Phi_{fest} \approx 62,0\%$ auf $\Phi_{fest} \approx 61,5\%$ leicht ab.

2. Hauptkristallisation $t_w > 4000\text{min}$

Während der Hauptkristallisation findet die Umwandlung der Precursor in wachstumsfähige Kristallite statt. Dies geht mit einer Dekomprimierung einher, was sich in einer deutlichen Abnahme von $\Phi_{fest}(t_w)$ zeigt. Die aus dem (220)_{fcc}-Peak bestimmte Kristallitgröße steigt stark an, während die aus dem (111)_{fcc}-Peak bestimmte Kristallitgröße nur einen leichten Anstieg zeigt. Die Anzahldichte und der Anteil an festem Material zeigen während der Hauptkristallisation ihren stärksten Anstieg. Am Ende der Messzeit beträgt der Anteil an festem Material in der Probe etwa 60%.

Dynamikentwicklung

Die zeitliche Entwicklung des dynamischen Struktur factors $f(q, \tau, t_w)$ ist in *Abbildung 7.8 c)* gezeigt. Mit fortschreitender Wartezeit bildet sich das Plateau zwischen β -Relaxation und α -Relaxation immer stärker aus und die α -Relaxation streckt sich zu längeren Delay-times. Auffallend ist, dass der dynamische Struktur factor bei $t_w = 5751\text{min}$ eine stärkere Strukturrelaxation zeigt als bei $t_w = 1451\text{min}$. In f) sind der Plateauwert f_P und der Lang-

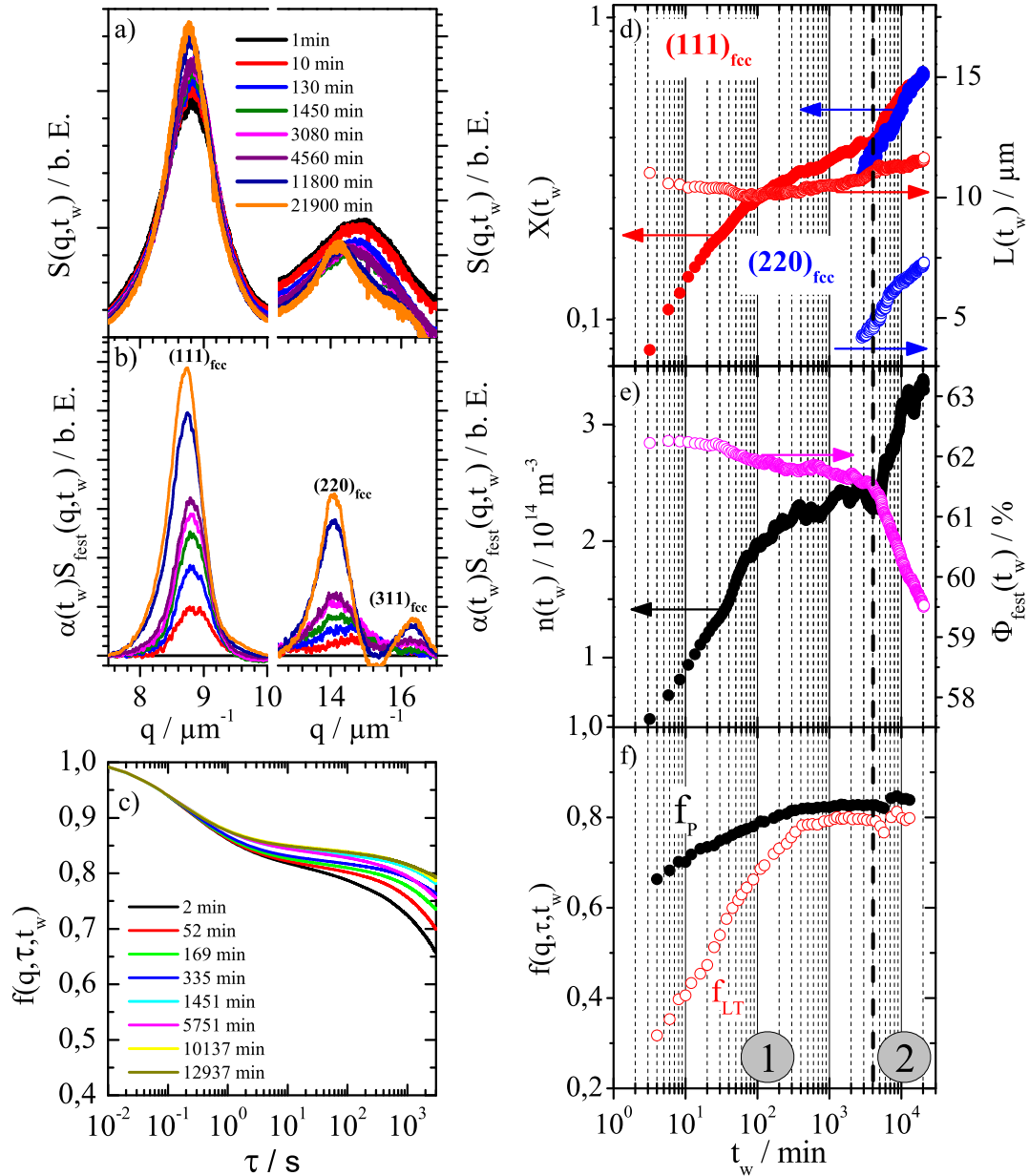


Abbildung 7.8.: Probe am Glasübergang ($\Phi = 0,585 \approx \Phi_g$). Zeitliche Entwicklung der strukturellen und dynamischen Eigenschaften während der Erstarrung. a) Zeitliche Entwicklung des statischen Strukturformfaktors $S(q, t_w)$. b) Zeitliche Entwicklung des festen Anteils des Strukturformfaktors $\alpha(t_w)S_{fest}(q, t_w)$. c) Dynamischer Strukturformfaktor $f(q, \tau, t_w)$ für unterschiedliche Wartezeiten. d) Anteil des festen Materials $X(t_w)$ und durchschnittliche Größe der festen Objekte $L(t_w)$. e) Anzahldichte der festen Objekte $n(t_w)$ und Volumenbruch $\Phi_{fest}(t_w)$ der festen Phase. f) Zeitliche Entwicklung des dynamischen Strukturformfaktors am Plateauwert $f_P = f(q, \tau_{ms}, t_w)$ und am Langzeitwert $f_{LT} = f(q, 25\tau_{ms}, t_w)$. Anhand des Verlaufs von $X(t_w)$ können die zwei markierten Zeitbereiche identifiziert werden.

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

zeitwert f_{LT} dargestellt. Zu Beginn der Messung liegt der Plateauwert bei $f_P = 0,66$ und der Langzeitwert bei $f_{LT} = 0,32$. Beide Werte zeigen bis zu einer Wartezeit von $t_w = 400min$ einen gleichmäßigen Anstieg und sättigen auf $f_P = 0,83$ und $f_{LT} = 0,79$. Der Langzeitwert steigt innerhalb des Zeitbereichs der Induktion deutlich stärker an und die Differenz zwischen Plateauwert und Langzeitwert verringert sich innerhalb dieses Zeitbereichs von $\Delta f = 0,34$ auf $\Delta f = 0,04$. Zu Beginn des Zeitbereichs der Kristallisation fallen sowohl f_P als auch f_{LT} ab und steigen dann wieder an. Am Ende der Messzeit ($t_w = 13000min$) betragen die Werte $f_P = 0,84$ und $f_{LT} = 0,80$. Die Differenz beträgt $\Delta f = 0,04$ und somit 12% der Differenz zu Beginn der Messung bei $t_w = 2min$.

7.3.3.1. Diskussion

Auch bei der Probe am Glasübergang konnte das Einsetzen der Kristallisation beobachtet werden. Bei dieser Probe läuft der Kristallisationsvorgang jedoch deutlich langsamer ab, so dass innerhalb der Messzeit von zwei Wochen die Reifung nicht beobachtet werden konnte. Bei dieser Probe zeigt sich bis zum Einsetzen der Kristallisation ein kontinuierlicher Anstieg des Langzeitwertes f_{LT} . Mit Einsetzen der Kristallisation zeigt sich ein Abfallen des Plateauwerts f_P und des Langzeitwertes f_{LT} . Daraus lässt sich auf eine Beschleunigung der Partikeldynamik während der Umordnung von Precursoren in Kristallite schließen. Über den genauen Mechanismus auf Einzelpartikelebene lassen sich aus dem Verlauf des ensemblegemittelten dynamischen Struktur factors keine weiteren Aussagen treffen.

7.4. Abschließende Diskussion

Die Ergebnisse der untersuchten Proben sind zusammenfassend in *Abbildung 7.9* dargestellt. Nachfolgend sollen die wesentlichen Erkenntnisse der Untersuchungen zuerst für die Probe unterhalb und oberhalb des Glasübergangs und danach für die Probe am Glasübergang zusammengefasst werden. Daran schließt sich ein Vergleich zwischen den einzelnen Proben bezüglich dynamischen und strukturellen Eigenschaften an.

Die Ergebnisse der Probe unterhalb des Glasübergangs ($\Phi = 0,574 < \Phi_g$) bestätigen das für HK-Kolloide etablierte, durch Precursor-induzierte zweistufige Kristallisationsszenario [22, 23]. Während der ersten Phase (Induktion) resultiert der Anstieg der Streuintensität des ersten Hauptpeaks lediglich aus der Bildung von komprimierten Objekten (Precursoren), während sich keine höherwertigen Bragg-Peaks ausbilden. Die Precursor besitzen lediglich eine kurzreichweitige Ordnung (Rotationssymmetrie) und keine langreichweitige

Ordnung (Translationssymmetrie). Die Größe der Precursor bleibt in etwa konstant und sie besitzen einen deutlich höheren Volumenbruch als die Probe. Während der zweiten Phase (Hauptkristallisation) wandeln sich die Precursor in Kristallite um, welche wachsen und dekomprimieren. In der dritten Phase (Reifung) wachsen die großen Kristallite auf Kosten der kleinen und die Gesamtanzahl der Kristallite nimmt ab. Bei der zeitlichen Entwicklung des dynamischen Struktur factors $f(q, \tau, t_w)$ zeigt sich sowohl am Plateauwert f_P als auch am Langzeitwert f_{LT} eine deutliche wartezeitabhängige Entwicklung. Mit fortschreitender Kristallisation nimmt die Differenz Δf zwischen Plateauwert und Langzeitwert immer weiter ab. Am Ende des beobachteten Zeitraums hat die Differenz von $\Delta f = 0,41$ auf $\Delta f = 0,03$ abgenommen. Die Kristallisation führt also zu einer deutlichen Reduzierung der Strukturrelaxation. Dies kann damit erklärt werden, dass die Partikel im Kristall auf ihren Gitterplätzen bleiben und es zu keiner Strukturrelaxation mehr kommt. Während des Reifungsprozesses bleiben jedoch der Plateauwert und der Langzeitwert näherungsweise konstant. Die Dynamik der Partikel in den amorphen Korngrenzen ist dabei ähnlich eingefroren wie in den Kristallen, weshalb eine weitere Reduktion des Korngrenzenmaterials nicht zu einer Veränderung der Partikeldynamik führt.

Es fällt auf, dass sich die Übergänge zwischen den einzelnen Phasen der Kristallisation auch im Verlauf des dynamischen Struktur factors zeigen. Ferner kann eine Korrelation zwischen der zeitlichen Entwicklung des Anteils der festen Phase (Precursor/Kristallite) $X(t_w)$ und dem Langzeitwert f_{LT} beobachtet werden.

Die Ergebnisse der Probe oberhalb des Glasübergangs ($\Phi = 0,602 > \Phi_g$) zeigen, dass es zur Bildung von festen Objekten kommt, welche einen höheren Volumenbruch als die Probe haben. Am Ende der Messzeit beträgt der Anteil an festen Objekten etwa 20%. Dies ist innerhalb der Fehler in guter Übereinstimmung mit Simulationen. In denen der Anteil an festen Partikeln innerhalb des HK-Glases zu etwa 10% bestimmt wurde [207, 208]. Kristallisation und somit langreichweitige Ordnung konnte während der gesamten Messzeit nicht beobachtet werden. Bei der zeitlichen Entwicklung des dynamischen Struktur factors zeigt sich, dass es lediglich bei kurzen Wartezeiten ($t_w \leq 20min$) zu einer Veränderung des Plateauwerts kommt. Der Langzeitwert hingegen zeigt bis zu einer Wartezeit von $t_w = 1000min$ eine Veränderung mit der Wartezeit. Diese Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit der Modenkopplungstheorie (MKT) [115]. Es konnte gezeigt werden, dass sich das Alterungsverhalten des hier untersuchten kolloidalen HK-Glases mit den gleichen Potenzgesetzen wie in früheren experimentellen Untersuchungen [162], numerischen Rechnungen [202] sowie Simulationen [201] an kolloidalen HK-Gläsern beschreiben lässt.

Das untersuchte kolloidale HK-System zeigt alle typischen Eigenschaften eines HK-Systems. Die kristallisierende Probe zeigt das etablierte zweistufige Kristallisationsszenario mit ent-

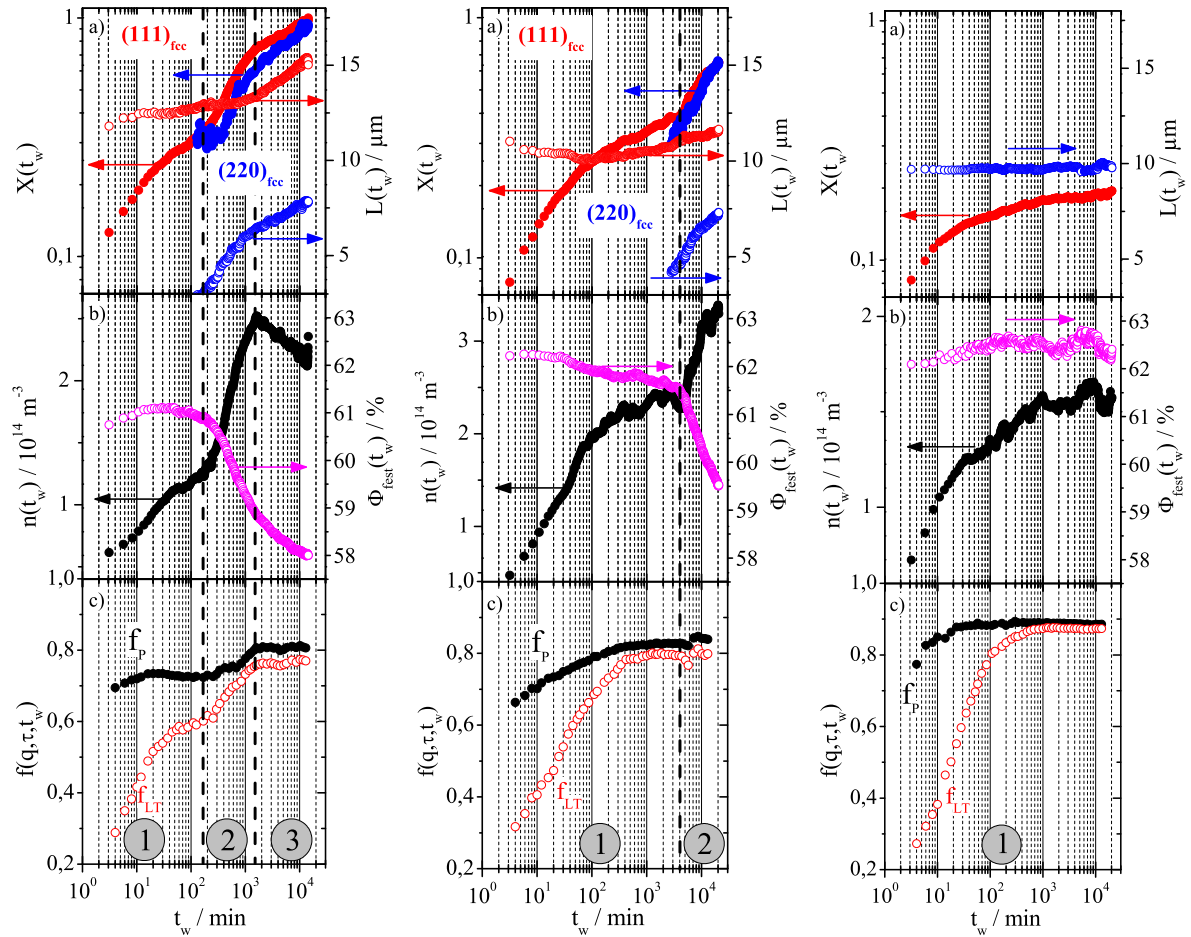


Abbildung 7.9.: Vergleich zwischen dem Anteil an festem Material $X(t_w)$, der Precursor-/Kristallitgröße $L(t_w)$, der Anzahldichte $n(t_w)$, dem Volumenbruch des festen Materials $\Phi_{\text{fest}}(t_w)$ sowie dem Plateauwert $f_P(q, \tau, t_w)$ und dem Langzeitwert $f_{LT}(q, \tau, t_w)$ des dynamischen Strukturfaktors. Von links nach rechts: Probe unterhalb ($\Phi = 0,574$), am ($\Phi = 0,585$) und oberhalb des Glasübergangs ($\Phi = 0,602$).

sprechender Kristallisationskinetik. Die Glasprobe zeigt das erwartete Alterungsverhalten. Die Probe am Glasübergang ($\Phi = 0,585 \approx \Phi_g$) liegt nominell zwischen der kristallinen und der glasartigen Phase und zeigt eine sehr interessante zeitliche Entwicklung. Es konnte ebenfalls das zweistufige Kristallisationsszenario beobachtet werden. Bei dieser Probe setzte die Hauptkristallisation jedoch erst spät ein, so dass während der Messzeit die Phase der Reifung nicht mehr beobachtet werden konnte. Der Plateauwert und der Langzeitwert zeigen eine deutliche wartezeitabhängige Entwicklung und die Differenz zwischen diesen beiden Werten nimmt während des beobachteten Zeitraums von $\Delta f = 0,34$ auf $\Delta f = 0,04$ ab. Auch hier lässt sich der Übergang zwischen Induktion und Hauptkristallisation im Verlauf des dynamischen Struktur factors identifizieren. Interessanterweise wird mit Einsetzen der Kristallisation der Plateauwert f_P kleiner und gleichzeitig die Differenz Δf zwischen Plateauwert und Langzeitwert größer. Mit fortschreitender Kristallisation steigen sowohl f_P als auch f_{LT} wieder an. Dies lässt darauf schließen, dass es sowohl zu einer Veränderung der Kurzzeit- als auch der Langzeit-Partikeldynamik kommt. Die Beobachtung einer Beschleunigung der Partikeldynamik mit Einsetzen der Kristallisation konnte auch bei der Kristallisation aus dem Glaszustand von mehrarmigen Sternpolymeren gemacht werden [214].

Zwischen den Proben mit $\Phi = 0,574$ und $\Phi = 0,585$ lassen sich bezüglich der zeitlichen Entwicklung der strukturellen Eigenschaften keine qualitativen Unterschiede ausmachen, abgesehen davon, dass die Kristallisation bei der Probe mit $\Phi = 0,574$ bei $t_w \approx 200min$ und bei der Probe mit $\Phi = 0,585$ bei $t_w \approx 4000min$ einsetzt. Die Probe mit $\Phi = 0,602$ zeigt jedoch einige Unterschiede zu den beiden kristallisierenden Proben. So tritt oberhalb des Glasübergangs kein Wachstum der festen Objekte auf, es bildet sich keine langreichweitige Ordnung aus (Fehlen des $(220)_{fcc}$ -Peaks) und es kommt zu keiner Dichterelaxation der festen Objekte. Werden bei den beiden kristallisierenden Proben nur die Induktion betrachtet und mit der Messung der Glasprobe über die komplette Messzeit verglichen, so zeigen sich bei allen Proben sehr ähnliche Verläufe der einzelnen Parameter. Der Anteil der festen Phase und die Anzahldichte steigen kontinuierlich an, während kein Wachstum und keine Dichterelaxation der festen Objekte beobachtet werden kann. Aus Analogie zu den kristallisierenden Proben werden im Folgenden die festen Objekte der Glasprobe ebenfalls als Precursor bezeichnet.

Während der Induktion bei den kristallinen Proben und während der kompletten Messzeit bei der Glasprobe zeigen auch die dynamischen Eigenschaften der Proben eine qualitativ sehr ähnliche Entwicklung. Der Plateauwert f_P zeigt nur eine geringe Veränderung, während der Langzeitwert f_{LT} einen starken Anstieg mit fortschreitender Wartezeit zeigt. Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass das Alterungsverhalten in dem hier

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

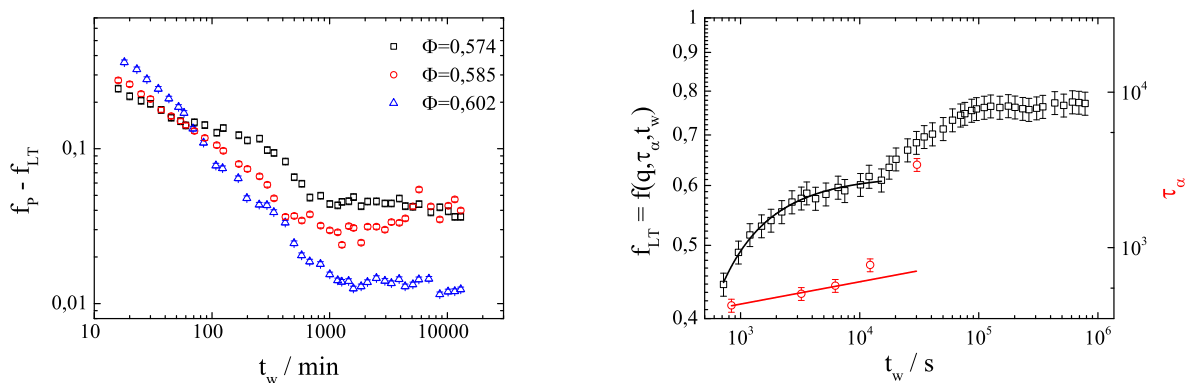


Abbildung 7.10.: Links: Wartezeitabhängige Entwicklung der Differenz zwischen dem Plateauwert f_P und dem Langzeitwert f_{LT} für die Proben unterhalb des Glasübergangs $\Phi = 0,574$, am Glasübergang $\Phi = 0,585$ und oberhalb des Glasübergangs $\Phi = 0,602$. Die Proben am Glasübergang und oberhalb des Glasübergangs zeigen eine sehr ähnliche Entwicklung bis bei der Probe am Glasübergang die Kristallisation einsetzt. Rechts: Wartezeitabhängiger Verlauf von $f_{LT} = f(q, \tau_\alpha, t_w)$ und τ_α , definiert über $f(q, \tau_\alpha, t_w) = 0,55$, in doppellogarithmischer Auftragung für die Probe unterhalb des Glasübergangs mit $\Phi = 0,574$. Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils Anpassung von Potenzgesetzen. Siehe Text für nähere Informationen.

untersuchten kolloidalen HK-Glas mit der Precursornukleation in Verbindung steht. Die Bildung der Precursor führt zu einer starken Verlangsamung der Partikeldynamik. Aus dem Vergleich der Induktionsphasen zeigt sich, dass anhand dieser ersten Phase alleine nicht ausgesagt werden kann, ob es sich um eine kristallisierende oder eine verglasende Probe handelt, solange sich der Volumenbruch der Proben in der Nähe des Glasübergangs befindet. Aus Sicht der Verglasung lässt sich die Induktionsphase der Kristallisation als Alterungsprozess der metastabilen Schmelze interpretieren. Auf der anderen Seite kann aus Sicht der Kristallisation der Alterungsprozess als zeitlich ausgedehnte Induktionsphase interpretiert werden.

Zum näheren Vergleich der dynamischen Eigenschaften der einzelnen Proben ist links in *Abbildung 7.10* die zeitliche Entwicklung der Differenz $f_P - f_{LT}$ aus der *Abbildung 7.9* für die drei untersuchten Proben dargestellt. Die Differenz zwischen dem Plateauwert und dem Langzeitwert beschreibt die zeitliche Entwicklung der Strukturrelaxation der jeweiligen Probe. Eine größere Differenz entspricht einer stärkeren Strukturrelaxation und eine kleinere Differenz entspricht einer schwächeren Strukturrelaxation. In dem zeitlichen Verlauf für die kristallisierende Probe lassen sich die drei Phasen der Kristallisation identifizieren. Bei der Glasprobe zeigt sich, dass die Differenz $f_P - f_{LT}$ mit einem Potenzgesetz abnimmt und dann in Sättigung geht. Obwohl bei der Probe am Glasübergang das Einsetzen der

Kristallisation beobachtet werden konnte, zeigt die Differenz $f_P - f_{LT}$ für Wartezeiten $t_w \leq 4000\text{min}$ eine ähnliche zeitliche Entwicklung wie die Glasprobe. Mit Einsetzen der Kristallisation steigt die Differenz an und nimmt mit fortschreitender Kristallisation wieder ab. Dies stellt einen Unterschied zur Probe unterhalb des Glasübergangs dar, denn bei dieser Probe konnte mit Einsetzen der Kristallisation keine Beschleunigung der Partikeldynamik beobachtet werden. Lediglich der Plateauwert f_P nimmt vor dem Einsetzen der Hauptkristallisation geringfügig ab (siehe *Abbildung 7.9*). Dass sich im Langzeitbereich keine Beschleunigung der Partikeldynamik zeigt, kann auch daran liegen, dass die Partikeldynamik bei der Probe mit $\Phi = 0,574$ noch so schnell ist, dass sich das Einsetzen der Hauptkristallisation nicht noch in einer weiteren Beschleunigung der Partikeldynamik äußert. Die Verläufe der Strukturrelaxationen deuten darauf hin, dass die Probe am Glasübergang für Wartezeiten $t_w \leq 4000\text{min}$ eine glasartige Dynamik aufweist.

Zur näheren Untersuchung sind in den *Abbildung 7.10* und *7.11* nochmal die Langzeitwerte f_{LT} und die Strukturrelaxationszeiten τ_α für alle drei untersuchten Proben doppellogarithmisch über die Wartezeit t_w dargestellt. Die jeweiligen Definitionen der Strukturrelaxationszeiten können den Abbildungen entnommen werden. Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils eine Anpassung an die Messdaten mit Potenzgesetzen. An den Verlauf der Langzeitwerte f_{LT} wurde *Gleichung 7.11* angepasst und an die Strukturrelaxationszeit τ_α wurde *Gleichung 7.12* angepasst. Mit diesen beiden Potenzgesetzen lässt sich die Alterung in kolloidalen HK-Gläsern beschreiben [162, 201]. Aufgrund der unterschiedlichen Strukturrelaxationen der einzelnen Proben konnten die Zeiten τ_α nicht einheitlich definiert werden, so dass ein quantitativer Vergleich der Exponenten nicht möglich ist. Weiterhin können die Zeiten τ_α nicht über die gesamte Messzeit angegeben werden, weil die Strukturrelaxation der Proben zu späten Wartezeiten so klein ist, dass der Wert von $f(q, \tau_\alpha, t_w)$, über den die Zeit τ_α definiert ist, nicht mehr erreicht wird.

Bei der Probe unterhalb des Glasübergangs lässt sich der Verlauf von f_{LT} bis zum Einsetzen der Hauptkristallisation mit einem Potenzgesetz beschreiben. Der Verlauf von τ_α lässt sich jedoch nicht bis zum Einsetzen der Kristallisation beschreiben. Dies deutet darauf hin, dass die Probe unterhalb des Glasübergangs keine glasartigen Eigenschaften vor dem Einsetzen der Kristallisation zeigt. Für die Glasprobe lassen sich, wie schon in *Abbildung 7.7* gezeigt, beide Verläufe komplett mit den genannten Potenzgesetzen beschreiben. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Probe am Glasübergang. Hier lassen sich bis zum Einsetzen der Kristallisation sowohl der Langzeitwert f_{LT} als auch die Strukturrelaxationszeit τ_α mit den genannten Potenzgesetzen beschreiben. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Probe am Glasübergang vor dem Einsetzen der Kristallisation glasartige Eigenschaften aufweist. Die zeitliche Entwicklung der Strukturrelaxation $f_P - f_{LT}$ und der Strukturrelaxationszeit

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

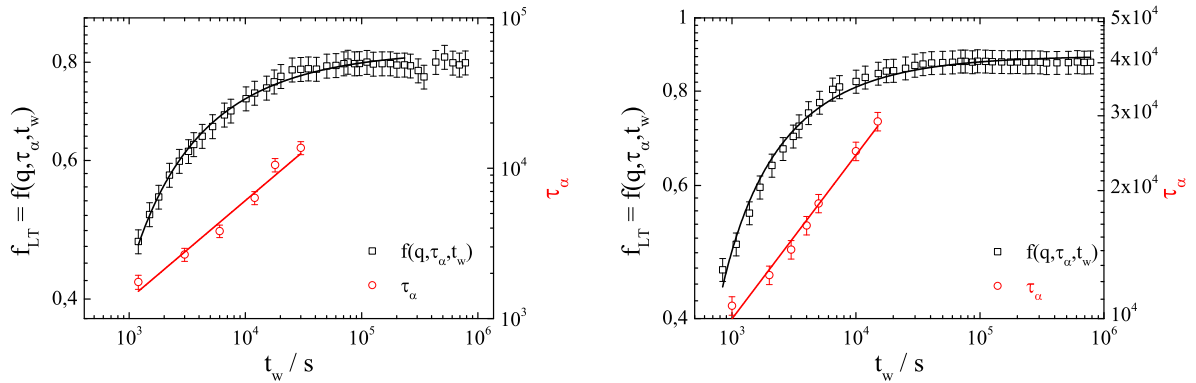


Abbildung 7.11.: Wartezeitabhängiger Verlauf von $f_{LT} = f(q, \tau_\alpha, t_w)$ und τ_α definiert über $f(q, \tau_\alpha, t_w) = 0,70$ in doppeltlogarithmischer Auftragung für die Probe am Glasübergang mit $\Phi = 0,585$ (links) und die Probe oberhalb des Glasübergangs mit $\Phi = 0,602$ (rechts). Die durchgezogenen Linien zeigen jeweils Anpassungen von Potenzgesetzen. Siehe Text für nähere Informationen.

τ_α legen die Vermutung nahe, dass die Probe am Glasübergang aus dem Glaszustand kristallisiert.

Während der Alterung der Glasprobe konnten strukturelle Veränderungen (Precursor-nukleation) innerhalb der Probe beobachtet werden. Die metastabile Schmelze ist also heterogen bezüglich ihrer Struktur. Der Anteil an festem Material am Ende der Messzeit beträgt etwa 20%. Gleichzeitig verlangsamt sich die globale Dynamik der Probe um etwa eine Dekade. Der nach einer Wartezeit von $t_w = 2\text{min}$ berechnete dynamische Strukturfaktor ist nach 180 Sekunden auf den Wert $f(q, \tau, t_w = 2\text{min}) = 0,82$ abgefallen, während nach einer Wartezeit von $t_w = 96\text{h}$ erst nach 5000 Sekunden $f(q, \tau, t_w = 96\text{h}) = 0,82$ gilt. Dies legt nahe, dass die Precursor eine deutlich langsamere Dynamik und eine längere Lebenszeit als das umgebende Material haben. Ein klarer experimenteller Nachweis, dass die Precursor eine andere Dynamik als die umgebende Schmelze aufweisen, kann aber aus der ensemblegemittelten Messung der Partikeldynamik nicht erfolgen. In *Kapitel 8* wird mit ortsaufgelösten Dynamikmessungen der Frage nachgegangen, ob die metastabile Schmelze der hier untersuchten kolloidalen HK-Systeme auch heterogen bezüglich ihrer Dynamik ist. Die systematischen Untersuchungen der dynamischen und strukturellen Eigenschaften während der Erstarrung eines kolloidalen HK-Systems konnten zum ersten Mal eine Korrelation zwischen der strukturellen und der dynamischen Entwicklung nachweisen. Dabei zeigt insbesondere die zeitliche Entwicklung des Langzeitwertes des dynamischen Struktur factors f_{LT} eine Korrelation mit der zeitlichen Entwicklung des Anteils an festem Material (Pre-

cursor/Kristallite) $X(t_w)$ und der Anzahldichte $n(t_w)$.

In Simulationen von Foffi et al. [199] und numerischen Berechnungen von Noyola et al. [202] an harten Kugeln mit zusätzlichen kurzreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen konnten ebenfalls strukturelle Veränderungen während der Verglasung beobachtet werden. Zusätzlich konnte die Alterung des Glases mit diesen strukturellen Veränderungen in Verbindung gesetzt werden. Dies ist mit den in diesem Kapitel gemachten Beobachtungen konsistent. Mithilfe von Konfokalmikroskopie an kolloidalen HK-Systemen konnten sowohl vorkristalline als auch kristalline Strukturen beobachtet werden, welche die Dynamik in Gläsern signifikant beeinflussen [215]. Die Autoren beobachteten, dass nicht lokale ikosaedrische oder amorphe Strukturen, sondern verhinderte Kristallisation zu der starken Verlangsamung der Partikeldynamik am Glasübergang führt. Dies stimmt mit den Beobachtungen in diesem Kapitel überein.

Die Untersuchungen konnten klar zeigen, dass zwischen der Kristallisation und der Verglasung in einem kolloidalen HK-System grundlegende Zusammenhänge bestehen. In beiden Fällen ist die Precursornukleation ein fundamentaler Prozess, währenddessen noch nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob es sich um eine kristallisierende Probe oder eine verglasende Probe handelt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine Korrelation zwischen der zeitlichen Entwicklung der strukturellen und der dynamischen Eigenschaften der metastabilen Schmelze besteht. Die Untersuchungen konnten zeigen, dass geometrische Frustration die globale, aber nicht die lokale Kristallisation innerhalb der verglasenden Schmelze unterdrückt, was nahelegt, dass einkomponentige kolloidale HK-Gläser den Gleichgewichtszustand (Kristall) auf langen Zeitskalen erreichen können. Mit den hier durchgeführten Untersuchungen kann jedoch nicht abschließend geklärt werden, ob in dem vorliegenden System ein idealer Glaszustand existiert. Erst die Kombination aus strukturellen und dynamischen Eigenschaften während der Erstarrung von kolloidalen HK-Systemen konnte Hinweise darauf liefern, dass es zur Kristallisation kommen kann, wenn die Probe zuvor schon glasartige Eigenschaften hatte. Diese Beobachtung unterstützt die These, dass ein kolloidales Glas auf langen Zeiten den kristallinen Zustand erreichen kann. Kristallisation von kolloidalen HK-Gläsern wurde in experimentellen Untersuchungen unter Mikrogravitation [205, 206] und in zahlreichen Simulationen [24, 64, 207, 208] beobachtet.

7.5. Zugabe: Induzierte Kristallisation in kolloidalen HK-Gläsern

In dem vorliegenden Kapitel soll über eine interessante Beobachtung berichtet werden, welche während dem Forschungsaufenthalt am RMIT in Melbourne, Australien gemacht wurde und anschließend näher untersucht wurde. Dabei beschränkt sich dieses Kapitel auf die Beschreibung der Beobachtung und geht am Ende kurz auf die mögliche Ursache ein und gibt einen Ausblick auf mögliche weitere Untersuchungen. Die Beobachtungen wurden bei der Partikelsorte MS118 gemacht.

Während den Messungen mit der Echo wurde beobachtet, dass es für Messungen mit einer Laserleistung von $P \geq 10mW$ bei langen Wartezeiten $t_w > 500min$ zu Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Echo und der MSCS kommt. Bei Wartezeiten $t_w < 500min$ liefern jedoch beide Methoden im Rahmen der Messfehler die gleichen Ergebnisse. Links in *Abbildung 7.12* ist ein Vergleich der Verläufe von $\Delta_E(q, t_w) = f(q, \tau_{ms} = 20sec, t_w) - f(q, \tau_\alpha = 800sec, t_w)$ gemessen mit der MSCS und der Echo dargestellt. Für die Echo sind die Ergebnisse von drei Messungen mit jeweils unterschiedlicher Rotationszeit (Zeit für eine komplette Umdrehung der Probe) gezeigt. $\Delta_E(q, t_w)$ gibt die Differenz zwischen dem Plateauwert und dem Langzeitwert innerhalb der α -Relaxation an. Die Probe hatte einen Volumenbruch von $\Phi = 0,601$ und befand sich somit oberhalb des Glasübergangs bei $\Phi_g \approx 0,593$. Für Wartezeiten $t_w < 500min$ entspricht der Verlauf von $\Delta_E(q, t_w)$ dem Alterungsverhalten von kolloidalen HK-Gläsern. Für Wartezeiten $t_w > 500min$ zeigt sich jedoch für alle Messungen mit der Echo ein Anstieg von $\Delta_E(q, t_w)$, während der Wert bei den Messungen mit der MSCS weiter abnimmt. Ein Anstieg von $\Delta_E(q, t_w)$ bedeutet, dass die α -Relaxation wieder stärker ausgeprägt ist. Dies kann durch eine Beschleunigung der Partikeldynamik oder durch Instabilitäten bei der Messung verursacht werden. Dabei hatte die Rotationsgeschwindigkeit keinen Einfluss auf die Messergebnisse.

Zur Überprüfung der Langzeitstabilität der Echo wurde eine Messung an einer starren Glasprobe durchgeführt. Das Ergebnis ist rechts in *Abbildung 7.12* dargestellt. Auch nach einer Delaytime von $\tau > 10000s$ gilt $f(q, \tau) > 0,99$. Somit ist die Langzeitstabilität für Messungen mit der Echo gewährleistet.

Zur Überprüfung, ob es während der Messung zu strukturellen Änderungen innerhalb der Probe kommt, wurden wartezeitabhängig SLS-Messungen an der Probe durchgeführt. Links in *Abbildung 7.13* ist die wartezeitabhängige Entwicklung der Streuintensität⁵⁶ $I(q, t_w)$ dar-

⁵⁶Die in den Abbildungen dargestellte Streuintensität $I(q, t_w)$ entspricht den winkelkorrigierten (mit $\sin(\Theta)$) gemessenen Streuintensitäten. Für den statischen Strukturfaktor $S(q, t_w)$ hätten die Intensitäten noch mit dem Partikelformfaktor $P(q)$ korrigiert werden müssen.

7.5. Zugabe: Induzierte Kristallisation in kolloidalen HK-Gläsern

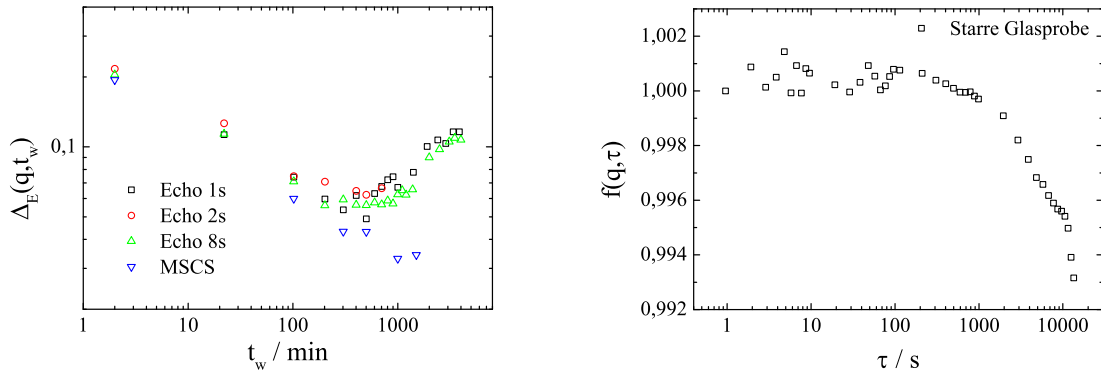


Abbildung 7.12.: Links: Vergleich des Verlaufs von $\Delta_E(q, t_w) = g^{(2)}(q, \tau_{ms} = 20s, t_w) - g^{(2)}(q, \tau_\alpha = 800s, t_w)$ zwischen MSCS und Echo für eine Glasprobe mit $\Phi = 0,601$. Die Zeiten geben die verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten während den Echo-Messungen an (Zeit für eine Umdrehung der Probe: 1s, 2s, 8s). Für Wartezeiten $t_w > 500 \text{ min}$ kommt es zu Abweichungen zwischen der MSCS und der Echo. Rechts: Verlauf von $f(q, \tau)$ für die Messung einer starren Glasprobe mit der Echo. Auch nach $\tau > 10000 \text{ s}$ gilt noch $f(q, \tau) > 0,99$, womit die Langzeitstabilität für Messungen mit der Echo gegeben ist.

gestellt. Die Probe wurde während der gesamten Dauer des Experiments mit dem Laser beleuchtet. Es zeigt sich bereits nach 23 Stunden ein deutlicher Anstieg des ersten Maximums und mit fortschreitender Wartezeit spaltet sich das zweite Maximum auf und es bilden sich zwei höherwertige Peaks. Bei der rechts in *Abbildung 7.13* dargestellten wartezeitabhängigen Entwicklung von $I(q, t_w)$ wurde die Probe nur während den SLS-Messungen mit dem Laser beleuchtet (Dauer etwa 30 Minuten pro Messung). Es zeigt sich, dass es mit fortschreitender Wartezeit lediglich zu einem leichten Anstieg des ersten Maximums kommt. Am zweiten Maximum zeigen sich innerhalb von fünf Tagen keine Veränderungen. Die wartezeitabhängige Entwicklung der Peakhöhen und der Peakpositionen ist für beide Proben in *Abbildung 7.14* gezeigt. Für die kontinuierlich beleuchtete Probe zeigt sich mit fortschreitender Wartezeit ein deutlicher Anstieg der Peakhöhe und eine Verschiebung der Peakposition zu kleineren Streuvektoren. Bei der Messung mit kurzzeitiger Probenbeleuchtung zeigt sich mit fortschreitender Wartezeit nur ein geringer Anstieg der Peakhöhe und bereits nach 68 Stunden bleibt die Peakhöhe näherungsweise konstant. Die Peakposition bleibt über die komplette Messzeit von 5 Tagen konstant.

Bevor weitere Ergebnisse präsentiert werden, sollen die gemachten Beobachtungen erst kurz diskutiert werden. Aus der zeitlichen Entwicklung der statischen Streuintensität folgt, dass die kontinuierliche Beleuchtung der Probe mit einer Leistung von $P = 10 \text{ mW}$ eine strukturelle Umordnung induziert. Das erste Maximum wächst signifikant an und ver-

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

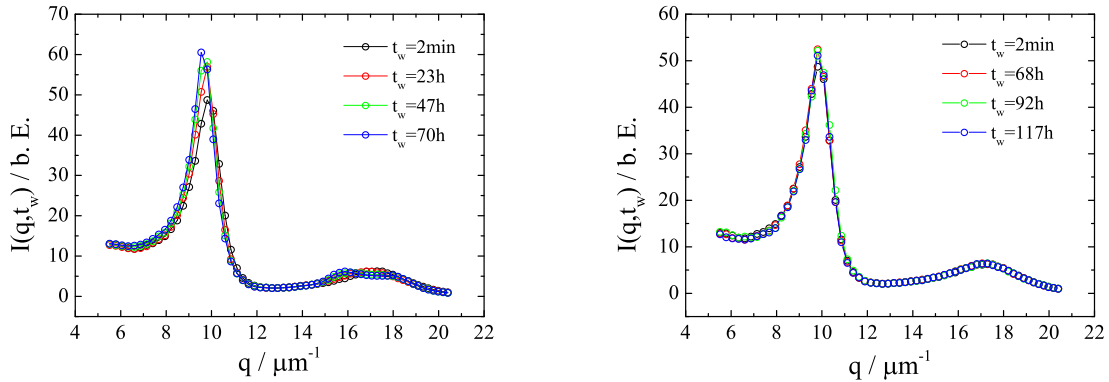


Abbildung 7.13.: Zeitliche Entwicklung der statischen Streuintensität einer Glasprobe ($\Phi = 0,601$) mit und ohne kontinuierliche Laserbeleuchtung, vermessen mit der Echo-Lichtstreuanlage. Links: Die Probe wurde während der kompletten Messzeit mit dem Laser beleuchtet. Bereits nach 24h ist die Intensität des ersten Maximums deutlich angestiegen. Mit fortschreitender Messzeit spaltet sich das zweite Maximum auf und es zeigen sich kristalline Peaks höherer Ordnung. Rechts: Die Probe wurde nur während den einzelnen SLS-Messungen mit dem Laser beleuchtet. Es zeigt sich lediglich ein geringer Anstieg des ersten Maximums, während die Position über die komplette Messzeit gleich bleibt.

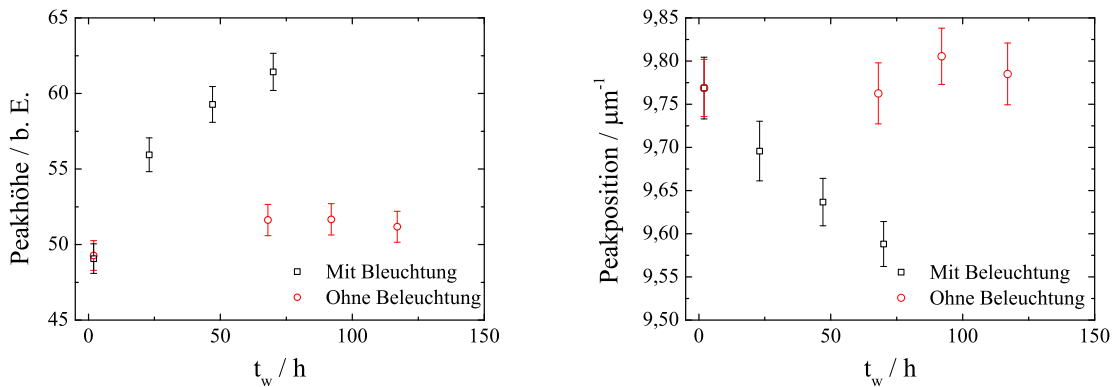


Abbildung 7.14.: Zeitliche Entwicklung des ersten Maximums der statischen Streuintensität einer Glasprobe ($\Phi = 0,601$) mit und ohne Beleuchtung. Links: Bei der Messung mit kontinuierlicher Beleuchtung der Probe steigt die Peakhöhe stark an, während die Peakhöhe bei der Messung ohne kontinuierliche Beleuchtung nur sehr geringfügig mit fortschreitender Wartezeit ansteigt. Rechts: Die Peakposition verschiebt sich bei kontinuierlicher Beleuchtung zu kleineren q -Werten, während sie ohne kontinuierliche Beleuchtung näherungsweise konstant bleibt.

7.5. Zugabe: Induzierte Kristallisation in kolloidalen HK-Gläsern

schiebt sich zu kleineren q -Werten während sich das zweite Maximum in zwei Peaks aufspaltet. Dieses Verhalten wurde auch bei den kristallisierenden Proben beobachtet und legt die Vermutung nahe, dass die Beleuchtung mit dem Laserstrahl Kristallisation in der Glasprobe induziert. Dass die einsetzende Kristallisation bedingt durch den Laserstrahl ist, deckt sich auch mit den Beobachtungen aus *Kapitel 6.5.4*, wo eine Beeinflussung der Partikeldynamik für Laserleistungen $P \geq 10mW$ beobachtet werden konnte.

Bei den Messungen mit der Echo wurde ein Helium-Neon-Laser (HeNe-Laser) mit einer Wellenlänge von $\lambda_{HeNe} = 632,8nm$ und einer Leistung von $P_{HeNe} = 10mW$ verwendet. Bei der MSCS wurde ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda_{Nd:YAG} = 532nm$ und einer Laserleistung von $P_{Nd:YAG} \leq 10mW$ verwendet. Nach *Abbildung 6.14* ist zu erwarten, dass die Absorption des eingestrahnten Laserlichts geringer ist, je größer die Wellenlänge des eingestrahnten Laserlichts ist.

Weiterhin unterscheiden sich die verwendeten Strahlprofile voneinander. Die Beleuchtung durch den HeNe-Laser wurde mit einer Kugellinse realisiert und der Strahl somit innerhalb der Probe in beiden Richtungen senkrecht zur Einfallsrichtung fein fokussiert (Strahltaille $\approx 50\mu m$). Bei der Beleuchtung mit dem Nd:YAG-Laser wurde eine Zylinderlinse verwendet, weshalb der Strahl in der Probe nur in einer Richtung senkrecht zur Einfallsrichtung fein fokussiert ist ($\approx 40\mu m$) und in der Richtung senkrecht dazu eine Ausdehnung von etwa $5mm$ hat. Die Intensität bei der Beleuchtung mit dem HeNe-Laser ist somit deutlich höher als bei der Beleuchtung mit dem Nd:YAG-Laser⁵⁷. Somit ist die absorbierte Energie pro Volumen bei Verwendung des HeNe-Lasers deutlich höher. Damit lässt sich auch erklären, dass bei den Messungen mit der MSCS auch bei Laserleistungen von $P > 10mW$ keine Kristallisation beobachtet werden konnte.

Zur weiteren Untersuchung des beobachteten Effektes wurde an der Kombinationslichtstreuanlage ebenfalls ein HeNe-Laser installiert, die Laserleistung auf $P = 10mW$ eingestellt und die Zylinderlinse durch eine Kugellinse ersetzt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in *Abbildung 7.15* dargestellt. Es zeigt sich nach einer Beleuchtungszeit von $t_w = 24h$ ebenfalls ein starker Anstieg des ersten Maximums und ein Aufspalten des zweiten Maximums. Zur näheren Untersuchung wurde die Einbauhöhe der Probe verändert und eine erneute Messung der statischen Streuintensität an einer anderen Probenposition durchgeführt. Wie rechts in *Abbildung 7.15* zu erkennen ist, zeigt die Probe an dieser Stelle die gleiche strukturelle Ordnung wie kurz nach dem Scherschmelzen. Das Ergebnis der Strukturuntersuchung an der zweiten Position nach weiteren 24 Stunden Beleuchtung der Probe

⁵⁷Aus dem Vergleich der Querschnittflächen der beiden Strahlprofile lässt sich abschätzen, dass die Intensität der Beleuchtung mit dem HeNe-Laser etwa 100-mal größer war als bei der Beleuchtung mit dem Nd:YAG-Laser.

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

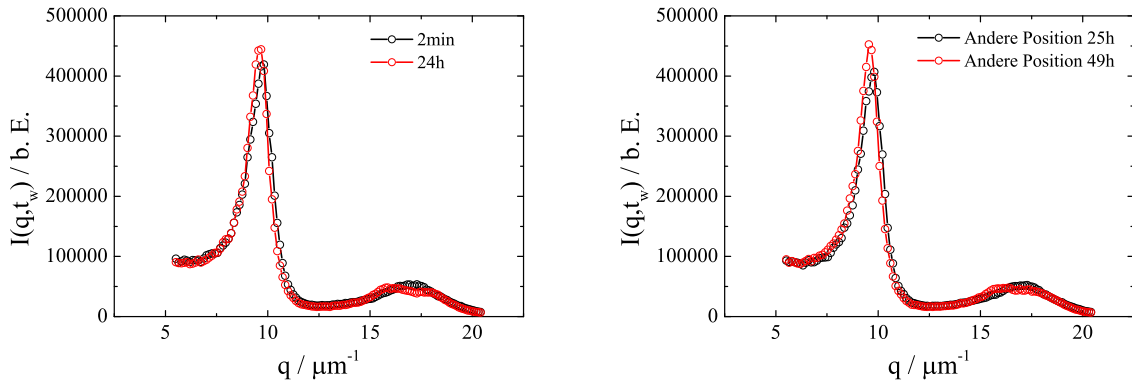


Abbildung 7.15.: Zeitliche Entwicklung der statischen Streuintensität einer Glasprobe ($\Phi = 0,601$) an unterschiedlichen Probenpositionen bei Beleuchtung mit Laserlicht der Wellenlänge $\lambda = 632,8nm$ und einer Leistung von $P = 10mW$. Die Messungen wurden an der Kombinationslichtstreuanlage zu den angegebenen Wartezeiten durchgeführt. Nach der Messung bei $t_w = 24h$ wurde eine andere Probenposition bestrahlt. Links: Zeitliche Entwicklung der statischen Streuintensität an der ersten Probenposition. Rechts: Zeitliche Entwicklung an der zweiten Probenposition. Siehe Text für nähere Informationen.

ist ebenfalls rechts in *Abbildung 7.15* dargestellt. Auch hier zeigt sich die gleiche strukturelle Umordnung wie bei der Beleuchtung der ersten Position nach 24h.

Die Beleuchtung der Probe führt somit nur zu einer lokalen Kristallisation innerhalb des beleuchteten Probenvolumens. Daraus lässt sich schließen, dass die Kristallisation durch den Laserstrahl bedingt ist, denn nur dort wo die Probe beleuchtet wird, kommt es zu Kristallisation. Wäre die Kristallisation durch andere äußere Einflüsse bedingt, dann sollte sich die Kristallisation innerhalb der kompletten Probe zeigen. Weiterhin lässt sich aus den Beobachtungen schließen, dass das Alterungsverhalten der Glasprobe nicht dazu führt, dass die Kristallisation unterdrückt oder signifikant verlangsamt wird, denn an der zweiten Probenposition zeigte sich das gleiche zeitliche Verhalten.

Zur Untersuchung, ob auch bei niedrigeren Laserleistungen Kristallisation induziert werden kann, wurde die Laserleistung auf $P = 4,5mW$ reduziert und das Experiment an der Probe mit $\Phi = 0,601$ erneut durchgeführt. Das Ergebnis ist links in *Abbildung 7.16* dargestellt. Nach 114 Stunden setzt auch bei der geringeren Laserleistung Kristallisation ein. Die Halbierung der Laserleistung sorgt dafür, dass die Induktionszeit etwa fünfmal so groß wird. Rechts in *Abbildung 7.16* ist zum Vergleich der zeitliche Verlauf der gestreuten Intensität $I(q, t_w)$ ohne kontinuierliche Beleuchtung der Probe dargestellt. Bei dieser Messung wurde die Probe nur während der Messung beleuchtet (Dauer etwa 30min). Es zeigt sich ohne Beleuchtung auch nach einer Wartezeit von über zehn Tagen keine signifikante Ent-

7.5. Zugabe: Induzierte Kristallisation in kolloidalen HK-Gläsern

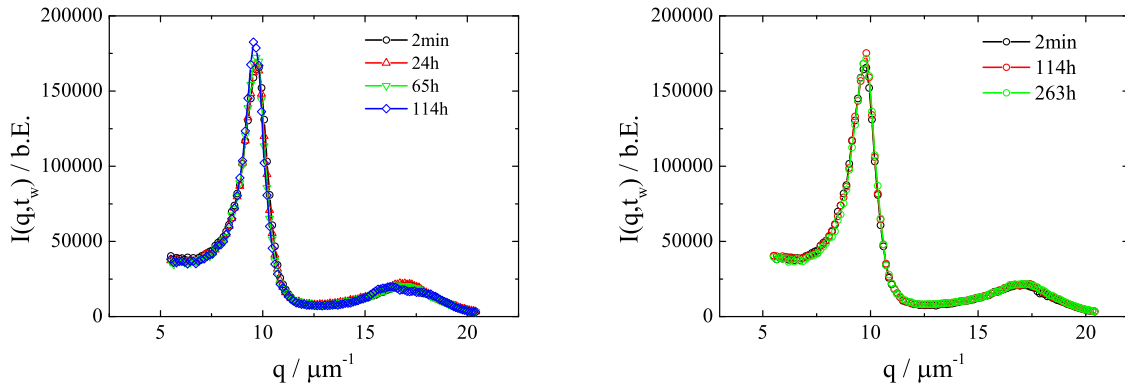


Abbildung 7.16.: Links: Zeitliche Entwicklung der statischen Streuintensität einer Probe mit $\Phi = 0,601$, welche mit einer Laserleistung von $4,5\text{mW}$ beleuchtet wurde. Die niedrigere Laserleistung erhöht deutlich die Induktionszeit der Kristallisation. Erst nach 114 Stunden kann ein Einsetzen der Kristallisation beobachtet werden. Rechts: Statische Streuintensität der gleichen Probe wie links. Diese Probe wurde aber lediglich während den Messungen beleuchtet. Es zeigt sich innerhalb der Zeit von 263 Stunden keine signifikante Änderung der strukturellen Ordnung.

wicklung und die Probe verbleibt im Glaszustand.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit vom Volumenbruch wurde mit der Echo noch eine Probe mit einem Volumenbruch von $\Phi = 0,624$ vermessen. Links in *Abbildung 7.17* ist die wartezeitabhängige Entwicklung der statischen Streuintensität $I(q, t_w)$ gezeigt. Auch bei dieser hohen Volumenbruchkonzentration kommt es unter dem Einfluss der Probenbeleuchtung zu einem starken Anstieg des ersten Maximums und einem Aufspalten des zweiten Maximums. Nach einer Wartezeit von 17 Tagen ist das erste Maximum um etwa 40% angewachsen und im höheren q -Bereich haben sich zwei deutlich getrennte Peaks gebildet. Innerhalb der darauffolgenden sieben Tage zeigt sich keine signifikante Entwicklung mehr in $I(q, t_w)$. Der Verlauf von $\Delta_E(q, t_w) = g^{(2)}(q, \tau_{ms} = 20\text{s}, t_w) - g^{(2)}(q, \tau_{\alpha} = 800\text{s}, t_w)$ ist rechts in *Abbildung 7.17* für die Messungen mit der Echo und für die Messungen mit der MSCS gezeigt. Bis zu einer Wartezeit von $t_w \approx 1000\text{min}$ liefern beide Messungen den gleichen zeitlichen Verlauf. Mit fortschreitender Wartezeit nimmt der Wert von $\Delta_E(q, t_w)$ kontinuierlich ab. Für Wartezeiten $t_w > 1000\text{min}$ unterscheiden sich jedoch die Ergebnisse der beiden Messungen. Bei den Messungen mit der MSCS nimmt der Wert von $\Delta_E(q, t_w)$ mit fortschreitender Wartezeit weiter ab und sättigt auf einen Wert von $\Delta_E^{MSCS}(q, t_w \rightarrow \infty) \approx 0,03$. Bei den Messungen mit der Echo steigt der Wert von $\Delta_E(q, t_w)$ mit fortschreitender Wartezeit jedoch wieder an und sättigt auf einen Wert von $\Delta_E^{Echo}(q, t_w \rightarrow \infty) \approx 0,09$.

Auch bei der deutlich höher konzentrierten Probe lässt sich durch Beleuchtung Kristalli-

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

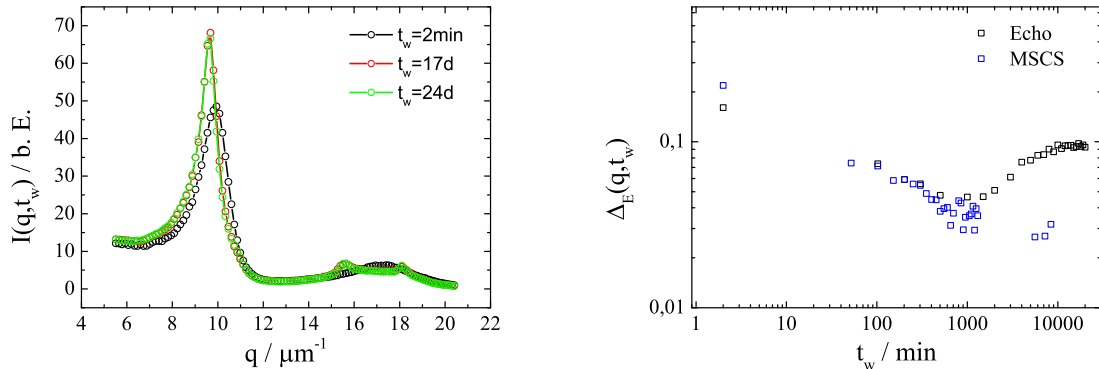


Abbildung 7.17.: Links: Zeitliche Entwicklung der statischen Streuintensität einer Glasprobe mit $\Phi = 0,624$. Mit fortschreitender Wartezeit zeigt sich ein Anstieg des ersten Maximums und ein Aufspalten des zweiten Maximums. Rechts: Vergleich der zeitliche Entwicklung von $\Delta_E(q, t_w) = g^{(2)}(q, \tau_{ms} = 20s, t_w) - g^{(2)}(q, \tau_\alpha = 800s, t_w)$ zwischen Echo und MSCS für die gleiche Probe wie in der linken Abbildung. Für Wartezeiten $t_w > 1000\text{min}$ zeigt sich der Einfluss der Beleuchtung. Während der Wert von $\Delta_E(q, t_w)$ bei den Messungen mit der MSCS weiter abnimmt und in Sättigung geht, steigt er bei den Messungen mit der Echo erst wieder an und sättigt dann auf einen deutlich höheren Wert.

sation innerhalb des Streuvolumens induzieren. Aus dem zeitlichen Verlauf von $\Delta_E(q, t_w)$ lässt sich abschätzen, dass die Erhöhung des Volumenbruchs von $\Phi = 0,601$ auf $\Phi = 0,624$ zu einer Verdopplung der Induktionszeit (Einsetzen der Kristallisation) von $t_w \approx 500\text{min}$ auf $t_w \approx 1000\text{min}$ führt.

7.5.1. Diskussion

Es wurde über die Beobachtung berichtet, dass in den verwendeten kolloidalen HK-Gläsern durch Laserbeleuchtung über eine Dauer von mindestens 24 Stunden Kristallisation induziert werden kann. Es konnte gezeigt werden, dass es lediglich innerhalb des beleuchteten Probenvolumens zu Kristallisation kommt. Die Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass durch Absorption des Laserlichts der Probe lokal Energie zugeführt wird. Diese zugeführte Energie sorgt für eine stärkere Bewegung der Partikel, weshalb sich diese dann kristallin ordnen können. Mithilfe der Echo konnte die Partikeldynamik während der induzierten Kristallisation untersucht werden. Es zeigte sich, dass der wartezeitabhängige Verlauf von $\Delta_E(q, t_w)$ sehr ähnlich zu der Probe am Glasübergang ist, welche auch ohne Laserbeleuchtung aus dem Glaszustand kristallisiert (vgl. Kapitel 7.3). In ersten weiteren

7.5. Zugabe: Induzierte Kristallisation in kolloidalen HK-Gläsern

Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich durch Reduktion der Laserleistung die Induktionszeit der Kristallisation deutlich verlängern lässt. Weiterführende Untersuchungen zur Definition einer unteren Grenze der Laserleistung könnten Inhalt zukünftiger Untersuchungen sein.

Aus den Dynamikmessungen mit der Echo ergab sich, dass sich die Induktionszeit mit ansteigendem Volumenbruch deutlich verlängert. Bei einem Anstieg des Volumenbruchs von $\Phi = 0,601$ auf $\Phi = 0,624$ verdoppelt sich die Induktionszeit von $t_w \approx 500min$ auf $t_w \approx 1000min$. Dies zeigt den starken Einfluss der Beleuchtung, denn ohne Beleuchtung konnte bei Volumenbrüchen oberhalb von $\Phi = 0,591$ über einen Zeitraum von 100 Tagen keine Kristallisation beobachtet werden. Weitere Untersuchungen an noch höher konzentrierten Proben konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. In der Doktorarbeit von T. Eckert [171] wurde ebenfalls bei kolloidalen HK-Gläsern ein Einfluss der Beleuchtungsstärke auf die Partikeldynamik beobachtet. Jedoch wurde nicht über einsetzende Kristallisation berichtet. In der Arbeit von T. Eckert wurden ebenfalls Polystyrolmikrogele dispergiert in 2-Ethyl-naphthalin verwendet. Veränderungen der Partikeldynamik aufgrund von zu großer Laserleistung konnten auch in Arbeiten von El Masri et al. bei DLS-Messungen an kolloidalen HK-Gläsern beobachtet werden [203]. Es wurde die Beobachtung gemacht, dass mit fortschreitender Wartezeit der Wert von $f(q, \tau_\alpha, t_w)$ während der Alterung des Glases erst ansteigt und dann abfällt. Der Einfluss konnte durch Reduktion der Laserleistung reduziert werden. Diese Beobachtungen stimmen mit den in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen überein, jedoch wurde in den Arbeiten von El Masri et al. nicht von einer strukturellen Umordnung innerhalb der Probe berichtet. Die Autoren verwendeten im Gegensatz zu dieser Arbeit ein PMMA-PHSA-System, dispergiert in einer Mischung aus cis-, trans-Dekalin und Tetralin und eine Laserleistung von $P \geq 50mW$. Bei Untersuchungen an einem PMMA-PHSA-System mit der Echo am RMIT konnten bei der auch in dieser Arbeit verwendeten Laserleistung von $P = 10mW$ keine Einflüsse auf die Probe beobachtet werden⁵⁸.

Die Beobachtungen bieten interessante Ansatzpunkte für zukünftige Untersuchungen. In weiteren Experimenten könnte untersucht werden, wie stark die Kristallisation aus dem Glas von der verwendeten Laserleistung oder der Wellenlänge des Laserlichts abhängt. Auch die Frage nach einer oberen Volumenbruchgrenze konnte noch nicht hinreichend beantwortet werden. Weiterhin könnte der Einfluss der Beleuchtung auf die Induktionszeit bei Proben mit Volumenbrüchen unterhalb des Glasübergangs näher studiert werden. Aus weiterführenden Untersuchungen können eventuell nähere Informationen über die Kristal-

⁵⁸Mündliche Kommunikation Prof. Bill van Meegen, Januar 2015.

7. Dynamik und Struktur in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

lisation aus dem Glas gewonnen werden.

Die Beobachtung, dass bereits bei einer Leistung von $P = 4,5mW$ Einflüsse auf die Probe nach langen Wartezeiten beobachtet werden konnten, zeigt, dass bei der Untersuchung von kolloidalen Systemen der Einfluss der eingestrahnten Laserleistung sehr genau untersucht werden muss, bevor verlässliche Aussagen über die Probendynamik getroffen werden können.

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

Im vorhergehenden *Kapitel 7* wurde systematisch die zeitliche Entwicklung der dynamischen und strukturellen Eigenschaften eines kolloidalen HK-Systems unterhalb, am und oberhalb des Glasübergangs untersucht. Dabei konnten fundamentale Gemeinsamkeiten zwischen der Induktionsphase der Kristallisation und der Verglasung nachgewiesen werden. Weiterhin zeigten die Untersuchungen, dass zwischen der ensemblegemittelten zeitlichen Entwicklung der dynamischen und der strukturellen Eigenschaften der metastabilen Schmelze eine qualitative Korrelation vorliegt. Der Nachweis von Precursornukleation innerhalb der metastabilen Schmelze konnte zeigen, dass sich Objekte bilden, die sich in ihrer strukturellen Ordnung von der umgebenden Schmelze unterscheiden. Unterschiede in der Partikeldynamik konnten mit den ensemblegemittelten Messungen nicht untersucht werden. Im vorliegenden Kapitel sollen mit orts aufgelösten Messungen die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von metastabilen kolloidalen HK-Systemen näher untersucht werden.

8.1. Einleitung und Stand der Forschung

Die Dynamik und die Struktur einer metastabilen Schmelze sind nicht homogen verteilt. Es existieren Bereiche, in denen die Partikeldynamik schneller oder langsamer ist als in anderen Bereichen. Ebenso gibt es Gebiete, welche eine höhere oder eine niedrigere strukturelle Ordnung aufweisen als andere Gebiete. Links in *Abbildung 8.1* sind die Verschiebungen einzelner Partikel in einer Simulation eines zweidimensionalen Lennard-Jones-Modells dargestellt [43]. Die Pfeile geben die Verschiebung der einzelnen Partikel innerhalb einer Zeit vergleichbar der Strukturrelaxationszeit an. Es liegt eine heterogene Verteilung der Partikeldynamik vor. Die Visualisierung zeigt „Domänen“, innerhalb derer die Amplituden der Einzelpartikel-Verschiebungen korreliert sind. Diese heterogene Verteilung der Partikeldynamik wird im Folgenden als dynamische Heterogenitäten bezeichnet.

Rechts in *Abbildung 8.1* ist das Ergebnis einer zweidimensionalen Simulation eines Hard-Disk-Fluids dargestellt [216]. Die Konfiguration zeigt, dass lokal Bereiche existieren, welche eine höhere lokale Ordnung besitzen als andere Bereiche. Diese heterogene Verteilung der strukturellen Ordnung wird im Folgenden als strukturelle Heterogenitäten bezeichnet.

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

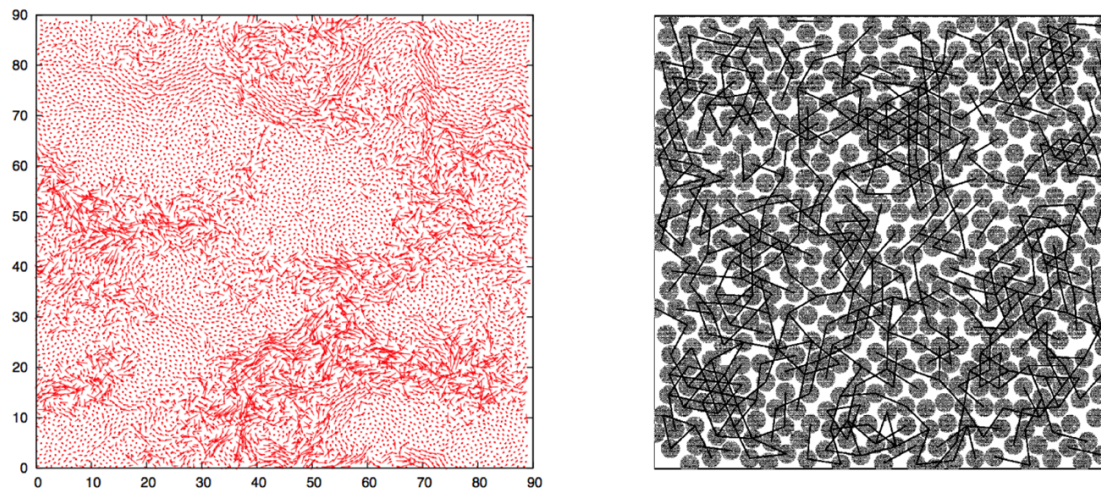


Abbildung 8.1.: Links: Räumliche Verteilung der Verschiebungen einzelner Partikel in einer Simulation eines zweidimensionalen Lennard-Jones-Modells. Die Pfeile zeigen die Verschiebung der einzelnen Partikel innerhalb einer Zeit vergleichbar der Strukturrelaxationszeit (Entnommen aus [43]). Rechts: Ergebnis einer zweidimensionalen Simulation eines Hard-Disk-Fluids. Die Konfiguration zeigt, dass lokal Bereiche existieren, welche eine höhere lokale Ordnung besitzen als andere Bereiche (Entnommen aus [216]).

Sowohl dynamische als auch strukturelle Heterogenitäten spielen eine zentrale Rolle im heutigen Verständnis der Kristallisation und der Verglasung [19]. Eine interessante und offene Fragestellung ist nach wie vor, ob diese dynamischen und strukturellen Heterogenitäten miteinander korreliert sind und ob diese Korrelation universell für die Erstarrung (Kristallisation und Verglasung) gilt. Neuere Computersimulationen haben gezeigt, dass das Auftreten von dynamischen Heterogenitäten und strukturellen Heterogenitäten sowohl bei der Kristallisation als auch bei der Verglasung nicht unabhängig voneinander ist [21, 26–29]. Es konnte gezeigt werden, dass die Partikel, welche sich in Clustern höherer Ordnung befinden, weniger mobil sind als andere Partikel. In *Kapitel 7* konnte die Beobachtung gemacht werden, dass die Precursornukleation ein fundamentaler Prozess der Kristallisation und der Verglasung darstellt. Weiterhin konnte aus der Messung der Langzeitdynamik geschlossen werden, dass die Precursornukleation eine der Hauptgründe für die starke Verlangsamung der Partikeldynamik in metastabilen Schmelzen ist. Ein experimenteller Nachweis, dass in Subensembles eine Korrelation zwischen langsamer Partikeldynamik und hoher struktureller Ordnung besteht, konnte bis heute noch nicht erfolgen. Wie bei allen Fragestellungen bezüglich dynamischen und strukturellen Heterogenitäten kann die Untersuchung nicht mit ensemblegemittelten Messungen erfolgen [43].

Eine etablierte Methode zur Untersuchung der Dynamik und Struktur von etwa 10^5 Partikeln auf Einzelpartikelebene stellt die konfokale Mikroskopie dar [217, 218]. Damit lässt sich die Dynamik typischerweise über einen Zeitbereich von drei Dekaden untersuchen. Im Jahr 2000 gelang die erstmalige Identifizierung von dynamischen Heterogenitäten mithilfe von konfokaler Mikroskopie durch den Nachweis räumlicher Korrelationen zwischen strukturell relaxierenden Partikeln [30, 31]. Später konnten zeitliche und räumliche Heterogenitäten in der Partikeldynamik während der Untersuchung der Alterung von kolloidalen Gläsern beobachtet werden [219]. Weitz et al. konnten mithilfe von konfokaler Mikroskopie und Molekulardynamik-Simulationen zeigen, dass die am langsamsten relaxierenden Partikel räumlich korrelierte Cluster bilden, welche signifikant zum Schermodul der Proben in der Nähe des Glasübergangs beitragen [220].

Im reziproken Raum lassen sich die dynamischen und strukturellen Heterogenitäten mithilfe von dynamischer und statischer Lichtstreuung untersuchen. Im Gegensatz zur konfokalen Mikroskopie können mit der Lichtstreuung deutlich größere Probenvolumen mit bis zu $\sim 10^{13}$ Partikeln untersucht werden, was zu einer besseren Statistik führt. Weiterhin kann mit der DLS die Partikeldynamik über einen Zeitbereich von typischerweise 11 Dekaden untersucht werden. Spezielle Lichtstreuungsanlagen, wie die in [161] und in *Kapitel 6* beschriebenen, ermöglichen die Untersuchung von heterogener Dynamik und deren zeitliche Entwicklung. Jedoch gibt es deutlich weniger experimentelle Arbeiten zur Untersuchung von dynamischen und strukturellen Heterogenitäten als theoretische Arbeiten mithilfe von Simulationen. Vor allem die Korrelation zwischen strukturellen und dynamischen Heterogenitäten wurde vor dieser Arbeit noch nicht systematisch mithilfe von Lichtstremethoden untersucht.

Fragestellung

Aus den bisherigen Arbeiten bleibt die interessante Frage offen, ob sich eine Mengenkorrelation zwischen der Anzahl der Partikel in Objekten höherer Ordnung und der Anzahl an immobilen Partikeln nachweisen lässt. Weiterhin soll der Frage nachgegangen werden, ob sich auch in jedem Subensemble eine Korrelation zwischen der strukturellen Ordnung und der Mobilität der Partikel nachweisen lässt. Mithilfe der dynamischen Suszeptibilität sollen die dynamischen Heterogenitäten innerhalb der Probe näher untersucht werden.

8.2. Mengenkorrelation

In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob zwischen der Menge an immobilen (langsamen) Partikeln und der Menge an Partikeln, welche sich innerhalb von Objekten höherer Ordnung befinden, eine Korrelation besteht. Zur Untersuchung konnten die gleichen Messungen an den Proben der Partikelsorte CA519 wie in *Kapitel 7* verwendet werden, jedoch wurde eine neue Auswertemethode entwickelt. Die zeitliche Entwicklung der strukturellen Heterogenitäten ergibt sich aus dem zeitlichen Verlauf des Anteils an festem Material $X(t_w)$ (siehe auch *Kapitel 3.5.1*), welcher sich aus dem zeitlichen Verlauf des festen Anteils des statischen Strukturfaktors bestimmen lässt. $X(t_w)$ gibt den Anteil an Partikeln an, welche sich innerhalb von Objekten höherer Ordnung befinden. Die Messung der dynamischen Heterogenitäten erfolgte mit der MSCS, denn bereits in *Kapitel 6* konnte gezeigt werden, dass die MSCS die Partikeldynamik an unterschiedlichen Probenpositionen gleichzeitig messen kann und diese Subenssembledynamik auch getrennt aufgelöst werden kann. Die Messungen mit der linearen CCD an der MSCS garantierten, dass die Proben sowohl in der speziellen Bragg-Lichtstreuanlage als auch in der MSCS die gleiche zeitliche Entwicklung zeigten. Der Volumenbruchbereich der untersuchten Proben erstreckte sich über einen Bereich von $0,563 \leq \Phi \leq 0,594$.

8.2.1. Datenauswertung

Zur Analyse der mit der MSCS aufgenommenen Messdaten, wurde das mit der CCD-Kamera aufgenommene Streubild in Quadrate der Größe 5×5 Pixel eingeteilt und für jeden dieser Bereiche i der zeitliche Verlauf der Streuintensität ausgelesen und daraus die IAKF

$$g_i^{(2)}(q, \tau, t_w) = \frac{\langle I_i(q, t_w) I_i(q, t_w + \tau) \rangle_T}{\langle I_i(q) \rangle_T^2} \quad (8.1)$$

per Software-Korrelator berechnet. Aus der Quadratgröße auf dem CCD-Chip von 5×5 Pixeln und der Strahltaile von $40 \mu m$ ergibt sich, dass zu jeder berechneten IAKF ein Streuvolumen von $V = 15,8 \times 15,8 \times 40 \mu m^3$ korrespondiert, in dem sich ~ 18.000 Partikel befinden. Zur Quantifizierung der zeitlichen Entwicklung der Partikeldynamik wurde wie in *Kapitel 7* die Delaytime des Plateauwertes τ_{ms} am Übergang zwischen β -Relaxation und α -Relaxation bestimmt. Die α -Relaxation beschreibt die Strukturrelaxation des Systems, weshalb deren Stärke ein Maß für die Langzeitdynamik der Partikel ist. In *Abbildung 7.4* konnte bereits gezeigt werden, dass die Wahl des Faktors zwischen τ_{ms} und τ_α keinen

Einfluss auf den zeitlichen Verlauf der ensembledemittelten Dynamik innerhalb der α -Relaxation hat. In *Abbildung 8.2* ist der Einfluss der unterschiedlichen Auslesezeiten auf den zeitlichen Verlauf des Anteils an immobilen Partikeln dargestellt. Auch hier zeigt sich, dass das Ergebnis robust gegen die Wahl der Auslesezeit ist. Abgesehen von Effekten bei kurzen Wartezeiten, welche dadurch bedingt sind, dass bei späteren Auslesezeiten eine längere Korrelationszeit T nötig ist und somit eine Mittelung über einen längeren Zeitbereich stattfindet. Die Auslesezeit in der α -Relaxation wurde deshalb zu $\tau_\alpha = 20\tau_{ms}$ gewählt, um die nötige Korrelationszeit so kurz wie möglich zu halten. Die Korrelationszeit T lag somit immer bei $T = 200\tau_{ms}$. Hier konnte bei kurzen Zeiten nicht wie in *Kapitel 7* die TRC-Methode verwendet werden, denn diese erfordert eine Mittelung über das gesamte aufgenommene Streubild.

Die Stärke der α -Relaxation wurde dadurch bestimmt, dass für die ensembledemittelte

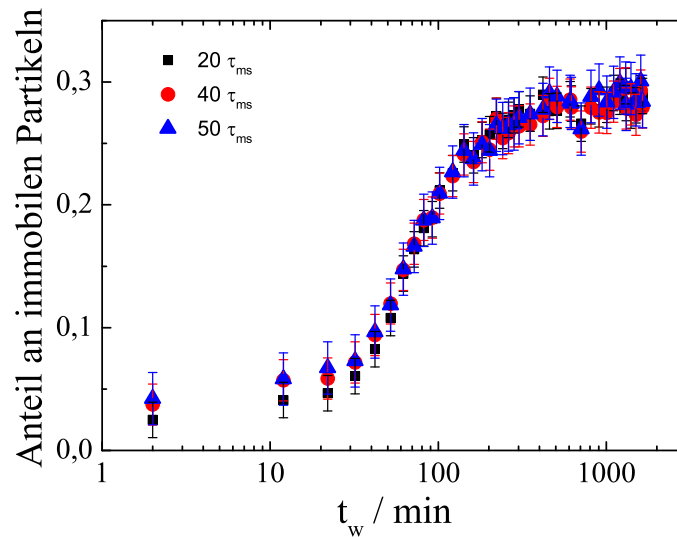


Abbildung 8.2.: Einfluss der Auslesezeiten auf die zeitliche Entwicklung der immobilen Partikel für die Probe mit $\Phi = 0,563$. Die Wahl der Auslesezeit hat keinen Einfluss auf die zeitliche Entwicklung des Anteils an immobilen Partikeln. Lediglich bei kurzen Wartezeiten zeigen sich Abweichungen, was an der längeren Korrelationszeit liegt die für spätere Auslesezeiten nötig ist.

IAKF $g_E^{(2)}(q, \tau, t_w)$ die Differenz $\Delta_E(q, t_w)$ zwischen den charakteristischen Zeiten τ_{ms} und τ_α berechnet wurde

$$\Delta_E(q, t_w) = g_E^{(2)}(q, \tau_{ms}, t_w) - g_E^{(2)}(q, \tau_\alpha, t_w). \quad (8.2)$$

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

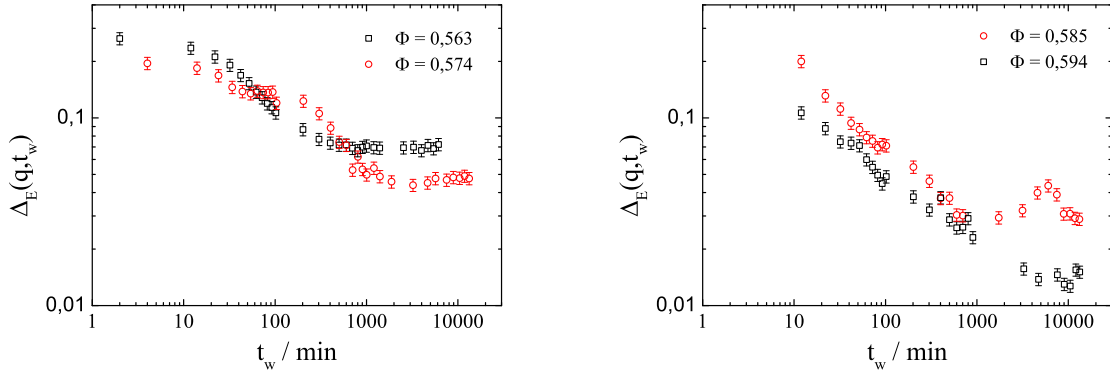


Abbildung 8.3.: Links: Wartezeitabhängige Entwicklung der Differenz $\Delta_E(q, t_w)$ zwischen Plateauwert und Langzeitwert für die kristallisierenden Proben unterhalb des Glasübergangs. In dem zeitlichen Verlauf von $\Delta_E(q, t_w)$ spiegelt sich der Verlauf des zweistufigen Kristallisationsprozesses wider. Rechts: Zeitliche Entwicklung von $\Delta_E(q, t_w)$ für die Proben am und oberhalb des Glasübergangs. Für Zeiten $t_w \leq 1000 \text{ min}$ zeigen beide Proben eine sehr ähnliche zeitliche Entwicklung. Danach sinkt der Wert für die Probe oberhalb des Glasübergangs weiter und geht in Sättigung, während bei der Probe am Glasübergang Kristallisation einsetzt, was zu einem Anstieg mit nachfolgendem Abfall von $\Delta_E(q, t_w)$ führt. Siehe Text für weiterführende Informationen.

Die zeitliche Entwicklung von $\Delta_E(q, t_w)$ ist in *Abbildung 8.3* dargestellt. Links für die beiden kristallisierenden Proben unterhalb des Glasübergangs und rechts für die Proben am und oberhalb des Glasübergangs. In dem Verlauf von $\Delta_E(q, t_w)$ für die beiden kristallisierenden Proben mit $\Phi = 0,563$ und $\Phi = 0,574$ spiegelt sich der Verlauf des zweistufigen Kristallisationsprozesses wider. Während der Precursornukleation kommt es zu einer leichten Reduzierung der Differenz zwischen dem Plateauwert und dem Langzeitwert. Während der Hauptkristallisation kommt es zu einem starken Abfall der Differenz, welche mit Beginn der Reifung in Sättigung geht. Bei der Probe mit $\Phi = 0,574$ befindet sich zwischen Precursornukleation und Hauptkristallisation noch ein Plateau, welches bei der niedriger konzentrierten Probe mit $\Phi = 0,563$ nicht sichtbar ist, weil dort die Kristallisation deutlich schneller einsetzte.

Für die Glasprobe mit $\Phi = 0,594$ besteht zwischen $\Delta_E(q, t_w)$ und der Wartezeit t_w ein linearer Zusammenhang in doppeltlogarithmischer Auftragung, bevor $\Delta_E(q, t_w)$ für $t_w > 4000 \text{ min}$ in Sättigung geht. Die zeitliche Entwicklung von $\Delta_E(q, t_w)$ lässt sich demnach mit einem Potenzgesetz beschreiben. Dieser Zusammenhang beschreibt das Alterungsverhalten und wurde auch bei der Untersuchung von anderen kolloidalen HK-Gläsern gefunden [162]. Die Probe mit $\Phi = 0,585$ befindet sich am Glasübergang und zeigt für Wartezeiten $t_w < 3000 \text{ min}$ ein sehr ähnliches Verhalten zu der Probe oberhalb des Glasübergangs.

Danach kommt es zu einem Anstieg von $\Delta_E(q, t_w)$, bevor der Wert wieder auf etwa den gleichen Wert wie vor dem Anstieg sättigt. Der Anstieg liegt in der Kristallisation der Probe begründet, welche zuerst zu einer Partikelbeschleunigung führt, die Partikel dann in den Kristall eingebaut werden und sich die Partikelbewegung dadurch wieder verlangsamt. Für alle Proben läuft der Wert von $\Delta_E(q, t_w)$ für $t_w \rightarrow \infty$ gegen einen Grenzwert. Die Grenzwerte sind in *Tabelle 8.1* zusammengefasst. Mit steigendem Volumenbruch nimmt der Grenzwert $\Delta_E(q, t_w \rightarrow \infty)$ ab, was bedeutet, dass die Strukturrelaxation bei höheren Volumenbrüchen weniger stark ausgeprägt ist als bei niedrigeren.

| | | | | |
|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Volumenbruch | $\Phi = 0,563$ | $\Phi = 0,574$ | $\Phi = 0,585$ | $\Phi = 0,594$ |
| $\Delta_E(q, t_w \rightarrow \infty)$ | 0,07 | 0,05 | 0,03 | 0,02 |

Tabelle 8.1.: Vergleich der Grenzwerte der Differenz zwischen Plateauwert und Langzeitwert $\Delta_E(q, t_w \rightarrow \infty)$ für die untersuchten Volumenbrüche. Je größer der Volumenbruch, desto geringer ist die Differenz für den Grenzwert langer Wartezeiten und somit auch die Stärke der Strukturrelaxation.

Im Gegensatz zu den strukturellen Heterogenitäten, können die dynamischen Heterogenitäten mit einer ensemblegemittelten Messung nicht direkt untersucht werden. Deshalb wurde die IAKF für jedes einzelne Subensemble ausgewertet und die Stärke der Strukturrelaxation bestimmt, in dem für jedes Subensemble die Differenz $\Delta_i(q, t_w)$ der IAKF zwischen Plateauwert und Langzeitwert bestimmt wurde

$$\Delta_i(q, t_w) = g_i^{(2)}(q, \tau_{ms}, t_w) - g_i^{(2)}(q, \tau_\alpha, t_w). \quad (8.3)$$

Die Differenz beschreibt die Stärke der Strukturrelaxation und somit die Langzeitdynamik in den untersuchten Subensembles. Je größer die Differenz ist, desto mobiler sind die Partikel in den Subensembles.

Zur Untersuchung der Dynamik in allen Subensembles wurden Häufigkeitsverteilungen für alle $\Delta_i(q, t_w)$ als Funktion der Wartezeit t_w berechnet. Zur Berechnung des Ensemblemittels in einer nicht-ergodischen Probe werden die an unterschiedlichen Probenorten gemessenen IAKFs entsprechend der Bruteforce-Methode (*Gleichung 4.33*) gemittelt. Dabei wird jedes $g_i^{(2)}(q, \tau, t_w)$ mit dem Faktor $\langle I_i(q) \rangle_T^2$ gewichtet. Unter Berücksichtigung des Kohärenzfaktors β_i lässt sich die Bruteforce-Methode umschreiben zu

$$g_E^{(2)}(q, \tau, t_w) = \frac{1}{N} \frac{\sum_{i=1}^N H_i \frac{g_i^{(2)}(q, \tau, t_w) - 1}{\beta_i}}{\langle I \rangle_E^2} + \frac{\langle I_T^2 \rangle_E}{\langle I \rangle_E^2} \quad (8.4)$$

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

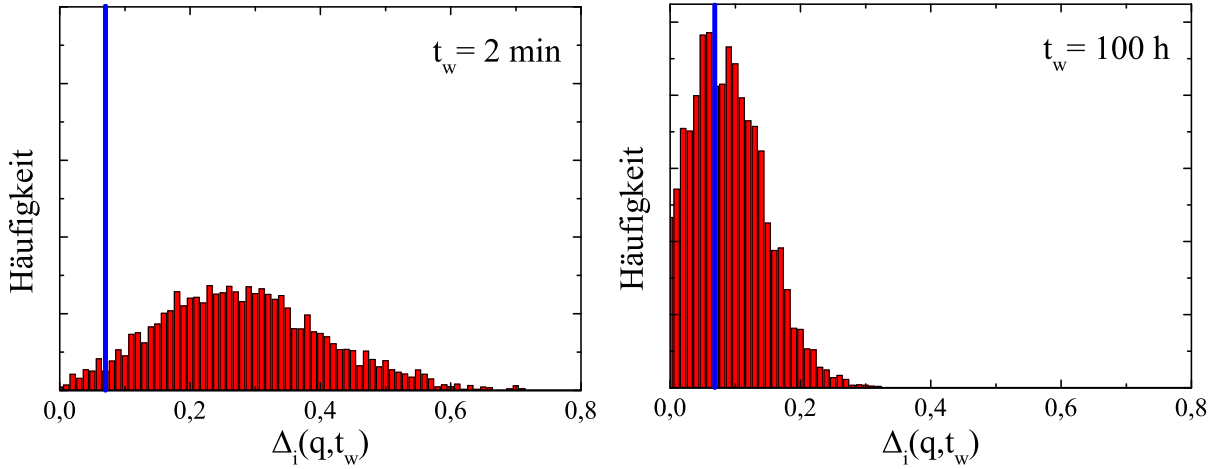


Abbildung 8.4.: Wartezeitabhängige Entwicklung der Verteilung der Differenz zwischen Plateauwert und Langzeitwert $\Delta_i(q, t_w)$, welche die Stärke der Strukturrelaxation angibt. Bei kurzen Wartezeiten ist die Verteilung breit (links), während die Verteilung mit fortschreitender Wartezeit immer schmaler wird und sich zu kleineren Werten von $\Delta_i(q, t_w)$ verschiebt (rechts).

mit $H_i = \beta_i \langle I_i \rangle_T^2$. H_i wird als Häufigkeitsfaktor bezeichnet, mit dem jedes $g_i^{(2)}(q, \tau, t_w) - 1$ bei der Erstellung der Histogramme gewichtet wird.

Die Häufigkeitsverteilung ist exemplarisch für die Probe mit $\Phi = 0,563$ für zwei unterschiedliche Wartezeiten in *Abbildung 8.4* dargestellt. Bei kurzen Wartezeiten ($t_w = 2\text{min}$) ist die Verteilung breit und es existieren in der Probe sowohl Bereiche mit langsamerer als auch mit schnellerer Partikeldynamik. Mit fortschreitender Wartezeit wird die Verteilung schmaler und verschiebt sich zu kleineren Differenzen $\Delta_i(q, t_w)$. Nach einer Wartezeit von $t_w = 100h$ liegen hauptsächlich Subensembles in der Probe vor, in denen $\Delta_i(q, t_w) \leq 0,2$ ist. Zur Unterscheidung zwischen mobilen und immobilen Bereichen wurde der Grenzwert $\Delta_E(q, t_w \rightarrow \infty)$ benutzt, welcher sich aus der ensemblegemittelten Dynamik nach vollständiger Erstarrung bestimmen lässt

$$\Delta_E(q, t_w \rightarrow \infty) = g_E^{(2)}(q, \tau_{ms}, t_w \rightarrow \infty) - g_E^{(2)}(q, \tau_\alpha, t_w \rightarrow \infty). \quad (8.5)$$

Der Grenzwert zur Unterscheidung zwischen mobilen und immobilen Subensembles ist in *Abbildung 8.4* eingezeichnet (senkrechte blaue Linie)⁵⁹. Der Anteil an immobilen Partikeln wurde berechnet, indem die Fläche der immobilen Subensembles durch die Gesamtfläche

⁵⁹Vereinfachend werden alle Subensembles, für die $\Delta_i(q, t_w) < \Delta_E(q, t_w \rightarrow \infty)$ gilt, als immobil bezeichnet.

des Histogramms geteilt wurde⁶⁰

$$\text{Anteil an immobilen Partikeln} = \frac{\text{Fläche immobile Subensembles}}{\text{Gesamtfläche}}. \quad (8.6)$$

Daraus ergibt sich die wartezeitabhängige Entwicklung der immobilten Partikel. Die Auswertung der Daten der zeitaufgelösten SLS erfolgte analog zu der in *Kapitel 7* beschriebenen, weshalb auf diese hier nicht näher eingegangen werden soll.

8.2.2. Ergebnisse

Die zeitliche Entwicklung der immobilten Partikel und des Anteils an festem Material ist für zwei Proben mit $\Phi = 0,563$ und $\Phi = 0,574$ und somit unterhalb des Glasübergangs oben in *Abbildung 8.5* dargestellt. Der Anteil an festem Material $X(t_w)$ zeigt den schon in *Kapitel 7* beschriebenen Verlauf des zweistufigen Kristallisationsprozesses. Während der Induktionsphase (Precursornukleation) steigt der Anteil an festem Material an und beginnt zu sättigen, bevor er während der Hauptkristallisation seinen steilsten Anstieg zeigt. Mit Beginn der Reifungsphase flacht die Entwicklung von $X(t_w)$ wieder ab, steigt aber noch weiter an, weil die Kristallite wachsen und somit das Korngrenzenmaterial reduziert wird. Diese Reduktion des im Vergleich zum Kristall schlechter geordneten Korngrenzenmaterials führt wiederum zu einer erhöhten Streuintensität. Der Anteil an immobilten Partikeln zeigt für beide Proben während der Induktionsphase und der Hauptkristallisation die gleiche zeitliche Entwicklung wie $X(t_w)$. Die Entwicklung des Anteils an immobilten Partikeln sättigt mit Einsetzen des Reifungsprozesses.

In *Abbildung 8.5 C)* und *D)* ist der direkte Vergleich zwischen $X(t_w)$ und dem Anteil an immobilten Partikeln dargestellt. Die Punkte entsprechen jeweils den Wartezeiten für die in *A)* und *B)* der Anteil an immobilten Partikeln dargestellt ist. Die lineare Anpassung (rote Linie) bestätigt für beide Proben unterhalb des Glasübergangs den linearen Zusammenhang zwischen dem Anteil an festem Material und dem Anteil an immobilten Partikeln während der Induktionsphase und der Hauptkristallisation. Es besteht somit eine lineare Korrelation zwischen der zeitlichen Entwicklung des Anteils an immobilten Partikeln und dem Anteil an festem Material während der Induktionsphase und der Hauptkristallisation. Mit Beginn der Reifungsphase sättigt die zeitliche Entwicklung des Anteils an immobilten Partikeln, während der Anteil an festem Material noch weiter ansteigt. Dies liegt an der Reduktion von

⁶⁰Hier und im Folgenden wird anstatt von immobilten Subensembles nur noch von immobilten Partikeln gesprochen. In jedem Subensemble befinden sich ~ 18.000 Partikel.

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

Korngrenzenvolumen. Bei diesen hohen Volumenbrüchen bleibt der Ordnungsparameter während der Reifung erhalten und somit ist kein Partikeltransport über lange Distanzen notwendig, weshalb die Langzeitdynamik eingefroren bleibt.

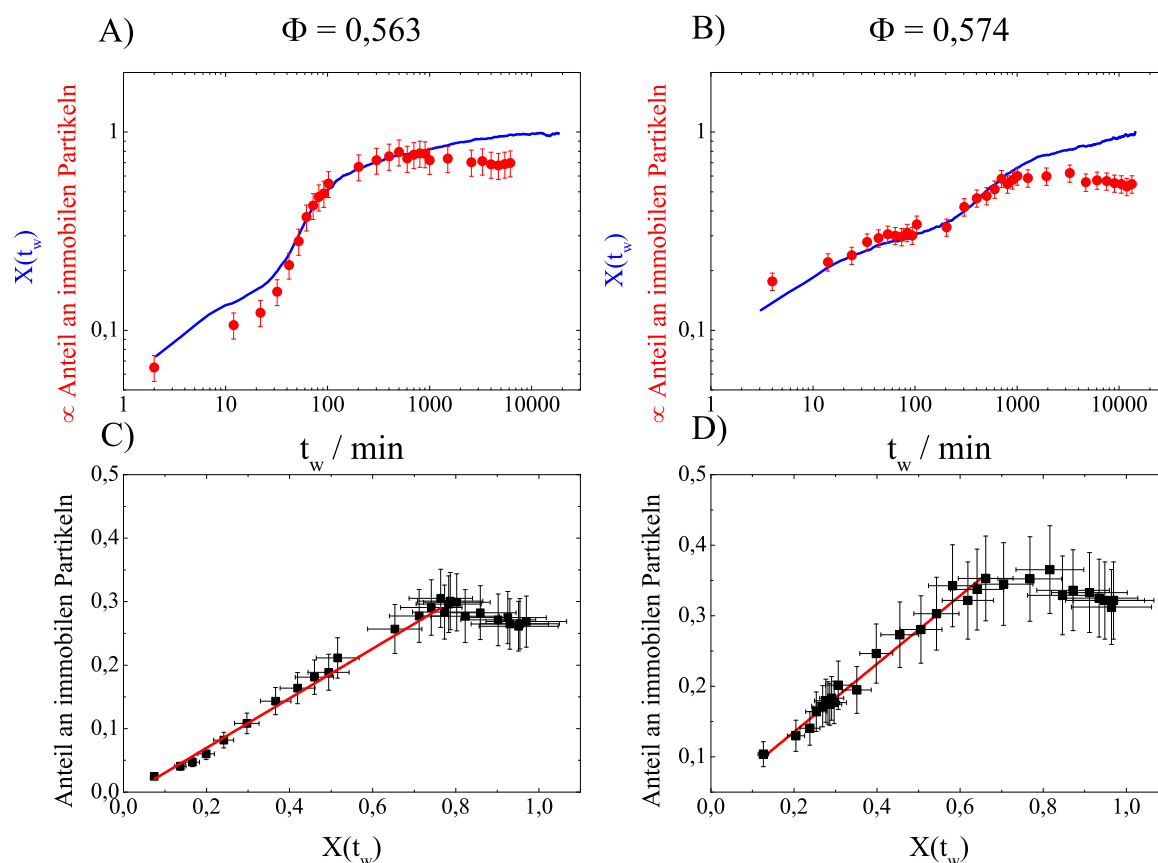


Abbildung 8.5.: Oben: Wartezeitabhängige Entwicklung des Anteils an immobilen Partikeln und des Anteils an festem Material für zwei kristallisierende Proben mit $\Phi = 0,563$ und $\Phi = 0,574$. Unten: Anteil an immobilen Partikeln gegenüber dem Anteil an festem Material. Bis zum Einsetzen der Reifung steigt der Anteil an immobilen Partikeln linear mit dem Anteil an festem Material an, was durch die lineare Anpassung (rote Linie) bestätigt wird. Mit Einsetzen der Reifung sättigt der Anteil an immobilen Partikeln und der Anteil an festem Material steigt wegen der Reduzierung des Materials in den Korngrenzen noch weiter an. Siehe Text für nähere Informationen.

Die zeitliche Entwicklung des Anteils an immobilen Partikeln und des Anteils an festem Material für die Probe am Glasübergang $\Phi = 0,585$ und oberhalb des Glasübergangs $\Phi = 0,594$ sind in *Abbildung 8.6* A) und B) dargestellt. Bei der Probe mit $\Phi = 0,585$ setzt bei etwa $t_w = 4000\text{min}$ die Hauptkristallisation ein, was sich in einem steilen Anstieg der Kristallinität $X(t_w)$ zeigt. Bei der Glasprobe mit $\Phi = 0,594$ findet keine Dekomprimierung

der Precursor und Umwandlung in Kristallite statt, weshalb keine Kristallisation innerhalb der Messzeit beobachtet werden kann (siehe auch *Kapitel 7*).

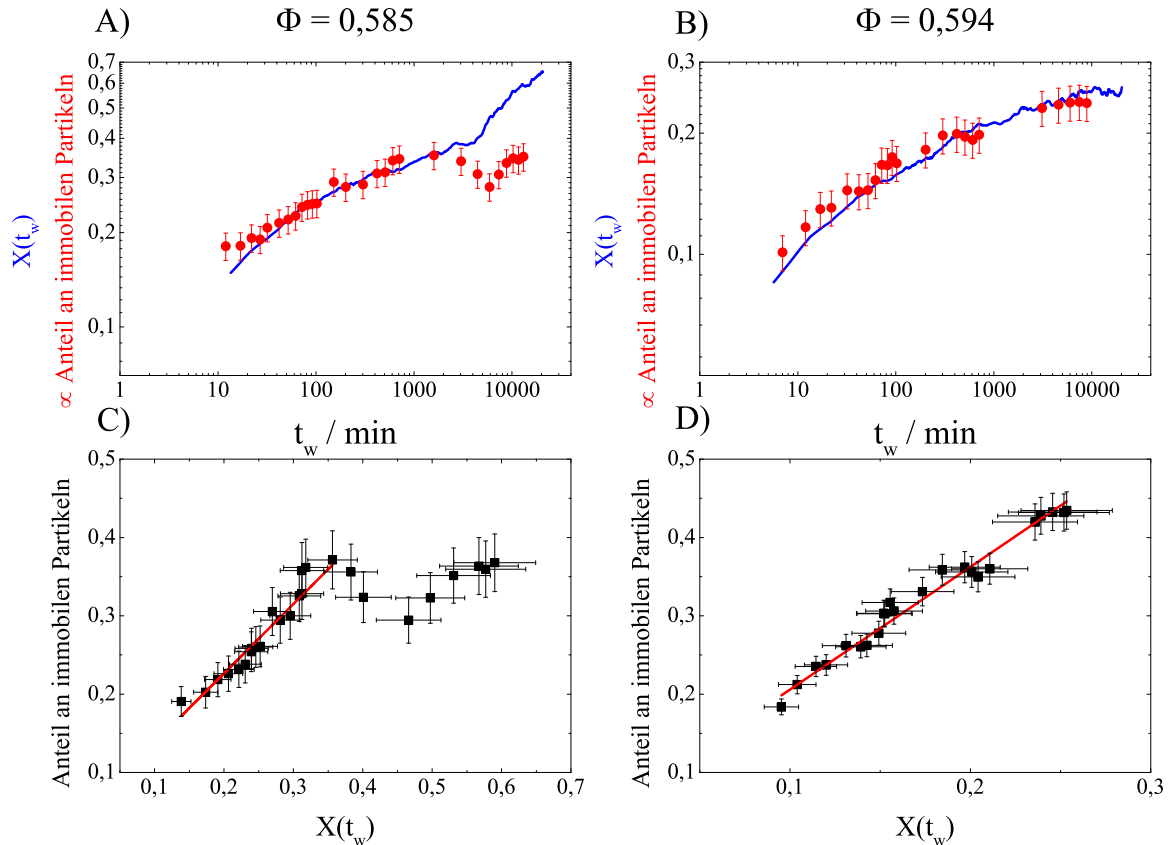


Abbildung 8.6.: Oben: Wartezeitabhängige Entwicklung des Anteils an immobilisierten Partikeln und dem Anteil an festem Material für die Proben am Glasübergang $\Phi = 0,585$ und oberhalb des Glasübergangs $\Phi = 0,594$. Unten: Anteil an immobilisierten Partikeln gegenüber dem Anteil an Partikeln in Objekten höherer Ordnung $X(t_w)$. Bei der Probe mit $\Phi = 0,585$ steigt bis zum Ende der Induktionsphase (Precursornukleation) der Anteil an immobilisierten Partikeln linear mit $X(t_w)$ an. Bei Einsetzen der Kristallisation kommt es zu einer Beschleunigung der Partikeldynamik, welche sich im Zuge der Kristallisation wieder verlangsamt. Für die Glasprobe mit $\Phi = 0,594$ steigt der Anteil an immobilisierten Partikeln während der kompletten Alterung linear mit $X(t_w)$ an. Dies wird durch die lineare Anpassung (rote Gerade) bestätigt. Es ist zu beachten, dass in A) und B) die y-Achse und in C) und D) die x-Achse jeweils eine andere Skalierung aufweisen. Siehe Text für nähere Informationen.

Für beide Proben zeigt der Anteil an Partikeln in Objekten höherer Ordnung $X(t_w)$ und der Anteil an immobilisierten Partikeln die gleiche zeitliche Entwicklung. Dies wird nochmal in den *Abbildungen 8.6 C) und D)* hervorgehoben, wo der Anteil an immobilisierten Partikeln gegen den Anteil an festem Material für die gleichen Wartezeiten wie in A) und B) dargestellt ist. Während der Induktionsphase besteht eine lineare Korrelation zwischen beiden

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

Größen, was durch die lineare Anpassung (rote Linie) bestätigt wird. Mit Einsetzen der Kristallisation kommt es bei der Probe mit $\Phi = 0,585$ zu einer Beschleunigung der Partikeldynamik, welche sich im Laufe der Kristallisation wieder auf den gleichen Wert wie vor dem Einsetzen der Kristallisation verlangsamt. Bei diesem hohen Volumenbruch ist nach Abschluss der Induktionsphase die Dynamik in der Probe schon so stark verlangsamt, dass die einsetzende Kristallisation zu keiner weiteren Verlangsamung führt. Für die Glasprobe zeigen der Anteil der immobilen Partikel und $X(t_w)$ einen linearen Zusammenhang über die komplette Messzeit. Für die Proben am und oberhalb des Glasübergangs zeigt sich eine lineare Korrelation zwischen dem Anteil an immobilen Partikeln und $X(t_w)$ über die komplette Induktionsphase bei $\Phi = 0,585$ bzw. die Alterung bei $\Phi = 0,594$.

8.2.3. Diskussion

Die zeitliche Entwicklung der dynamischen und strukturellen Heterogenitäten wurde systematisch an einem kolloidalen HK-System über einen Volumenbruchbereich von $\Phi = 0,563 - 0,594$ untersucht. Dabei konnten die dynamischen Heterogenitäten mithilfe der MSCS und die strukturellen Heterogenitäten mithilfe der zeitaufgelösten statischen Lichtstreuung als Funktion der Wartezeit untersucht werden. Mit der Untersuchung der Partikeldynamik in unterschiedlichen Subensembles konnte zwischen mobilen und immobilen Partikeln unterschieden werden. Mithilfe der neuartigen Auswertemethode, bei der die Histogramme der Partikeldynamik analysiert wurden, konnte der Anteil an mobilen und immobilen Partikeln bestimmt werden und eine klare Korrelation zwischen dem Anteil an immobilen Partikeln und dem Anteil an festem Material nachgewiesen werden. Diese lineare Korrelation besteht sowohl in kristallisierenden als auch in verglasenden Proben.

Weiterhin bestätigen die Untersuchungen, dass das Einfrieren der Langzeitdynamik in der metastabilen Schmelze mit der Bildung von Objekten, welche eine hohe kurzreichweitige Ordnung besitzen (Precursor), verbunden ist. Diese Precursor spielen somit eine wichtige Rolle bei der Beschreibung und dem Verständnis des Glasübergangs, zumindest in einkomponentigen HK-Gläsern. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse erstmals durch die gleichzeitige experimentelle Bestimmung der dynamischen und strukturellen Eigenschaften eine direkte Verbindung zwischen den dynamischen Heterogenitäten und den strukturellen Heterogenitäten bei der Kristallnukleation und der Verglasung in kolloidalen HK-Systemen nahelegen.

Die Messungen konnten klar zeigen, dass zwischen der zeitlichen Entwicklung der dynamischen Heterogenitäten und der strukturellen Heterogenitäten eine Korrelation besteht. Jedoch kann mit den hier verwendeten Messmethoden nicht eindeutig nachgewiesen wer-

den, dass die immobilen Partikel die gleichen Partikel sind, welche sich in den Precursoren befinden. Dies liegt daran, dass bei der statischen Lichtstreuung zwar nur die Bereiche mit höherer Ordnung zu einem Anstieg der Streuintensität beitragen, jedoch die ensembledemittelte Lichtstreuintensität detektiert wurde und somit nicht zwischen einzelnen Subensembles unterschieden werden kann. Mit der MSCS kann dagegen die Partikeldynamik in unterschiedlichen Subensembles gemessen werden. Im nachfolgenden Kapitel wird deshalb diskutiert, wie mit der MSCS die zeitliche Entwicklung der Dynamik und der Struktur in einzelnen Subensembles untersucht werden kann.

8.3. Subensembelkorrelation

In dem vorangegangenen Kapitel konnte eine lineare Korrelation zwischen der zeitlichen Entwicklung der Anzahl an immobilen Partikeln und der Anzahl an Partikeln, welche sich innerhalb von Objekten höherer Ordnung befinden, nachgewiesen werden. Somit besteht in dem untersuchten kolloidalen HK-System ein Zusammenhang zwischen der zeitlichen Entwicklung der dynamischen Heterogenitäten und der strukturellen Heterogenitäten. Die Einschränkung besteht jedoch darin, dass die zeitliche Entwicklung des statischen Struktur factors aus der ensembledemittelten Streuintensität bestimmt wurde und lediglich die Messungen des dynamischen Struktur factors mit Subensembelaufösung erfolgten. Zwar tragen nur die Bereiche mit einer erhöhten Ordnung zum Anstieg der ensembledemittelten Streuintensität bei, jedoch ist es dadurch nicht möglich auszusagen, ob in den Subensembles mit immobilen Partikeln auch eine ausgeprägtere Ordnung vorliegt oder aber die Objekte höherer Ordnung auch die Dynamik der Partikel zwischen den einzelnen Objekten stark verlangsamen. Bevor die Partikeldynamik und die Streuintensität der einzelnen Subensembles näher untersucht wird, soll zuerst die Verteilung der Partikeldynamik innerhalb der Probe näher betrachtet werden.

8.3.1. Dynamic Activity Maps (DAMAPs)

Eine Möglichkeit zur Veranschaulichung der räumlichen Verteilung der Partikeldynamik bieten die sogenannten Dynamic Activity Maps (DAMAPs) [42]. Sie beschreiben, farblich kodiert, die räumliche Verteilung der Partikeldynamik innerhalb der Probe. Zur Beschreibung der Partikeldynamik wurde der Wert $\Delta_i(q, t_w)$, welcher die Stärke des Abfalls der IAKF zwischen Plateauwert und α -Relaxation beschreibt, verwendet. Ein großer Wert von $\Delta_i(q, t_w)$ bedeutet eine verhältnismäßig schnelle Partikeldynamik und ein kleiner Wert ei-

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

ne verhältnismäßig langsame Partikeldynamik. In den DAMAPs sind die Werte $\Delta_i(q, t_w)$, welche für den jeweiligen Probenort aus der IAKF berechnet wurden, farblich kodiert dargestellt. Dabei definiert für jeden Volumenbruch der größte Wert von $\Delta_i(q, \tau, t_w)$ die jeweilige obere Grenze der Farbskala. Die Pixelkoordinaten wurden mithilfe des in *Kapitel 6.5.3* berechneten Abbildungsverhältnisses umgerechnet. Die Abbildungen zeigen somit die Verteilung der Partikeldynamik innerhalb der Probe über einen Bereich von $1,5 \times 2,0 \text{ mm}$.

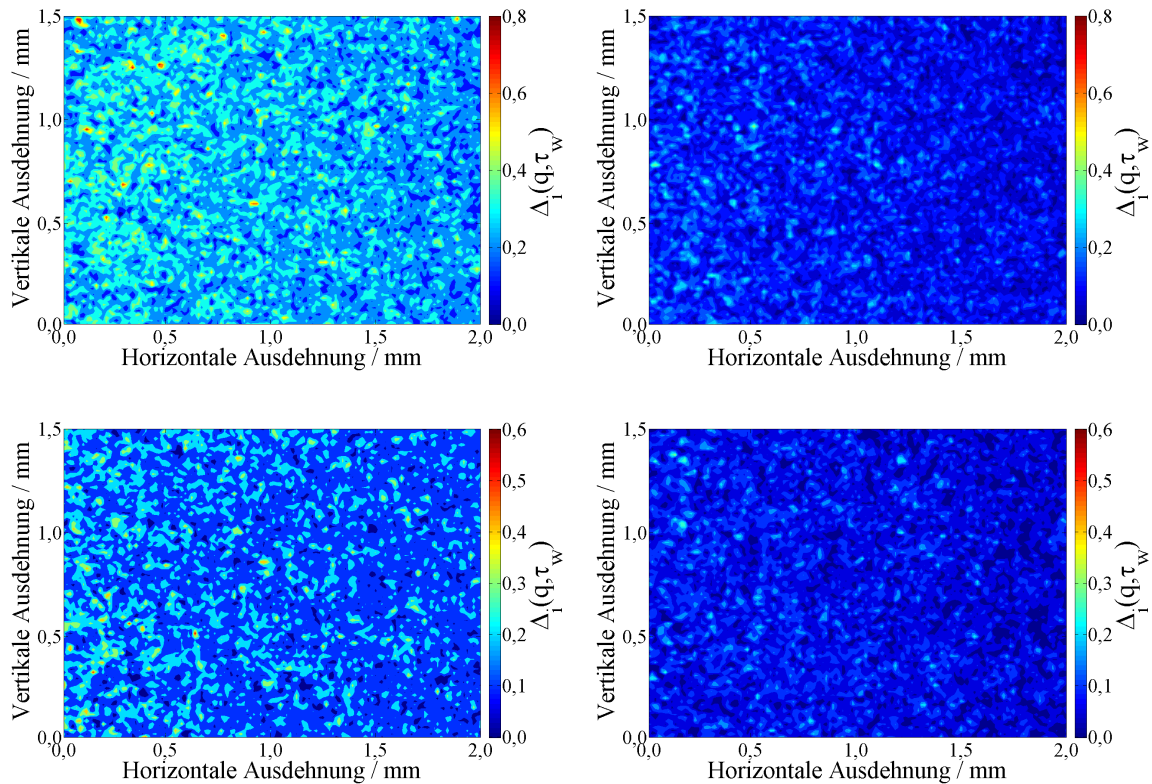


Abbildung 8.7.: Dynamic Activity Maps für zwei kristallisierende Proben mit $\Phi = 0,563$ (oben, $t_w = 2 \text{ min}$ und $t_w = 1250 \text{ min}$) und $\Phi = 0,574$ (unten, $t_w = 4 \text{ min}$ und $t_w = 1000 \text{ min}$), vor (links) und nach (rechts) der Hauptkristallisation. Die Farbkodierung gibt den Wert von $\Delta_i(q, t_w)$ für den jeweiligen Probenort an. Sowohl vor als auch nach der Hauptkristallisation sind die schnellen Bereiche (großes $\Delta_i(q, t_w)$) von langsamen Bereichen (kleines $\Delta_i(q, t_w)$) umgeben. Nach Abschluss der Hauptkristallisation existieren jedoch nur noch „Inseln“ mit schnellerer Partikeldynamik. Es ist die unterschiedliche Skalierung der Farbkodierung zwischen den beiden Proben zu beachten.

Oben in *Abbildung 8.7* sind die DAMAPs für die Probe mit $\Phi = 0,563$ zu den Wartezeiten $t_w = 2 \text{ min}$ und $t_w = 1250 \text{ min}$ und somit direkt nach Beendigung des Scherschmelzens und nach Abschluss der Hauptkristallisation dargestellt. Direkt nach dem Scherschmelzen befinden sich in der Probe noch viele Bereiche mit einer schnelleren Partikeldynamik.

Diese Bereiche sind jedoch immer wieder durch Bereiche langsamerer Partikeldynamik unterbrochen. Nach Abschluss der Hauptkristallisation hat sich die Partikeldynamik deutlich verlangsamt und es liegen nur noch „Inseln“ mit schnellerer Partikeldynamik vor, welche von Bereichen langsamerer Partikeldynamik vollständig umschlossen werden.

Unten in *Abbildung 8.7* sind die DAMAPs für die Probe mit $\Phi = 0,574$ zu den Wartezeiten $t_w = 4min$ und $t_w = 1000min$ und somit ebenfalls direkt nach dem Scherschmelzen und nach Abschluss der Hauptkristallisation dargestellt. Hier zeigt sich das gleiche Verhalten wie bei der Probe mit $\Phi = 0,563$, wobei die Partikeldynamik insgesamt langsamer ist. Bedingt durch den höheren Volumenbruch ist die Beweglichkeit der Partikel stärker eingeschränkt, was zu niedrigeren Werten von $\Delta_i(q, t_w)$ führt.

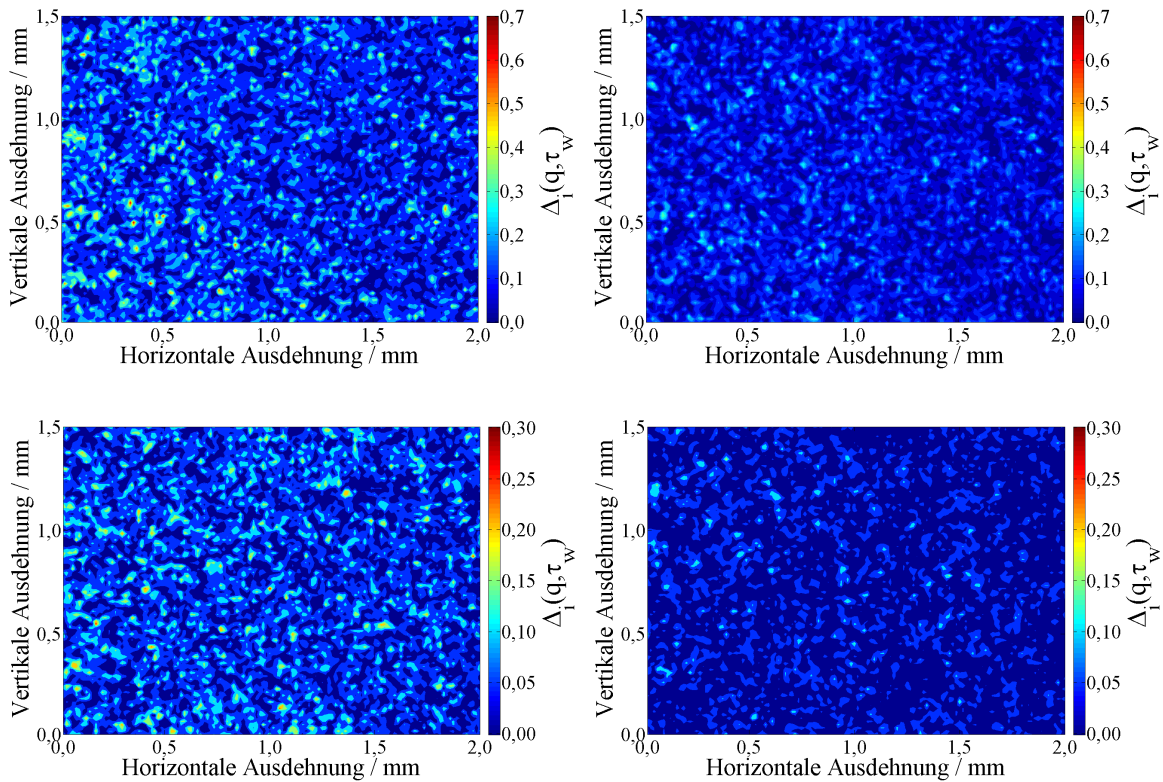


Abbildung 8.8.: Dynamic Activity Maps für eine Probe am Glasübergang mit $\Phi = 0,585$ (oben, $t_w = 35min$ und $4300min$) und eine Probe oberhalb des Glasübergangs mit $\Phi = 0,594$ (unten, $t_w = 18min$ und $t_w = 4400min$). Die Farbkodierung gibt den Wert von $\Delta_i(q, t_w)$ für den jeweiligen Probenort an. Die Abbildungen zeigen die Verteilung der Partikeldynamik am Anfang und am Ende der Induktionsphase bzw. der Alterung. Die Precursornukleation sorgt für eine starke Verlangsamung der Partikeldynamik. Trotzdem sind auch zur späteren Wartezeit noch „Inseln“ mit schnellerer Partikeldynamik vorhanden. Es ist die unterschiedliche Skalierung der Farbkodierung zwischen den beiden Proben zu beachten.

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

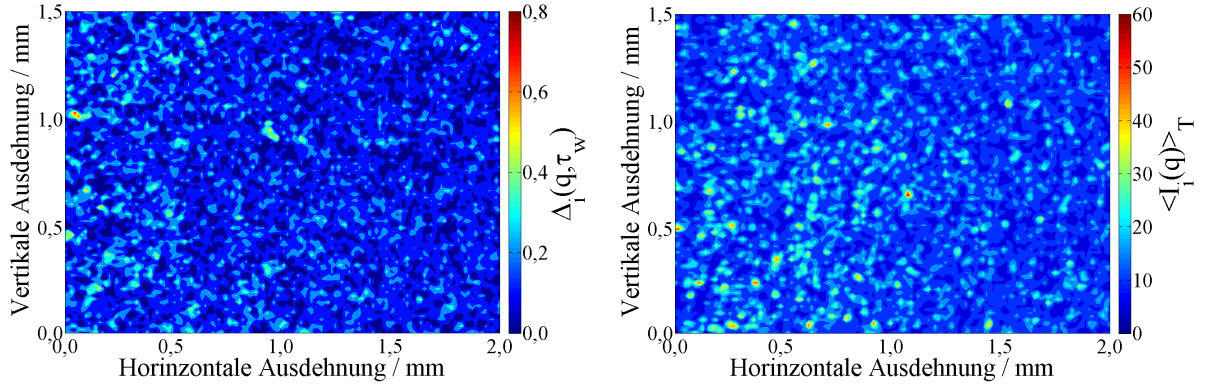


Abbildung 8.9.: Links: Verteilung der Partikeldynamik innerhalb der Glasprobe mit $\Phi = 0,594$. Der Wert von $\Delta_i(q, t_w)$ steht für die Partikeldynamik in dem jeweiligen Subensemble und ist farblich kodiert dargestellt. Je größer der Wert von $\Delta_i(q, t_w)$, desto schneller die Partikeldynamik. Rechts: Über die Korrelationszeit T gemittelte statische Streuintensität $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ eines jeden Subensembles. Die statische Streuintensität beschreibt die lokale Struktur in den einzelnen Subensembles unter der Voraussetzung einer isotropen Verteilung.

Die DAMAPs für die Probe am Glasübergang mit $\Phi = 0,585$ sind oben in *Abbildung 8.8* dargestellt. Die beiden Wartezeiten betragen $t_w = 35min$ und $t_w = 4300min$ und liegen somit am Anfang und am Ende der Induktionsphase der Kristallisation. Die Precursor-nukleation führt auch hier zu einer starken Verlangsamung und am Ende sind nur noch „Inseln“ mit schnellerer Partikeldynamik umgeben von langsamerer Partikeldynamik übrig. Bei dieser Probe ist aber auch schon zu Beginn der Induktionsphase die Verteilung der Partikeldynamik ähnlich der Inselstruktur, welche bei den niedriger konzentrierten Proben erst nach Abschluss der Hauptkristallisation deutlich ausgeprägt ist.

Für die Glasprobe mit $\Phi = 0,594$ sind die DAMAPs unten in *Abbildung 8.8* für die Wartezeiten $t_w = 18min$ und $t_w = 8700min$ gezeigt. Hier zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei der Probe am Glasübergang, jedoch ist die Partikeldynamik deutlich langsamer (siehe unterschiedliche Skalierung der Farbkodierung). Bei der Glasprobe ist die Inselstruktur nochmal deutlich stärker ausgeprägt als bei der Probe am Glasübergang. Dies zeigt sich besonders in der DAMAP bei längerer Wartezeit. Hier ist die Partikeldynamik in großen Teilen der Probe komplett eingefroren und es zeigen sich nur noch stark isolierte Bereiche mit einer schnelleren Partikeldynamik.

Der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Volumenbrüchen zeigt, dass sich bei allen Volumenbrüchen mit fortschreitender Wartezeit eine Struktur mit „Inseln“ schnellerer Partikeldynamik ausbildet. Aber auch mit steigendem Volumenbruch kommt es immer stärker zur Ausbildung einer Inselstruktur, bei der einzelne Bereiche mit schnellerer Dynamik

durch Bereiche langsamerer Dynamik komplett voneinander getrennt sind.

Wie für die Partikeldynamik lässt sich auch die Verteilung der Streuintensitäten der einzelnen Subensembles farblich kodiert darstellen. Links in *Abbildung* 8.9 ist die Verteilung der Werte von $\Delta_i(q, t_w)$ und somit der Partikeldynamik für die Glasprobe mit $\Phi = 0,594$ direkt nach dem Scherschmelzen über einen Probenbereich von $2 \times 1,5\text{mm}^2$ dargestellt. Rechts in *Abbildung* 8.9 ist für die gleiche Messung wie links die Verteilung der Streuintensität $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ für jedes einzelne Subensemble farblich kodiert dargestellt. In diesem Kapitel soll untersucht werden welche Art von Korrelation zwischen $\Delta_i(q, t_w)$ und $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ in den hier untersuchten kolloidalen HK-Systemen besteht.

8.3.2. Datenauswertung

Eine Möglichkeit den Zusammenhang zwischen Dynamik und Struktur näher zu untersuchen ergibt sich daraus, dass die Messungen mit der MSCS auf dem ersten Strukturformfaktormaximum durchgeführt wurden. Somit ist die gemittelte Streuintensität eines jeden Subensembles i gleich dem Beitrag dieses Subensembles zu dem Strukturformfaktormaximum und die Summe über die gemittelten Streuintensitäten aller N Subensembles gleich dem ensemblegemittelten Strukturformfaktormaximum

$$I_i(q_{max}, t_w) = \langle I_i(q, t_w) \rangle_T \quad (8.7)$$

$$I(q_{max}, t_w) = \sum_{i=1}^N \langle I_i(q, t_w) \rangle_T. \quad (8.8)$$

Dadurch lässt sich für jedes Subensemble i die zeitliche Entwicklung der Dynamik und der Struktur gleichzeitig untersuchen. Dabei wurde die Annahme gemacht, dass die detektierte Streuintensität nur vom Betrag des Streuvektors $|\mathbf{q}|$ und nicht von dessen Richtung \mathbf{q} abhängt. Sobald in der Probe Kristallite vorliegen, die in der Größenordnung des untersuchten Subensembles liegen, ist die Streuintensität von der Orientierung der Kristallite abhängig (vgl. Laue-Bedingung in *Kapitel* 3.1.4). Somit ist diese vereinfachte Annahme bei Vorliegen von Kristalliten nicht mehr gültig und diese Methode lässt sich nur bei frühen Wartezeiten anwenden. Weiterhin verschiebt sich das erste Maximum des Strukturformfaktors während der Kristallisation zu kleineren q -Werten (siehe *Kapitel* 7), so dass sich bei den Kristalliten das Maximum der Streuintensität aus dem Messbereich herauschiebt.

8.3.3. Ergebnisse

Bei einer fluiden Probe sollten sowohl die mittlere Intensität als auch die Partikeldynamik über die verschiedenen Subensembles Gauß-verteilt sein. Zur Überprüfung wurde eine Probe mit $\Phi = 0,309$ auf dem ersten Maximum des Strukturfaktors vermessen. Die Verteilung der Partikeldynamik wurde dadurch bestimmt, dass für jedes Subensemble der Wert von $g_i^{(2)}(q, \tau = 0,4s) - 1$ berechnet wurde. Die statische Streuintensität $\langle I_i(q) \rangle_T$ ergibt sich aus der zeitlichen Mittelung über die Intensitätsfluktuationen des Streulichts der jeweiligen Subensembles. In *Abbildung 8.10* sind für jedes Subensemble die Wertepaare $g_i^{(2)}(q, \tau = 0,4s) - 1$ und $\langle I_i(q) \rangle_T$ aufgetragen.

Die Werte sind jeweils gleichmäßig um den Mittelwert verteilt. Dies ist nochmal deutlicher

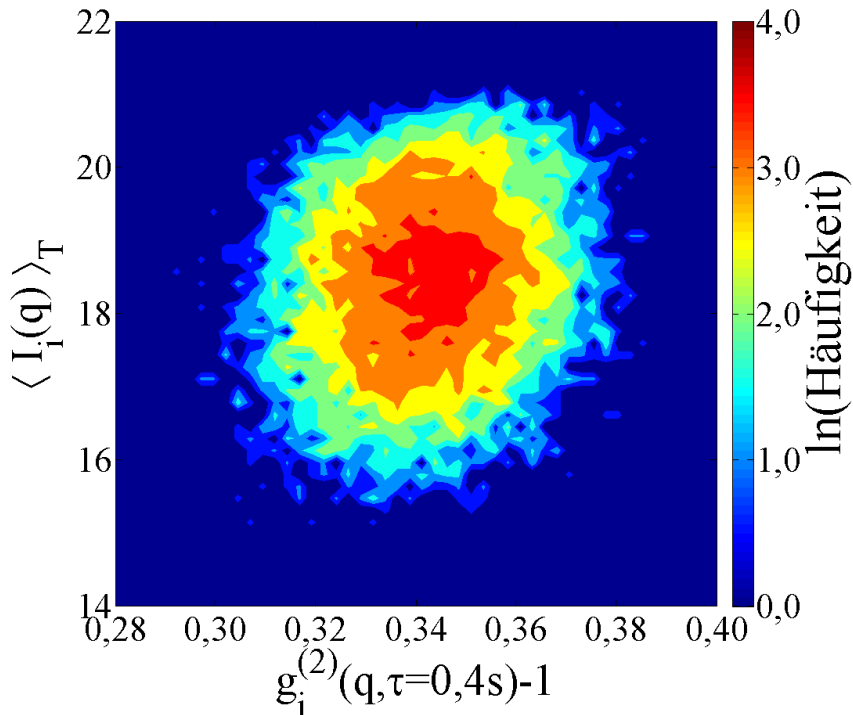


Abbildung 8.10.: Die mittlere Streuintensität $\langle I_i(q) \rangle_T$ der einzelnen Subensembles ist über den aus dem Intensitätsverlauf berechneten Wert von $g_i^{(2)}(q, \tau = 0,4s) - 1$ aufgetragen. Die Werte sind gleichmäßig um den Mittelwert verteilt.

in *Abbildung 8.11* erkennbar. Dort sind jeweils die Häufigkeitsverteilungen der mittleren Streuintensitäten $\langle I_i(q) \rangle_T$ und der Werte von $g_i^{(2)}(q, \tau = 0,4s) - 1$, welche die Partikeldynamik beschreiben, gezeigt. Beide Häufigkeitsverteilungen sind symmetrisch um den jeweiligen Mittelwert verteilt und lassen sich durch eine Gauß-Verteilung beschreiben. Es liegt

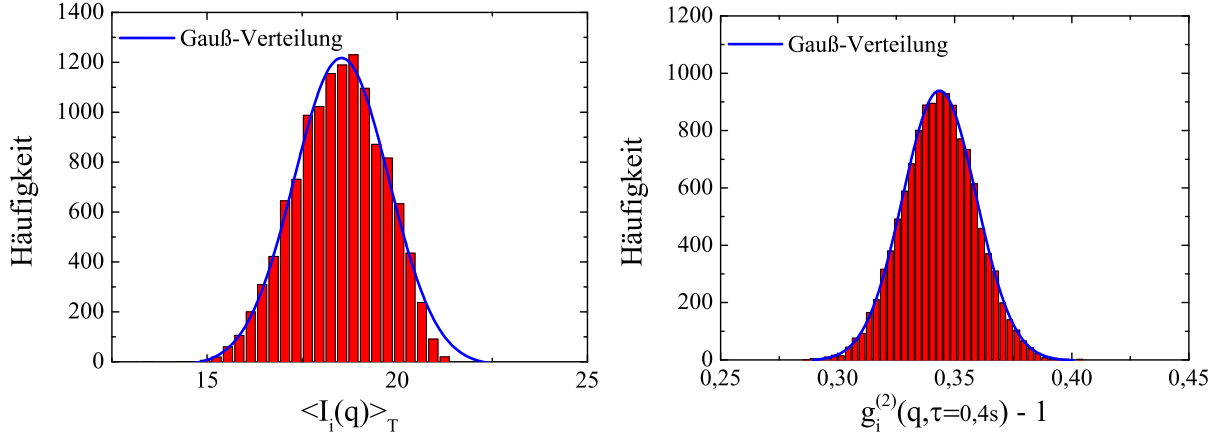


Abbildung 8.11.: Links: Verteilung der mittleren Streuintensität $\langle I_i(q) \rangle_T$ über alle Subensembles. Rechts: Verteilung von $g_i^{(2)}(q, \tau = 0,4s) - 1$ über alle Subensembles. Sowohl die mittlere Streuintensität als auch die Dynamik sind gleichmäßig um den jeweiligen Mittelwert verteilt und die Häufigkeitsverteilungen lassen sich mit einer Gauß-Verteilung beschreiben.

somit eine isotrope Verteilung der Partikeldynamik vor und aus der Gauß-Verteilung von $\langle I_i(q) \rangle_T$ lässt sich schließen, dass keine Bereiche vorliegen, welche im Vergleich zu anderen Bereichen eine ausgeprägtere Ordnung aufweisen.

In den metastabilen Proben wurde zur Beschreibung der Partikeldynamik für jede IAKF i die Differenz $\Delta_i(q, t_w)$ zwischen dem Plateauwert $g_i^{(2)}(q, \tau_{ms}, t_w)$ und dem Langzeitwert $g_i^{(2)}(q, \tau_\alpha = 20\tau_{ms}, t_w)$ berechnet

$$\Delta_i(q, t_w) = g_i^{(2)}(q, \tau_{ms}, t_w) - g_i^{(2)}(q, \tau_\alpha, t_w). \quad (8.9)$$

Je kleiner der Wert von $\Delta_i(q, t_w)$ ist, desto langsamer ist die Partikeldynamik. Die Wertepaare zwischen $\Delta_i(q, t_w)$ und der jeweiligen mittleren Streuintensität $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ sind für die Probe mit $\Phi = 0,574$ zu unterschiedlichen Wartezeiten oben in *Abbildung 8.12* dargestellt. Es wurden aus folgenden Gründen die drei Wartezeiten $t_w = 2min, 100min$ und $1000min$ gewählt. $t_w = 2min$ entspricht der Wartezeit kurz nach Beendigung des Scherschmelzens und somit dem Beginn der Precursornukleation. $t_w = 100min$ markiert das Ende der Precursornukleation und den Beginn der Hauptkristallisation⁶¹. Die Wartezeit $t_w = 1000min$ markiert das Ende der zeitlichen Entwicklung der immobilen Subensembles (vgl. *Abbildung 8.5*).

⁶¹Es sei an dieser Stelle nochmal daran erinnert, dass die hier gezeigten Werte eine Mittelung über die Streuintensität und über die Partikeldynamik entsprechend der Korrelationszeit sind. Für die Probe mit $\Phi = 0,574$ beträgt die Korrelationszeit $T = 100min$ und die Verteilung bei $t_w = 100min$ ist eine Mittelung über den Wartezeitbereich von $t_w = 100 - 200min$.

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen

HK-Systemen

Bei $t_w = 2min$ (Beginn der Precursornukleation) zeigt sich, dass in den Subensembles mit der größten mittleren Streuintensität auch die langsamste Partikeldynamik vorliegt. Es gibt zwar auch Subensembles mit langsamer Partikeldynamik und niedriger mittlerer Streuintensität, jedoch keine Subensembles mit hoher mittlerer Streuintensität und schneller Partikeldynamik.

Nach $t_w = 100min$ (Beginn der Kristallisation) verschiebt sich die Verteilung insgesamt zu kleineren Werten von $\Delta_i(q, t_w)$. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Subensembles mit der größten mittleren Streuintensität nach wie vor eine langsamere Partikeldynamik aufweisen.

Nach der Kristallisation und während der Reifung ($t_w = 1000min$) hat sich die Verteilung noch weiter zu kleineren Werten von $\Delta_i(q, t_w)$ verschoben und die Streuintensitäten der einzelnen Subensembles haben zugenommen. Die Verteilung der Partikeldynamik geht jetzt in eine näherungsweise symmetrische Verteilung über. Auch die Subensembles mit der zu diesem Zeitpunkt schnellsten Partikeldynamik weisen hohe mittlere Streuintensitäten auf, jedoch haben die zu diesem Zeitpunkt schnellsten Subensembles einen Wert von $\Delta_i(q, t_w = 1000min) \approx 0,3$ im Gegensatz zu $\Delta_i(q, t_w = 2min) \approx 0,6$.

In der Mitte von *Abbildung* 8.12 sind zusammenfassend die Häufigkeitsverteilungen der zu unterschiedlichen Wartezeiten vorliegenden Partikeldynamiken gezeigt. Mit fortschreitender Wartezeit ist zu beobachten, dass die Verteilung schmaler wird und sich der Mittelwert der Verteilung zu kleineren Werten von $\Delta_i(q, t_w)$ verschiebt. Weiterhin wird die Verteilung mit fortschreitender Wartezeit symmetrischer. Während sich bei kurzen Wartezeiten ($t_w = 2min$ und $t_w = 100min$) noch Ausläufer zu großen Werten von $\Delta_i(q, t_w)$ zeigen, sind diese zur längeren Wartezeit ($t_w = 1000min$) nicht mehr vorhanden. Unter der Annahme, dass zwei Gauß-förmige Verteilungen der Partikeldynamik vorliegen, lassen sich die beiden Verteilungen bei $t_w = 2min$ und bei $t_w = 100min$ gut beschreiben. Nach $t_w = 2min$ befinden sich mehr Partikel innerhalb der Gauß-Verteilung für die schnellere Partikeldynamik, wohingegen sich nach $t_w = 100min$ mehr Partikel innerhalb der Gauß-Verteilung für die langsamere Partikeldynamik befinden. Dabei bleibt die Mitte der Gauß-Verteilung X_c für die langsameren Partikel näherungsweise konstant bei $X_c = 0,15$. Nach $t_w = 1000min$ ist die Verteilung näherungsweise symmetrisch und lässt sich entsprechend in guter Näherung mit einer Gauß-Verteilung beschreiben. Die Häufigkeitsverteilungen zeigen, dass bei kurzen Wartezeiten noch große Unterschiede zwischen den Partikeldynamiken in den unterschiedlichen Bereichen herrschen, während nach Abschluss der Hauptkristallisation die Probendynamik gleichmäßig eingefroren ist.

Die Häufigkeitsverteilungen der mittleren Streuintensitäten sind unten in *Abbildung* 8.12 dargestellt. Hier zeigt sich ein etwas anderes Verhalten, denn mit zunehmender Wartezeit

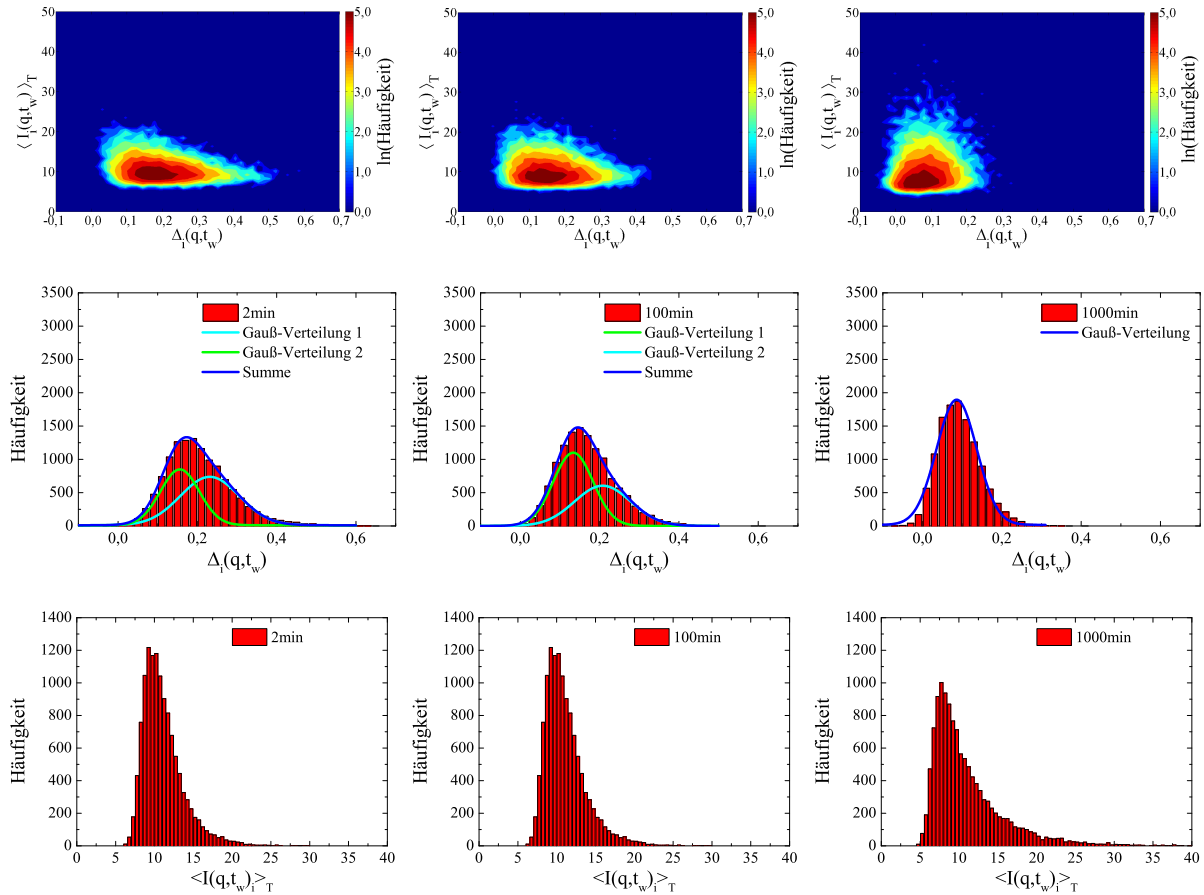


Abbildung 8.12.: Verteilung der Partikeldynamiken und mittleren Streuintensitäten für die kristallisierende Probe mit $\Phi = 0,574$. Von links nach rechts sind die Verteilungen zu den Wartezeiten $t_w = 2\text{min}$, 100min und 1000min dargestellt. Oben: Die mittlere Streuintensität $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ der einzelnen Subensembles ist gegenüber dem Wert $\Delta_i(q, t_w)$, welcher die Partikeldynamik im Subensemble beschreibt, aufgetragen. Bei kurzen Wartezeiten besitzen die Partikel in den Subensembles mit der höchsten mittleren Streuintensität eine langsamere Dynamik im Vergleich zu den Partikeln in den restlichen Subensembles. Mit fortschreitender Wartezeit verschwindet diese Asymmetrie und die Verteilung wird symmetrisch. Mitte: Häufigkeitsverteilungen der Partikeldynamik zu den angegebenen Wartezeiten. Mit fortschreitender Wartezeit wird die Verteilung schmaler und verschiebt sich zu kleineren Werten von $\Delta_i(q, t_w)$. Bei kurzen Wartezeiten lässt sich die Verteilung mithilfe von zwei Gauß-Verteilungen beschreiben. Nach einer Wartezeit von $t_w = 1000\text{min}$ lässt sich die Verteilung durch eine Gauß-Verteilung beschreiben. Unten: Häufigkeitsverteilung der mittleren Intensität $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ in Abhängigkeit der Wartezeit t_w . Mit fortschreitender Wartezeit wird die Verteilung breiter, wobei sie sich lediglich zu größeren Werten von $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ erweitert.

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen

HK-Systemen

wird die Verteilung breiter und verschiebt sich zu größeren Werten von $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$. Dabei bleiben die kleinsten mittleren Intensitäten mit $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T = 5$ in etwa konstant, während sich die größten Werte von $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T = 25$ zu $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T = 40$ verschieben. Der Anstieg der Streuintensität ist bedingt durch die Bildung von Kristalliten, welche zu einer größeren gestreuten Intensität führen als Objekte mit geringerer struktureller Ordnung. Gleichzeitig ist jedoch die Orientierung der Kristallite wichtig, weshalb die gestreute Intensität von manchen Subensembles sehr niedrig ist. Die Verteilung der mittleren Streuintensitäten wird somit asymmetrischer mit fortschreitender Wartezeit.

Für die Glasprobe mit $\Phi = 0,594$ sind die Verteilungen von $\Delta_i(q, t_w)$ und $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ zusammengefasst in *Abbildung* 8.13 dargestellt. Es wurden die Wartezeiten $t_w = 2min, 420min$ und $8700min$ gewählt. Diese Wartezeiten entsprechen der frühesten und spätesten untersuchten Wartezeit, sowie einer mittleren Wartezeit.

Die Wertepaare $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ und $\Delta_i(q, t_w)$ sind für die drei Wartezeiten oben in *Abbildung* 8.13 gezeigt (aufsteigend von links nach rechts). Auch bei der Glasprobe zeigt sich, dass bei kurzen Wartezeiten die langsamsten Subensembles zu den mit der größten mittleren Streuintensität $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ gehören. Bei $t_w = 420min$ haben sich die Wertepaare zu kleineren Werten von $\Delta_i(q, t_w)$ und zu größeren mittleren Intensitäten verschoben. Die Partikeldynamik ist deutlich langsamer geworden und die Verteilung ist symmetrischer geworden, wobei die Subensembles mit der größten mittleren Intensität immer noch bevorzugt zu den langsamen Subensembles gehören. Nach einer Wartezeit von $t_w = 8700min$ liegen nur noch Werte von $\Delta_i(q, t_w) < 0,15$ vor, die globale Dynamik in der Probe ist somit fast vollständig eingefroren.

Die Häufigkeitsverteilungen der vorliegenden Partikeldynamiken in den Subensembles sind in der Mitte von *Abbildung* 8.13 dargestellt. Bei kurzen Wartezeiten von $t_w = 2min$ ist die Verteilung noch breit und asymmetrisch. Mit fortschreitender Wartezeit wird die Verteilung wieder schmaler und symmetrischer. Zu den Wartezeiten $t_w = 2min$ und $t_w = 420min$ lässt sich die Verteilung durch die Summe von zwei Gauß-Verteilungen beschreiben. Mit fortschreitender Wartezeit verschiebt sich die Verteilung zu kleineren Werten von $\Delta_i(q, t_w)$. Nach $t_w = 8700min$ sind die Werte von $\Delta_i(q, t_w)$ sehr scharf um den Mittelwert verteilt und lassen sich in guter Näherung durch eine Gauß-Verteilung beschreiben. Dies deutet darauf hin, dass am Ende des Alterungsprozesses die Dynamik in der kompletten Probe eingefroren ist und es keine größeren Unterschiede zwischen den einzelnen Subensembles mehr gibt.

Die Häufigkeitsverteilungen der mittleren Streuintensitäten $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ sind unten in *Abbildung* 8.13 dargestellt. Mit fortschreitender Wartezeit t_w wird die Verteilung breiter und asymmetrischer. Dabei bleiben die minimalen Streuintensitäten wieder konstant und die

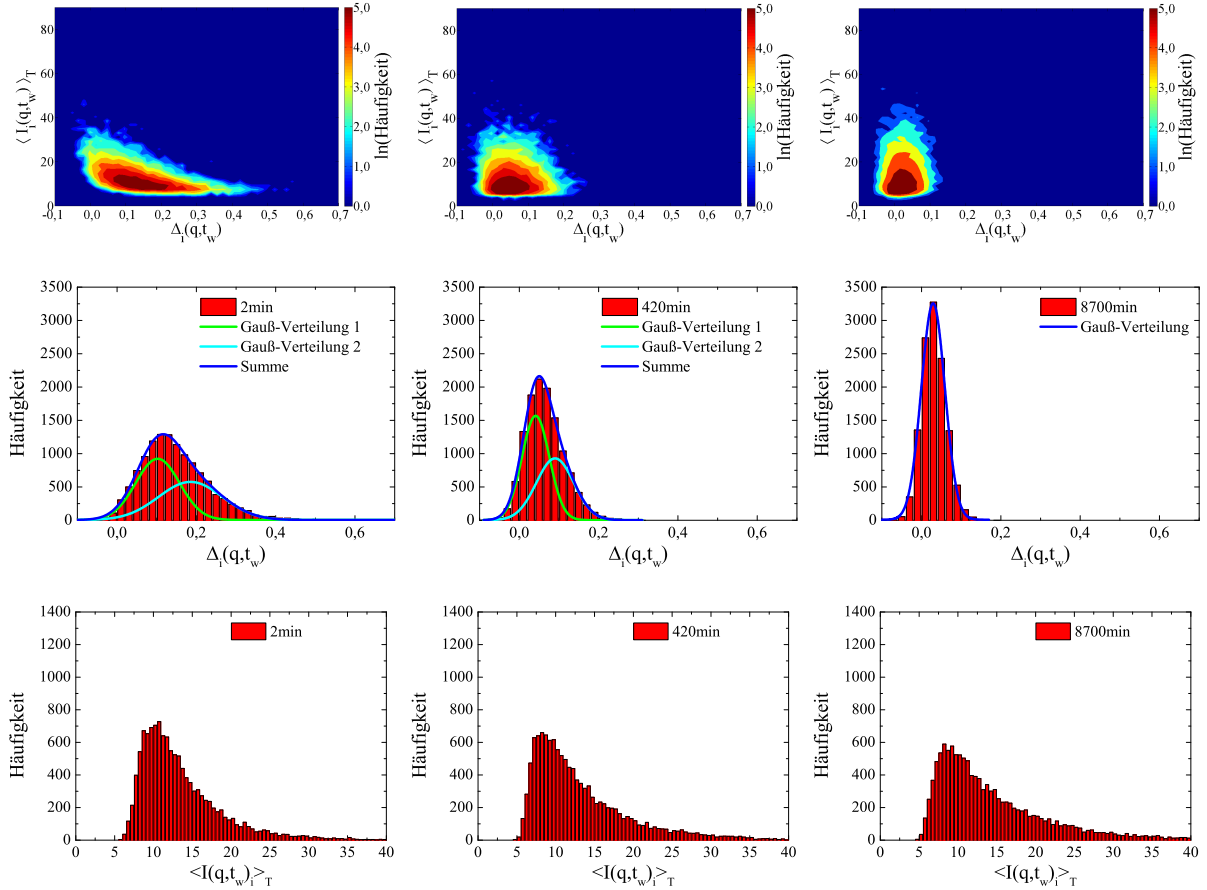


Abbildung 8.13.: Verteilung der Partikeldynamik und mittleren Streuintensität für die verglasende Probe mit $\Phi = 0,594$. Von links nach rechts sind die Verteilungen zu den Wartezeiten $t_w = 2\text{min}$, 420min und 8700min dargestellt. Oben: Es ist die mittlere Streuintensität $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ der einzelnen Subensembles über den Wert $\Delta_i(q, t_w)$ aufgetragen. Bei kurzen Wartezeiten ist die Verteilung der Werte stark asymmetrisch und die Subensembles mit der größten mittleren Intensität besitzen ausschließlich eine langsame Dynamik im Vergleich zu den anderen Subensembles. Mitte: Häufigkeitsverteilung der Partikeldynamik in Abhängigkeit der Wartezeit t_w . Die Alterung der Probe sorgt für eine deutliche Verlangsamung der Partikeldynamik, aber auch gleichzeitig dafür, dass die Partikeldynamik gleichmäßiger innerhalb der Probe verteilt ist. Bei frühen Wartezeiten lassen sich die Häufigkeitsverteilungen mit zwei Gauß-Verteilungen beschreiben und bei der spätesten Wartezeit mit einer Gauß-Verteilung. Unten: Häufigkeitsverteilung der mittleren Intensität $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ je Subensemble in Abhängigkeit der Wartezeit t_w . Durch die Alterung bilden sich Bereiche aus, welche eine deutlich größere mittlere Streuintensität $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ haben als kurz nach dem Scherschmelzen.

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

maximalen verschieben sich zu größeren Werten. Diese Entwicklung der Verteilung ist prinzipiell ähnlich zu der Probe mit $\Phi = 0,574$. Jedoch existieren bei der Glasprobe bereits bei frühen Wartezeiten deutlich mehr Subensembles mit einer größeren mittleren Streuintensität ($\langle I_i(q, t_w) \rangle_T > 20$) als bei der kristallinen Probe. Die Verteilung der Glasprobe nimmt viel langsamer in Richtung großer mittlerer Streuintensitäten ab als die Verteilung der kristallinen Probe. Mögliche Gründe für diese Unterschiede liegen darin, dass bei der Glasprobe eine größere mittlere Streuintensität aufgrund des höheren Volumenbruchs vorliegt. Weiterhin ist zu späteren Wartezeiten bei der kristallisierenden Probe die Orientierung der Kristallite wichtig, so dass für viele Kristallite die Laue-Bedingung nicht in Richtung des Detektors erfüllt ist. Weiterhin führt die Verschiebung des ersten Strukturfaktormaximums während der Kristallisation zu einer kleineren maximalen Streuintensität bei der kristallisierenden Probe in Richtung der CCD-Kamera.

Die Verteilungen in den *Abbildungen* 8.12 und 8.13 zeigen, dass die Verteilungen der Partikeldynamik $\Delta_i(q, t_w)$ und der mittleren Streuintensität $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ nicht unabhängig voneinander sind. Die Korrelationen zwischen $\Delta_i(q, t_w)$ und $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ lassen sich durch Berechnen der Korrelationskoeffizienten näher quantifizieren. Die Korrelationskoeffizienten sind allgemein definiert über

$$C_{pq} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{p_i - \langle p \rangle}{\sigma_p} \frac{q_i - \langle q \rangle}{\sigma_q}, \quad (8.10)$$

wobei p und q zwei beliebige Variablen mit den Mittelwerten $\langle p \rangle$ und $\langle q \rangle$ und den Standardabweichungen σ_p und σ_q sind. In diesem Fall ist $p = \Delta_i(q, t_w)$, $q = \langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ und N ist gleich der Anzahl der berechneten IAKFs (hier $N = 12288$). In *Tabelle* 8.2 sind die Korrelationskoeffizienten für die untersuchten Volumenbrüche zusammengefasst. Zusätzlich zu

| t_w / min | 0,563 | t_w /min | 0,574 | t_w /min | =0,585 | t_w / min | 0,594 |
|-------------|---------|------------|---------|------------|---------|-------------|---------|
| 2 | -0,1260 | 4 | -0,2317 | 2 | -0,3812 | 2 | -0,5253 |
| 35 | 0,0992 | 100 | -0,1264 | 417 | -0,1220 | 420 | -0,0636 |
| 1250 | 0,1208 | 1000 | 0,0840 | 4300 | 0,0266 | 4300 | 0,0459 |

Tabelle 8.2.: Vergleich der Korrelationskoeffizienten zwischen $\Delta_i(q, t_w)$ und $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ für die untersuchten Volumenbrüche zu den jeweils angegebenen Wartezeiten. Siehe Text für nähere Informationen.

den bereits diskutierten Volumenbrüchen sind noch die Korrelationskoeffizienten für die beiden Proben mit $\Phi = 0,563$ und $\Phi = 0,585$ dargestellt. Bei der Probe mit $\Phi = 0,563$ wurden die Wartezeiten wie bei der Probe mit $\Phi = 0,574$ gewählt: direkt nach dem Scherschmelzen, vor Einsetzen der Kristallisation und am Ende der zeitlichen Entwicklung des

Anteils an immobilen Partikeln. Bei der Probe mit $\Phi = 0,585$ wurden die Zeiten, ähnlich der Probe mit $\Phi = 0,594$ auf die Induktionsphase verteilt.

Bei allen Proben zeigt sich bei der kürzesten Wartezeit $t_w = 2min$ eine Antikorrelation zwischen $\Delta_i(q, t_w)$ und $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$. Dies bedeutet, dass sich für die Subensembles mit einer großen mittleren Streuintensität $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$ bevorzugt ein kleiner Wert von $\Delta_i(q, t_w)$ und somit eine langsame Partikeldynamik findet. Je größer der Volumenbruch, desto größer ist die Antikorrelation zwischen $\Delta_i(q, t_w)$ und $\langle I_i(q, t_w) \rangle_T$. Mit fortschreitender Wartezeit nehmen die Korrelationskoeffizienten zu und bei allen Proben ist der Korrelationskoeffizient zu der spätesten untersuchten Wartezeit positiv. Eine mögliche Ursache könnte darin liegen, dass zu diesen späten Wartezeiten die hohen Streuintensitäten aufgrund der nötigen Orientierung der Kristallite unterrepräsentiert sind. Dafür spricht auch, dass die Korrelationskoeffizienten bei den beiden Proben, die innerhalb des hier untersuchten Zeitbereichs kristallisierten, am größten sind.

8.3.4. Diskussion

Die Subensemble-aufgelöste Analyse der Dynamik und der statischen Streuintensität konnte zeigen, dass direkt nach dem Scherschmelzen die Unterschiede in der Partikeldynamik zwischen den einzelnen Subensembles am größten sind. Die dynamischen Heterogenitäten sind zu dieser Zeit am stärksten ausgeprägt. Diese Beobachtung konnte sowohl bei den kristallisierenden als auch bei der verglasenden Probe gemacht werden. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass in diesem frühen Stadium die Subensembles mit der größten mittleren Streuintensität zu den Subensembles mit der langsamsten Partikeldynamik gehören. Es existieren zwar auch Bereiche niedriger Streuintensität und langsamer Partikeldynamik, jedoch lässt sich bei kurzen Wartezeiten eine Antikorrelation zwischen der mittleren Streuintensität und damit der Ordnung innerhalb des Subensembles und der Partikeldynamik nachweisen. Zu den Zeiten direkt nach dem Scherschmelzen und vor dem Einsetzen der Kristallisation lassen sich die Verteilungen der Partikeldynamik mithilfe von zwei Gauß-Verteilungen beschreiben. Mit fortschreitender Wartezeit führt die Kristallisation dazu, dass die globale Dynamik einfriert, weil sich die Partikel entweder auf den Gitterplätzen im Kristall oder in den Korngrenzen zwischen den einzelnen Kristalliten befinden. Dadurch wird die Verteilung der Partikeldynamik symmetrischer und schmaler, denn es gibt immer weniger Subensembles mit unterschiedlicher Partikeldynamik. Während dieser Phase der Kristallisation lässt sich die Verteilung der Partikeldynamik mit einer Gauß-Verteilung beschreiben.

Das Alterungsverhalten in der Glasprobe sorgt neben einer deutlichen Verlangsamung der

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

globalen Dynamik auch dafür, dass die Dynamik innerhalb der Probe deutlich gleich verteilter wird, als dies kurz nach dem Ende des Scherschmelzens der Fall ist. Auch hier zeigt sich, dass zu frühen Wartezeiten zwei Gauß-Verteilungen nötig sind, um die Häufigkeitsverteilung der Partikeldynamik zu beschreiben. Am Ende der Alterung des Glases lässt sich die Dynamik in guter Näherung mithilfe einer Gauß-Verteilung beschreiben. Die Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass die Bildung von Objekten höherer Ordnung (Precursorn) nicht nur zu einer langsameren Partikeldynamik innerhalb dieser Precursor führt, sondern mit fortschreitender Wartezeit die globale Dynamik einfrieren lässt. Deshalb gibt es zu späten Wartezeiten nur noch geringe Unterschiede zwischen den Partikeldynamiken innerhalb der Probe. Insgesamt führen die Kristallisation und die Verglasung dazu, dass der Grad der dynamischen Heterogenitäten abnimmt. Die Verteilung der mittleren Streuintensitäten verbreitert sich und wird asymmetrischer während der Kristallisation und der Verglasung. Dabei zeigte sich, dass die Ausläufer zu großen mittleren Streuintensitäten bei der Glasprobe deutlich stärker sind. Bei der Glasprobe liegt schon bei kurzen Wartezeiten eine deutlich breitere Verteilung vor. Weiterhin fällt auf, dass in der Glasprobe höhere mittlere Intensitäten vorliegen als in der kristallinen Probe. Mögliche Gründe liegen zum einem in dem höheren Volumenbruch und der damit höheren Anzahl an Streuzentren innerhalb der Glasprobe zum anderen ist die Orientierung der Kristallite wichtig, weshalb bei der kristallinen Probe die Anzahl der Subensembles mit hoher mittlerer Streuintensität unterschätzt wird.

8.4. Dynamische Suszeptibilität

In dem vorangegangenen Kapitel wurde die Beobachtung beschrieben, dass das Alterungsverhalten sowie die Kristallisation dazu führen, dass die Partikeldynamik innerhalb der Probe gleich verteilter wird. Der Grad der dynamischen Heterogenitäten scheint also mit fortschreitender Wartezeit abzunehmen. Eine Möglichkeit zur Charakterisierung der dynamischen Heterogenitäten liefert die in *Kapitel 3.5.1* eingeführte dynamische Suszeptibilität $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$. Sie beschreibt den Grad der dynamischen Heterogenitäten und ist proportional zur Anzahl der Partikel, welche an einer korrelierten Bewegung teilnehmen.

8.4.1. Datenauswertung

Experimentell lässt sich die Suszeptibilität $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ berechnen über

$$\chi_4^*(q, \tau, t_w) = \langle (C_I(q, \tau, t_w) - \langle C_I(q, \tau, t_w) \rangle)^2 \rangle. \quad (8.11)$$

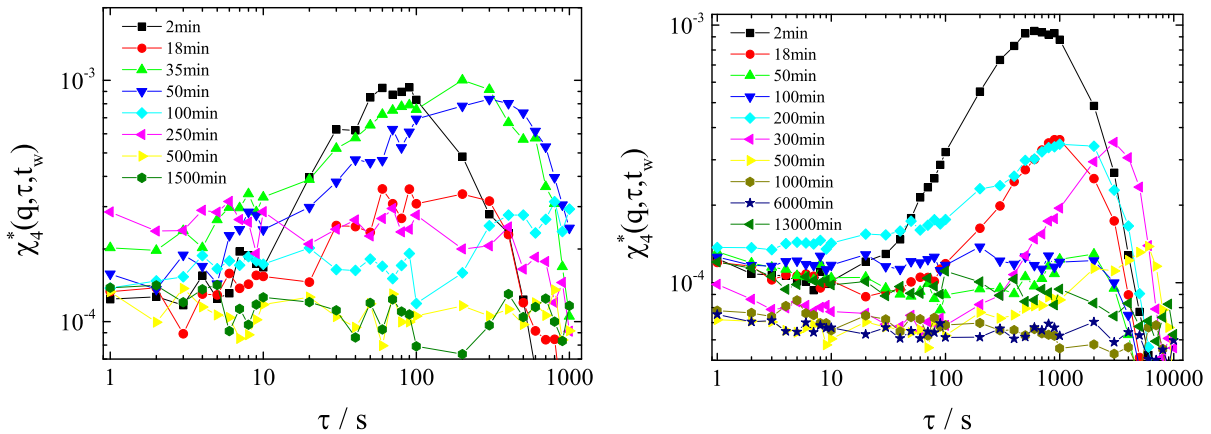


Abbildung 8.14.: Dynamische Suszeptibilität $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ für zwei Proben unterhalb des Glasübergangs mit $\Phi = 0,563$ (links) und $\Phi = 0,574$ (rechts) für die angegebenen Wartezeiten t_w . Mit fortschreitender Wartezeit t_w nimmt das Maximum von $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ ab und verschiebt sich zu längeren Delaytimes τ . Bei beiden kristallisierenden Proben zeigt sich, dass $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ mit dem Einsetzen der Kristallisation jedoch wieder deutlich ansteigt (für $\Phi = 0,563$ bei $t_w = 35\text{min}$ und für $\Phi = 0,574$ bei $t_w = 200\text{min}$) und mit fortschreitender Kristallisation wieder abnimmt.

Sie ist also gleich der Varianz des Korrelationswertes $C_I(q, \tau, t_w)$, welcher sich aus der TRC-Methode ergibt (siehe Gleichung 4.35).

Die Suszeptibilität wurde über einen Volumenbruchbereich von $\Phi = 0,563 - 0,594$ für unterschiedliche Messungen auf dem ersten Strukturfaktormaximum in Abhängigkeit der Wartezeit t_w berechnet. Die Längenskala innerhalb der Probe liegt somit in der Größenordnung des Partikeldurchmessers und $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ misst lokale Bewegungen. Auf dieser Längenskala sind dynamische Heterogenitäten meistens am sichtbarsten.

8.4.2. Ergebnisse

Abbildung 8.14 zeigt die zeitliche Entwicklung der dynamischen Suszeptibilität $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ für die beiden Proben unterhalb des Glasübergangs mit $\Phi = 0,563$ und $\Phi = 0,574$. Mit fortschreitender Wartezeit t_w verschiebt sich das Maximum von $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ zu längeren Delaytimes τ und der Wert des Maximums $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ nimmt ab. Genauer lässt sich der Verlauf des Maximums aus Abbildung 8.15 entnehmen. Dort sind der Wert des Maximums $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ und die Delaytime des Maximums τ_{max} in Abhängigkeit der Wartezeit aufgetragen. Bei genauer Betrachtung des Verlaufs von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ fällt auf, dass $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ erst kleiner wird und dann für die Probe mit $\Phi = 0,563$ bei $t_w = 20\text{min}$ und für die Probe mit $\Phi = 0,574$ bei $t_w = 200\text{min}$ wieder größer wird. Ein Vergleich mit der zeitlichen Entwicklung der Kristallinität in Abbildung 8.5 zeigt, dass die

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

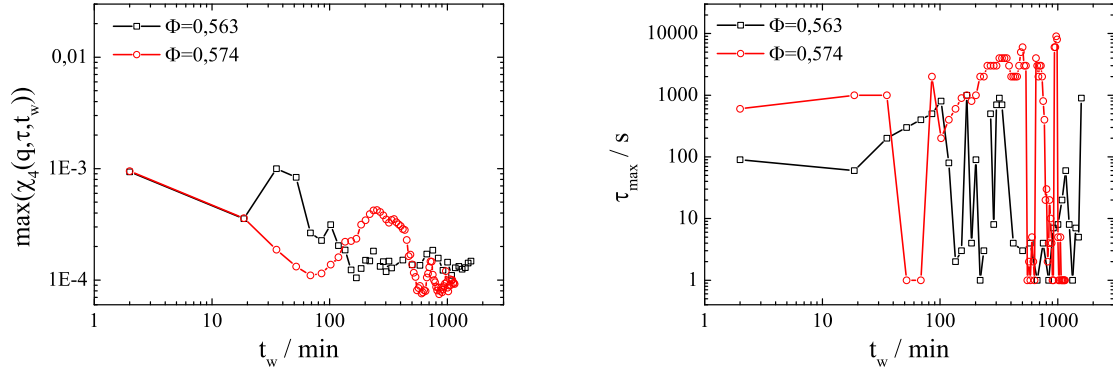


Abbildung 8.15.: Links: Wartezeitabhängige Entwicklung des Maximums der dynamischen Suszeptibilität $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ für die zwei kristallisierenden Proben mit $\Phi = 0,563$ und $\Phi = 0,574$. Bei beiden Proben steigt $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ mit Einsetzen der Kristallisation deutlich an und fällt dann wieder ab. Rechts: Wartezeitabhängige Entwicklung der Delaytime τ_{\max} , bei der die dynamische Suszeptibilität $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ ihr Maximum hat. Nur bei kurzen Wartezeiten zeigt τ_{\max} einen kontinuierlichen Anstieg. Sobald die Probe keine Strukturrelaxation mehr zeigt, ist es nicht möglich eine eindeutige Position des Maximums zu bestimmen. Siehe Text für nähere Informationen.

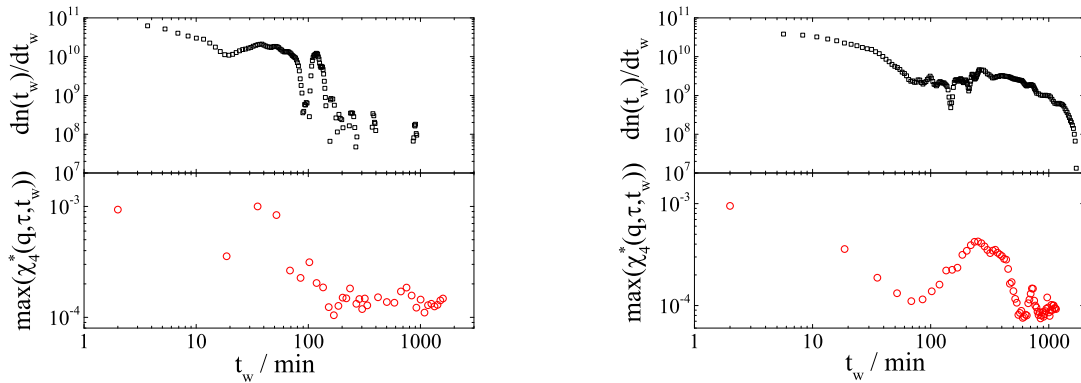


Abbildung 8.16.: Vergleich zwischen der wartezeitabhängigen Entwicklung von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ und der Nukleationsrate $\frac{dn(t_w)}{dt_w}$ für die zwei kristallisierenden Proben mit $\Phi = 0,563$ (links) und $\Phi = 0,574$ (rechts). Der Verlauf der Nukleationsrate zeigt einen ähnlichen Verlauf wie das Maximum der dynamischen Suszeptibilität.

beiden Wartezeiten den jeweiligen Induktionszeiten der Kristallisation entsprechen. Mit Einsetzen der Reifung nehmen die Werte von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ für beide Proben wieder ab und sättigen auf etwa den gleichen Wert von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w)) \approx 0,0001$. Die Position von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ ist rechts in *Abbildung* 8.15 dargestellt. Das Maximum verschiebt sich mit fortschreitender Wartezeit zu langen Delaytimes τ_{max} . Der Verlauf zeigt aber auch, dass sich bei kleinen Werten von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ der Wert von τ_{max} nicht eindeutig bestimmen lässt. Dies ist auch aus dem Verlauf von $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ in *Abbildung* 8.14 ersichtlich, denn am Ende der Hauptkristallisation fluktuiert $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ nur noch um einen niedrigen Mittelwert und es ist kein eindeutiges Maximum mehr erkennbar. Bei der Probe mit $\Phi = 0,563$ liegt das Maximum von $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ überwiegend bei der kürzesten aufgelösten Delaytime von $\tau_{max} = 1s$.

In *Abbildung* 8.16 ist die wartezeitabhängige Entwicklung von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ und der Nukleationsrate der Precursor/Kristallite $\frac{dn(t_w)}{dt_w}$ für die beiden kristallisierenden Proben mit $\Phi = 0,563$ (links) und $\Phi = 0,574$ (rechts) dargestellt. Dabei bezeichnet $n(t_w)$ die aus *Kapitel* 7 bekannte Anzahldichte der Precursor/Kristallite. Es zeigt sich, dass $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ und $\frac{dn(t_w)}{dt_w}$ eine ähnliche zeitliche Entwicklung zeigen. Die Nukleation von Precursoren und Kristalliten führt zu einem signifikanten Anstieg des Grads an dynamischen Heterogenitäten.

Abbildung 8.17 zeigt für die Wartezeiten mit dem höchsten Grad an dynamischen Heterogenitäten einen Vergleich zwischen dem dynamischen Strukturfaktor $f(q, \tau, t_w)$ und der dynamischen Suszeptibilität $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$. Für alle Wartezeiten liegt das Maximum der dynamischen Suszeptibilität im Bereich der α -Relaxation.

Die zeitliche Entwicklung der dynamischen Suszeptibilität $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ ist für die Probe am Glasübergang mit $\Phi = 0,585$ und für die Probe oberhalb des Glasübergangs mit $\Phi = 0,594$ in *Abbildung* 8.18 gezeigt. Mit fortschreitender Wartezeit nehmen die Maxima ab und verschieben sich zu längeren Delaytimes τ . Dies ist deutlicher in *Abbildung* 8.19 erkennbar, denn dort sind die wartezeitabhängigen Verläufe von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ und τ_{max} aufgetragen. Die Werte von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ nehmen kontinuierlich ab und sättigen auf einen Wert von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w)) \approx 0,0001$. Auch bei diesen Proben zeigt sich, dass sich bei niedrigen Werten von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ keine eindeutige Position des Maximums bestimmen lässt. Dies ist rechts in *Abbildung* 8.19 gezeigt. Bei der Probe am Glasübergang konnte bei einer Wartezeit von $t_w = 4000min$ das Einsetzen von Kristallisation beobachtet werden. Dies zeigt sich auch bei dieser Probe in einem leichten Anstieg von $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ über einen breiten Delaytimebereich von $1 - 1000s$ (siehe links in *Abbildung* 8.18). Der Anstieg ist jedoch deutlich weniger ausgeprägt als bei den niedriger konzentrierten Proben.

Bei der Probe oberhalb des Glasübergangs kommt es mit fortschreitender Wartezeit zu

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

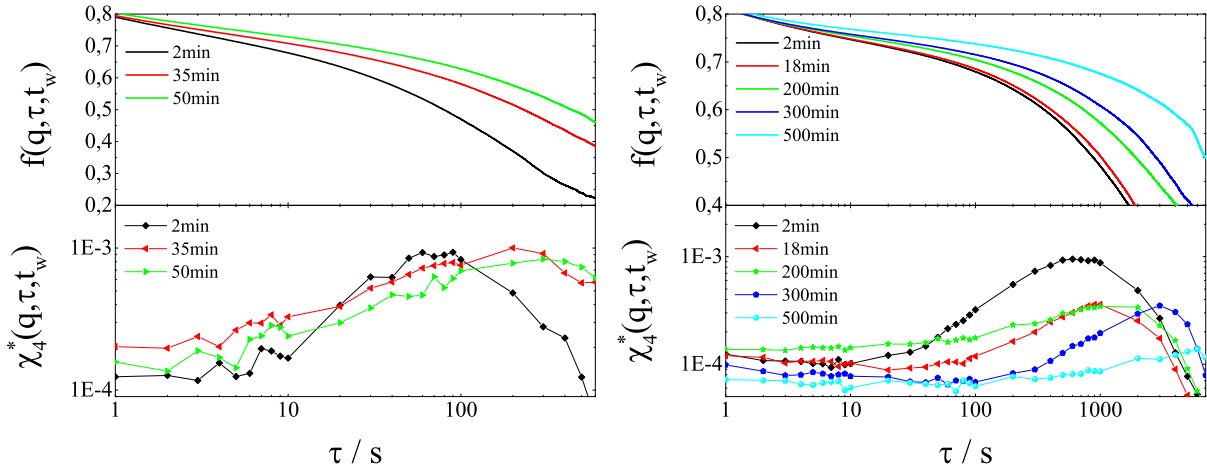


Abbildung 8.17.: Vergleich zwischen der zeitlichen Entwicklung des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau, t_w)$ und der dynamischen Suszeptibilität $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ für zwei Proben unterhalb des Glasübergangs mit $\Phi = 0,563$ (links) und $\Phi = 0,574$ (rechts) für die angegebenen Wartezeiten t_w . Das Maximum der dynamischen Suszeptibilität befindet sich für beide Proben und alle Wartezeiten im Bereich der α -Relaxation.

einer kontinuierlichen Verlangsamung der Dynamik, was sich in der Abnahme der Werte von $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ zeigt. Bereits nach $t_w = 4400min$ kann auf der betrachteten Zeitskala keine Strukturrelaxation mehr beobachtet werden.

Den Vergleich zwischen dem dynamischen Strukturfaktor $f(q, \tau, t_w)$ und der dynamischen Suszeptibilität $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ zeigt *Abbildung 8.20*. Auch bei den höher konzentrierten Proben befindet sich das Maximum der dynamischen Suszeptibilität im Bereich der α -Relaxation. Mit fortschreitender Wartezeit werden die Peaks von $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ schmaler und verschoben sich zu längeren Delaytimes τ .

8.4.3. Diskussion

Mit der dynamischen Suszeptibilität $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ lässt sich die Partikeldynamik detailliert untersuchen. Mit ihr lässt sich untersuchen, auf welchen Zeitskalen korrelierte Partikelbewegungen innerhalb der Probe stattfinden. Das Maximum von $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ ist proportional zum Grad der dynamischen Heterogenitäten.

Die Untersuchung der kristallisierenden Proben konnte zeigen, dass es mit Einsetzen der Hauptkristallisation zu einem Anstieg von $max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ kommt. Mit Einsetzen der Kristallisation kommt es also zu einem Anstieg der korrelierten Partikelbewegung innerhalb der Probe. Am Ende der Hauptkristallisation nehmen die Werte von $max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$

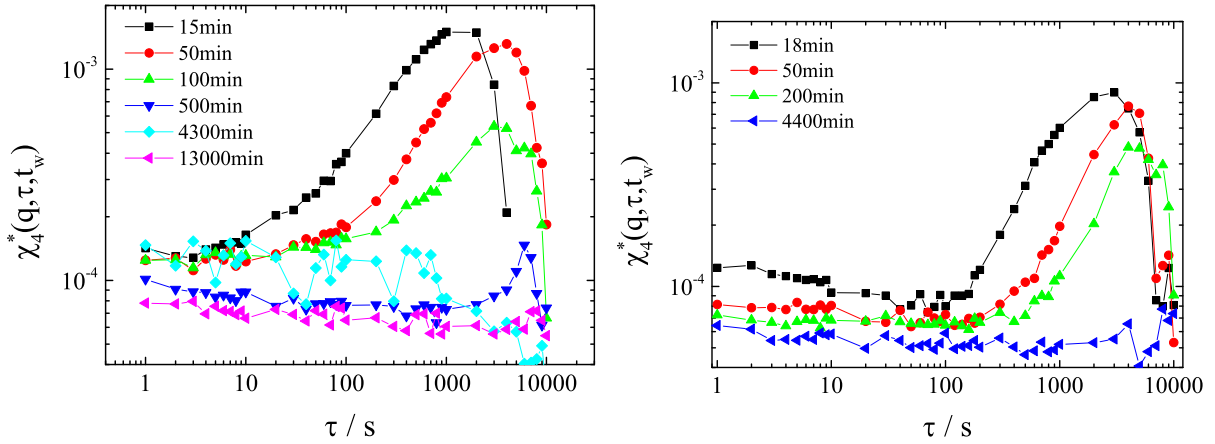


Abbildung 8.18.: Dynamische Suszeptibilität $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ für die Probe am Glasübergang mit $\Phi = 0,585$ (links) und für die Probe oberhalb des Glasübergangs mit $\Phi = 0,594$ (rechts) für die angegebenen Wartezeiten t_w . Mit fortschreitender Wartezeit t_w nimmt das Maximum von $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ immer weiter ab und verschiebt sich zu längeren Delaytimes τ . Bei der kristallisierenden Probe zeigt sich, dass $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ mit dem Einsetzen der Kristallisation bei $t_w = 4300\text{min}$ über einen Delaytimebereich von $1-1000\text{s}$ ansteigt und mit fortschreitender Kristallisation wieder abnimmt.

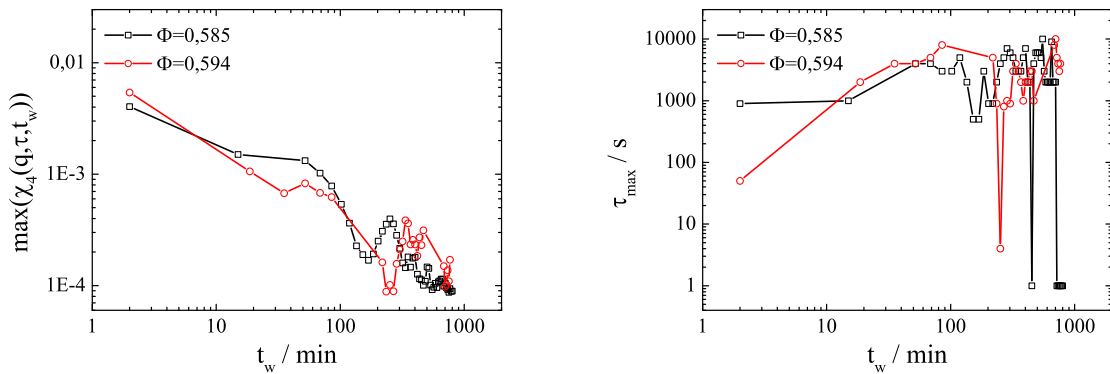


Abbildung 8.19.: Links: Wartezeitabhängige Entwicklung des Maximums der dynamischen Suszeptibilität $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ für die Probe am Glasübergang mit $\Phi = 0,585$ und oberhalb des Glasübergangs mit $\Phi = 0,594$. Bei beiden Proben nimmt $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ mit fortschreitender Wartezeit ab und läuft im Grenzwert langer Wartezeiten gegen null. Rechts: Wartezeitabhängige Entwicklung der Delaytime τ_{max} bei der die dynamische Suszeptibilität $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ ihr Maximum hat. Nur bei kurzen Wartezeiten zeigt τ_{max} einen kontinuierlichen Anstieg. Sobald die Probe keine Strukturrelaxation mehr zeigt, ist es nicht möglich eine eindeutige Position des Maximums zu bestimmen. Siehe Text für nähere Informationen.

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

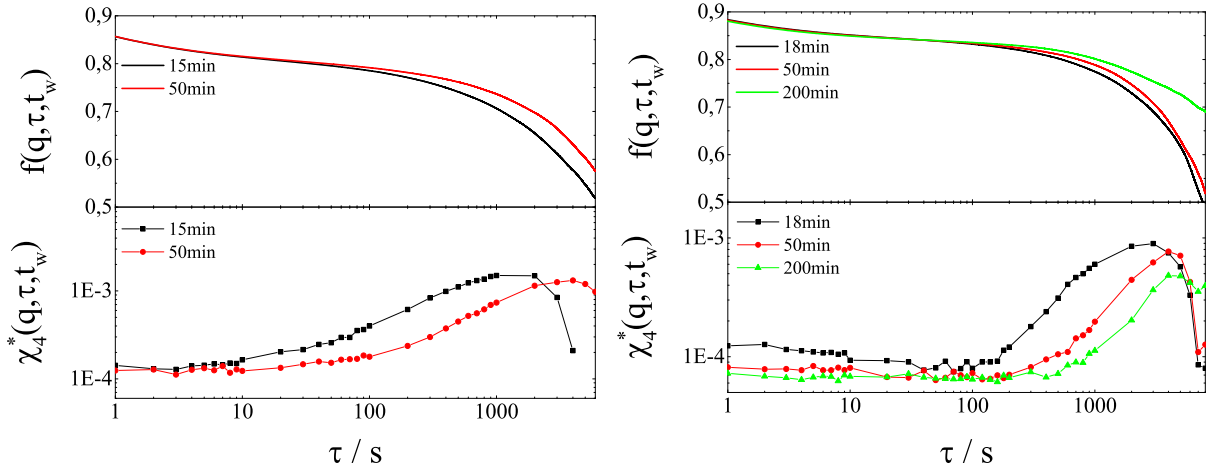


Abbildung 8.20.: Vergleich zwischen der zeitlichen Entwicklung des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau, t_w)$ und der dynamischen Suszeptibilität $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ für die Probe am Glasübergang mit $\Phi = 0,585$ (links) und für die Probe oberhalb des Glasübergangs mit $\Phi = 0,594$ (rechts) für die angegebenen Wartezeiten t_w . Das Maximum der dynamischen Suszeptibilität befindet sich für beide Proben und alle Wartezeiten im Bereich der α -Relaxation.

wieder ab und mit Einsetzen der Reifung nehmen die Partikelbewegungen deutlich ab und es können keine eindeutigen Maxima in der dynamischen Suszeptibilität mehr identifiziert werden. Auch vor Einsetzen der Kristallisation zeigt sich im Zeitbereich der β -Relaxation ein Anstieg von $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$. Dies deutet darauf hin, dass die Umwandlung der Precursor in Kristallite zu Relaxationsprozessen über ein breites Spektrum an Delaytimes τ führt. Bei der Probe am Glasübergang zeigte sich auch mit Einsetzen der Hauptkristallisation ein Anstieg von $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$. Jedoch ist dieser deutlich geringer ausgeprägt als bei den niedriger konzentrierten Proben. Dies liegt daran, dass bei der höher konzentrierten Probe die Partikeldynamik deutlich langsamer ist und auch die Kristallisation langsamer abläuft. Die Probe relaxiert deutlich geringer während der Kristallisation als die niedriger konzentrierten Proben. Bei der Probe oberhalb des Glasübergangs nimmt $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ kontinuierlich mit fortschreitender Wartezeit ab. Die Partikeldynamik friert während der Alterung so stark ein, dass auf der untersuchten Zeitskala keine korrelierten Relaxationsprozesse mehr beobachtet werden konnten. Bei den beiden höher konzentrierten Proben zeigen sich im Bereich der β -Relaxation deutlich weniger korrelierte Partikelbewegungen, als dies bei den beiden niedriger konzentrierten kristallisierenden Proben der Fall ist. Dies zeigt sich auch in der zeitlichen Entwicklung des dynamischen Strukturfaktors $f(q, \tau, t_w)$, denn dort zeigt sich auch keine Entwicklung innerhalb der β -Relaxation.

Für alle Proben gilt, dass die stärkste korrelierte Partikelbewegung im Zeitbereich der α -

Relaxation beobachtet werden kann. Findet keine Strukturrelaxation innerhalb der Probe statt, dann zeigt auch die dynamische Suszeptibilität kein ausgeprägtes Maximum. Deshalb lässt sich nach Abschluss der Hauptkristallisation oder mit fortschreitender Alterung keine eindeutige Position des Maximums identifizieren.

8.5. Abschließende Diskussion

In der abschließenden Diskussion sollen die wesentlichen Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln diskutiert werden und in das aktuelle wissenschaftliche Umfeld eingeordnet werden.

8.5.1. Mengenkorrelation

Es wurde gleichzeitig die zeitliche Entwicklung der strukturellen und der dynamischen Eigenschaften im einem kolloidalen HK-System während der Kristallisation und der Verglasung untersucht. Aus der zeitlichen Entwicklung des statischen Strukturfaktors konnte der Anteil an Partikeln bestimmt werden, welche sich innerhalb von Objekten höherer Ordnung (Precursor/Kristallite) befinden. Aus den Messungen mit der MSCS konnte die Partikeldynamik in einzelnen Subensembles aufgelöst werden. Diese Subensembles besitzen ein Volumen von $9986\mu m^3$ und es befinden sich etwa 18.000 Partikel innerhalb eines solchen Subensembles. Aus dem Vergleich der Partikeldynamik innerhalb der Subensembles mit der ensemblegemittelten Partikeldynamik konnte der Anteil an immobilen Partikeln bestimmt werden.

Für die beiden kristallisierenden Proben mit $\Phi = 0,563$ und $\Phi = 0,574$ zeigt der Anteil an Partikeln in Objekten höherer Ordnung und der Anteil an immobilen Partikeln, während der Induktion und der Hauptkristallisation die gleiche zeitliche Entwicklung. Während der Reifung sättigt die zeitliche Entwicklung der immobilen Partikel während der Anteil an Partikeln in Objekten höherer Ordnung noch weiter anwächst, weil während der Reifung die Kristallite wachsen und das Korngrenzenmaterial reduziert wird. Bei diesen hohen Volumenbrüchen ist der Ordnungsparameter während der Reifung erhalten und es ist keine langreichweitige Partikeldiffusion notwendig, weshalb die Langzeit-Partikeldynamik eingefroren bleibt.

Für die Probe am Glasübergang mit $\Phi = 0,585$ zeigen während der Induktion der Anteil an Partikeln in Objekten höherer Ordnung und der Anteil an immobilen Partikeln den gleichen zeitlichen Verlauf. Am Ende der Induktionsphase ist die Partikeldynamik schon

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen HK-Systemen

so stark eingefroren, dass die einsetzende Kristallisation zu keiner weiteren Verlangsamung der Partikeldynamik führt. Es zeigt sich die während der Kristallisation stattfindende Beschleunigung der Partikeldynamik, welche auch schon in den ensembledemittelten Messungen in *Kapitel 7* beobachtet werden konnte. $X(t_w)$ steigt während der Kristallisation weiter an, weil die Precursor in Kristallite umgewandelt werden. Die Reifung konnte innerhalb der Messzeit von zwei Wochen nicht beobachtet werden.

Für die Probe oberhalb des Glasübergangs mit $\Phi = 0,594$ konnte während der Messzeit von zwei Wochen keine Kristallisation beobachtet werden. Während der gesamten Messzeit zeigen der Anteil der Partikel innerhalb der Precursor $X(t_w)$ und der Anteil an immobilen Partikeln den gleichen zeitlichen Verlauf. Am Ende der Messzeit beginnen beide Werte zu sättigen. Weiterhin konnte während der Alterung eine räumlich heterogen verteilte Partikeldynamik nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen wurden auch in Untersuchungen mit konfokaler Mikroskopie an kolloidalen Gläsern gemacht [219].

Die gleichzeitige Untersuchung der subensembleaufgelösten Dynamik und der ensembledemittelten Struktur an derselben Probe eines kolloidalen HK-Systems konnte experimentell erstmals eine eindeutige lineare Korrelation zwischen dem Anteil an immobilen Partikeln und dem Anteil an Partikeln innerhalb von Objekten höherer Ordnung $X(t_w)$ nachweisen. Dies stellt eine universelle Beobachtung dar, welche sowohl während der Kristallisation (Induktion und Hauptkristallisation) als auch während der Verglasung gemacht werden konnte.

In Computersimulationen konnte gezeigt werden, dass die Partikel, welche sich in Objekten höherer Ordnung befinden, eine signifikant langsamere Dynamik aufweisen als die anderen Partikel [25–29]. Unter Berücksichtigung dieser theoretischen Arbeiten liefern die hier gemachten Beobachtungen eine indirekte Bestätigung, dass Unterschiede in der Partikeldynamik eine strukturelle Ursache haben – Partikel innerhalb von Objekten höherer Ordnung besitzen eine deutlich langsamere Partikeldynamik als das Ensemblemittel über alle Partikel.

8.5.2. Subensemblekorrelation

Mit der ensembledemittelten Messung des statischen Strukturfaktors kann lediglich eine Aussage darüber getroffen werden, wie viele Partikel sich innerhalb von Objekten höherer Ordnung befinden, aber nicht darüber, wie die Ordnung innerhalb einzelner Subensembles ist. Jedoch setzt sich die ensembledemittelte Streuintensität aus den Streuintensitäten der einzelnen Subensembles zusammen. Diese Annahme ist jedoch nur gültig, solange die Streuintensität nur vom Betrag des Streuvektors abhängig ist und nicht von dessen Rich-

tung. Mit der MSCS konnte die Streuintensität eines jeden Subensembles auf dem ersten Maximum des Strukturformfaktors detektiert werden. Für alle untersuchten Proben in einem Volumenbruchbereich von $0,563 \leq \Phi \leq 0,594$ konnte eine Antikorrelation zwischen Partikeldynamik $\Delta_i(q, t_w)$ und Streuintensität $\langle I(q, t_w)_i \rangle_T$ in der metastabilen Schmelze nachgewiesen werden. Dabei erhöht sich die Antikorrelation mit steigendem Volumenbruch. Aus der Antikorrelation folgt, dass in Subensembles mit hoher mittlerer Streuintensität und somit höherer Ordnung die Partikeldynamik bevorzugt langsamer ist als in anderen Subensembles. Es existieren zwar auch Subensembles mit niedriger Streuintensität und langsamer Partikeldynamik, jedoch keine Subensembles mit hoher Streuintensität und schneller Partikeldynamik. Diese experimentelle Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass sich die Partikel mit langsamerer Dynamik bevorzugt in Objekten mit höherer Ordnung befinden. Dies konnte auch in zahlreichen Computersimulationen beobachtet werden [25–29]. Mit fortschreitender Wartezeit nimmt die Antikorrelation wieder ab und die Korrelationskoeffizienten sind am Ende der Kristallisation bzw. Alterung positiv. Mögliche Gründe dafür liegen darin, dass die Dynamik, wie gezeigt werden konnte, mit fortschreitender Wartezeit homogener wird. Weiterhin verschiebt sich das erste Maximum des Strukturformfaktors während der Kristallisation zu kleineren q -Werten (siehe *Kapitel 7*), so dass sich bei den Kristalliten das Maximum der Streuintensität aus dem Messbereich herauschiebt. Weiterhin ist die Orientierung der Kristallite wichtig, wenn die Größe der Kristallite in der Größenordnung der Subensembles liegt (vgl. Laue-Verfahren und Debye-Scherrer-Verfahren). Eine Konsequenz daraus ist, dass die Anzahl der Subensembles mit einer hohen mittleren Streuintensität unterschätzt wird. Die Untersuchungen konnten zeigen, dass sich während der Kristallisation und der Verglasung die Verteilung der Partikeldynamik innerhalb der Probe homogenisiert und der Grad der dynamischen Heterogenitäten abnimmt.

8.5.3. Dynamische Suszeptibilität

Mithilfe der dynamischen Suszeptibilität $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ kann der Anteil an korrelierten Partikelbewegungen und somit der Grad an dynamischen Heterogenitäten bestimmt werden. Es wurde die wartezeitabhängige Entwicklung von $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ über einen Volumenbruchbereich von $0,563 \leq \Phi \leq 0,594$ berechnet. Bei der Untersuchung der dynamischen Heterogenitäten konnte gezeigt werden, dass der Grad an dynamischen Heterogenitäten bei Annäherung an den Glasübergang zunimmt. Daraus lässt sich schließen, dass die Partikeldynamik bei Annäherung an den Glasübergang stärker räumlich korreliert ist. Diese Beobachtungen wurden auch an kolloidalen HK-Gläsern mithilfe von konfokaler Mikroskopie gemacht [30]. Aber auch in MC-Simulationen eines unterkühlten Lennard-Jones-

8. Dynamische und strukturelle Heterogenitäten in metastabilen kolloidalen

HK-Systemen

Systems [1] und in einer binären kolloidalen Suspension [221] konnte ein Anstieg des Maximums von $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ bei Annäherung an den Glasübergang beobachtet werden. Ein Anstieg des Maximums von $\chi_4^*(q, \tau, t_w)$ korrespondiert zu einer wachsenden dynamischen Längenskala [133, 134, 222]. Der auch bei dem hier untersuchten kolloidalen HK-System beobachtete Anstieg von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ bei Annäherung an den Glasübergang legt nahe, dass der Glasübergang ein durch wachsende Zeit- und Längenskalen charakterisiertes kollektives Phänomen ist. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Viele Theorien zum Glasübergang sagen voraus, dass die Verlangsamung der Dynamik am Glasübergang bedingt ist durch ein Ansteigen großer Regionen, über welche in einer korrelierten Art Partikelbewegungen relaxieren [1, 43]. Die Tatsache, dass der Glasübergang als kritisches Phänomen mit wachsenden Zeit- und Längenskalen interpretiert werden kann, ist ein großer Schritt zum Verständnis des Phänomens des Glasübergangs, auch wenn ein klares und überzeugendes Verständnis des Zusammenhangs zwischen dynamischen Längenskalen und relaxierenden Zeitskalen immer noch Inhalt aktueller Forschung ist. Aus den Beobachtungen lässt sich ableiten, dass das glasartige Verhalten kein reiner lokaler Käfigeffekt von Partikeln und ihren direkten Nachbarn ist, sondern ein kollektives Phänomen. Vorhersagen einer inhomogenen Modenkopplungstheorie bestätigen die Annahme, dass es sich bei den sogenannten Käfigen um ausgedehnte Objekte handelt [223].

Der Vergleich des Maximums der dynamischen Suszeptibilität mit der Nukleationsrate während der Kristallisation konnte zeigen, dass beide Größen einen ähnlichen zeitlichen Verlauf zeigen. Die Bildung von Precursoren und Kristalliten scheint zu einem Anstieg der dynamischen Suszeptibilität und somit auch zu einem Anstieg des Grads an dynamischen Heterogenitäten zu führen.

Es sei darauf hingewiesen, dass der Anstieg von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ bei Annäherung an den Glasübergang in dem hier untersuchten kolloidalen HK-System deutlich geringer ist als bei den anderen Untersuchungen. Bei der Beurteilung muss berücksichtigt werden, dass bei den hier untersuchten Proben am und oberhalb des Glasübergangs keine vollständige Strukturrelaxation (Abfall des dynamischen Struktur factors auf null) beobachtet werden konnte. Während der Alterung der Glasprobe friert die Strukturrelaxation noch weiter ein, weshalb bei dieser Probe mit fortschreitender Wartezeit ein Abfall von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ beobachtet wurde. Eine Möglichkeit zur Untersuchung des Verlaufs von $\max(\chi_4^*(q, \tau, t_w))$ bei sehr hohen Volumenbrüchen und langsamen Partikelbewegungen wie in Gläsern oder Gelen bietet die Diffusing Wave Spectroscopy (DWS). Sie ist auf deutlich geringere Partikelbewegungen sensitiv als die Dynamische Lichtstreuung [224].

9. Resümee und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden kolloidale Hart-Kugel-Systeme (HK-Systeme) verwendet, um offene Fragestellungen bezüglich der Dynamik und der Struktur eines metastabilen Fluids während der Kristallisation und der Verglasung zu untersuchen. Im Fokus stand dabei die Untersuchung von Proben in der Nähe des Glasübergangs. Im Speziellen wurden die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der kristallisierenden und der verglasenden Proben bezüglich Dynamik und Struktur sowie dynamische und strukturelle Korrelationen näher untersucht.

Als Probensystem wurden kugelförmige Polystyrolmikrogele dispergiert in 2-Ethyl-naphthalin verwendet. Dieses Probensystem wurde in unserer Arbeitsgruppe ausführlich charakterisiert und die überprüften Eigenschaften zeigten eine gute Übereinstimmung mit Datensätzen aus Theorie, Simulation und anderen Experimenten. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die bestimmten Phasengrenzen (Schmelz- und Gefriervolumenbruch) eine sehr gute Übereinstimmung mit Daten aus Simulationen für polydisperse HK-Systeme zeigen. Das Probensystem kann somit gut als Modellsystem mit HK-Wechselwirkung verwendet werden.

Kristallisierende und verglasende Schmelzen sind metastabil. Eine interessante Eigenschaft dieser metastabilen Schmelzen ist, dass sie heterogen bezüglich Dynamik und Struktur sind. D.h., es existieren Bereiche mit einer schnelleren oder langsameren Dynamik bzw. Bereiche mit einer höheren oder niedrigeren strukturellen Ordnung als andere Bereiche. Dieses Phänomen wird als dynamische bzw. strukturelle Heterogenitäten bezeichnet. Dynamische Heterogenitäten lassen sich nicht direkt mit ensemblegemittelten Messungen untersuchen, so dass ein zentraler Teil der Arbeit in dem Aufbau und in der Charakterisierung einer neuartigen Multifunktionslichtstreuungsanlage bestand, welche orts aufgelöste Messungen ermöglicht. Die Anlage kombiniert ein Multispeckle-Correlation-Spectroscopy(MSCS)-Setup zur Durchführung von zeit- und orts aufgelöster dynamischer Lichtstreuung (DLS) mit einem linearen Detektor zur Durchführung von zeitaufgelöster statischer Lichtstreuung (SLS). Aus den Messungen lassen sich der dynamische und der statische Strukturfaktor berechnen, welche die dynamischen bzw. strukturellen Eigenschaften der Probe beschreiben. Für die DLS-Messungen wird eine CCD-Kamera als Detektor verwendet. Die gespeicherten Videodateien werden erst nach den Messungen analysiert und daraus die Korrelationsfunktionen berechnet. Dies ermöglicht es, den Beginn sowie die Länge der Korrelation beliebig innerhalb der Messzeit zu variieren und somit die zeitliche Entwicklung von metastabilen Proben mit hoher zeitlicher Auflösung zu studieren. Für die DLS- und SLS-Messungen werden jeweils gegenläufige Laserstrahlen mit unterschiedlicher Wel-

9. Resümee und Ausblick

lenlänge verwendet, so dass die Experimente gleichzeitig durchgeführt werden können. Die gleichzeitige Durchführung beider Experimente eliminiert Präparationsfehler, Fehler aufgrund von unterschiedlicher wartezeitabhängiger Entwicklung sowie mechanische Einflüsse auf die sehr fragilen Proben, weil die Proben nicht bewegt werden müssen. Die Verwendung einer speziellen Detektionsoptik vor der CCD-Kamera ermöglicht eine direkte Abbildung zwischen dem Streuvolumen und der CCD-Kamera. Daraus ergibt sich die Besonderheit, dass das Streulicht aus einzelnen Subensembles räumlich getrennt detektiert werden kann. Dies ermöglicht die Durchführung von orts aufgelöster dynamischer und statischer Lichtstreuung, mit der es möglich ist, die Dynamik und die Ordnung der Partikel an unterschiedlichen Probenpositionen zu untersuchen. Die Bestimmung der Auflösung ergab, dass das minimale Volumen eines untersuchten Subensembles $V = 9986\mu\text{m}^3$ beträgt, in welchem sich bei einem Volumenbruch von $\Phi = 0,55$ etwa 18.000 Partikel befinden. Die korrekte Funktionsweise der Multifunktionslichtstreuanlage wurde durch Vergleichsmessungen an etablierten Lichtstreuanlagen bestätigt. Die Vergleichsmessungen an fluiden Proben konnten an standardisierten Lichtstreuanlagen in der eigenen Arbeitsgruppe durchgeführt werden und Vergleichsmessungen an den metastabilen (nicht-ergodischen) Proben wurden mithilfe der etablierten Echo-Methode während eines Forschungsaufenthalts am RMIT in Melbourne, Australien durchgeführt. Weiterhin wurden die Einflüsse der Korrelationszeit und der Laserleistung sehr genau studiert, um Einflüsse auf die Messergebnisse auszuschließen.

Während des Forschungsaufenthalts am RMIT wurde interessanterweise beobachtet, dass durch kontinuierliche Beleuchtung mit Laserlicht in den hier verwendeten kolloidalen HK-Gläsern Kristallisation induziert werden kann. Dieser Effekt tritt bereits bei geringen Laserleistungen von unter 10mW auf. Die kristalline Umordnung der Gläser konnte nach einer Beleuchtungsdauer von etwa einem Tag beobachtet werden, wohingegen sich die Glasproben ohne Beleuchtung auch nach mehreren Wochen nicht kristallin ordneten.

Die zeitliche Entwicklung der dynamischen und strukturellen Eigenschaften von metastabilen Proben unterhalb, am und oberhalb des Glasübergangs wurden systematisch untersucht. Dazu wurden der dynamische und der statische Strukturfaktor wartezeitabhängig mit der neu aufgebauten Lichtstreuanlage bestimmt. Ergänzend wurde von M. Franke die zeitliche Entwicklung des statischen Strukturfaktors an einer speziellen Bragg-Lichtstreuanlage mit hoher Genauigkeit gemessen. Dabei zeigte das untersuchte kolloidale HK-System alle typischen Eigenschaften eines HK-Systems. Die kristallisierenden Proben zeigten das etablierte zweistufige Kristallisationsszenario und die Glasprobe zeigte das erwartete Alterungsverhalten. Bei dem zweistufigen Kristallisationsszenario nukleiert in einer ersten Stufe (Induktionsphase) eine metastabile Zwischenphase, bestehend aus sogenannten Pre-

cursor. Diese Precursor besitzen nur eine kurzreichweitige Ordnung (Rotationssymmetrie) und keine langreichweitige Ordnung (Translationssymmetrie). In einer zweiten Stufe (Hauptkristallisation) wachsen die Kristallite dann innerhalb dieser vorkristallinen Precursor. Während der Induktionsphase bei den kristallisierenden Proben sowie während der kompletten Messzeit bei der Glasprobe zeigen sowohl die dynamischen als auch die strukturellen Eigenschaften eine qualitativ sehr ähnliche Entwicklung. Dies lässt den Schluss zu, dass das Alterungsverhalten in dem hier untersuchten kolloidalen HK-Glas mit der Nukleation von Precursoren in Verbindung steht. Die Bildung von Precursoren führt zu einer starken Verlangsamung der Dynamik während der Verglasung. Es konnten somit auch während der Verglasung strukturelle Veränderungen innerhalb der Probe beobachtet werden, jedoch konnte innerhalb der Messzeit von zwei Wochen keine Umwandlung der Precursor in Kristallite beobachtet werden. Anhand der ersten Induktionsphase alleine lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob es sich um eine kristallisierende oder um eine verglasende Probe handelt, zumindest solange sich der Volumenbruch der Proben in der Nähe des Glasübergangsvolumenbruchs befindet. Die Probe am Glasübergang zeigte ein sehr interessantes Verhalten. Die Messungen der Partikeldynamik konnten zeigen, dass die Probe vor Einsetzen der Kristallisation eine glasartige Dynamik zeigte. Dies legt die Vermutung nahe, dass die hier untersuchten einkomponentigen kolloidalen HK-Gläser den stabilen Zustand (Kristall) auf langen Zeitskalen erreichen können. Zwischen dem Anteil des festen Materials (Precursor/Kristallite) und der Langzeitdynamik konnte eine qualitative Korrelation beobachtet werden.

Die orts aufgelöste Analyse der Partikeldynamik ermöglichte es, den Anteil an immobilen Partikeln innerhalb der Probe zu bestimmen. Dazu wurde eine Häufigkeitsverteilung der Partikeldynamiken über die einzelnen Subensembles erstellt und über einen Grenzwert der Anteil an immobilen Partikeln berechnet. Die zeitliche Entwicklung der Anzahl an immobilen Partikeln zeigt eine lineare Korrelation zu dem Anteil an Partikeln, welche sich innerhalb von Objekten höherer Ordnung (Precursor/Kristallite) befinden. Bei den kristallisierenden Proben zeigen beide Größen während der Induktionsphase und der Hauptkristallisation die gleiche zeitliche Entwicklung und bei der Glasprobe über die komplette Messzeit. Es konnten erstmalig die dynamischen und strukturellen Eigenschaften an der gleichen Probe und zur gleichen Zeit untersucht werden und dabei eine zeitliche Korrelation zwischen den dynamischen und den strukturellen Heterogenitäten nachgewiesen werden. In Computersimulationen konnte gezeigt werden, dass Partikel, welche sich in Objekten höherer Ordnung befinden, eine signifikant langsamere Dynamik aufweisen als die übrigen Partikel. Unter Berücksichtigung dieser theoretischen Arbeiten liefern die hier gemachten Beobachtungen eine indirekte Bestätigung, dass Unterschiede in der Partikeldynamik eine

9. Resümee und Ausblick

strukturelle Ursache haben – Partikel innerhalb von Objekten höherer Ordnung besitzen eine deutlich langsamere Partikeldynamik als das Ensemblemittel über alle Partikel. Die Untersuchung der Dynamik und der Struktur in den einzelnen Subensembles lieferte einen weiteren Hinweis darauf, dass in Subensembles, in denen eine höhere strukturelle Ordnung vorliegt, auch eine langsamere Dynamik vorliegt.

Mithilfe der dynamischen Suszeptibilität konnte der Anteil an korrelierten Partikelbewegungen und somit der Grad an dynamischen Heterogenitäten bestimmt werden. Es zeigte sich, dass der Grad der dynamischen Heterogenitäten bei Annäherung an den Glasübergang zunimmt. Dies lässt darauf schließen, dass der Glasübergang ein durch wachsende Zeit- und Längenskalen charakterisiertes Phänomen ist. Daraus lässt sich ableiten, dass das glasartige Verhalten kein reiner lokaler Käfigeffekt von Partikeln und ihren nächsten Nachbarn ist, sondern ein kollektives Phänomen.

Ausblick

Die Untersuchungen zu strukturellen und dynamischen Korrelationen in metastabilen HK-Systemen könnten an einem System durchgeführt werden, welches zu polydispers ist, um während des Beobachtungszeitraums zu kristallisieren. Dadurch wäre es möglich, die Kristallisation und die Verglasung zu entkoppeln und die Untersuchungen erneut für ein rein verglasendes System durchzuführen. Damit wäre es möglich herauszufinden, ob die beobachteten Korrelationen universell für die Kristallisation und die Verglasung gelten.

Durch Veränderung der Detektionsoptik oder den Einsatz einer hochauflösenden Kamera sollte es möglich sein, die räumliche Auflösung zu erhöhen. Mit der erhöhten räumlichen Auflösung sollte es möglich sein, die zeitliche Entwicklung der dynamischen Korrelationslängen während der Kristallisation und der Verglasung zu bestimmen.

Zur induzierten Kristallisation könnten weitere Messungen für unterschiedliche Laserleistungen und Wellenlängen durchgeführt werden. Außerdem stellt sich noch die Frage nach einer oberen Volumenbruchgrenze. Weiterhin könnte untersucht werden, ob sich die Induktionszeit der Kristallisation durch Erhöhung der Laserleistung deutlich verringern lässt.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Berthier and G. Biroli, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 587 (2011).
- [2] R. G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*, Topics in chemical engineering (Oxford Univ. Press, New York and NY, 1999).
- [3] P. N. Pusey, in *Liquids, Freezing and Glass Transition*, Vol. Session LI, edited by J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin (1989) pp. 763–942.
- [4] B. J. Ackerson, ed., *Phase transitions in colloidal suspensions*, Phase transitions Section B, special issue, Vol. 21, 2-4 (Gordon and Breach, New York, 1990).
- [5] T. Palberg, R. Simon, M. Würth, and P. Leiderer, *Prog. Coll. Pol. Sci.* **96**, 62 (1994).
- [6] D.M. Herlach, I. Klassen, P. Wette, and D. Holland-Moritz, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 153101 (2010).
- [7] H. Löwen, *Phys. Rep.* **237**, 249 (1994).
- [8] V. J. Anderson and Lekkerkerker, Henk N. W., *Nature* **416**, 811 (2002).
- [9] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic light scattering: With applications to chemistry, biology and physics*, repr. ed ed. (Krieger, Malabar and Fla, Fla : Krieger, 1990).
- [10] S. Inoué and K. R. Spring, *Video microscopy: The fundamentals*, 2nd ed. (Plenum Press, New York, 1997).
- [11] P. Lindner, ed., *Neutrons, X-rays and light: Scattering methods applied to soft condensed matter*, North-Holland Delta series (Elsevier, Amsterdam, 2002).
- [12] G. L. Hunter and E. R. Weeks, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 066501 (2012).
- [13] P. N. Pusey and W. van Megen, *Nature* **320**, 340 (1986).
- [14] P. N. Pusey, *J. Phys. France* **48**, 709 (1987).
- [15] P. N. Pusey and W. van Megen, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2083 (1987).
- [16] D. H. Everett, *Grundzüge der Kolloidwissenschaft* (Steinkopff, Heidelberg, 1992).
- [17] T. Hofmann, *Chem. Unserer Zeit* **38**, 24 (2004).

Literaturverzeichnis

- [18] B. Vincent, in *Colloid Science*, edited by T. Cosgrove (Blackwell Publishing Ltd, Oxford and UK, 2005) pp. 1–13.
- [19] M. D. Ediger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99 (2000).
- [20] P. G. Vekilov, *Nanoscale* **2**, 2346 (2010).
- [21] T. Kawasaki and H. Tanaka, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107**, 14036 (2010).
- [22] H. J. Schöpe, G. Bryant, and W. van Meegen, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 175701 (2006).
- [23] T. Schilling, H. J. Schöpe, M. Oettel, G. Opletal, and I. Snook, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 025701 (2010).
- [24] E. Sanz, C. Valeriani, E. Zaccarelli, W. C. K. Poon, M. E. Cates, and P. N. Pusey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111**, 75 (2014).
- [25] T. Kawasaki and H. Tanaka, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 232102 (2010).
- [26] A. Widmer-Cooper and P. Harrowell, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 185701 (2006).
- [27] C. Brito and M. Wyart, *J. Chem. Phys.* **131**, 024504 (2009).
- [28] G. S. Matharoo, M. S. G. Razul, and P. H. Poole, *Phys. Rev. E* **74**, 050502 (2006).
- [29] T. Speck, A. Malins, and C. P. Royall, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 195703 (2012).
- [30] E. R. Weeks, J. C. Crocker, A. C. Levitt, A. Schofield, and D. A. Weitz, *Science* **287**, 627 (2000).
- [31] W. K. Kegel and A. van Blaaderen, *Science* **287**, 290 (2000).
- [32] E. Bartsch, *Curr. opin. Colloid Interface Sci.* **3**, 577 (1998).
- [33] M. Franke, *Experimentelle Untersuchung von Phasenübergängen im kolloidalen Modellsystem harter Kugeln*, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (2014).
- [34] P. N. Pusey and W. van Meegen, *Physica A* **157**, 705 (1989).
- [35] W. van Meegen and S. M. Underwood, *Phys. Rev. E* **49**, 4206 (1994).
- [36] J. Müller and T. Palberg, *Prog. Coll. Pol. Sci.* **100**, 121 (1996).

- [37] K. N. Pham, S. U. Egelhaaf, P. N. Pusey, and W. C. K. Poon, *Phys. Rev. E* **69**, 011503 (2004).
- [38] J. Z. Xue, D. J. Pine, S. T. Milner, X. L. Wu, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. A* **46**, 6550 (1992).
- [39] S. Kirsch, V. Frenz, W. Scharl, E. Bartsch, and H. Sillescu, *J. Chem. Phys.* **104**, 1758 (1996).
- [40] L. Cipelletti and L. Ramos, *Curr. opin. Colloid Interface Sci.* **7**, 228 (2002).
- [41] F. Scheffold and R. Cerbino, *Curr. opin. Colloid Interface Sci.* **12**, 50 (2007).
- [42] A. Duri, D. A. Sessoms, V. Trappe, and L. Cipelletti, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 085702 (2009).
- [43] L. Berthier, *Physics* **4**, 42 (2011).
- [44] W. C. K. Poon, E. R. Weeks, and C. P. Royall, *Soft Matter* **8**, 21 (2012).
- [45] C. P. Royall, W. C. K. Poon, and E. R. Weeks, *Soft Matter* **9**, 17 (2013).
- [46] K. N. Pham, S. U. Egelhaaf, A. Moussaid, and P. N. Pusey, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2419 (2004).
- [47] P. S. Francis, S. Martin, G. Bryant, W. van Megen, and P. A. Wilksch, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3878 (2002).
- [48] D. Myers, *Surfaces, interfaces, and colloids: Principles and applications*, 2nd ed. (Wiley-VCH, New York and NY, 1999).
- [49] H. C. Hamaker, *Physica* **4**, 1058 (1937).
- [50] D. Levesque, J. P. Hansen, and J. Zinn-Justin, eds., *Liquids, Freezing and the Glass Transition: Les Houches Sessions LI* (Elsevier, 1990).
- [51] S. Alexander, P. M. Chaikin, P. Grant, D. Hone, G. J. Morales, and P. Pincus, *J. Chem. Phys.* **80**, 5776 (1984).
- [52] E. B. Sirota, H. D. Ou-Yang, S. K. Sinha, P. M. Chaikin, J. D. Axe, and Y. Fujii, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1524 (1989).
- [53] W. G. Hoover and F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* **49**, 3609 (1968).

Literaturverzeichnis

- [54] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [55] T. Zykova-Timan, J. Horbach, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **133**, 014705 (2010).
- [56] L. V. Woodcock, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **371**, 274 (1981).
- [57] P. W. Atkins and J. d. Paula, *Physical chemistry*, 9th ed. (W.H. Freeman, New York, 2010).
- [58] W. van Megen, P. N. Pusey, and P. Bartlett, *Phase Transit.* **21**, 207 (1990).
- [59] M. Franke, *Kristallisations- und Glasübergangskinetik in kolloidalen Modellsystemen harter Kugeln*, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg Universität, Mainz (2010).
- [60] P. N. Pusey and W. van Megen, *Nature* **320**, 340 (1986).
- [61] P. Sollich, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, R79 (2002).
- [62] P. G. Bolhuis and D. A. Kofke, *Phys. Rev. E* **54**, 634 (1996).
- [63] P. Sollich and N. B. Wilding, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 118302 (2010).
- [64] E. Zaccarelli, C. Valeriani, E. Sanz, W. C. K. Poon, M. E. Cates, and P. N. Pusey, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 135704 (2009).
- [65] E. Zaccarelli, S. M. Liddle, and W. C. K. Poon, *Soft Matter* **11**, 324 (2015).
- [66] J.-P. Hansen and I. R. MacDonald, *Theory of simple liquids*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1986).
- [67] S. P. Das, *Statistical physics of liquids at freezing and beyond* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2011).
- [68] H. L. Frisch and J. L. Lebowitz, *The Equilibrium Theory of Classical Fluids: A Lecture Note and Reprint Volume*, Frontiers in Physics: Lecture note and reprint series, A (W.A. Benjamin, 1964).
- [69] J. K. Percus and G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **110**, 1 (1958).
- [70] M. S. Wertheim, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 321 (1963).
- [71] M. S. Wertheim, *J. Math. Phys.* **5**, 643 (1964).
- [72] N. W. Ashcroft and J. Lekner, *Phys. Rev.* **145**, 83 (1966).

- [73] L. Verlet and J.-J. Weis, Phys. Rev. A **5**, 939 (1972).
- [74] S. Labik and A. Malijevsky, Mol. Phys. **42**, 739 (1981).
- [75] S. Labik and A. Malijevsky, Czech. J. Phys. **33**, 128 (1983).
- [76] J. P. Hansen and L. Verlet, Phys. Rev. **184**, 151 (1969).
- [77] R. Gross and A. Marx, *Festkörperphysik* (Oldenbourg, München, 2012).
- [78] H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik [Elektronische Ressource]: Einführung in die Grundlagen*, 7th ed., Springer-Lehrbuch (Springer Berlin Heidelberg, Berlin and Heidelberg, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2009).
- [79] M. A. Krivoglaz, *X-ray and neutron diffraction in nonideal crystals* (Springer, Berlin, 1996).
- [80] C. Hammond, *The basics of crystallography and diffraction*, 2nd ed., IUCr texts on crystallography, Vol. 5 (Oxford Univ. Press, New York, 2001).
- [81] J. K. G. Dhont, *An introduction to dynamics of colloids*, Studies in interface science, Vol. 2 (Elsevier, Amsterdam, 1996).
- [82] P. Wette and H. J. Schöpe, Phys. Rev. E **75** (2007).
- [83] Andreas Heymann, *Statische Lichtstreuung zur Untersuchung von kristallisierenden Hartkugel-Kolloiden*, Ph.D. thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (1997).
- [84] H.J. Schöpe, *Physikalische Eigenschaften kolloidaler Festkörper*, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (2000).
- [85] H. W. Wilson, Philos. Mag. **50**, 238 (1900).
- [86] J. Frenkel, Phys. Z. Sowjetunion **1**, 498 (1932).
- [87] Patrick Wette, *Eigenschaftskorrelationen in kolloidalen Festkörpern und Fluiden aus optischen Experimenten*, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (2005).
- [88] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
- [89] S. M. Allen and J. W. Cahn, Acta. Mater. **27**, 1085 (1979).

Literaturverzeichnis

- [90] H. J. Schöpe, G. Bryant, and W. van Meegen, *J. Chem. Phys.* **127**, 084505 (2007).
- [91] S. Iacopini, T. Palberg, and H. J. Schöpe, *Phys. Rev. E* **79**, 010601 (2009).
- [92] C. Valeriani, E. Sanz, P. N. Pusey, W. C. K. Poon, M. E. Cates, and E. Zaccarelli, *Soft Matter* **8**, 4960 (2012).
- [93] H. Tanaka, *Eur. Phys. J. E* **35**, 12113 (2012).
- [94] K. Kratzer and A. Arnold, *Soft Matter* **11**, 2174 (2015).
- [95] C. A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
- [96] P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *Nature* **410**, 259 (2001).
- [97] W. H. Wang, C. Dong, and C. H. Shek, *Mat. Sci. Eng. R* **44**, 45 (2004).
- [98] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Perez, S. Morita, and O. Custance, *Nature* **446**, 64 (2007).
- [99] R. Edgeworth, B. J. Dalton, and T. Parnell, *Eur. J. Phys.* **5**, 198 (1984).
- [100] H. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* **76**, 3774 (1982).
- [101] L. Struik and E. Cornelis, *Physical aging in amorphous polymers and other materials* (Elsevier, Amsterdam, 1978).
- [102] L. Berthier and T. A. Witten, *Phys. Rev. E* **80**, 021502 (2009).
- [103] P. N. Pusey, E. Zaccarelli, C. Valeriani, E. Sanz, W. C. K. Poon, and M. E. Cates, *Phil. Trans. R. Soc. A* **367**, 4993 (2009).
- [104] E. Zaccarelli, C. Valeriani, E. Sanz, W. C. K. Poon, M. E. Cates, and P. N. Pusey, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 135704 (2009).
- [105] X. Di, K. Z. Win, G. B. McKenna, T. Narita, F. Lequeux, S. R. Pallela, and Z. Cheng, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 095701 (2011).
- [106] G. Brambilla, D. El Masri, M. Pierno, L. Berthier, L. Cipelletti, G. Petekidis, and A. B. Schofield, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 085703 (2009).
- [107] Z. D. Cheng, J. X. Zhu, P. M. Chaikin, S. E. Phan, and W. B. Russel, *Phys. Rev. E* **65**, 041405 (2002).

- [108] P. G. Debenedetti, *Metastable liquids: Concepts and principles*, Physical chemistry (Princeton Univ. Press, Princeton and N.J, 1996).
- [109] E.-J. Donth, *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*, Springer Series in MATERIALS SCIENCE, Vol. 48 (Springer, Berlin and Heidelberg, 2001).
- [110] F. Sciortino, J. Stat. Mech. **2005**, P05015 (2005).
- [111] J. C. Dyre, Rev. Mod. Phys. **78**, 953 (2006).
- [112] K. Chen, E. J. Saltzman, and K. S. Schweizer, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **1**, 277 (2010).
- [113] W. Götze and L. Sjorgen, Rep. Prog. Phys. **55**, 241 (1992).
- [114] M. Fuchs, Transport Theory Statist. Phys. **24**, 855 (1995).
- [115] W. Götze, *Complex dynamics of glass-forming liquids: A mode-coupling theory*, 1st ed., International series of monographs on physics, Vol. 143 (Oxford University Press, Oxford, 2009).
- [116] T. Eckert, *Untersuchungen zur Glasübergangsdynamik kolloidaler Systeme mit extrem kurzreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen*, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (2004).
- [117] T. Scopigno, U. Balucani, G. Ruocco, and F. Sette, Phys. Rev. Lett. **85**, 4076 (2000).
- [118] R. Angelini, P. Giura, G. Monaco, G. Ruocco, F. Sette, and R. Verbeni, Phys. Rev. Lett. **88**, 255503 (2002).
- [119] G. Monaco, A. Cunsolo, G. Ruocco, and F. Sette, Phys. Rev. E **60**, 5505 (1999).
- [120] F. Mezei, W. Knaak, and B. Farago, Phys. Rev. Lett. **58**, 571 (1987).
- [121] D. Sidebottom, R. Bergman, L. Börjesson, and L. M. Torell, Phys. Rev. Lett. **71**, 2260 (1993).
- [122] M. Zuriaga, L. C. Pardo, P. Lunkenheimer, J. L. Tamarit, N. Veglio, M. Barrio, F. J. Bermejo, and A. Loidl, Phys. Rev. Lett. **103**, 075701 (2009).
- [123] S. Z. Ren and C. M. Sorensen, Phys. Rev. Lett. **70**, 1727 (1993).

Literaturverzeichnis

- [124] W. van Meegen and S. M. Underwood, Phys. Rev. Lett. **70**, 2766 (1993).
- [125] B. Abou, D. Bonn, and J. Meunier, Phys. Rev. E **64**, 021510 (2001).
- [126] J. L. Barrat, W. Götze, and A. Latz, J. Phys. Condens. Matter **1**, 7163 (1989).
- [127] E. Bartsch, *Streuexperimente zum mikroskopischen Verständnis des Glasübergangs*, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1996).
- [128] M. Fuchs, I. Hofacker, and A. Latz, Phys. Rev. A **45**, 898 (1992).
- [129] W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer, Phys. Rev. Lett. **79**, 2827 (1997).
- [130] P. Chaudhuri, L. Berthier, and W. Kob, Phys. Rev. Lett. **99**, 060604 (2007).
- [131] L. Berthier, *Dynamical heterogeneities in glasses, colloids, and granular media [Elektronische Ressource]*, International series of monographs on physics, Vol. 150 (Oxford University Press, Oxford, 2011).
- [132] A. Widmer-Cooper and P. Harrowell, J. Chem. Phys. **126**, 154503 (2007).
- [133] C. Bennemann, C. Donati, J. Baschnagel, and S. C. Glotzer, Nature **399**, 246 (1999).
- [134] C. Donati, S. C. Glotzer, and P. H. Poole, Phys. Rev. Lett. **82**, 5064 (1999).
- [135] S. C. Glotzer, V. N. Novikov, and T. B. Schroder, J. Chem. Phys. **112**, 509 (2000).
- [136] C. Dasgupta, A. V. Indrani, S. Ramaswamy, and M. K. Phani, Europhys. Lett. **15**, 307 (1991).
- [137] N. Lačević, F. W. Starr, T. B. Schröder, V. N. Novikov, and S. C. Glotzer, Phys. Rev. E **66**, 030101 (2002).
- [138] R. Yamamoto and A. Onuki, Phys. Rev. Lett. **81**, 4915 (1998).
- [139] S. Franz, C. Donati, G. Parisi, and S. C. Glotzer, Philos. Mag. **79**, 1827 (2009).
- [140] L. Berthier, Phys. Rev. E **69**, 020201 (2004).
- [141] A. Duri, H. Bissig, V. Trappe, and L. Cipelletti, Phys. Rev. E **72**, 051401 (2005).
- [142] A. Widmer-Cooper, P. Harrowell, and H. Fynewever, Phys. Rev. Lett. **93**, 135701 (2004).

- [143] A. Widmer-Cooper, H. Perry, P. Harrowell, and D. R. Reichman, *Nat. Phys.* **4**, 711 (2008).
- [144] H. Tanaka, T. Kawasaki, H. Shintani, and K. Watanabe, *Nat Mater* **9**, 324 (2010).
- [145] W. Mickel, S. C. Kapfer, G. E. Schröder-Turk, and K. Mecke, *J. Chem. Phys.* **138**, 044501 (2013).
- [146] A. Lederer, *Konfokalmikroskopie an stabilen und metastabilen kolloidalen Hartkugel-Fluiden*, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (2015).
- [147] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley science paperback series (Wiley, New York, 1998).
- [148] J. Dhont, *Physica A* **120**, 238 (1983).
- [149] J. Dhont, *Physica A* **129**, 374 (1985).
- [150] H. Schnablegger and O. Glatter, *Appl. Opt.* **34**, 3489 (1995).
- [151] K. Schätzel, *J. Mod. Opt.* **38**, 1849 (1991).
- [152] G. Mie, *Ann. Phys.* **330**, 377 (1908).
- [153] L. Rayleigh, *Philos. Mag.* **41**, 107 (1871).
- [154] P. Debye, *Ann. Phys.* **351**, 809 (1915).
- [155] P. N. Pusey, J. M. Vaughan, and D. V. Willetts, D. V., *J. Opt. Soc. Am.* **73**, 1012 (1983).
- [156] V. Viasnoff, F. Lequeux, and D. J. Pine, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 2336 (2002).
- [157] W. van Megen and S. M. Underwood, *Phys. Rev. E* **49**, 4206 (1994).
- [158] A. P. Wong and P. Wiltzius, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2547 (1993).
- [159] R. Cerbino and V. Trappe, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 188102 (2008).
- [160] F. Giavazzi, D. Brogioli, V. Trappe, T. Bellini, and R. Cerbino, *Phys. Rev. E* **80**, 031403 (2009).
- [161] L. Cipelletti, H. Bissig, V. Trappe, P. Ballesta, and S. Mazoyer, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S257 (2003).

- [162] V. A. Martinez, G. Bryant, and W. van Meegen, *J. Chem. Phys.* **133**, 114906 (2010).
- [163] V. A. Martinez, *New Insights into the Mechanisms of Crystallisation and Vitrification – a Dynamic Light Scattering Study of Colloidal Hard Spheres*, Ph.D. thesis, RMIT University, Melbourne (2009).
- [164] B. Kent, *A Dynamic Light Scattering Study of the Ageing of a Hard-Sphere Colloidal Glass*, Ph.D. thesis, RMIT University, Melbourne (2004).
- [165] W. Schärtl, *Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions: With 16 tables*, Springer laboratory manuals in polymer science (Springer, Berlin, 2007).
- [166] S. M. Underwood, J. R. Taylor, and W. van Meegen, *Langmuir* **10**, 3550 (1994).
- [167] E. Bartsch, S. Kirsch, P. Lindner, T. Scherer, and S. Stölken, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, 1597 (1998).
- [168] G. V. Schulz, *Angew. Chem.* **64**, 553 (1952).
- [169] D. R. Lide, ed., *Handbook of Chemistry and Physics (75th Edition)* (CRC Press, 1995).
- [170] S. Kirsch, A. Doerk, E. Bartsch, H. Sillescu, K. Landfester, H. W. Spiess, and W. Maechtle, *Macromolecules* **32**, 4508 (1999).
- [171] T. Eckert, *Untersuchungen zur Glasübergangsdynamik kolloidaler Systeme mit extrem kurzreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen*, Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (2004).
- [172] E. Bartsch, S. Kirsch, P. Lindner, T. Scherer, and S. Stölken, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, 1597 (1998).
- [173] P. N. Pusey and W. van Meegen, *J. Chem. Phys.* **80**, 3513 (1984).
- [174] G. Bryant, S. Martin, A. Budi, and W. van Meegen, *Langmuir* **19**, 616 (2003).
- [175] H. J. Schöpe, O. Marnette, W. van Meegen, and G. Bryant, *Langmuir* **23**, 11534 (2007).
- [176] S. E. PAULIN and B. J. Ackerson, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2663 (1990).

- [177] W. Götze, in *Liquids, freezing and the glass transition*, edited by J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin (Elsevier, Amsterdam, 1991) p. 287.
- [178] W. Götze and L. Sjorgen, *Phys. Rev. A* **43**, 5442 (1991).
- [179] W. G. Hoover and F. H. Ree, *J. Chem. Phys.* **49**, 3609 (1968).
- [180] P. E. Ramírez-González and M. Medina-Noyola, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 075101 (2009).
- [181] M. Wiemann, *Kolloidale Dispersionen, Charakterisierung ihrer physikalischen Eigenschaften und Untersuchung ihrer Glasübergänge*, Ph.D. thesis, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg (2013).
- [182] P.N. Pusey, in *Liquids, Freezing and Glass Transition*, edited by J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin (Elsevier, Amsterdam, 1991) pp. 765–942.
- [183] H. J. Schope and T. Palberg, *J. Colloid Interface Sci.* **234**, 149 (2001).
- [184] J. Vanhoudt and J. Clauwaert, *Langmuir* **15**, 44 (1999).
- [185] P. Zakharov, S. Bhat, P. Schurtenberger, and F. Scheffold, *Appl. Opt.* **45**, 1756 (2006).
- [186] Dullens, Roel P. A., Aarts, Dirk G. A. L., and W. K. Kegel, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 228301 (2006).
- [187] V. A. Martinez, G. Bryant, and W. van Meegen, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 135702 (2008).
- [188] M. Franke, S. Golde, and H. J. Schoepe, *Soft Matter* **10**, 5380 (2014).
- [189] R. P. Sear, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 033101 (2007).
- [190] U. Gasser, *Science* **292**, 258 (2001).
- [191] K. Kelton and A. L. Greer, *Nucleation in condensed matter: Applications in materials and biology*, Pergamon materials series, Vol. 15 (Elsevier, Amsterdam, 2010).
- [192] Lu, Peter J. and D. A. Weitz, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **4**, 217 (2013).
- [193] T. Palberg, *J. Phys. Condens. Matter* **26**, 333101 (2014).
- [194] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, and S. W. Martin, *J. Appl. Phys.* **88**, 3113 (2000).

Literaturverzeichnis

- [195] P. G. Debenedetti, T. M. Truskett, C. P. Lewis, and F. H. Stillinger, in *Advances in Chemical Engineering Volume 28*, Advances in Chemical Engineering, Vol. 28 (Elsevier, 2001) pp. 21–79.
- [196] W. van Meegen and S. R. Williams, Phys. Rev. Lett. **104**, 169601 (2010).
- [197] J. Reinhardt, F. Weysser, and M. Fuchs, Phys. Rev. Lett. **105**, 199604 (2010).
- [198] G. Pérez-Ángel, L. E. Sánchez-Díaz, P. E. Ramírez-González, R. Juárez-Maldonado, A. Vizcarra-Rendón, and M. Medina-Noyola, Phys. Rev. E **83**, 060501 (2011).
- [199] G. Foffi, E. Zaccarelli, S. Buldyrev, F. Sciortino, and P. Tartaglia, J. Chem. Phys. **120**, 8824 (2004).
- [200] A. M. Puertas, M. Fuchs, and M. E. Cates, Phys. Rev. E **75**, 031401 (2007).
- [201] A. M. Puertas, J. Phys. Condens. Matter **22**, 104121 (2010).
- [202] P. Ramírez-González and M. Medina-Noyola, Phys. Rev. E **82**, 061504 (2010).
- [203] D. El Masri, G. Brambilla, M. Pierno, G. Petekidis, A. B. Schofield, L. Berthier, and L. Cipelletti, J. Stat. Mech. **2009**, P07015 (2009).
- [204] W. van Meegen and S. M. Underwood, Nature **362**, 616 (1993).
- [205] W. K. Kegel, Langmuir **16**, 939 (2000).
- [206] J. X. Zhu, M. Li, R. Rogers, W. Meyer, R. H. Ottewill, W. B. Russell, and P. M. Chaikin, Nature **387**, 883 (1997).
- [207] E. Sanz, C. Valeriani, E. Zaccarelli, W. C. K. Poon, P. N. Pusey, and M. E. Cates, Phys. Rev. Lett. **106**, 215701 (2011).
- [208] C. Valeriani, E. Sanz, E. Zaccarelli, W. C. K. Poon, M. E. Cates, and P. N. Pusey, J. Phys. Condens. Matter **23**, 194117 (2011).
- [209] S. Iacopini, T. Palberg, and H. J. Schöpe, J. Chem. Phys. **130**, 084502 (2009).
- [210] R. Richert, J. Phys. Condens. Matter **14**, R703 (2002).
- [211] W. van Meegen and G. Bryant, Phys. Rev. E **76**, 021402 (2007).
- [212] P. N. Pusey, J. Phys. Condens. Matter **20**, 494202 (2008).

- [213] J. L. Harland and W. van Meegen, *Phys. Rev. E* **55**, 3054 (1997).
- [214] E. Stiakakis, A. Wilk, J. Kohlbrecher, D. Vlassopoulos, and G. Petekidis, *Phys. Rev. E* **81**, 020402 (2010).
- [215] M. Leocmach and H. Tanaka, *Nat. Commun.* **3**, 974 (2012).
- [216] T. M. Truskett, S. Torquato, S. Sastry, P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger, *Phys. Rev. E* **58**, 3083 (1998).
- [217] J. B. Pawley, ed., *Handbook of biological confocal microscopy*, 2nd ed. (Plenum Press, New York, 1995).
- [218] Sheppard, Colin J. R. and D. M. Shotton, *Confocal laser scanning microscopy*, Royal Microscopical Society microscopy handbooks, Vol. 38 (Bios Scientific Publ, Oxford, 1997).
- [219] R. E. Courtland and E. R. Weeks, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S359 (2003).
- [220] J. C. Conrad, P. P. Dhillon, E. R. Weeks, D. R. Reichman, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 265701 (2006).
- [221] T. Narumi, S. V. Franklin, K. W. Desmond, M. Tokuyama, and E. R. Weeks, *Soft Matter* **7**, 1472 (2011).
- [222] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D. R. Reichman, *J. Chem. Phys.* **126**, 184503 (2007).
- [223] G. Biroli, J.-P. Bouchaud, K. Miyazaki, and D. R. Reichman, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 195701 (2006).
- [224] D. A. Weitz and D. J. Pine, in *Dynamic light scattering*, Monographs on the physics and chemistry of materials, Vol. 49, edited by W. Brown (Clarendon Press, Oxford, 1993) pp. 652–720.
- [225] ON Semiconductor, “Kai-0340 image sensor, device performance specification,” (2014).

A. Anhang

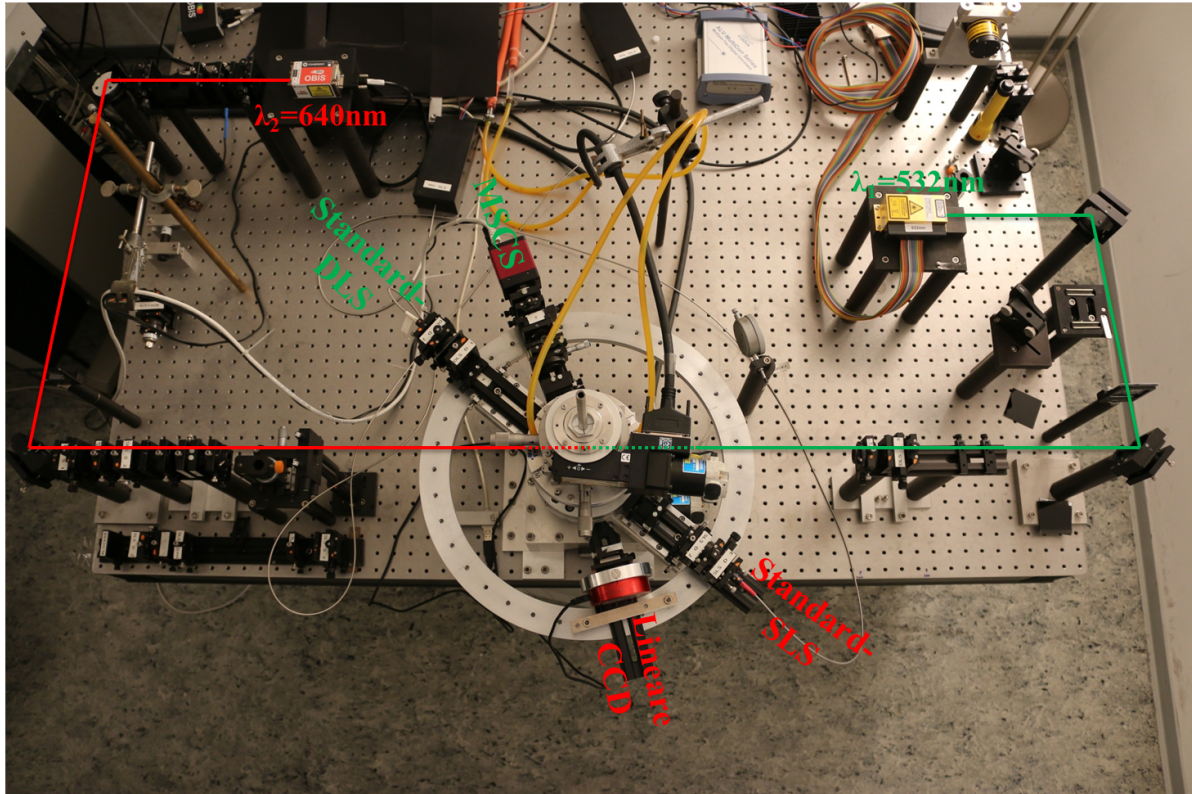


Abbildung A.1.: Fotografie der Multifunktionslichtstreuanlage. Es sind die Strahlengänge für die MSCS bzw. Standard-DLS ($\lambda_1 = 532\text{nm}$) und die lineare CCD bzw. Standard-SLS ($\lambda_2 = 640\text{nm}$) eingezeichnet.

A. Anhang

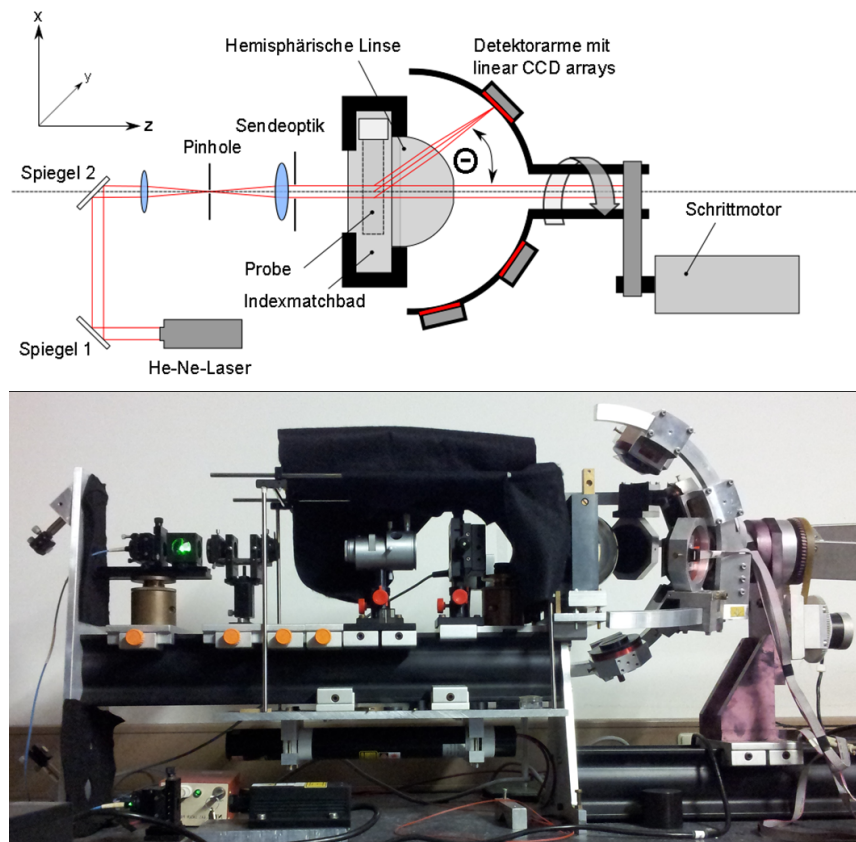


Abbildung A.2.: Schematische Zeichnung und Fotografie der Bragg-Lichtstreuunganlage (Entnommen aus [33]).

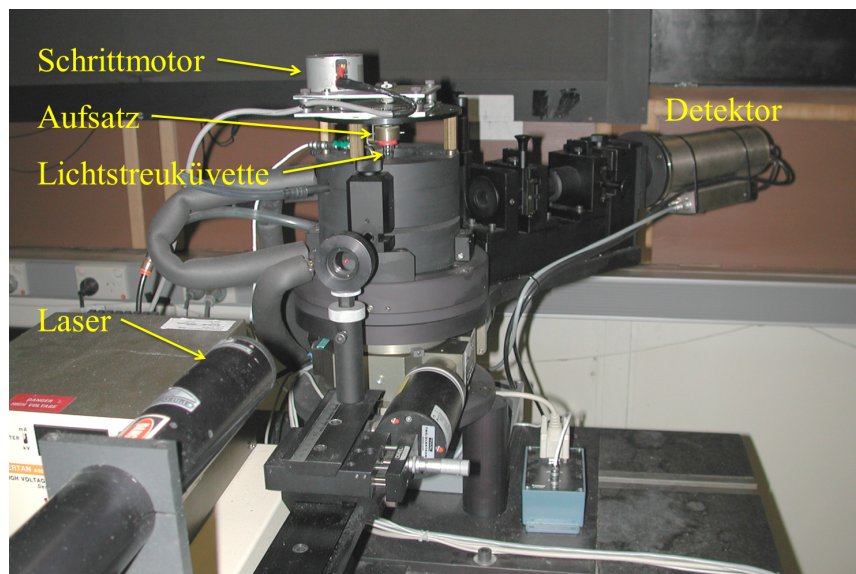


Abbildung A.3.: Fotografie der am RMIT in Melbourne, Australien verwendeten Echo-Lichtstreuunganlage (Fotografie nach [164]).

Abbildung A.4.: Spezifikationen des für die MSCS verwendeten Kamerasensors (Entnommen aus [225]).

Danksagung

Aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

Aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

Aus Gründen des Datenschutzes entfernt.