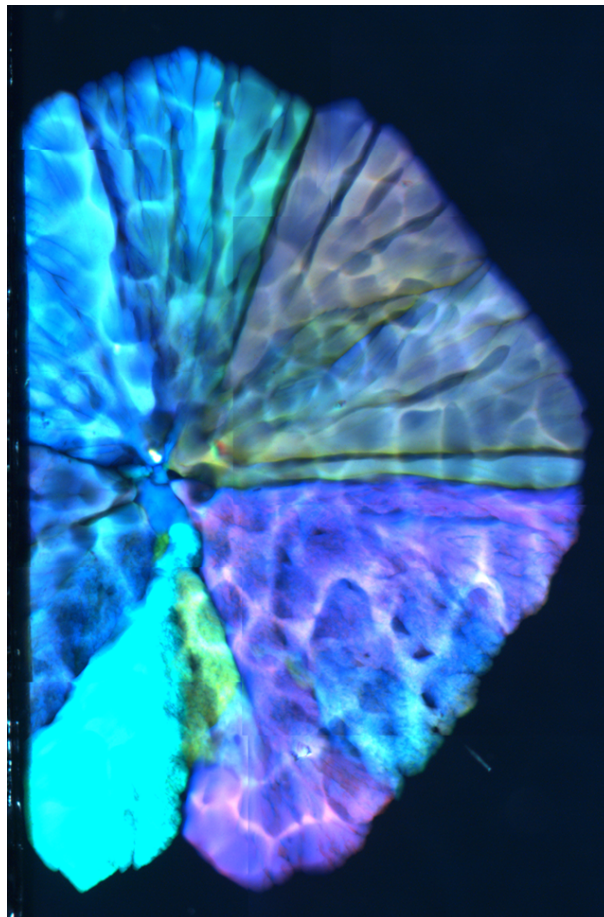


Phasenverhalten, Kristallisation und Morphologie ladungsstabilisierter kolloidaler Mischungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades „Doktor der Naturwissenschaften“
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz
Fachbereich Physik



Nina Jessica Lorenz
geb. in Idar-Oberstein

Mainz, November 2010

D77

Eingereicht: 15. November 2010
durch: Nina Jessica Lorenz
geboren am: 15. März 1980
in: Idar-Oberstein

Erstgutachter: Aus datenschutzrechtlichen Gründen entfernt
Zweitgutachter: Aus datenschutzrechtlichen Gründen entfernt

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Januar 2011

Abstract

To extend their applicability as a model system for solid state physics and thermodynamics to binary systems, charged stabilized colloidal spheres in aqueous suspension are investigated concerning phase behaviour and other related properties. As the hard sphere-like behaviour at large salt concentrations is already well known, this work concentrates on very long-ranged repulsive systems under deionized conditions. In addition to well established methods of microscopy and static light scattering for phase diagram determination, here also the time dependent evolution of the shear modulus is monitored to study slow solidification kinetics. In particular, mixtures of components different in size and charge of the size ratios $\Gamma = 0.9, 0.82, 0.57, 0.39$ and 0.37 are investigated. They show in this sequence phase diagrams with spindle-shaped fluid/crystalline coexistence regions as well as lower azeotrope and eutectic types. Most solids were found to be random substitutional crystals of body centred cubic structure, which was confirmed via models for shear modulus measurements. For the spindle system an unusually broad coexistence region is observed, which is not expected by theory. Further, the position of the phase transition is quantitatively coincident with simulation results, while the particular shape as a function of composition is not met by the latter. For the eutectic at $\Gamma = 0.57$ the influence of gravity on the phase behaviour and solidification kinetics is investigated. Here, a gravitationally supported segregation prior to the crystallization of the smaller majority component supports the solidification process. Both, morphologies known from other systems (facets, dendrites) and a novel columnar eutectic morphology are observed.

The studies allow a first comprehensive overview on the phase behaviour of deionized charged sphere mixtures, including previous work of our group on a fluid-fluid phase separating system and on a system with an upper azeotrope and the revisited data of other authors. Most metal specific phase diagram types can be reproduced by charged colloidal spheres with the size ratio being the decisive parameter for type selection. However, a considerably enhanced substitutional miscibility in the solid state is observed in comparison with metals or hard sphere systems.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit möchte die Anwendbarkeit ladungsstabilisierter kolloidaler Systeme als Modellsysteme für fundamentale Fragen der Festkörperphysik und Thermodynamik auf binäre Mischungen erweitern. In diesem Kontext untersucht sie das Phasenverhalten und mit ihm im Zusammenhang stehende Eigenschaften von binären Mischungen ladungsstabilisierter, sphärischer kolloidaler Partikel in wässriger Suspension. Da das Verhalten hartkugelähnlicher Systeme durch hohe Fremdionenkonzentrationen bereits gut bekannt ist, konzentriert sich diese Arbeit auf sehr langreichweitig repulsive Systeme unter deionisierten Bedingungen. Neben etablierten Methoden der Mikroskopie und statischer Lichtstreuung zur Phasendiagrammsbestimmung wird auch die Beobachtung der zeitabhängige Entwicklung des Schermoduls verwendet, um eine langsame Erstarrungskinetik zu studieren.

Es werden insbesondere Mischungen aus Komponenten unterschiedlicher Größe und Ladung der Größenverhältnisse $\Gamma = 0,9, 0,82, 0,57, 0,39$ und $0,37$ untersucht. Diese zeigen in dieser Reihenfolge Phasendiagramme mit spindelförmigem fluid/kristallinen Koexistenzbereich wie auch azeotrope und eutektische Phasendiagramme. Die Strukturuntersuchungen aus der statischen Lichtstreuung stehen in praktisch allen Fällen im Einklang mit ungeordneten bcc-Substitutionskristallen, was über Modelle zu Schermodulmessungen bestätigt wird. Für das spindelförmige System wird ein überraschend weiter Koexistenzbereich beobachtet, wie er nicht von der Theorie erwartet wird. Die Lage, aber nicht die Form des Solidus stimmt quantitativ mit Simulationsvorhersagen zu einkomponentigen Systemen überein. Für das eutektische System bei $\Gamma = 0,57$ wird der Einfluss der Schwerkraft auf das Phasenverhalten und die Erstarrungskinetik untersucht. Die der Kristallisation der kleineren Majoritätskomponente vorgelagerte gravitativ unterstützte Entmischung begünstigt hier die Verfestigung. Beobachtet werden Morphologien, die aus anderen Systemen bekannt sind (Facetten, Dendriten), wie auch erstmals eine kollumne eutektische Morphologie.

Aus den Ergebnissen wird der erste umfassende Überblick über das Phasenverhalten deionisierter Mischungen ladungsstabilisierter, sphärischer Partikel erstellt, die eine Diskussion der Daten anderer Autoren und unserer Gruppe über fluid-fluider Phasenseparation und einem System mit oberem azeotropen Punkt mit einschließt. Die meisten metallspezifischen Phasendiagrammtypen können mit ladungsstabilisierten kolloidalen Partikeln reproduziert werden. Die langreichweitig wechselwirkenden Partikel zeigt eine wesentlich verbesserte substituierte Mischbarkeit im Vergleich mit Hartkugel- und Metallsystemen. Das Größenverhältnis der sphärischen Partikel nimmt dabei die bestimmende Rolle für den Phasendiagrammtyp ein.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung/Abstract	iii
Inhaltsverzeichnis	vii
Abkürzungsverzeichnis	ix
Abbildungsverzeichnis	xx
Tabellenverzeichnis	xxi
1 Einleitung	1
2 Grundlagen und Motivation	5
2.1 Zur Physik kolloidaler Suspensionen	5
2.2 Die Wechselwirkung in kolloidalen Suspensionen	6
2.2.1 Systeme Harter Kugeln	6
2.2.2 Die Van der Waals-Wechselwirkung	6
2.2.3 Sterisch stabilisierte Systeme	7
2.2.4 Elektrostatisch stabilisierte Systeme	7
2.2.5 Die Wechselwirkung in Metallen	8
2.3 Phasenverhalten und Struktur	9
2.3.1 Einleitung	9
2.3.2 Die Struktur von Suspensionen	10
2.3.3 Das Phasendiagramm von Hartkugel-Systemen	12
2.3.4 Das Phasendiagramm elektrostatisch stabilisierter kolloidaler Partikel	12
2.3.5 Grundlagen der Kristallisationskinetik	15
2.3.6 Morphologien von Kristalloberflächen	20
2.3.7 Einfluss der Polydispersität auf das Phasenverhalten und die Kinetik	24
2.4 Binäre Mischungen	26
2.4.1 Einleitung	26
2.4.2 Binäre Mischungen kolloidaler Suspensionen: Stand der Forschung	30
2.5 Zielsetzung	34

3	Einkomponentige Systeme	35
3.1	Einleitung	35
3.2	Verwendete Suspensionen	36
3.3	Probenpräparation	38
3.3.1	Standpräparation	40
3.3.2	Pumpkreislaufpräparation	40
3.4	Anzahldichten- und Strukturbestimmung	42
3.4.1	Einleitung	42
3.4.2	Der Strukturfaktor	42
3.4.3	Der Versuchsaufbau	45
3.4.4	Phasen- und Strukturbestimmung einkomponentiger Suspensionen	47
3.5	Die Bestimmung effektiver Partikelladungen	53
3.5.1	Konduktometrie	53
3.5.2	Partikelladungsbestimmung via Konduktometrie	54
3.5.3	Torsionsresonanzspektroskopie (TRS)	55
3.5.4	Partikelladungsbestimmung via TRS	59
3.5.5	Vergleich der effektiven Ladungen	61
3.6	Erweiterung der Methoden auf binäre Mischungen	63
3.7	Partikelradien- und Kompositionsbestimmung	66
3.7.1	Radienbestimmung via AFM und SEM	66
3.7.2	Radienbestimmung via dynamischer Lichtstreuung (DLS)	67
3.7.3	Weitere Möglichkeiten der Radienbestimmung	72
3.8	Das Phasendiagramm	74
3.8.1	Das experimentelle Phasendiagramm	74
3.8.2	Universelles Phasendiagramm mit theoretischen Phasenübergängen	75
3.9	Sedimentation	79
3.9.1	Grundlagen zur Sedimentation	79
3.9.2	Sedimentationsmessungen	80
3.10	Mikroskopie und Morphologie	82
3.10.1	Mikroskopie	82
3.10.2	Untersuchungen der Morphologie in <i>Micro Life</i> -Zellen	84
3.11	Parameterliste verwendeter Partikel	89
4	Binäre Mischungen	93
4.1	Einleitung	93
4.2	Übersicht der Phasendiagramme	94
4.2.1	Übersicht	94
4.2.2	Zusammenfassung und Diskussion	103
4.3	Phasendiagramm und Koexistenzbereich	109
4.3.1	Der Koexistenzbereich in verschiedenen Auftragungsweisen	109
4.3.2	Darstellung im universellen Phasendiagramm	112
4.4	Struktur und Kristallisationskinetik	115
4.4.1	Die Mischung PS90/PS100b (spindelförmig)	116
4.4.2	Die Mischung PS100b/PnBAPS122 (azeotrop)	118
4.4.3	Die Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 (eutektisch)	120

4.4.4	Die Mischung PnBAPS70/PTFE180	122
4.4.5	Die Mischung PnBAPS70/PFA191	123
4.4.6	Zusammenfassung und Diskussion	125
4.5	Elastizität in Mischungen	132
4.5.1	Das kompositionsabhängige Elastizitätsverhalten	132
4.5.2	Das zeitabhängige Elastizitätsverhalten	136
4.5.3	Zusammenfassung und Diskussion	142
4.6	Sedimentation und Komposition	146
4.6.1	Einleitung	146
4.6.2	Sedimentationsuntersuchungen (PnBAPS70/PnBAPS122)	148
4.6.3	Kompositionsuntersuchungen (PnBAPS70/PnBAPS122)	150
4.6.4	Zusammenfassung und Diskussion	153
4.7	Morphologie und Mischbarkeit	156
4.7.1	Einleitung	156
4.7.2	Untersuchung der Morphologie	157
4.7.3	Diskussion der morphologischen Phänomene	164
5	Resümee und Ausblick	173
A	Anhang	179
A.1	Die Wechselwirkung elektrostatisch stabilisierter Systeme	179
A.1.1	Die effektive Ladungszahl	181
A.2	Die Streuung elektromagnetischer Strahlung	185
A.2.1	Der Formfaktor	187
A.3	Grundlagen der Torsionsresonanzspektroskopie (TRS)	188
A.3.1	Elastische Eigenschaften kolloidaler Festkörper	188
A.3.2	Scherschwingungen in kolloidalen Festkörpern	191
A.4	Brownsche Dynamik	194
B	Abbildungsanhang	197
B.1	Zu den Grundlagen	197
B.2	Zu den Messverfahren und einkomponentigen Systemen	201
B.3	Zu binären Mischungen	210
	Literatur	225
C	Publikationsliste, Lebenslauf, Danksagung	243
C.1	Publikationsliste	243
C.2	Danksagung	244

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

a	Partikelradius
A	Fläche
$A(q)$	Multiplikative Apparatfunktion in der Lichtstreuung, 3.13
$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$	Primitive Translationsvektoren des realen Gitters
AFM	Rasterkraftmikroskop (A tomic F orce M icroscope)
a_g	Gitterkonstante (kubisches Gitter)
$A_{G1,2}$	Konstanten in Fitkurven, exponentiell bzw. Potenzgesetz (4.5.2)
a_{hyd}	Hydrodynamischer Radius eines Partikels, 3.32
A_Z	Proportionalitätsfaktor in Gleichung 3.5.5, A.1.1
b (\vec{q})	Streuvermögen eines Partikels, A.14
$B(q)$	Additive Hintergrundintensität bei der Lichtstreuung, 3.13
$\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$	Primitive Translationsvektoren des reziproken Gitters
B_1	Konstante aus der chemischen Potentialdifferenz nach [1](2.3.5)
B_2	Konstante aus der chemischen Potentialdifferenz nach [368](2.3.5)
B_3	Konstante aus dem kinetischen Vorfaktor der Nukleationsratendichte 2.9
$b_{A,B}$	Konstanten in 2.3
bcc	Kubisch raumzentriertes Kristallgitter (b ody c entered c ubic)
c (XX)	Konzentration einer Substanz [mol/l]
C	Konstante bei der Herleitung von A.7
c_s	Konzentration von zugegebenen Salzionen, Fremdionen und der Dissoziation von Wasser [mol/l]
C_{iklm}	Element des Elastizitätsmodultensors, A.21
c_p	Spezifische Wärme pro Volumen
D	Diffusionskoeffizient, $[D] = \text{m}^2/\text{s}$, A.4
D_0	$= \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$ Stokes-Einstein-Selbstdiffusionskoeffizient, A.40
d_1	$= 1/(2 D_0)$ Fitparameter in der DLS
d_{hkl}	Netzebenenabstand der Ebenen (hkl) im Kristall
d_i	Abstand vom Kristallmittelpunkt in Richtung i (Wulff-Konstruktion, 2.3.6)
DLS	D ynamische L icht S treuung, Abschnitt 3.7.2
d_j	Kapillarlänge, Dicke der Grenzschicht Schmelze-Kristall

d_{mean}	$= n^{-1/3}$ mittlerer Nächster-Nachbar-Abstand zwischen zwei Partikeln
d_{NN}	Abstand zwischen zwei am nächsten benachbarten Partikeln
D_S^L, D_S^S	Langzeit- bzw. Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient, A.4
e	Elementarladung
\vec{E}	Elektrisches Feld; Skalar mit Index 0: Amplitude des el. Feldes
E_f	Elektrisches Feld der auslaufenden Welle
E_i	Elektrisches Feld der einfallenden Welle
f	Morphologiefaktor des Schermoduls für polykristallines Material, A.24
f	Freie Energiedichte
f_{CC}	Kubisch flächenzentriertes Kristallgitter (f ace c entered c ubic)
\vec{F}_R	Stokessche Reibungskraft
g	Schwerebeschleunigung
$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$	Paarkorrelationsfunktion, 2.3.2
$g(r)$	Radiale Verteilungsfunktion, 2.3.2
G	Schermodul [Pa], A.3.1
\mathcal{G}	Freie Enthalpie (Gibbs free energy)
\vec{G}	Reziproker Gittervektor
$g^{(1)}(\vec{\nu}, \tau)$	Normierte Feldautokorrelationsfunktion, 3.26
$g^{(2)}(\vec{\nu}, \tau)$	Normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion, 3.26
$G^{(1)}(\vec{\nu}, \tau)$	Feldautokorrelationsfunktion, 3.26
$G^{(2)}(\vec{\nu}, \tau)$	Intensitätsautokorrelationsfunktion, 3.25
G_{min}	minimales Schermodul (im zeitlichen Verlauf)
$G_{vH}(\vec{r}, t)$	Van Hove- Raum-Zeit-Korrelationsfunktion, 3.28
G_∞	Plateauwert des Schermoduls (im zeitlichen Verlauf)
$\Delta\mathcal{G}^*$	Nukleationsbarriere (Differenz der Freien Enthalpie am krit. Radius), 2.9
ΔG_{rel}	$= (G_\infty - G_{min})/G_\infty$
H	Höhe der Küvette bei der TRS
(hkl)	Millersche Indizes einer Netzebenenschar im Kristall
$\{hkl\}$	Millersche Indizes einer Netzebenenschar von äquivalenten Kristallebenen
$\langle hkl \rangle$	Zahlentripel als Richtung betrachtet (Gesamtheit aller äquivalenten -)
i	(Ionen-)Sorte
I	Intensität
$I_{0,f}$	Intensität in Richtung $\vec{q} = 0$, nach der Streuung, A.14
I_0^{App}	Streuvektorunabhängiger Anteil des Streusignals, 3.13
IEX	Ionentauscher (I on e xchanger), 3.3
I_{korr}	Korrigierte Intensität aufgrund von winkelabhängigem Streuvolumen, 3.13
j	Hauptordnung der Resonanz bei der TRS
J	Nukleationsratendichte, $[J] = 1/m^3 s$, 2.9

\tilde{J}	Nukleationsrate, $[\tilde{J}] = \text{s}^{-1}$
J_0	Kinetischer Vorfaktor der Nukleationsratendichte, 2.9
J_{AVR}	Konstante Nukleationsratendichte nach dem Avrami-Modell, 2.8
J_{Max}	Plateauwert der zeitabhängigen Nukleationsratendichte
k	Wellenvektor
\mathcal{K}	Anzahl der Komponenten in einem System
K	Oberflächenkrümmung, 2.3.6
k_B	Boltzmann-Konstante
K_{hkl}	Scherrer-Konstante, 3.12
k_i, k_f	Wellenvektor der einfallenden Welle, - der gestreuten Welle, Abb. A.2
l	Charakteristische Diffusionslänge
L	Gravitationslänge, 3.35
\bar{L}	Mittlere Kristallitgröße
\mathcal{L}	Kristallisationswärme (Latente Wärme), 2.3.1
m	Nebenordnung der Resonanz bei der TRS
M	$= m + 1$ bzw. $= m + \frac{1}{2}$ für die (nicht) vollständig gefüllte Küvette
$M_i^{+,-}$	Gemittelte Mobilitäten aus verschiedenen Ionen, 3.18
MDA	M odifizierte D ebye- H ückel A pproximation
m_P	Partikelmasse
n	Gesamte, mittlere Anzahldichte der Partikel, $[n] = 1/\text{m}^3$
n	Natürliche Zahl
\hat{n}	Einheitsvektor
N	(Partikel) Anzahl
\mathcal{N}	Titrierte Ladung, Anzahl der ionisierbaren Oberflächengruppen, 3.5
N_A	Avogadro-Konstante
N_B	Anzahl der Streuer pro Basis
N_E	Anzahl der Gitterpunkte pro Elementarzelle
n_F	Anzahldichte des Gefrierpunktes
n_G	Anzahldichte des Übergangs zur glasartigen Struktur
n_i	Anzahldichte der Ionensorte i
n_0	Anzahldichte in großer Entfernung von der Partikeloberfläche ($U(r) \rightarrow 0$)
N_K	Koordinationszahl
$n_{kl,gr}$	Anzahldichte der kleinen (großen) Partikelsorte
n_{lin}	Anzahldichte eines linearen Verlauf mit dem Mischungsverhältnis ausgehend von den Phasenübergangspunkten der reinen Komponenten $(n_{MF_{kl}} - n_{MF_{gr}}) \cdot p + n_{MF_{gr}}$
n_M	Anzahldichte des Schmelzpunktes (Indizes kl,gr: kleine, große Komponente)
n_{MF}	Mittelwert aus Schmelz- und Gefrierpunkt
n_s	Anzahldichte zusätzlicher Ionen
n_{xx}	Anzahldichte der Partikelsorte XX
Δn_{MF}	$= (n_M - n_F)/n_M$ relative Breite des Koexistenzbereichs

p	= $n_{kl}/(n_{kl} + n_{gr})$, Mischungsverhältnis (kl:kleine, gr: große Komponente)
p	Druck
$P(\vec{q})$	Partikelformfaktor, A.2.1
\mathcal{P}	Anzahl der thermodynamischen Phasen, 2.3.1
PBC	P oisson- B oltzmann- C ell Modell, A.1.1
PFA	Perfluoralkoxylalkan
PnBAPS	Poly-n-Butylacrylamid-Polystyrol
PS	Polystyrol
PSD	Positionsempfindlicher Detektor (P osition S ensitive D etektor)
PTFE	Polytetrafluorethylen
P_o	Osmotischer Druck
q	= $\vec{k}_f - \vec{k}_i$, Streuvektor, $[q] = \text{m}^{-1}$, A.11
q_{1max}	Streuvektor des ersten fluiden bzw. glasartigen Strukturfaktormaximums
r	Abstand vom (Massen-) Mittelpunkt (bzw. Betrag des Ortsvektors \vec{r})
r, r^*	Keimradius, kritischer Keimradius
R	Radius der Küvette bei der TRS
\vec{R}	Ortsvektor zwischen Streuzentrum und Detektor
\vec{r}	Ortsvektor
r_a	Effektiver Atomradius
Re	Reynoldszahl
S	Entropie
$S(\vec{q})$	Statischer Strukturfaktor, 2.3.2, 3.5
$S(\vec{q}, t)$	Dynamischer Strukturfaktor, 3.27
sc	Kubisch primitives Kristallgitter (s imple c ubic)
SEM	Rasterelektronenmikroskop (S canning E lectron M icroscope)
Si	Abkürzung im Partikelnamen für Silica-Partikel
SLS	S tatische L icht S treuung, Abschnitt 3.4
t, T	Zeit
T	Temperatur
\vec{T}	Translationsvektor
\tilde{T}	= $k_B T / (m_P d_{mean}^2 w_E^2)$ effektive Temperatur aus der Einsteinfrequenz, ohne Einheit
T^*	= $k_B T / V(d_{mean})$ effektive Temperatur aus der Wechselwirkungsenergie am nächsten Nachbarabstand, ohne Einheit
T_F^*	Effektive Temperatur des Gefrierpunktes
T_M^*	Effektive Temperatur des Schmelzpunktes
T_R	Temperatur des Rauigkeitsübergangs, 2.3.6
TRS	T orsions r esonanz s pektroskopie, Abschnitt 3.5.3
ΔT_{MF}^*	= $(T_M^* - T_F^*) / T_F^*$ Relative Breite des Koexistenzbereichs
u	Diffusionsfeld (im Zusammenhang mit dendritischem Wachstum, 2.3.6)
$U(r)$	Potential im Abstand r
\mathcal{U}	Innere Energie
$\langle u^2 \rangle$	mittlere Schwingungsamplitude in 2.3.2

u_{ik}	Element des Verzerrungstensors (strain tensor), A.19
u, v, w	Ganze Zahlen zur Translation der Einheitszelle
\mathbf{v}	Potenz in einer Fitformel 4.5.2
V	(Küvetten-) Volumen
$V(r)$	Paarwechselwirkungsenergie im Abstand r
\mathcal{V}	$= V(d_{mean})_{kl}/V(d_{mean})_{gr}$, Verhältnisse der Wechselwirkungsenergie
\vec{v}	Geschwindigkeit
\bar{v}	mittlere Kristallwachstumsgeschwindigkeit
$v_{1,2}$	Potenzen in Formel 2.3
v_{110}	Kristallwachstumsgeschwindigkeit der (110)-Ebene, 2.5
$V_F(t)$	Relatives freies Volumen zur Kristallisation des KJMA-Modells, 2.6
$v_{kl,gr}$	Kristallwachstumsgeschwindigkeiten der kleinen und großen Partikeln
v_s	Sedimentationsgeschwindigkeit
V_t	Totale Wechselwirkungsenergie des Systems pro Partikel
v_∞	Maximale Wachstumsgeschwindigkeit des Wilson-Frenkel-Theorie, 2.7
\mathbf{w}_E^2	$= 2/3V_t(\kappa a)^2(m_P d_{mean}^2)^{-1}$ quadrierte Einsteinfrequenz der Phononen
\mathbf{z}	(Höhen)koordinate bei kartesischen und Zylinderkoordinaten
Z	Partikelladungszahl, A.1.1, $[Z]$ ohne Einheit
Z^*	Effektive Ladungszahl, A.1.1
Z_{PBC}^*	Effektive Ladungszahl des Poisson-Boltzmann-Zellmodells, A.1.1
Z_a^*	Effektive Ladungszahl eines Atoms
Z^{eff}	Effektive Ladungszahl, A.1.1, 3.5(experimentell ermittelt)
$Z_G^{eff}, Z_\sigma^{eff}$	Effektive Ladungszahl ermittelt aus Schermodul- bzw. Leitfähigkeitsmessungen
Z_i	Ladungszahl der Ionensorte i
Z_f	Anzahl der Freiheitsgrade, 2.3.1
α	$= \frac{R}{H}$ Geometriefaktor der Probenküvette bei der TRS
β	Kohärenzfaktor, 3.26
γ	Grenzflächen- bzw. Oberflächenspannung [N/m] bzw. spezifische -energie [J/m ²] (2.3.1)
Γ	$= a_{kl}/a_{gr}$ Radienverhältnis bei binären Mischungen
$\tilde{\gamma}$	$= \gamma + \partial^2\gamma/\partial\phi_0^2$, Oberflächensteifigkeit
δ	Dicke einer (zur sterischen Wechselwirkung adsorbierten) Schicht
ϵ_r	Relative Dielektrizitätskonstante des Mediums
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ζ	$= 6\pi\eta a$ Reibungskoeffizient der Stokeschen Reibung eines Partikels
η	Viskosität (des Dispersionsmediums), $[\eta] = \text{Pa s}$
θ	Winkel zwischen dem einfallenden und gestreuten Strahl

- κ Abschirmparameter, inverse Abschirmlänge, $[\kappa] = 1/\text{m}$, 2.2
- λ Wellenlänge
 $\Lambda = Z_{kl}^{eff}/Z_{gr}^{eff}$ Verhältnis der effektiven Ladungen (ohne Index: Schermodulladungen)
 $\lambda_B = e^2/(4\pi\epsilon_r\epsilon_0k_B T)$ Bjerrumlänge, der Abstand, bei dem die elektrostatische Energie zweier Ladungen vergleichbar mit der thermischen Energie wird.
 λ_d Charakteristische Wellenlänge dendritischer Strukturen, 2.3.6
- μ Chemisches Potential
 μ_{H^+} Elektrophoretische Mobilität von H^+ -Ionen
 μ_i Elektrophoretische Mobilität der Ionensorte i , 3.15
 μ_j j te Nullstelle der Besselfunktion erster Ordnung
 μ_P Elektrophoretische Mobilität von Partikeln
 $\Delta\mu$ Chemische Potentialdifferenz
- ν Brechungsindex (Indizes **P**artikel und **L**ösungsmittel)
 ν_g Exponent (im Zusammenhang mit zeitl. Schermodulanstieg)
- Π Energiedichte, 2.3.5
- $\rho(r)$ (Raumladungs)dichte
 ρ_L Dichte des Dispersionsmediums
 ρ_P Dichte der Partikel
 $\Delta\rho$ Dichteunterschied zwischen Partikeln und Dispersionsmedium
- σ Elektrische Leitfähigkeit, $[\sigma] = \text{S/m} = 1/(\Omega\text{m})$, 3.15
 $\sigma_0 = \sigma_{H_2O} + \sigma_B$ Leitfähigkeit des Wassers und der Fremdionen, 3.18
 σ_{ij} Element des Spannungstensors (stress tensor), A.21
- τ Korrelationszeit, Zeitunterschied, Verzögerungszeit (lag time)
 τ_B Brownsche Relaxationszeit, A.38
 τ_I Wechselwirkungszeitkonstante, A.4
 τ_S Zeitkonstante der Stöße zwischen Dispersionsmediumsmolekülen und Partikeln, A.38
- φ Winkel in der Ebene bei Zylinderkoordinaten
 Φ Der von den Partikeln eingenommene Anteil an Volumen, Index M: Schmelzvolumenbruch
 ϕ_O die Oberflächenorientierung eines Kristalls definierender Winkel
- $\Xi = \kappa_{kl}/\kappa_{gr}$ Verhältnisse der inversen Abschirmlänge (in binären Mischungen)
- ω Kreisfrequenz (einer elektromagnetischen Welle)
 Ω Term in Formel 3.24
 $\omega_0 = (G/r)^{1/2}/V^{1/3}$ Normierungsfaktor für $\omega_{j,m}$
 $\omega_{j,m}$ Kreisfrequenz der Resonanz der Ordnung (j, m) in der TRS, A.36

Abbildungsverzeichnis

2.1	Radiale Verteilungsfunktionen, Strukturfaktoren	11
2.2	Phasendiagramm harter Kugeln	12
2.3	Phasendiagramme elektrost. stabilisierter kolloidaler Partikel, experimentell	13
2.4	Phasendiagramme elektrost. stabilisierter kolloidaler Partikel, universell	14
2.5	Kristallwachstum (Braggmikroskopie, $L(t)$ homogen, heterogen)	16
2.6	Freies Volumen und Nukleationsratendichte	18
2.7	Nukleationsratendichte abh. von der Anzahldichte	19
2.8	Dendriten: Schema zur Mullins-Sekerka-Instabilität	22
2.9	Rauigkeitsübergang: Bei ^4He ; Dynamischer Übergang	23
2.10	Phasendiagramme polydispenser harter Kugeln und geladener Partikel	25
2.11	Beispiele binärer Phasendiagrammtypen	27
2.12	Beispiele eutektischer Morphologien	29
2.13	Hartkugel-Systeme: Phasendiagrammtypen abh. Radienverhältnis	30
2.14	Meller/Stavans: Phasendiagramme, $\Phi^{-1}(\rho)$	32
3.1	Standpräparation (Photo), Pumpkreislaufpräparation (Schema)	41
3.2	SLS: Debye-Scherrer-Ringe, Bragg-Bedingung	43
3.3	SLS: Auswahlregeln für Bragg-Peaks kristalliner Strukturen	45
3.4	SLS: Schematischer Messaufbau	46
3.5	Photographien Standpräparation: fluid, kristallin und in Koexistenz	48
3.6	Photographien Standpräparation: kristallin, glasartig	48

3.7	SLS: Kristalliner Strukturfaktor (PnBAPS70)	50
3.8	SLS: Fluider Strukturfaktor (PnBAPS70)	51
3.9	SLS: Schmelze/Kristall, kristallin-glasartiger Übergang	52
3.10	Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte (PnBAPS70, PS120)	55
3.11	TRS: Schematischer Messaufbau	57
3.12	TRS: Resonanzspektren	58
3.13	Schermodul in Abhängigkeit von der Zeit (diverse Spezies)	59
3.14	Schermodul in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte (PnBAPS70, PS120)	60
3.15	Vergleich der effektiven Ladungen und ihre Radiusabhängigkeit	61
3.16	Mischungen: Röntgenstreuung an atomaren Kristallen 1	63
3.17	Mischungen: Röntgenstreuung an atomaren Kristallen 2	64
3.18	DLS: Autokorrelationsfunktionen, Strukturfaktoren	68
3.19	DLS: Schematischer Messaufbau	71
3.20	Partikelradienmessung: Ultrazentrifuge, Formfaktor	73
3.21	Phasendiagramm geladener kolloidaler Partikel (PnBAPS68, PnBAPS122)	74
3.22	Universelle Phasendiagramme: Experiment und Simulation	76
3.23	Universelle Phasendiagramme: Fehlerbereiche	77
3.24	Universelle Phasendiagramme: Ladungsvariable Partikel	78
3.25	Sedimentation PnBAPS70 fluid	81
3.26	Sedimentation PnBAPS122 fluid	82
3.27	<i>Micro Life</i> -Zelle PnBAPS70 $n=51\mu\text{m}^{-3}$, Photo Zelle und Pol.mikroskopie	85
3.28	<i>Micro Life</i> -Zelle PnBAPS70 $n=29\mu\text{m}^{-3}$, Photo und Polarisationsmikroskopie	86
3.29	Bragg-mikroskopische Aufnahmen (PS120)	87
3.30	<i>Micro Life</i> -Zelle PnBAPS70 in Koexistenz	88
3.31	<i>Micro Life</i> -Zelle PnBAPS70 $n=29\mu\text{m}^{-3}$, schmelzend	89
4.1	Phasendiagramme in $1/n$ über p -Auftragung: PS85/PS91, PS90/PS100b, ...	97
4.2	MS1, PS100a/PnBAPS122,, ...	97

4.3	PS85/PS109a, PS85/PS109b, ...	98
4.4	MS2, Si103/Si136, ...	99
4.5	PnBAPS68/PS100b, PnBAPS70/PnBAPS122, ...	100
4.6	MS3, PnBAPS70/PTFE180, ...	101
4.7	PnBAPS70/PFA191, PnBAPS70/PS1106.	102
4.8	Phasendiagrammübersicht: Parameterverhältnisse der Komponenten	104
4.9	Phasendiagrammübersicht: Relative Form der Extremata	106
4.10	Phasendiagrammübersicht: Relative Tiefen der Extremata	106
4.11	Mischungsverhältnisse der Solidusextremata	107
4.12	PS90/PS100b: Phasendiagramm in verschiedenen Auftragungsweisen	110
4.13	PS90/PS100b: Vergleich universelles Phasendiagramm T^*	112
4.14	PS90/PS100b: Vergleich universelles Phasendiagramm \tilde{T}	113
4.15	PS90/PS100b: SLS und Photos kristalliner Proben abh. p	117
4.16	PS90/PS100b: Kristallitgröße, Nukleationsratendichte abh. p	118
4.17	PS100b/PnBAPS122: SLS kristalliner Proben abh. p und n	119
4.18	PS100b/PnBAPS122: Photographien von Proben abh. p und n	119
4.19	PnBAPS70/PnBAPS122: SLS kristalliner Proben abh. p und n	120
4.20	PnBAPS70/PnBAPS122: Photos kristalline Probe $p=0,9$, Zeitverlauf	121
4.21	PnBAPS70/PnBAPS122: Photos $p=0,92-1$, $n=37\mu\text{m}^{-3}$	121
4.22	PnBAPS70/PTFE180: SLS und Photos abh. p	122
4.23	PnBAPS70/PFA191: SLS abh. p	124
4.24	Phasendiagrammübersicht: Übergang zum glasartigen Festkörper	131
4.25	PS90/PS100b, PS85/PS100a, PS120/PS156: Schermodul abh. p und n	133
4.26	PS100b/PnBAPS122: Schermodul abh. p	134
4.27	PnBAPS70/PnBAPS122: Schermodulmessung abh. von n und p (Teil1)	135
4.28	PnBAPS70/PnBAPS122: Schermodulmessung abh. von n und p (Teil2)	135
4.29	PS100b/PnBAPS122: Zeitabhängiges Schermodul, Kristallisationskinetik	138

4.30	PnBAPS70/PnBAPS122: Zeitabhängige Schermodulmessung $G(t, n, \rho)$	139
4.31	PnBAPS70/PnBAPS122: Zeitabhängige Schermodulmessung $G(t, n)$	140
4.32	PnBAPS70/PnBAPS122: Zeitabhängige Schermodulmessung $G(t, \rho)$	140
4.33	PnBAPS70/PTFE180: Zeitabhängige Schermodulmessung	141
4.34	PnBAPS70/PnBAPS122: Photos fl/kr-koexistente Probe $\rho=0,9$, Zeitverlauf	147
4.35	PnBAPS70/PFA191: Photographien Kristallwachstum/Sedimentation	148
4.36	PnBAPS70/PnBAPS122: Höhenabhängige SLS koexistenter Proben 1	149
4.37	PnBAPS70/PnBAPS122: Höhenabhängige SLS koexistenter Proben 2	149
4.38	PnBAPS70/PnBAPS122: Photographien $\rho=0,9, n=12\mu\text{m}^{-3}$, separiert	150
4.39	PnBAPS70/PnBAPS122: DLS, effektiver Radius, Mischungsverhältnis	152
4.40	PnBAPS70/PnBAPS122: Phasendiagramm Komposition	154
4.41	PnBAPS70/PnBAPS122: Zyl. Küvette $0,82 \leq \rho \leq 0,93$, Dendriten etc. . . .	156
4.42	PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $\rho=0,22, n = 5,6\mu\text{m}^{-3}$	158
4.43	PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $\rho=0,4, n = 12\mu\text{m}^{-3}$	158
4.44	PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $\rho=0,9, n = 43\mu\text{m}^{-3}$	159
4.45	PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $\rho=0,9, n = 20\mu\text{m}^{-3}$	159
4.46	PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $\rho=0,93, n = 17\mu\text{m}^{-3}$, fluid/krist. . . .	160
4.47	Beleuchtung der <i>Micro Life</i> -Zellen zur Bragg-Photographie	161
4.48	PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $\rho=0,9, n = 20\mu\text{m}^{-3}$, dendritenähnlich	161
4.49	PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $\rho=0,9, n = 20\mu\text{m}^{-3}$, diverse Strukturen	162
4.50	PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $\rho=0,9$, Lamellen	163
4.51	PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $\rho=0,9$, sechsfaltige Symmetrie	163
4.52	PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $\rho=0,9$, facettierte Kristallite	164
4.53	Schema <i>Micro Life</i> -Zelle, Umwachsung	165
4.54	Schema <i>Micro Life</i> -Zelle, Um- und Überwachsung	166
4.55	PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> , vom Einkristall zum heterogenen Gefüge	167
4.56	PnBAPS70/PnBAPS122: Hexagonale und rechteckige Kristallite 1	170

4.57 PnBAPS70/PnBAPS122: Hexagonale und rechteckige Kristallite 2	170
A.1 Doppelschicht des geladenen kolloidalen Partikels	182
A.2 SLS: Streuwinkel, Streuvektor	186
A.3 TRS: Resonanzfrequenzen in Abhängigkeit vom Geometriefaktor	192
A.4 Mittlerem Verschiebungsquadrat abh. Zeit: Diffusion, Zeitkonstanten	195
B.1 Radiale Verteilungsfunktion, kristallin	197
B.2 Mischungsenergie, -entropie und Freie -enthalpie	198
B.3 Freie Enthalpie und Phasendiagramm	198
B.4 Photographie: Kristallisation in einer 2ml-Küvette (PnBAPS70)	199
B.5 Kristallwachstumsgeschwindigkeit (Φ , c_s)	199
B.6 Phasendiagramme Se-Te, Ag-Au, Au-Cu und Ag-Cu	200
B.7 Photographien: Abmessen und Filtern von PFA- und PTFE-Partikeln	201
B.8 Photographie einer Pumpkreislaufpräparation	201
B.9 Photographie SLS Messaufbau	202
B.10 Photographie DLS Messaufbau	203
B.11 Photographie TRS Messaufbau 1	204
B.12 Photographie TRS Messaufbau 2	204
B.13 Schermodul in Abhängigkeit von der Anzahldichte (PnBAPS122, PTFE180)	205
B.14 Schermodul in Abhängigkeit von der Anzahldichte (PS90, PS100b)	205
B.15 Schermodul in Abhängigkeit von der Anzahldichte (PFA191)	206
B.16 Zustandskurven im universellen Phasendiagramm, abh. Ladung, abh. Radius	206
B.17 Phasendiagramm ladungsveränderlicher Partikel	207
B.18 Schema Polarisations- und Bragg-mikroskopie	207
B.19 <i>Micro Life</i> -Zelle PnBAPS70 $n=51\mu\text{m}^{-3}$, Streifen vom Einfüllen	208
B.20 <i>Micro Life</i> -Zelle PnBAPS122 $n=7\mu\text{m}^{-3}$, schmilzt	208
B.21 <i>Micro Life</i> -Zelle PnBAPS70 $n=26$ und $32\mu\text{m}^{-3}$, polykristallin	209

B.22 Phasendiagrammübersicht, $\Phi^{-1}(p)$, Teil1	210
B.23 Phasendiagrammübersicht, $\Phi^{-1}(p)$, Teil2	211
B.24 Phasendiagramme, $\Phi_{kl}(\Phi_{gr})$	212
B.25 Einkomponentig & Mischung: T^* und $V(d_{mean})$ über Anzahldichte n	213
B.26 PS90/PS100b: Leitfähigkeit	213
B.27 L. Liu et al.: Mischung $\Gamma = 0,67$	214
B.28 Zeitabh. norm. Schermodul (PS100b/PnBAPS122)	214
B.29 Zeitabh. Schermodul (PnBAPS70/PnBAPS122, $p = 0,9$)	215
B.30 Zeitabh. norm. Schermodul (PnBAPS70/PnBAPS122, $n=37\mu\text{m}^{-3}$)	215
B.31 Lindsay/Chaikin: Mischung $\Gamma = 0,50$, $\Lambda = 0,44$, Schermodul	216
B.32 PnBAPS68/PS100b: Schermodul in Abhängigkeit von p und n	216
B.33 Falcoz: Schermodul(p) zweier Mischungen	217
B.34 PnBAPS70/PnBAPS122: Verschiedene Küvettenarten mit sog. <i>Kopfkristall</i>	217
B.35 PnBAPS70/PFA191: Photographien Schichtung durch Sedimentation	218
B.36 AFM-Aufnahmen der Partikel PnBAPS70, PnBAPS122 und einer Mischung	218
B.37 Übersicht gemessener Proben in <i>Micro Life</i> -Küvetten	218
B.38 PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $p=0,5$	219
B.39 PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $p=0,9$, Kristallitformen	219
B.40 PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $p=0,93$, $n=17\mu\text{m}^{-3}$, Kristallwachstum	220
B.41 PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $p=0,9$, $n=20\mu\text{m}^{-3}$, Kristallwachstum	220
B.42 PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $p=0,9$, $n=20\mu\text{m}^{-3}$, Kristallwachstum	221
B.43 PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> , $p=0,92-1$, $n=38\mu\text{m}^{-3}$	221
B.44 PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> , $p=0,96$, $n=38\mu\text{m}^{-3}$	222
B.45 PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> , Schwammartige Strukturen	222
B.46 PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> , Wachstumsreihe	223
B.47 PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $p=0,98$, $0,98$, Schmelzverhalten	223
B.48 PnBAPS70/PnBAPS122: <i>Micro Life</i> $p=0,9$, Schmelzverhalten	224

Tabellenverzeichnis

3.1	Partikeldaten: Hersteller; Batchnummer; Oberflächengruppe	37
3.2	Partikeldaten: Radius	90
3.3	Partikeldaten: Effektive Leitfähigkeits- und Schermodulladungszahlen	91
3.4	Partikeldaten: Titrierte Ladung; Kristallstruktur; Phasengrenzen	92
4.1	Mischungen: Verhältnisse der Radien, Ladung, Wechselwirkungsenergie,	95
4.2	Mischungen: Fremdionenkonzentration, charakt. Phasendiagrammpunkte	96

Kapitel 1

Einleitung

Die Kenntnis über das Phasenverhalten und die Eigenschaften von zwei- und mehrkomponentige Mischkristalle sind von herausragender materialwissenschaftlicher Bedeutung, geben sie doch die Flexibilität, über die Wahl und Komposition der Komponenten Werkstoffe geeigneter Eigenschaften zu entwickeln. So gab die Herstellung von Metalllegierungen, wie die Mischung von Kupfer und Zinn zu Bronze und die Verwendung und Veredelung von Eisen Kulturepochen ihre Namen.

In dieser Arbeit stehen Untersuchungen an Suspensionen von zweikomponentigen Mischungen kolloidaler, ladungsstabilisierter Partikel im Mittelpunkt.

Kolloidale Suspensionen bestehen aus mesoskopischen ($1\text{nm}-10\mu\text{m}$) Partikeln die fein verteilt in einem flüssigen Dispersionsmedium eingebettet sind. Der Begriff umfasst damit eine Vielzahl biologischer Systeme (Blut, Milch); sie spielen eine Rolle in der Umweltforschung (Sedimente, Grundwasser-Reinigung) und ihre vielfältigen technischen Anwendungen reichen von der Lebensmittel- und Kosmetikindustrie über medizinische Anwendungen (z.B. Trägersubstanzen für Medikamente) zu Entwicklungen in der Materialwissenschaft (z.B. Elektronisches Papier) ([92], [77], [105]).

Über ihre Anwendbarkeit hinaus sind sie interessante Modellsysteme für ein grundlegendes Verständnis von fundamentalen Fragen der Festkörperphysik, Thermodynamik und Statistik ([268], [315], [214], [219], [372]). Abhängig von der Fragestellung können Partikel und Dispersionsmedium so gewählt werden, dass eine kurzreichweitige Hartkugel-Wechselwirkung oder in ihrer Reichweite und Stärke variierbare attraktive oder repulsive Wechselwirkungen resultieren. Eine große Formenvielfalt von dispergierten monodispersen oder polydispersen Sphären oder Plättchen und Stäbchen steht zur Verfügung. In dieser Arbeit werden ladungsstabilisierte kolloidale Partikel aus sphärischen Polystyrol- und Polytetrafluorethylenpartikeln in wässrigem Dispersionsmedium mit langreichweitiger, repulsiver Wechselwirkung verwendet.

In den Modellvorstellungen treten die kolloidalen Partikel in einem Kontinuum aus Lösungsmittelmolekülen als *Makroatome* an die Stelle der Atome, denn sie zeigen ein ähnliches Phasenverhalten (Kristallisation, Glasübergang) und äquivalente Eigenschaften (Struktur, Schermodul), jedoch auf anderen Längen- und Zeitskalen. Gegenüber den atomaren Systemen besitzen ladungsstabilisierte kolloidale Partikel Vorteile in der Flexibilität aufgrund ihres

einstellbaren Wechselwirkungspotentials und wegen des einfachen experimentellen Zugangs. Die Größe der Partikel und ihre relativen Abstände ermöglichen Untersuchungen im visuellen Spektrum unter Verwendung von Lichtstreuung und Mikroskopie im Fourier- wie im Realraum ([314], [89]). In atomaren Systemen sind Vorgänge wie die Verfestigungskinetik und die Ausbildung der eigenschaftstragenden Morphologie schwer zugänglich. Für geladene kolloidale Partikel im Trägermedium Wasser befinden sich die Zeitskalen der Diffusion in der Schmelze und des Kristallwachstums in experimentell einfach zugänglichen Bereichen von Millisekunden bis zu Tagen ([102]), was zeitaufgelöste Beobachtungen ermöglicht. Dank des kleinen Schermoduls der Kristalle sind über eine Scherschmelzung tiefe Unterkühlungen möglich.

Zielsetzung

Das Verhalten von Suspensionen ladungsstabilisierter kolloidaler Partikel ist aufgrund ihrer Analogie zu metallischen Systemen ([315], [372]) von skalenübergreifender Tragweite. Fragen von Interesse behandeln die Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung ihrer Mischungen und deren Mischbarkeit und Entmischung, der ungeordneten und geordneten Anordnung der Komponenten im Kristall, seiner Struktur und Mikrostruktur und den resultierenden Eigenschaften.

Im System der Hartkugel-Mischungen wurde über Simulationen, theoretische Rechnungen und Experimente eine relativ genaue Übersicht der Mischbarkeit binärer Systeme und resultierender Phasendiagramme abhängig von den Radienverhältnissen der Komponenten erstellt (u.a. [25], [60], [88], [264], [291]). Schon in diesem einfachst möglichsten System sind Parallelen zu Metallegierungen zu erkennen, z.B. die Grenze der Mischbarkeit in einem Substitutionskristall, dem Hume-Rothery-Verhältnis ([142], [25], [59]). Für ladungsstabilisierte kolloidale Systeme existieren keine theoretische und wenige experimentelle Arbeiten. Mischungen geladener kolloidaler Partikel bilden vergleichbare Phasendiagramme und zeigen aufgrund ihrer langreichweitigen, repulsiven Wechselwirkung eine höhere Mischbarkeit im Kristallinen, wie Arbeiten von Meller und Stavans ([227]), Okubo et al. ([241], [243] - [246]) und P. Wette ([357]) berichten. Die Phasendiagramme unterscheiden sich in ihrer Auftragung und die Systeme aufgrund unterschiedlicher Präparationsweisen in ihrer Wechselwirkungsstärke und -reichweite. Ein Ziel der vorliegende Arbeit ist aus gut charakterisierten, einkomponentigen Suspensionen eine Übersicht binärer Phasendiagramme geladener, sphärischer Partikel bei konstantem, sehr niedrigem Fremdionengehalt in Abhängigkeit von ihren Mischungsparametern zu erstellen. Die Ergebnisse anderer Autoren sollen in die Übersicht mit eingeordnet werden. Darauf aufbauend können die Unterschiede des Phasenverhaltens untereinander und zu Hartkugel- sowie Metallsystemen diskutiert werden.

Für die Untersuchung kann das für einkomponentige Systeme bewährte Instrumentarium von Messverfahren und Modellen auf binäre Mischungen erweitert werden. Das Erstellen der Phasendiagramme erfordert Strukturuntersuchungen, zur Identifizierung der Kristallstruktur und glasartigen Festkörpern sowie der Unterscheidung von ungeordnetem und geordnetem Einbau der Komponenten. Im Gegensatz zu früheren Veröffentlichungen soll in dieser Arbeit der fluid/kristalline Koexistenzbereich erfasst werden, was eine Unterscheidung von Solidus- und Liquiduskurven ermöglicht. Dies bietet Gelegenheit, die Breite des Koexistenzbereichs mit theoretischen Erwartungen sowie Ergebnissen von Hartkugel- und Metallsystemen zu

vergleichen. In Beziehung zu dem unterschiedlichen Phasenverhalten verschiedener Mischungen sollen die physikalischen Eigenschaften wie das Schermodul, die Verfestigungskinetik und die Morphologie gestellt werden. Zahlreiche Untersuchungen dieser Eigenschaften existieren für einkomponentige Systeme, bei Mischungen kann nur auf wenige Veröffentlichungen zurückgegriffen werden. Frühere Arbeiten unserer Arbeitsgruppe bezogen sich bisher nur auf Mischungen von ungeordneten Substitutionskristallen ohne Kenntnis des Phasendiagramms ([203], [347], [321], [354]) sowie einer Mischung mit erhöhter Stabilität im Kristallinen ([357]). Darüber hinaus existieren Schermoduluntersuchungen einer Mischung geladener Partikel von Lindsay und Chaikin ([201]). Der Schermodul als Indikator für Struktur, Morphologie, Wechselwirkung und deren Änderung ist eine Bereicherung neben den optischen Strukturuntersuchungen. In dem Zusammenhang kann die Anwendbarkeit des auf binäre Systeme erweiterten Modells der Paarwechselwirkungsenergie von Lindsay und Chaikin überprüft werden ([201]).

Im Fall der Verfestigungskinetik finden erste Publikationen eine Tendenz zur Erniedrigung der Nukleationsrate und des Kristallwachstums mit der Zugabe einer zweiten, größeren Komponente in geringen Mengen ([321], [323], [90]). Bei extremen Radienunterschieden erwartet man eine Veränderung des Verhaltens aufgrund der Verwendung der zweiten Komponente als Nukleationskeim ([49], [339]), eine in der Werkstofftechnik wichtige Anwendung zur Kontrolle der Mikrostruktur. Wie auch von Hartkugelsystemen bekannt ([22]), findet man eine bessere Mischbarkeit und kleinere Veränderungen in der Nukleationskinetik ([323]) bei der Zugabe einer kleinen Komponente in ein System großer Partikel als umgekehrt. Obwohl im Rahmen der Arbeit keine quantitativen Untersuchungen der Nukleationsrate und des Kristallwachstums geplant sind, können die Kristallisationsprozesse der unterschiedlichen Phasendiagramme über die untersuchten Mischungsverhältnisse und Anzahldichten qualitativ beobachtet und untereinander verglichen werden.

Im letztgenannten Zusammenhang soll das Ziel von morphologischen Beobachtungen einerseits die Untersuchung der von der Nukleationsrate beeinflusste Kristallitgröße sein, andererseits die zweiphasigen Strukturen eutektischer, fester Phasen, die in atomaren Systemen charakteristische Ausprägungen zeigen.

Gliederung der Arbeit

Das Kapitel 2 soll eine Einführung in die in der Arbeit verwendeten physikalischen Grundlagen bieten. Nachdem kolloidale Systeme und ihre Eigenschaften kurz vorgestellt wurden, folgt eine Zusammenstellung der grundlegenden physikalischen Phänomene, der Wechselwirkung in verschiedenen kolloidalen Systemen und Metallen, ihre Phasenübergänge, Struktur und Phasendiagramme. Zur Motivation und Historie des Potentials geladener Partikel befindet sich ein Abschnitt im Anhang A.1. Darauf werden kurz in der Kristallisationskinetik verwendete Modelle und Begriffe vorgestellt und der Einfluss der Polydispersität auf Phasenverhalten und Kinetik diskutiert. Das Phasendiagramm binärer Mischungen wird anhand atomarer Systeme eingeführt, es folgt der Stand der Forschung in binären Hartkugel-Systemen und in Mischungen geladener kolloidaler Partikel.

Das Kapitel 3 widmet sich der Untersuchung einkomponentiger Systeme geladener, sphärischer Partikel. Gut charakterisierte Komponenten und etablierte Untersuchungsmethoden sind entscheidend für eine erfolgreiche Erweiterung auf eine binäre Mischung. In den Abschnitten 3.2 und 3.3 werden die Proben, ihre Herstellung und Präparation vorgestellt und die Wahl der Partikel und der verwendeten Präparationsweise motiviert. Die Abschnitte 3.4 bis 3.10 handeln von der Charakterisierung der einkomponentigen Suspensionen und den damit im Zusammenhang stehenden Messmethoden, der statischen und dynamischen Lichtstreuung, der Konduktometrie, der Torsionsresonanzspektroskopie und Mikroskopie. Ergänzende Kapitel zu den Messmethoden finden sich im Anhang A.2 bis A.4. Der Abschnitt 3.6 diskutiert die Erweiterung der Untersuchungsmethoden auf binäre Systeme. Neben der Bestimmung von Partikeleigenschaften wie Radius und Ladung werden die Systeme hinsichtlich ihrer Struktur, Elastizität, ihres Sedimentationsverhaltens, dem Phasenverhalten und der Kristallmorphologie untersucht. Die Ergebnisse werden mit theoretische Vorhersagen u.a. in Bezug auf Ladung und Phasenverhalten verglichen. Die Kenntnis des Verhaltens einkomponentiger Systeme ermöglicht es, Abweichungen in Mischungen zu erkennen. Am Ende des Kapitels befindet sich eine tabellarische Übersicht der Partikeldaten und weiterer Eigenschaften der in der Arbeit verwendeten und erwähnten Suspensionen (3.11). Aufgrund dieser Daten konnten für die Mischungen interessante Kombinationen an Komponenten ausgewählt werden.

Das Kapitel 4 beschäftigt sich mit den Ergebnissen und der Diskussion von Studien binärer Mischungen geladener kolloidaler Partikel. Die Mischungen, deren Komponenten einen breiten Bereich von Radien- und Ladungsverhältnisse abdecken, wurden als Funktion ihrer Partikelanzahldichte und -komposition untersucht. Aus der Beobachtung ihres Phasenverhaltens ergaben sich unterschiedliche Phasendiagramme, die im ersten Abschnitt 4.2 in einer Übersicht bezüglich ihres Erscheinungsbilds und ihrer Mischungsparameter besprochen werden. Weitere Phasendiagramme unserer Arbeitsgruppe und aus Veröffentlichungen anderer Autoren komplettieren die Zusammenstellung. Verschiedene Auftragungsweisen des Phasendiagramms und die Form und Größe des fluid/kristallinen Koexistenzbereichs behandelt der Abschnitt 4.3. Die als Grundlage für das Phasendiagramm dienenden Strukturuntersuchungen, die die Identifizierung der Kristallstruktur mit geordnetem oder ungeordnetem Einbau der Komponenten sowie den glasartigen Festkörper umfassen, werden im Abschnitt 4.4 behandelt. Zusätzlich werden der Kristallisationsprozess und die Kristallitgröße der Mischungen abhängig von ihren Parametern skizziert. Der Schermodul als Indikator für Struktur, Morphologie, Wechselwirkung und deren Änderung in den verschiedenen Mischungen betrachtet der Abschnitt 4.5. Auch eine Beziehung zwischen einem zeitabhängigen Schermodul und der Kristallisationskinetik wird hergestellt. Der Abschnitt 4.6 präsentiert ausführliche Untersuchungen beobachteter Entmischungen der Komponenten in Bezug auf Sedimentation und thermodynamische Ursachen. Viele unterschiedliche und komplexe Morphologien einer Mischung mit begrenzter Mischbarkeit im Kristallinen werden im Abschnitt 4.7 präsentiert. Die Diskussion umfasst u.a. die ihnen zugrundeliegende Kristallisationskinetik und das Phasenverhalten.

Das Kapitel 5 bietet eine Zusammenfassung und Verknüpfung der Untersuchungen in Bezug auf die unterschiedlichen Mischungstypen. Die Arbeit schließt mit einem Ausblick ab.

Kapitel 2

Grundlagen und Motivation

2.1 Zur Physik kolloidaler Suspensionen

Kolloide sind der Form von Aerosolen, Schäumen, Emulsionen und Suspensionen als Molkereiprodukte, Kosmetika und Farben in unserem Alltag stets präsent. Als Kolloide definiert man Systeme aus fein dispergierten Komponenten zwischen Nanometern und Mikrometern in einem kontinuierlichen Dispersionsmedium. In dieser Arbeit werden ausschließlich kolloidale Suspensionen sphärischer Partikel behandelt. Da die disperse Phase größere Dimensionen hat als Atome, jedoch kleinere als makroskopische, granulare Materie, ermöglicht ihnen die Brownsche Bewegung einer Sedimentation entgegenzuwirken und sich fein im Dispersionsmedium zu verteilen. Die vielen Spielarten unterschiedlicher Wechselwirkung, Größe und Wahl von Material und Dispersionsmedium zeigen unter unterschiedlichen Bedingungen gasförmige, flüssige oder fluide, kristalline sowie gel- und glasartige Phasen. Kolloidale Suspensionen bieten sich aufgrund ihrer gut handhabbaren mesoskopischen Längenskalen und Flexibilität in der Wahl und Variabilität ihrer Wechselwirkung als Modellsysteme an, um fundamentale Fragen der kondensierten Materie und Statistik zu untersuchen ([214]).

Obwohl die in der Arbeit verwendeten, kolloidalen Systeme geladener, sphärischer Partikel sich von Metallsystemen in vielen Aspekten unterscheiden, zeigen sie ein vergleichbares Phasenverhalten ([309], [228]). Kolloidale Systeme zeigen eine zu Metallsystemen vergleichbare Struktur im Fluiden ([58]) und kristallisieren wie sie in das kubisch raum- und flächenzentrierten Kristallstrukturen (bcc, fcc). Die Wechselwirkungsenergie ist in beiden Systemen an ihrem fluid-kristallinen Phasenübergang relativ zur thermischen Energie vergleichbar, ¹. In metallischen Systemen ist sie jedoch unveränderlich, in ladungsstabilisierten kolloidalen Systemen hingegen kann die Wechselwirkung in Stärke und Reichweite angepasst werden. Aus diesem

¹Metalle besitzen Bindungsenergien von einigen 100kJ/mol, was ca. 1eV pro Atom entspricht ([174]). Nahe des Phasenübergangs führt dies bei Schmelztemperaturen von einigen 1000K in dieser groben Abschätzung zu Wechselwirkungsenergien von $12k_B T$ pro Partikel. Typische Systeme geladener kolloidaler Partikel mit Radien von $a = 50\text{nm}$ und Ladungen von $Z_G^{eff} = 327$ haben Wechselwirkungsenergien am mittleren interpartikulären Abstand $d_{mean} = 1\mu\text{m}^{-3}$ um 0,3eV (Formel 2.2), was im Vergleich zur Raumtemperatur auch $12k_B T$ entspricht.

Grund wird das atomare System über äußere Parameter wie Druck und Temperatur verändert, die im kolloidalen System konstant gehalten werden. Ein Unterschied besteht in der Form des Potentials. Während in atomaren Systemen das Potentialminimum den Gleichgewichtsabstand zwischen zwei Atomen bestimmt, ist das Potential geladener kolloidaler Partikel repulsiv und der mittlere nächste Nachbarabstand wird von der Partikelanzahldichte festgelegt. Im Gegensatz zu atomaren Systemen besitzen kolloidale Partikel stets eine unvermeidbare Polydispersität. Da die Größe der kolloidalen Partikel und ihrer interpartikulären Abstände in der Größenordnung sichtbarer Wellenlängen liegen, können Lichtstreuung und Mikroskopie zur Untersuchung verwendet werden. Damit ist ihre Struktur und Dynamik in Real- und Fourierraum zugänglich. In atomaren Systemen hingegen müssen Röntgenwellenlängen zum Einsatz kommen. Die Anzahldichte der ladungsstabilisierten kolloidalen Partikeln ist um zehn Größenordnungen kleiner als in atomaren Systemen², was zu einer etwa proportionalen Verringerung des Schermoduls führt. Typische Schermoduln liegen für Kolloide um wenige Pa ([158], [80], [157]), in atomaren Systemen, z.B. αFe $G \approx 82\text{GPa}$ ([139]). Ein Aufschmelzen der Kristalle durch Scherung kann als eine einfache Möglichkeit verwendet werden, Experimente zu wiederholen und darüber hinaus hohe Unterkühlungen zur Untersuchung der Struktur von Schmelzen und von Kristallisationsprozessen zu erreichen. Aufgrund ihrer Größe und des Dispersionsmediums besitzen kolloidale Systeme im Vergleich zu Metallsystemen eine langsame Dynamik, was eine Untersuchung von Einzelpartikelbewegungen in Realzeit und Realraum zulässt. Die daraus resultierenden, langsamen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten von $\mu\text{m/s}$ ermöglichen präzise Studien ihrer Kristallisationskinetik mit hoher Zeitauflösung.

2.2 Die Wechselwirkung in kolloidalen Suspensionen

2.2.1 Systeme Harter Kugeln

Hartkugel-Systeme sind ein beliebtes theoretisches Modellsystem. Sie besitzen ein extrem kurzreichweitiges, repulsives Potential in Form einer Stufe am Radius a :

$$U(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r < a \\ 0 & \text{für } r > a. \end{cases} \quad (2.1)$$

In realen Proben besitzen kolloidale Partikel eine Repulsion beruhend auf der Born-Abstoßung der Elektronenhüllen, die sich auf das Pauli-Prinzip zurückführen lässt.

2.2.2 Die Van der Waals-Wechselwirkung

Aufgrund ihrer üblichen Zusammensetzung aus polaren und polarisierbaren Molekülen erfahren kolloidale Partikel die von (induzierten) Dipolmomenten herrührenden Kräfte der Van

²z.B. In dieser Arbeit werden kolloidale Suspensionen von $n = 0.1-100 \cdot 10^{18}\text{m}^{-3}$ verwendet, in Kupfer liegt $n \approx 8 \cdot 10^{28}\text{m}^{-3}$, nach [257]

der Waals-Wechselwirkung. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei identischen induzierten Dipolen in Atomen im Abstand r wurde 1930 von London hergeleitet und ist $\propto -1/r^6$. Für kolloidale Partikel wird der Fall beliebig kompliziert. Unter der Annahme von Additivität errechnete Hamaker die Kräfte zwischen zwei Körpern über eine Integration aller Atompaare. Es ergibt sich für zwei weit entfernte Kugeln $V_{vdW} \propto -1/r^6$, bei kleinen Distanzen $V_{vdW} \propto -1/r^2$ ([118], [153], [154]). Die Hamaker-Konstante, die die Stärke der Wechselwirkung charakterisiert, ist von der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit des kolloidalen Partikels und des Dispersionsmediums abhängig. Wegen ihrer attraktiven Van der Waals-Wechselwirkung neigen kolloidale Partikel zur Koagulation, was man durch Anpassen der Brechungsindizes von Dispersionsmedium und Partikeln reduzieren kann. Stabilisierung erreicht man durch eine zusätzliche repulsive Wechselwirkung.

2.2.3 Sterisch stabilisierte Systeme

Eine Möglichkeit eines stabilisierenden, repulsiven Potentials ist die sterische Wechselwirkung. Sie besteht aus an der Oberfläche fest adsorbiertem Material z.B. Polymerketten einer Schichtdicke δ . Diese Schichten werden sich bei einer Annäherung der Partikelzentren um unter $2(a + \delta)$ überlappen, was die Freiheitsgrade der Polymerketten reduziert und eine Abnahme der Entropie bedeutet. Die resultierende entropische Abstoßung besitzt ein Potential, das unterhalb einer Annäherung von $2(a + \delta)$ stark ansteigt. Kann die Schicht das Potentialminimum der attraktiven van der Waals-Potentialkomponente auf $k_B T$ verringern, wird die thermische Energie, also die Brownsche Bewegung der Partikel (siehe Anhang A.4), eine Koagulation verhindern. Die adsorbierte Schicht aus Polymerketten kann durch eine Variation ihrer Länge, Steifheit und Dichte die Form und Stärke des Potential ändern. Mit dieser Wechselwirkung kann der Fall der harten Kugeln experimentell näherungsweise realisiert werden.

2.2.4 Elektrostatisch stabilisierte Systeme

In dieser Arbeit werden ausschließlich elektrostatisch stabilisierte sphärische Partikel verwendet. Im Anhang A.1 findet sich eine Herleitung und Historie der Paarwechselwirkungsenergie

$$V(r) = \frac{(Z^{eff} e)^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \left(\frac{e^{\kappa^{eff} a}}{1 + \kappa^{eff} a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (2.2)$$

mit $\kappa^{eff} = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_r\epsilon_0 k_B T} (n Z^{eff} + 2000 N_A c_s)}$.

Die möglichst monodispers hergestellten sphärischen Partikel besitzen eine Oberflächenladung Z (siehe Kapitel 3.2) deren Coulomb-Repulsion $\propto 1/r$ eine Koagulation zwischen den Partikeln verhindert. Aufgrund ihrer Herstellung sind die Partikel zur Erhaltung der Ladungsneutralität von Gegenionen umgeben deren Ladung insgesamt der der Partikeloberfläche entspricht. Auf die Herstellung geladener Partikel wird im Kapitel A.1.1 eingegangen. Eine effektive Partikelladung $Z^{eff} < Z$ wird über kondensierte Gegenionen und Mehrkörperkräfte erklärt (siehe

A.1). Eine effektive Ladung über die Zahl kondensierter Gegenionen ist aus Modellrechnungen ([7], [31]) und elektrokinetischen Experimenten ([225]) zugänglich. Die hingegen zur Bestimmung des Phasenverhaltens benötigte effektive Ladung unter Berücksichtigung von Mehrkörperkräften kann z.B. aus den gesamtwechselwirkungssensitiven Messungen des Schermoduls gewonnen werden (siehe Abschnitt 3.5.5). Die zwischen den Partikeln der Anzahldichte n befindlichen frei beweglichen Gegenionen schirmen die Coulomb-Wechselwirkung weiter ab, was durch den Debyeschen Abschirmparameter bzw. die inverse Abschirmlänge κ im Exponenten charakterisiert ist. Nach einer Länge von $1/\kappa$ ist das Potential auf $1/e$ abgefallen. Zusätzliche Fremdionen der Konzentration c_s (in Mol/l), die entweder kontrolliert zugegeben werden können oder anderweitig in die Suspension gelangen, verstärken die ladungsabschirmende Wirkung. In der Formel 2.2 werden sie als aus zwei monovalenten Komponenten bestehend angenommen. Eine ausführliche Betrachtung zusätzlicher Ionen findet sich in Abschnitt 3.5.1. Das durch das Partikel vom Radius a eingenommene Volumen führt zu einem multiplikativen Faktor (Volumenausschlusssterm).

2.2.5 Die Wechselwirkung in Metallen

Das Potential der atomaren Bindung beinhaltet einen abstoßenden Hartkugel-Term aufgrund eines Überlapp der Elektronenhüllen (siehe oben 2.2.1) und einem attraktiven Anteil der van der Waals-Wechselwirkung (siehe oben 2.2.2). Beim Zusammenspiel der attraktiven und repulsiven Anteile entsteht ein Potentialminimum, was den Gleichgewichtsabstand der Bindung festlegt. Dies ist ein entscheidender Unterschied zu dem effektiv repulsiven Potential der geladenen kolloidalen Partikel.

Den attraktiven und repulsiven Teil des Potentials kann man mit einem Potenzgesetz-Ansatz beschreiben:

$$U(r) = \frac{b_A}{r^{\nu_1}} - \frac{b_B}{r^{\nu_2}}. \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnen b_A und b_B Konstanten. Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen zwei neutralen Atomen ist das Lennard-Jones Potential mit $\nu_1 = 12$ und $\nu_2 = 6$ ([191]). Wenn man Atome mit nicht abgeschlossenen Schalen oder polare Moleküle betrachtet, wird die Bindung sehr viel komplexer. Im atomaren Festkörper können unterschiedliche Typen von Bindungen entstehen, die sich in die Grenzfälle metallisch (Delokalisierung der Elektronen im Gesamtvolumen, ungerichtet), kovalent (Bildung von gemeinsamen bindenden Elektronenpaaren, stark gerichtet) und ionisch (vollständiger Elektronentransfer zwischen beteiligten Atomsorten, ungerichtet) aufteilen lassen. Die Elektronegativitätsunterschiede zwischen den atomaren Komponenten geben Hinweise auf den dominierenden Typ der entstehenden Bindung.

2.3 Phasenverhalten und Struktur

2.3.1 Einleitung

Dieser Abschnitt soll zunächst mit den später verwendeten Begriffen bezüglich Phasen und Phasenverhalten vertraut machen (im Anschluss) und die Struktur der fluiden, kristallinen und glasartigen Phasen vorstellen (2.3.2). In den Abschnitten 2.3.3 und 2.3.4 werden die Phasen charakterisierenden Parameter einkomponentiger Hartkugel- und ladungsstabilisierter kolloidaler Systeme und ihre Phasendiagramme behandelt. Am Ende des Kapitels befindet sich eine kurze Einführung in die Begriffe und Modelle der Kristallisation (2.3.5).

Physikalische Systeme können in verschiedenen Phasen vorliegen. Dabei versteht man unter Phasen durch Grenzflächen begrenzte Zustandsformen makroskopischer Ausdehnung mit gleichen, sie charakterisierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften. Die Phase des Systems ist abhängig von den makroskopischen Systemparametern wie Druck, Temperatur, Dichte, Volumen, Partikelanzahl oder magnetischen und elektrischen Feldern usw.. Die Triebkraft zum Einstellen eines Gleichgewichtszustand ist die Maximierung der Entropie S und die Minimierung des thermodynamischen Potentials, das zu den das System charakterisierenden Größen adäquat gewählt werden kann.

Phasendiagramme stellen die Gleichgewichtsphasen in Abhängigkeit der Systemparameter dar. Die Gibbsche Phasenregel bestimmt für ein System aus \mathcal{K} Komponenten die Anzahl der koexistierenden Phasen aufgrund von Gleichgewichtsphasenbeziehungen als $\mathcal{P} = \mathcal{K} + 2 - Z_f$. Dabei ist Z_f die Anzahl der Freiheitsgrade, die kleinste Zahl intensiver Zustandsgrößen, die einen Zustand bei gegebenem \mathcal{K} und \mathcal{P} eindeutig definieren bzw. die maximale Zahl intensiver Zustandsgrößen, die man bei gegebenem \mathcal{K} und \mathcal{P} unabhängig voneinander variieren kann. In einem einkomponentigen System benötigt man folglich zwei unabhängige Variablen um ein Phasendiagramm aufzuspannen und die Zahl der miteinander auftretenden Phasen ist auf drei begrenzt.

In einem atomaren System bietet sich als thermodynamisches Potential zum Beispiel die *Freie Enthalpie* (*Gibbs free energy*) $\mathcal{G}(T, p, N_i)$ mit ihren Variablen Temperatur T , Druck p und Teilchenanzahl N_i der Sorte i an. Im Gleichgewicht wird ihr vollständiges Differential $d\mathcal{G} = Vdp - SdT + \sum \mu_i dN_i$ null. Dabei bezeichnen V das Volumen, S die Entropie und μ das chemische Potential, das für einkomponentige Systeme der molaren Freien Enthalpie $(\frac{\delta\mathcal{G}}{\delta N})_{T,p}$ entspricht. In dieser Arbeit steht der fluid-kristalline Phasenübergang im Vordergrund, der nach der Klassifikation von Ehrenfest ein sogenannter Phasenübergang 1. Ordnung ist. Bei diesen Phasenübergängen verhalten sich extensive³ Größen, die den ersten Ableitungen eines thermodynamischen Potentials entsprechen, unstetig. Durch die Unstetigkeit im Volumen $V = (\frac{\delta\mathcal{G}}{\delta p})_{T,N}$ existiert am fluid/flüssig-kristallinen Phasenübergang ein Koexistenzbereich in dem Kristall und Fluid/Flüssigkeit eine unterschiedliche Dichte aufweisen. Der Sprung in der Entropie $S = -(\frac{\delta\mathcal{G}}{\delta T})_{p,N}$ führt zu einer Wärmemenge, der *Latenten Wärme* $\mathcal{L} = TdS$, die Aufgewendet werden muss um beim Schmelzen die Kohäsion zu überwinden. Im umgekehrten

³Extensive Größen verhalten sich additiv in Bezug auf die Größe des Systems wie z.B. das Volumen, die Gesamtenergie, die Masse oder die Entropie.

Fall wird beim Wachsen eines Kristall in einer Schmelze Wärme frei.

Die Freie Enthalpie \mathcal{G} nimmt für die fluide/flüssige und kristalline Phase mit der Temperatur einen anderen Verlauf, wobei sich die beiden Kurven beim Phasenübergang schneiden. Kühlt man die Schmelze unter den Gefrierpunkt ab (*Unterkühlung*), so resultiert eine treibende Kraft proportional zu der Differenz der Freien Enthalpiekurven und (partikelzahlgewichtet) der Differenz des chemischen Potentials, die eine Kristallisation der Schmelze fordert.

Unter Einbeziehung der Beiträge der Phasengrenzflächen A muss ein Beitrag $\sum \gamma dA$, in die Freien Enthalpie aufgenommen werden und zusätzlich über die Teilvolumina summiert werden. Die spezifische Oberflächenenergie γ ist die zur Vergrößerung einer Oberfläche bzw. Grenzfläche geleistete Arbeit. Sie ist gleich der Oberflächenspannung. In diesem Abschnitt wurde folgende Literatur verwendet: [116], [256], [285].

2.3.2 Die Struktur von Suspensionen

Eine entscheidende mikroskopische Informationen zur Identifizierung einer Phase ist ihre Struktur. Die *Paarkorrelationsfunktion* $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ macht Aussagen über die lokale Anordnung der Partikel (bzw. Atome, Moleküle, ...) im Ortsraum. Sie gibt über den Erwartungswert der Anzahldichten die Wahrscheinlichkeit an, am Ort \vec{r}_2 ein Partikel zu finden, wenn sich ein Referenzpartikel am Ort \vec{r}_1 befindet. n bezeichnet dabei die mittlere Partikelanzahldichte des Systems. In einem isotropen System ist die Paarkorrelationsfunktion nur vom Betrag des Abstandes zwischen den Partikeln abhängig: $g(\vec{r}_1 = 0, \vec{r}_2 = \vec{r}) = g(\vec{r}) = g(r)$ (radiale Verteilungsfunktion).

In Streuexperimenten kann die Struktur des Objekts im reziproken Raum über die Interferenz der von verschiedenen Streuzentren ausgehenden elektromagnetischen Wellen abgebildet werden. Der *Strukturfaktor* $S(\vec{q})$, ein Anteil des Streusignals, ist das reziproke Äquivalent der Paarkorrelationsfunktion. Unter Vernachlässigung der Vorwärtsstreuung gilt

$$S(\vec{q}) \underset{\vec{q} \neq 0}{=} 1 + n \int_V (g(\vec{r}) - 1) e^{i\vec{q}\vec{r}} d^3\vec{r}. \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet \vec{q} den *Streuvektor*, die Differenz der Wellenvektoren $\vec{k}_{i,f}$ der einfallenden und gestreuten Welle. In der Abbildung 2.1 sind radiale Verteilungsfunktionen und ihre Strukturfaktoren unterschiedlicher Phasen schematisch gegenübergestellt. Im Kapitel A.2 und dazugehörigen Anhangkapitel A.2 wird der Strukturfaktor über die statische Lichtstreuung eingeführt. Das Kapitel A.2 wird sich mit gemessenen Strukturfaktoren in einkomponentigen, Kapitel 4.4 in binären Systemen beschäftigen.

Die Paarkorrelationsfunktion ist mit der mittleren Anzahldichte n normiert, so dass für völlig unkorrelierte Systeme $g(r) = 1$ gilt. Für Partikel mit Radius a fällt $g(r)$ für $r < a$ auf null, wenn sich die Partikel nicht durchdringen können. Diese Struktur zeigt ein Gas niedriger Dichte vernachlässigbarer Wechselwirkung. Mit zunehmender Dichte und Wechselwirkung bildet sich eine Nahordnung aus. $g(r)$ der flüssigen oder fluiden Phasen zeigt auf kurzen Abständen Oszillationen um Eins, die auf großen Abständen immer mehr abklingen. Auch die glasartige

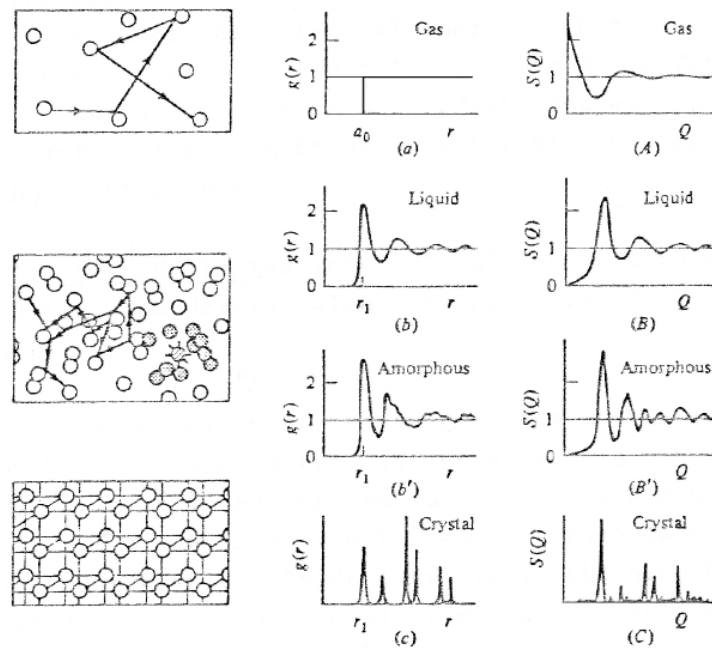


Abbildung 2.1: Qualitative Verläufe von radialen Verteilungsfunktionen $g(r)$ und der dazugehörigen Strukturformfaktoren $S(q)$ für Gase, Flüssigkeiten und glasartige sowie kristalline Festkörper. Entgegen der Zeichnung sollte sich der Verlauf der kristallinen radialen Verteilungsfunktionen schon nach wenigen nächsten Nachbardistanzen dem Wert 1 (isotrop) nähern (siehe Abbildungsanhang (B.1)) Die Abbildung stammt aus [122].

Struktur besitzt nur eine Nahordnung.

Über das Hansen-Verlet-Kriterium kann man den Strukturformfaktor einer im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen fluiden/flüssigen Phase unterscheiden. Nach dem *Hansen-Verlet-Kriterium* ist der Gefrierpunkt bei $S(q_{1max}) = 2,85$ erreicht ([341], [119], [237]). Phasen mit höherem ersten Strukturformfaktormaximum sind entweder metastabile unterkühlte/übersättigte Schmelzen, die die kristalline Phase als Gleichgewichtszustand anstreben können (siehe Abschnitt 2.3.5) oder befinden sich Zustand des Glases mit eingefrorener Langzeitdynamik (siehe A.4). Dazu äquivalent ist das *Kriterium von Löwen, Palberg und Simon*, das das Verhältnis zwischen Lang- und Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient (siehe Kapitel A.4) verwendet ([39], Äquivalenz: [237]). Daneben existiert Schmelzkriterium von *Lindemann*, wonach ein Kristall schmilzt, wenn die mittlere Schwingungsamplitude $\langle u^2 \rangle$ in einem Kristall ein kritisches Verhältnis zum mittleren interpartikulären Abstand d_{mean} übersteigt ([200], [120], [33]):

$$\frac{\sqrt{\langle u^2 \rangle}}{d_{mean}} > 0,1 - 0,17.$$

Kennzeichnend für eine kristalline Phase ist die Existenz einer Fernordnung. Die Lokalisation der Partikel an periodischen Gitterplätzen ist in der die Paarkorrelationsfunktion und in Streuexperimenten an Gitterebenen im Strukturformfaktor sichtbar.

2.3.3 Das Phasendiagramm von Hartkugel-Systemen

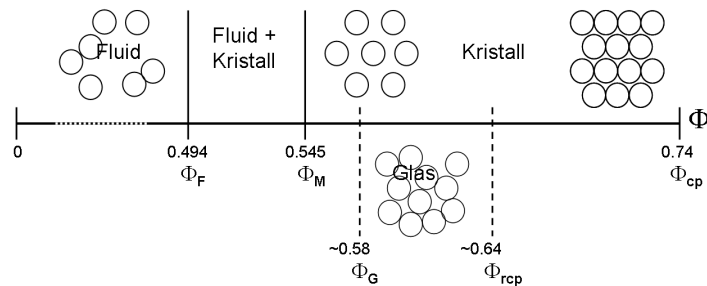


Abbildung 2.2: Das Phasendiagramm harter Kugeln mit von links nach rechts ansteigendem Volumenbruch Φ . Φ_F bezeichnet den Gefrierpunkt, Φ_M den Schmelzpunkt und Φ_{cp} den maximal erreichbaren Volumenbruch, die dichteste Kugelpackung (**c**lose **p**acking). Im Nichtgleichgewicht und deswegen unterhalb abgebildet befindet sich der Glasübergang Φ_G mit dem für glasartige Strukturen maximal erreichbaren Volumenbruch Φ_{rcp} (**r**andom **c**lose **p**acking).

Ein System aus harten Kugeln kann sich in einer fluiden, kristallinen oder glasartigen Phase befinden. Im Gegensatz zu atomaren Systemen kann in rein repulsiv wechselwirkenden kolloidalen Partikeln kein gas-flüssig Phasenübergang beobachtet werden, weshalb man von einer fluiden Phase spricht. Die Phase ist im monodispersen System nur von dem Volumenbruch Φ , dem Anteil des Volumens, das von den Partikeln eingenommen wird, abhängig. Die Abbildung 2.2 zeigt das Phasendiagramm. Der fluid-kristalline Phasenübergang ist begründet durch die Maximierung der Entropie, bestehend aus der Konfigurationsentropie und der Freievolumenentropie. Eine ungeordnete Phase lässt sich durch viele unterschiedliche Anordnungen der Kugeln realisieren (Konfigurationsentropie), jeder einzelnen Kugel steht jedoch nur ein bestimmter Bewegungsraum zur Verfügung (Freievolumenentropie). In dichteren System wird es entropisch günstiger, die Konfigurationsentropie durch die Fernordnung des Kristalls zu minimieren um die Freievolumenentropie zu maximieren und somit die Gesamtentropie zu erhöhen. Die Glasphase hat durch ihre Dichte keine verbleibenden Translationsfreiheitsgrade, folglich eine niedrigere Freievolumenentropie. Sie ist als Nichtgleichgewichtsphase im Phasendiagramm unterhalb der Achse eingezeichnet.

2.3.4 Das Phasendiagramm elektrostatisch stabilisierter kolloidaler Partikel

Kolloidale Suspensionen geladener, sphärischer Partikel werden einerseits über die Partikeleigenschaften Radius a und (effektiver) Partikelladung Z^{eff} , die mit der Wahl des Dispersionsmediums in Zusammenhang steht, charakterisiert. Andererseits kann die Wechselwirkung über die Anzahldichte n und die Konzentration an Fremdionen c_s kontrolliert werden. Die Temperatur ist kein geeigneter Parameter um das Phasenverhalten zu variieren da sie u. a. einen starken Effekt auf die dielektrische Konstante des Dispersionsmediums und auf die effektive Ladung des Partikels hat ([286], [63]). Das zur Deionisierung von Suspensionen

verwendete Ionenaustauscherharz sollte stets unter 35°C gehalten werden. Aus diesen Gründen wird die Suspension bei Temperaturen von 20-25°C präpariert. Diese Temperatur kann auch während der Phasenübergänge als konstant angesehen werden, denn die bei der Kristallisation freiwerdende Latente Wärme beträgt einige $k_B T$ pro Partikel ([361]), was einer Temperaturerhöhung um $1 \cdot 10^{-7} K$ entspricht⁴. Entstehende Temperaturunterschiede können über das Dispersionsmedium durch seine Eigenschaft des als Wärmebad effektiv ausgeglichen werden. Die Wechselwirkungsenergie des abgeschirmten Coulomb-Potentials liegt um $0,3eV$ ⁵ und ist damit groß gegen die thermische Energie $k_B T$ mit Werten um $0,026eV$. Da sich die Partikel in einem flüssigen, im Wesentlichen inkompressiblen Dispersionsmedium befinden, kann man, wenn keine präparativen Vorkehrungen dagegen sprechen, das Gesamtvolumen als konstant annehmen. Die elektrostatisch stabilisierten Partikel in Volumenproben bilden fluide und kristalline Strukturen (bcc oder fcc) Strukturen sowie glasartige Festkörper.

Beispiele experimentell bestimmter Phasendiagramme sind in Abbildung 2.3 zu sehen ([309], [228]). Sie sind in einer Auftragung des Volumenbruchs der Partikel $\Phi = \frac{4}{3}\pi a^3 n$ gegen die Konzentration einer zugegebenen Säure bzw. eines im Dispersionsmedium gelösten Salzes aufgetragen. In einer vollentsalzten Suspension ist die elektrostatische Wechselwirkung nur

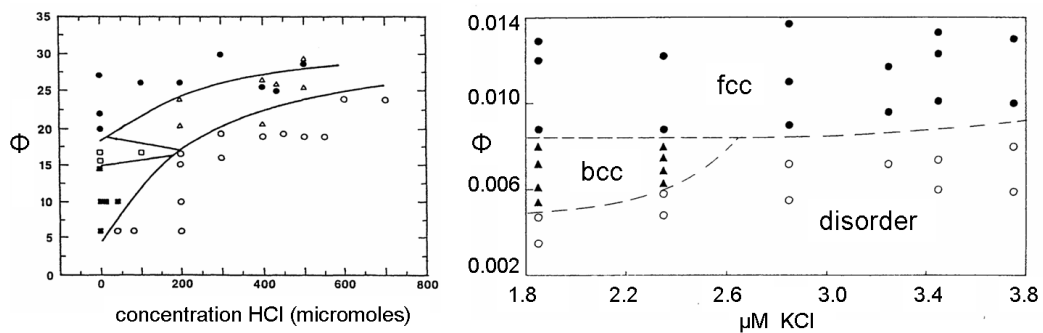


Abbildung 2.3: Experimentelle Phasendiagramme elektrostatisch stabilisierter kolloidaler Partikel. **Links:** Polystyrolpartikel von $a = 45,5nm$ in Methanol:Wasser 9:1 untersucht mittels Röntgenkleinwinkelstreuung. Der Volumenbruch in Prozent ist über die HCl-Konzentration aufgetragen. Die Symbole kennzeichnen unterschiedliche Phasen: Fluid: ○, bcc: ■, fcc: △, bcc/fcc Koexistenz: □, glasartiger Zustand ● ([309]). **Rechts:** Der Volumenbruch Polystyrolpartikeln von $a = 67nm$ in Wasser aufgetragen über der KCl-Konzentration. Ungeordneter Zustand (fluid): ○, fluid/bcc-Koexistenz: ▲ fluid/fcc-Koexistenz: ● ([228], Beschriftung wurde vergrößert).

vom Abstand der Partikel abhängig. Wird die Anzahldichte der Partikel bzw. der Volumenbruch erhöht, verkleinern sich die Abstände zwischen den Partikeln und das System kann von einer fluiden zu einer kristallinen Phase mit bcc- und schließlich zur dichtest gepackten fcc-Struktur gelangen. Aufgrund ihrer langreichweitigen Wechselwirkung erreichen ladungsstabilisierte Systeme die kristalline Phase schon bei viel kleineren Volumenbrüchen als Systeme harter Kugeln. Durch Verhinderung der Kristallisation durch Polydispersität (siehe Abschnitt 2.3.7) oder schneller Erhöhung der Anzahldichte kann man die Nichtgleichgewichtsphase Glas erreichen. Mit Erhöhung der Fremdionenkonzentration erniedrigt sich die

⁴ $\Delta T = (1/C) \cdot (n/\rho) \cdot \mathcal{L}$, mit $n = 2\mu m^{-3}$, Dichte $\rho = 1000kg/m^3$, spezif. Wärme $C_{Wasser} = 4 kJ/(kg K)$.

⁵ für $a = 50nm$, $Z_G^{eff} = 327$ am mittleren interpartikulären Abstand $d_{mean} = 1\mu m^{-3}$

elektrostatische Wechselwirkung durch den Abschirmungseffekt der Ionen, die Suspension kann von den kristallinen Phasen wieder in eine fluide Phase wechseln. Phasendiagramme elektrostatisch stabilisierter Kolloidsysteme in der Φ - c_s - oder n - c_s -Auftragung besitzen den Nachteil von weiteren Parametern wie Radius, Ladung, Lösungsmittel usw. abhängig zu sein. Das Phasenverhalten kann jedoch vollständig durch zwei generalisierte Zustandsgrößen beschrieben werden ([275]). Die universelle Auftragsweise einer dimensionslosen Temperatur über einem dimensionslosen Kopplungsparameter bietet sich zum Vergleich von Partikelsorten untereinander und mit theoretischen Rechnungen an. Die Abbildung 2.4 zeigt universelle Phasendiagramme mit theoretischen fluid-kristallinen und bcc-fcc-Phasengrenzen aus Simulationsrechnungen.

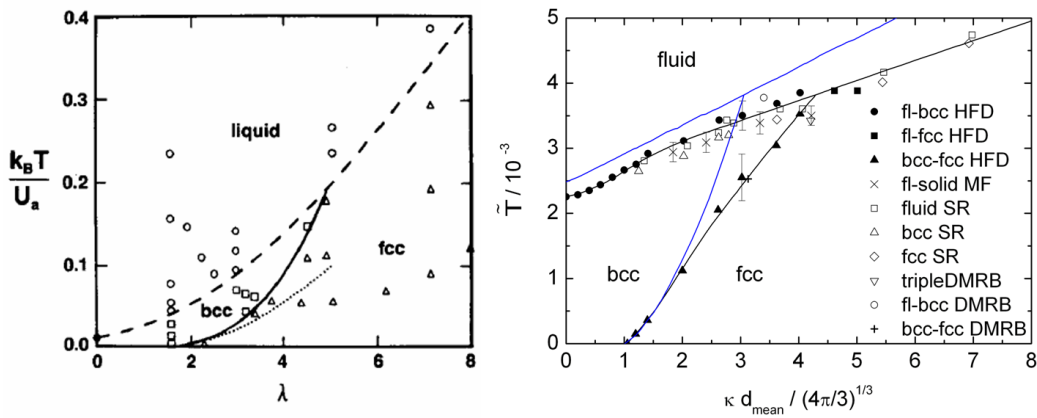


Abbildung 2.4: Universelle Phasendiagramme elektrostatisch stabilisierter Systeme. **Links** in der Auftragung T^* gegen κd_{mean} aus [275]. Die durchgezogene Linie ist die fluid-kristalline-, die gestrichelte die bcc-fcc-Phasengrenze. \circ zeigt die fluide-, \square die bcc- und \triangle die fcc-Phase an. **Rechts** eine Auftragung der normierten Temperatur \tilde{T} über $\kappa d_{mean} / (4\pi/3)^{1/3}$, ausgelesen an Hamaguchi et al. (HFD, volle Symbole,[117]). Eingetragen sind des Weiteren Daten von Meijer und Frenkel (MF, x, [226]), Stevens et al. und Robbins at al. (SR, \square , \triangle , \diamond , [319],[275], [179]), DuPont et al. (DMRB, ∇ , \circ , $+$, [82]). Die schwarzen Linien sind die Fitkurven der fluid-kristallin- und bcc-fcc-Phasenübergänge von Hamaguchi et al., die blauen von Robbins et al..

Auf der linken Seite sind Ergebnisse von Robbins, Kremer und Grest ([275]) dargestellt. Sie verwenden als erwähnte effektive Temperatur $T^* = k_B T / V(d_{mean})$ und den Kopplungsparameter κd_{mean} . Als Maß für die Wechselwirkungsstärke wird hier die inverse Paarwechselwirkungsenergie am mittleren Teilchenabstand in Einheiten der thermischen Energie verwendet. Der Kopplungsparameter wird umso größer, je kurzreichweitiger das Potential wird. Die aus molekulardynamischen Computersimulationen nach den Lindemann- und Hansen-Verlet-Kriterien (siehe Kapitel 2.3.2) gewonnene fluid-kristalline Phasengrenze ist mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet, der bcc-fcc-Phasenübergang mit einer durchgezogenen Linie.

Das Phasendiagramm von Hamaguchi et al. [117] auf der rechten Seite verwendet die effektive Temperatur

$$\tilde{T} = \frac{k_B T}{m_P d_{mean}^2 w_E^2} = \frac{3}{2} \frac{k_B T}{(d_{mean} \kappa)^2 V_t} \quad (2.5)$$

mit der Einsteinfrequenz w_E aus dem Einstein-Modell für Phononen. In diesem Modell werden die gequantelten Gitterschwingungen eines Kristalls über die Schwingungsmoden harmonischer Oszillatoren der gleichen Frequenz w_E mit

$$w_E^2 = \frac{2\kappa^2 V_t}{3 m_P} \quad \text{und} \quad V_t = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1; i \neq j}^N V(r_{ij}) \quad (2.6)$$

beschrieben. Im Gegensatz zu der Paarwechselwirkung am mittleren nächsten Nachbarabstand wird hier die totale Wechselwirkungsenergie V_t pro Partikel eingesetzt, die eine Summation über die Wechselwirkungsenergien zwischen allen N Ausgangspartikeln i und allen möglichen anderen Partikeln j im Abstand r_{ij} . V_t ist somit strukturabhängig. Die totale Wechselwirkungsenergie kann einerseits über eine Summation der Paarwechselwirkungsenergien nächster, zweitnächster usw. Nachbarn der jeweiligen Kristallstruktur unter Berücksichtigung ihrer Anzahl erfolgen. In den Rechnungen dieser Arbeit wurden die in [275] gegebenen Werte einer normalisierten Wechselwirkungsenergie verwendet, die über einem Kopplungsparameter mit einer Summe dreier exponentieller Abfälle angepasst werden konnten.

Als Kopplungsparameter wurde in der Auftragung $\kappa d_{mean}/(4\pi/3)^{1/3}$ verwendet, wobei $(3/(4\pi n))^{1/3}$ der Radius der als sphärisch angenommenen Wigner-Seitz Zelle ist. Die im Phasendiagramm eingetragenen Schmelzkurven und bcc/fcc-Phasenübergangslinien sind Resultate aus molekulardynamischen Simulationen von Hamaguchi et al. (schwarze Symbole und durchgezogene Linien, [117]) und ihre Datensammlung molekulardynamischer und Monte Carlo-Simulationen unterschiedlicher Methoden von Meijer und Frenkel (MF, [226]), Stevens und Robbins (SF, [319]) und DuPoint et al. ([82], DMRB). Zusätzlich wurden die Kurven der oben vorgestellten Veröffentlichung von Robbins, Kremer und Grest (RKG, blau, [275], [179]) eingetragen, die leichte Abweichungen zu höheren \tilde{T} bei allen Phasenübergängen zeigen. Insgesamt zeigen die vielen veröffentlichten Ergebnisse eine starke Übereinstimmung. Darüber hinaus ermöglicht die Zusammenstellung eine Einschätzung der Abweichungen der unterschiedlichen Methoden und der Genauigkeit der Simulationsergebnisse.

2.3.5 Grundlagen der Kristallisationskinetik

Dieses Unterkapitel soll anhand von experimentellen Befunden mit den wichtigsten Phänomenen, Begriffen und Modellen der Kristallisation bekannt machen, die im späteren Verlauf der Arbeit verwendet werden.

Typische einkomponentige Systeme geladener kolloidaler Partikel in Wasser zeigen unter deionisierten Bedingungen einen fluid-kristallinen Phasenübergang bei Anzahldichten um $n = 0,1 - 10 \mu\text{m}^{-3}$, was Volumenbrüchen um $\Phi = 1 \cdot 10^{-4} - 0,01$ entspricht. Die sich bildenden Kristalle besitzen Gitterkonstanten in der Größenordnung visueller Wellenlängen mit Zeitskalen des Kristallisationsprozesses zwischen Sekunden zu Minuten, bei hohen Unterkühlungen⁶ können

⁶Auch wenn der Phasenübergang fluid nach kristallin der ladungsstabilisierten kolloidalen Suspensionen experimentell durch die Erhöhung des Parameter Anzahldichte und Erniedrigung Fremdionenkonzentration verwirklicht wird, wird in dieser Arbeit unter Verweis auf eine effektiven Temperatur (siehe Abschnitt 2.3.4) der Begriff *Unterkühlung* verwendet. Als ein quantitatives Maß der Unterkühlung kann $\Delta\mu$ verwendet werden (siehe 2.3.5).

sie jedoch auch Bruchteile von Sekunden betragen. Aufgrund ihres geringen Schermoduls von einigen 0,1 - 1 Pa, lassen sich die kolloidalen Kristalle durch leichte mechanische Einwirkungen in den Zustand einer metastabilen Schmelze bringen (*scherschmelzen*). Zur zeitaufgelösten Beobachtung der Anzahl entstehender Kristallite, der Kristallitgröße und des -wachstums bieten sich die statischen Lichtstreuung (siehe Abschnitt 3.4) und mikroskopische Methoden an (siehe auch Abschnitt 3.10.1), deren Daten über existierende Theorien des Wachstums, der Nukleation und der Reifung parametrisiert werden können. Über konfokale Mikroskopie und Computersimulationen können zusätzlich Informationen zu den Mechanismen gewonnen werden.

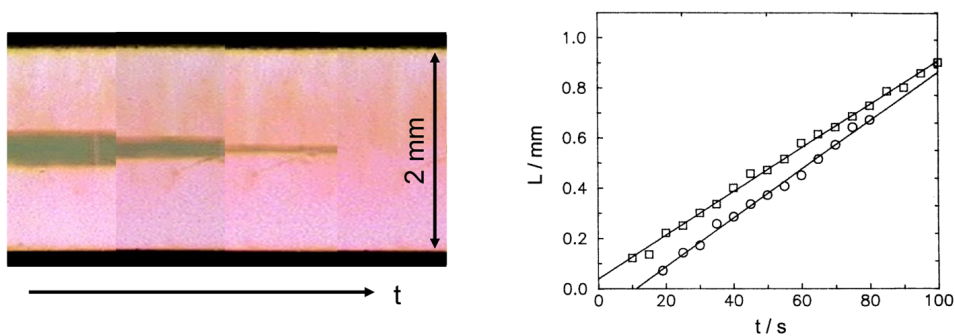


Abbildung 2.5: Links sind Photographien zum Zeitverlauf des Kristallwachstums eines heterogen nukleierten Wandkristalls einer ladungsstabilisierten Suspension zu sehen, beobachtet mit Hilfe der Bragg-Mikroskopie (siehe 3.10.1). Sie ermöglichen die Messung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit, hier der $\langle 110 \rangle$ -Ebenen eines bcc-Kristalls einer PnBAPS68-Suspension. Für die Beobachtung wurde eine Quarzglas-Flachzelle in einer Pumpkreislaufpräparation verwendet (siehe 3.3.2, B.8). Aus [205]. **Rechts** ist die beobachtete lineare Zunahme der Kristallitgröße mit der Zeit gezeigt. Quadrate markieren die Kristallhöhe eines heterogen an der Wand nukleierten bcc-Kristalls in $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Im Gegensatz zu ihm ist der homogen nukleierte Kristallit (Kreise) erst nach einer Induktionszeit zu beobachten. Die Radiuszunahme, die eine Mittlung über die Kristallrichtungen darstellt, zeigt eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit (ladungsstabilisierte Partikelsorte PS109b). Abbildung aus [252]).

In mikroskopische Beobachtungen des Kristallwachstums, wie sie in Abbildung 2.5 zu sehen sind, lässt sich typischerweise ein zeitlich linearer Anstieg des Kristallradius oder der -länge feststellen, bis fehlendes freies Volumen das Wachstum begrenzt oder sich ein Gleichgewicht mit der fluiden Phase eingestellt hat. Bei der aus dem Anstieg entnehmbaren Geschwindigkeit beobachtet man eine Erhöhung mit der Anzahldichte bis zu einem Plateauwert, wie im Abbildungsanhang B.5, links, zu sehen ist. Die Abbildung B.5, rechts, zeigt wie höhere Fremdionenkonzentrationen die Geschwindigkeit erniedrigen.

Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit mit ihrer Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte und Fremdionenkonzentration kann erfolgreich mit der *Wilson-Frenkel-Theorie* für die reaktionslimitiertes Kristallwachstum ([364], [99]) angepasst werden (u. a. [1], [368], [297], [204], [354]). Im *reaktionslimitierten* Wachstum geht man davon aus, dass der Einbau des Partikels in den Kristall den das Wachstum begrenzenden Faktor darstellt. Unter der Annahme von Isotropie ist die Zunahme des Volumens proportional zur Oberfläche, damit ist ein mit der Zeit

linear ansteigender Radius zu erwarten, wie ihn die experimentellen Daten von 2.5, rechts, aufweisen. Das Kristallwachstum wird getrieben durch die Differenz der Freien Enthalpien bzw. (partikelzahlgewichtet) der Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu$ von Schmelze und Kristall (siehe 2.3.1). Aus den Raten zur Anlagerung und zum Verlassen des Kristalls wurde eine konstante Kristallwachstumsgeschwindigkeit hergeleitet:

$$v = v_{\infty} (1 - e^{-\frac{\Delta\mu}{k_B T}}). \quad (2.7)$$

Die maximale Wachstumsgeschwindigkeit bei unendlich großer Unterkühlung, v_{∞} , bildet den Plateauwert und ist mit der diffusiven Dynamik des Partikel über eine typische Distanz in Verbindung zu bringen. Sie lässt sich erfolgreich durch $v_{\infty} = \frac{d_l D}{\tau^2}$ mit einem Selbstdiffusionskoeffizienten D_S , der Dicke der Grenzschicht Schmelze-Kristall d_l und einer charakteristischen Diffusionslänge $l \approx d_{mean}$ abschätzen.

Die chemische Potentialdifferenz kann nach [1] mit $\Delta\mu = B_1 \cdot k_B T \frac{n-n_F}{n_F}$ beschrieben werden, wobei B_1 eine Konstante und der Index F den Gefrierpunkt bezeichnen. Alternativ kann die Paarwechselwirkungsenergie $V(d_{mean})$ der N_K nächsten Nachbarn (Koordinationszahl) zur Beschreibung genutzt werden: $\Delta\mu = B_2 \cdot k_B T \frac{\Pi-\Pi_F}{\Pi_F}$, wobei $\Pi = n N_K V(d_{mean})$ für die Energiedichte steht ([368]). Aus der Interpretation des Wachstumsverhalten über die Wilson-Frenkel-Theorie gelingt es, die Systemparameter mit der chemischen Potentialdifferenz verknüpfen und so ein quantitatives Maß der Unterkühlung zu erhalten.

Abweichungen von einem linearen Verhältnis zwischen Kristallradius und Zeit zu niedrigeren Geschwindigkeiten weisen auf eine Änderung des Wachstums-Szenarios. Beispiele hierfür sind das Wachstum eines Kristalls in einem mehrkomponentigen System aus einer Schmelze anderer Zusammensetzung oder ein starker Dichteunterschied zwischen der fluiden und kristallinen Phase in der fluid/kristallinen Koexistenz (in Hartkugel-Systemen: [5], [252], [321]). Beides erfordert einen Partikeltransport über die entstandene Verarmungszone, will sich ein weiteres Partikel dem Kristall anlagern. Das sogenannte *diffusionslimitierte Wachstum* folgt im einfachsten Fall einem Wurzelgesetz, in das ein Diffusionskoeffizient D eingeht ([98]): $\bar{L} \propto \sqrt{Dt}$.

Die Anzahl der neu entstandenen Kristallite pro Zeit und Volumen bezeichnet die *Nukleationsratendichte* J . Nukleationsraten \tilde{J} lassen sich direkt über die Kombination von Mikroskopie und Videotechnik ermitteln, eine Methode die aufgrund der Zeitauflösung auf kleine Unterkühlungen begrenzt ist ([356]). Um aus der Nukleationsrate eine Nukleationsratendichte zu erhalten, muss man das der Kristallisation noch zur Verfügung stehende Volumen berücksichtigen, deswegen \tilde{J} durch ein relatives freies Volumen $V_F(t)$ geteilt werden muss. Dieses kann über eine im Rahmen des sogenannten *KJMA-Modells* (benannt nach seinen Autoren Kolmogorov, Johnsen, Mehl und Avrami ([173], [162], [16])) entwickelte Formel ([1], [2], [354]) errechnet werden. Das Modell geht von räumlich zufällig in der metastabilen Schmelze verteilten (in der Erweiterung auch mit zusätzlichen, an der Wand befindlichen, [354]) *Kristallisationskeimen* aus, die mit einer konstanten Kristallwachstumsgeschwindigkeit wachsen bis sie aneinander stoßen. Die dazu benötigte Wachstumsgeschwindigkeit kann wie oben erwähnt mikroskopisch bestimmt werden. Die in die Formel eingehenden, wählbaren Parameter verändern die Kurve qualitativ nicht ([354]). In der Abbildung 2.6 sind für drei unterschiedliche Anzahldichten links der errechnete relative Volumenanteil der Schmelze, rechts die entsprechenden Nukleationsratendichten zu sehen. Man erkennt, wie die Nukleationsra-

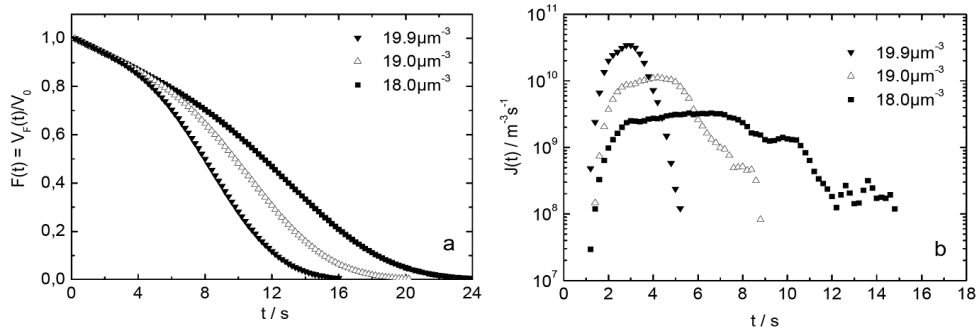


Abbildung 2.6: Links ist der relative Volumenanteil der Schmelze $V_F(t)/V$ während der Kristallisation einer deionisierte PnBAPS68-Suspensionen der Anzahldichten $n = 18, 19$ und $19,9 \mu\text{m}^{-3}$ zu sehen. Er wurde mit dem dem Modell aus [353] unter Annahme eines Keimradius von $20 \mu\text{m}$, keinem Wandkristall und einer Wachstumsgeschwindigkeit $17,1 \mu\text{ms}^{-1}$ berechnet. Auf der **rechten** Seite finden sich die entsprechenden Nukleationsratendichte $J(t)$. Diese stammen aus den mit Videomikroskopie bestimmten Nukleationsraten $\tilde{J}(t) = V_F(t) \cdot J(t)$. Messung von P.Wette aus [353].

tendichte steil auf einen Plateauwert J_{Max} ansteigt und nach einer Zeit wieder stark abfällt. Für höhere Anzahldichten misst man eine kürzere Induktionszeit, einen höheren, früheren Plateauwert und ein kürzeres Plateau. Die Plateauhöhen weisen eine gute Übereinstimmung mit den aus dem KJMA-Modell zu erwartenden konstanten Nukleationsratendichten auf ([353], [351]):

$$J_{AVR} = 1,158 v_{\infty} (\bar{L}^{-3})^{4/3}. \quad (2.8)$$

Dabei steht der Index *AVR* für den Autor Avrami ([16]), der Vorfaktor ist geometrischer Natur und \bar{L}^{-3} bezeichnet die Kristallitdichte eines würfelförmigen Kristallits der mittleren Kantenlänge \bar{L} .

Für höhere Anzahldichten bietet sich die zeitaufgelöste statische Lichtstreuung an. Mit einer CCD-Kamera kann das Streubild mit einem fluiden, dann zunehmend kristallinen Strukturfaktor beobachtet werden. Aus der Breite eines kristallinen Bragg-Reflexes kann eine mittlere Kristallitgröße \bar{L} (3.12) und aus seiner Fläche der Anteil an kristallinen Materials (die *Kristallinität*) und damit das relative freie Volumen errechnet werden. Eine Nukleationsratendichte lässt sich jedoch nur unter Verwendung des KJMA-Modells (J_{AVR}) erhalten ([351], [356]). Auf diese Weise lässt sich auch nachträglich eine konstante Nukleationsrate aus den morphologischen Daten vollständig auskristallisierter Proben gewinnen ([354]). Die Kombination dieser Methoden ermöglicht Untersuchungen in einem breiten Parameterbereich. Sie zeigen bei einem direkten Vergleich, wie in der Abbildung 2.7, links, zu sehen ist, eine Übereinstimmung, was die Vorgehensweisen rechtfertigt ([356]). Die rechte Seite der Abbildung präsentiert eine Übersicht der ermittelten Nukleationsratendichten in Abhängigkeit von der Anzahldichte verschiedener ladungsstabilisierter Partikelsorten und einer Mischung in Radien und Ladung ähnlicher Komponenten. Die Mischung PS90/PS100b wird auch im Rahmen der Arbeit verwendet werden (siehe u.a. 4.4.1). Es ist in allen Fällen ein qualitativ ähnlicher, sublinearer Verlauf zu erkennen.

Die erhaltenen konstanten Nukleationsratendichten bzw. ihre Plateauwerte und die über das Kristallwachstum erhaltenen chemischen Potentialdifferenzen können im Rahmen der *klas-*

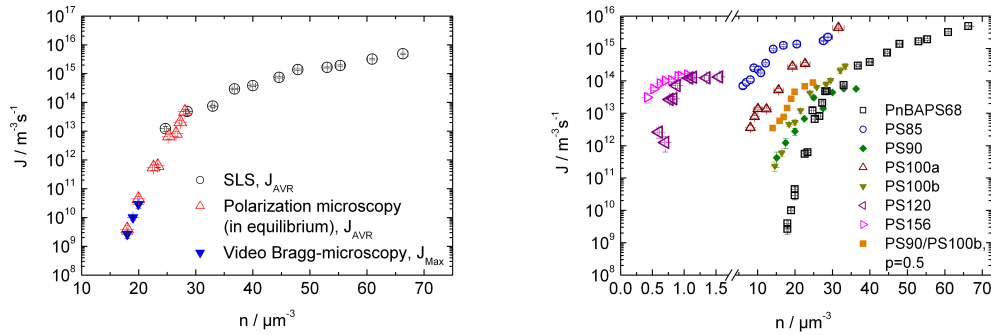


Abbildung 2.7: Abgebildet ist die Nukleationsratendichte, bzw. ihre Plateauwerte von deionisierten, ladungsstabilisierten Proben in Abhängigkeit von der Anzahldichte. **Links** sind Resultate der Partikelsorte PnBAPS68 von verschiedenen Methoden zu sehen: Aus der direkten, zeitaufgelösten Beobachtung der Kristallite über die Braggmikroskopie (blaue ▼) wurde wie in Abbildung 2.6 beschrieben eine zeitabhängige Nukleationsrate errechnet. Die Plateauwerte J_{Max} des Zeitverlaufs wurden hier eingetragen. Daneben bezeichnen Δ Ergebnisse konstanter J_{AVR} aus polarisationsmikroskopischen Analysen und \circ Resultate aus der statischen Lichtstreuung. Beide wurden aus den gemessenen mittleren Kristallitgrößen von vollständig auskristallisierten Proben unter Verwendung der Gleichung 2.8 errechnet. Die Datensätze der Methoden zeigen bei überlappenden Partikelanzahldichten eine gute quantitative Übereinstimmung. Aus [353]. **Rechts** sieht man eine Zusammenstellung für unterschiedliche Partikelarten und eine Mischung, die auch im Rahmen der Arbeit verwendet wurde, errechnet aus mittleren Kristallitgrößen unter Verwendung der Gleichung 2.8. Aus [353], [354].

sischen Nukleationstheorie ([344], [30], [330], [376]) quantitativ ausgewertet werden. Die Theorie geht von einem aktivierten Prozess, einem exponentiellen Zusammenhang zwischen einer zeitlich konstanten Nukleationsratendichte und einer zur Nukleation zu überwindenden Energiebarriere ΔG_{hom}^* aus. Durch thermische Fluktuationen entstandene, kristallin geordnete Nukleationskeime müssen einen kritischen Radius r^* erreichen um unter Energiegewinn zu wachsen:

$$J = J_0 e^{-\frac{\Delta G^*}{k_B T}}, \quad (2.9)$$

$$\Delta G_{hom}^*(r^*) = \frac{16\pi \gamma^3}{3(n\Delta\mu)^2}.$$

Die Theorie setzt eine scharfe Keimgrenzfläche mit einer Grenzflächenspannung γ und eine Inkompressibilität voraus. Sie findet eine weites Anwendungsgebiet in der Kondensation aus der Gasphase, für die sie ursprünglich entwickelt wurde, wie auch in der Kristallisation aus übersättigten oder unterkühlten Schmelzen atomarer Systeme. Auch der Verlauf experimenteller Daten ladungsstabilisierter kolloidaler Systeme konnten von der Theorie wiedergegeben werden. Der kinetischen Vorfaktor wird mit $J_0 = B_3 n \frac{D}{l^2}$, mit einer Konstante B_3 , einem Diffusionskoeffizienten D und einer charakteristischen Diffusionslänge des Partikels l , angegeben. Erfolgreich wurde dabei der zusätzlich bestimmte Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten $D_S^L(n)$ (siehe Kapitel 3.7.2) verwendet. Er beschreibt die Diffusion mit Überwindung des aus den nächsten Nachbarn gebildeten sogenannten Käfigs. l kann mit dem nächsten Nachbarabstand d_{mean} abgeschätzt werden ([252], [282]). Auf diese Weise kann dem Kristalliten über

die klassische Nukleationstheorie, eine makroskopische fluid/kristalline Grenzflächenspannung γ zugeordnet werden ([152], [297], [356]).

In den Messungen oben (2.5 und 2.6, rechts) wurde beobachtet, dass man in der unterkühlten Schmelze erste homogen nukleierte Kristallite erst nach einer gewissen Zeit, der sogenannten *Induktionszeit* beobachtet. Die Beobachtung weist darauf hin, dass es sich bei der Nukleation um einen aktivierten Prozess in dem thermodynamisch metastabilen Zustand der Schmelze handelt ([57]). Wenn die Induktionszeit mit steigender Unterkühlung abnimmt, ist dies mit einer sinkenden Energiebarrierenhöhe in Verbindung zu bringen ([282]).

Als die oben erwähnte *homogene Nukleation* bezeichnet man das Entstehen von Kristalliten inmitten der metastabilen Schmelze, im Gegensatz zu der *heterogenen Nukleation*, bei der der Kristallit an der Gefäßwand, anderen Kristalliten oder künstlichen Keimen wächst. Man beobachtet in der Nähe der Phasengrenze vorherrschend heterogene Nukleation, während ihr Einfluss bei mit steigender Unterkühlung stark abnimmt (siehe Abschnitt 3.10.2, z.B. Abbildung 3.29). Ein aus der Kondensation stammendes Modell stellt sich den heterogen nukleierten Kristalliten als eine Kugelkappe vor, die mit einem Benetzungswinkel $< 90^\circ$ ein geringeres Volumen als ein homogener Keim mit gleichem Radius besitzt. Darüber lässt sich eine erniedrigte Nukleationsbarriere $\Delta G_{het}^* \leq \Delta G_{hom}^*$ errechnen. Für Systeme geladener Partikel hingegen wird beobachtet, dass die Küvettenwand, insbesondere nach vorheriger Scherung, mit einer geordneten Lage benetzt ist, was einem Kristalliten mit scheinbar unendlichem Radius und damit verschwindender Nukleationsbarriere entspricht ([322]).

2.3.6 Morphologien von Kristalloberflächen

Im Rahmen der Arbeit sind bei Kristallen unterschiedliche Oberflächenmorphologien beobachtet worden, deren physikalischer Hintergrund und theoretische Modelle hier kurz eingeführt werden sollen.

Dendritisches Wachstum

Bei den morphologischen Untersuchungen dieser Arbeit sind dendritische Kristalle in Erscheinung getreten, weshalb diese außergewöhnliche Form von Kristallwachstum kurz vorgestellt werden soll. Als Dendrit bezeichnet man allgemein eine baumartige Wuchsform, hier ist speziell ein Kristallit mit Seitenarmen gemeint.

Allgemein anerkannt ist die Theorie, dass das dendritische Kristallwachstum über einen diffusionslimitierten Prozess kontrolliert wird. Zum Beispiel entsteht während des Wachstums eines Kristalls an der Erstarrungsfront Latente Wärme, die über die Schmelze oder den Kristall abtransportiert werden muss, um weiteres Wachstum zu ermöglichen. Wenn der Abtransport der freiwerdenden Wärme überwiegend über die Schmelze geschieht, kann vor der Grenzfläche Kristall/Schmelze ein negativer Temperaturgradient entstehen. Dies kann zu einer Instabilität der Grenzfläche führen, durch die aus kleinen Temperaturfluktuationen an der Kristalloberfläche periodische Unebenheiten resultieren, die zu Dendritenarmen heranwachsen. In Mischungen existiert außerdem eine zweite, parallele Situation. Das Wachstum

eines Kristalls aus einer Schmelze anderer Zusammensetzung erfordert eine Segregation der unerwünschten Komponenten von der Grenzfläche. Ist die Diffusion in Schmelze und Kristall langsam, können sich die unerwünschten Komponenten vor der Grenzfläche ansammeln, ein negativer Konzentrationsgradient entsteht. Eine Veränderung der Komposition bedeutet auch eine Veränderung des Schmelzpunkts, die sogenannte konstitutionelle Unterkühlung. Auch dieser Zustand kann die Grenzfläche destabilisieren.

Die theoretische Beschreibung der Musterbildung über ein diffusionslimitiertes Wachstum, der *Mullins-Sekerka-Instabilität* ([233], [234], [10]), geschieht in beiden Fällen formal gleich. Eine klare, ausführliche Schilderung findet sich in [183]. Zur Beschreibung vor einer Grenzfläche kann ein Diffusionsfeld u in der Schmelze verwendet werden, das im thermischen Fall ein Temperaturfeld, im Fall der Mischung ein Konzentrationsfeld ist:

$$u_{th} = \frac{T - T_M}{\mathcal{L}/c_p} \quad \text{bzw.} \quad u_{ch} = \frac{\mu - \mu_{GG}}{\Delta c (\partial\mu/\partial c)}, \quad (2.10)$$

dabei bezeichnet T_M die Schmelztemperatur, \mathcal{L} die Latente Wärme und c_p die spezifischen Wärme pro Volumen. μ_{GG} ist das chemische Potential im Gleichgewicht und Δc bezeichnet die Differenz in Komposition der Schmelze und im Kristall, wie in Abbildung 2.8, a, zu sehen ist. Konvektion wird vernachlässigt.

Bewegt sich die planare Grenzfläche mit der Geschwindigkeit $v \propto \nabla u$ in Richtung z , hat die stationäre Diffusionsgleichung die Form

$$\nabla^2(u) + \frac{2}{l} \frac{\partial u}{\partial z} = 0. \quad (2.11)$$

Sie beinhaltet eine Diffusionslänge $l = 2D/v$, wobei D für die thermische Diffusionskonstante bzw. den Diffusionskoeffizienten der abzutransportierenden Komponenten steht.

Auf die Grenzfläche stabilisierend wirkt der über die (hier isotrope) Oberflächenspannung γ entstehende Einfluss der lokalen Oberflächenkrümmung K auf die lokale Temperatur bzw. das chem. Potential an der Grenzfläche. Dies drückt die *Gibbs-Thompson-Gleichung*

$$u(\text{Grenzfläche}) = -d_l K \quad (2.12)$$

aus. Dabei bezeichnet d_l die Kapillarlänge⁷, die als fluid-kristalline Grenzflächendicke interpretiert werden kann ([183]). Eine kleine (harmonische) Störung des Diffusionsfelds der Schmelze an der fluid/kristallinen Grenzfläche wird die Grenzfläche destabilisieren, wenn die Störung schneller wächst als die Grenzfläche selber. Daraus lässt sich eine Wellenlänge der Störung ermitteln, oberhalb derer die Grenzfläche instabil wird: $\lambda_d = 2 \pi \sqrt{l d_l / 2}$.

Wie im Schema 2.8 b,c angedeutet, kann der auf der Ausbuchtung befindliche Punkt A im Bild auf eine im Vergleich mit Punkt B geringere Temperatur/günstige Komposition treffen und deshalb verstärkt wachsen. Das thermische Modell beschreibt die meisten Dendriten in atomaren Systemen, die überwiegend in Zusammenhang mit stark unterkühlten Schmelzen auftreten ([170]). Die Richtung der Arme folgt kristallographischen Richtungen schnellster Wachstumsgeschwindigkeiten. Komplexe Strukturen können resultieren, wenn sich die Äste ihrerseits weiter verzweigen.

⁷Im thermischen Modell kann d_l durch $\gamma T_M c_p / \mathcal{L}$ beschrieben werden, in binären Systemen lautet sie entsprechend $\gamma / (\Delta c)^2 (\partial\mu/\partial c)$.

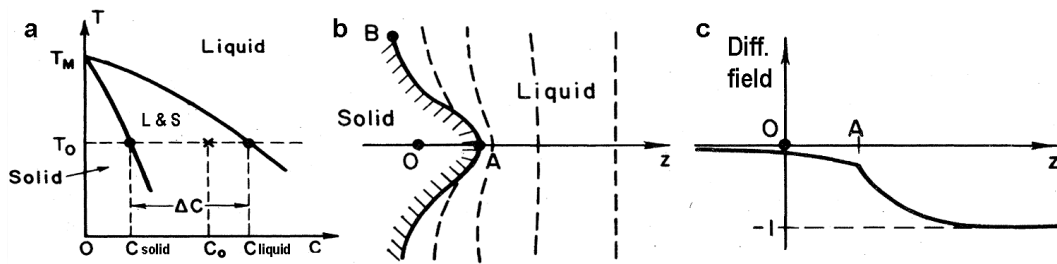


Abbildung 2.8: Schema zur Veranschaulichung der Mullins-Sekerka-Instabilität. **a** zeigt einen Abschnitt eines binären Phasendiagramms, Temperatur über der Konzentration c , mit Koexistenzbereich. **b** ist eine Kristall/Schmelz-Grenzfläche zu sehen, die gestrichelten Linien stellen Isothermen dar, z bezeichnet die räumliche Koordinate. In **c** ist ein Schnitt des dimensionslosen Diffusionsfelds zu sehen. Die Abbildungen sind [183] entnommen.

Bisher wurden dendritische Kristalle in kolloidalen Suspensionen nur vereinzelt in einkomponentigen Systemen beobachtet. Es ist zu bemerken, dass das die Partikel umgebendes Dispersionsmedium die entstandene Wärme effektiv abtransportieren sollte, was die Ausbildung von Temperaturgradienten unterbindet ([233]). Die Autoren argumentieren aus diesem Grund ausschließlich über einen Partikelkonzentrationsgradienten durch einen Dichteunterschied zwischen Kristall und Schmelze und ein diffusionslimitiertes Wachstum des Kristalls. Diese Voraussetzungen wurden für Hartkugel-Systeme in fluid-kristalliner Koexistenz an anderer Stelle bestätigt ([5], [252], [321]).

In einkomponentigen Hartkugel-Systemen wurde von Dendriten in fluid/kristalliner Koexistenz berichtet. Experimente in Mikrogravitation verhinderten ein durch die Sedimentation des Kristalls bedingtes Abscheren der Dendritenarme ([377], [283], [56]). Unter voller Gravitation erkennt man rechteckige fcc-Kristallite mit kaum ausgeprägten Dendritenarmen („Schmetterling-förmig“, [129]). Die äußeren Ränder dieser Kristalline sind gut definiert und zeigen teilweise scharfe Ecken.

Gast und Monovoukas beobachteten Dendriten in einkomponentigen, ladungsstabilisierten Partikeln im Zustand erhöhter Fremdionenkonzentration von $c_s = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ([104]). In fluid/kristalliner Koexistenz entstanden Dendritenarme von $70\text{-}150 \mu\text{m}$ Breite. Die unter dem Polarisationsmikroskop beobachteten Dendriten nukleierten heterogen an runden fcc-Kristalliten (verschiedene Orientierungen) oder an der Wand (übereinstimmende Orientierung).

Über Dendriten in Mischungen kolloidaler Partikel wurde bisher noch nicht berichtet.

Facetten und Rauigkeitsübergang

Die Oberfläche eines Kristalls stellt eine Störung des Kristallgitters dar, weswegen sie die Gesamtenergie stets erhöht. Wächst ein Kristall, kann sich ein weiteres Partikel an unterschiedlichen Stellen des Kristallits anlagern. Die Energie einer angeschnittenen Oberfläche ist größer, weil ihr mehr Bindungspartner fehlen als bei einer glatten Oberfläche. Betrachtet man jedoch die Entropie des Systems, bevorzugt diese eine raue Oberfläche, da darüber mehr Zustände realisiert werden können. Aufgrund dieser entgegengesetzten Verläufe wird bei tie-

fen Temperaturen eine atomar glatte, ab einer kritischen Temperatur eine raue Oberfläche bevorzugt. Der im Gleichgewicht stattfindende morphologische Übergang ist ein thermodynamischer Phasenübergang, der *Rauigkeitsübergang* genannt wird ([163], [71], [18]). Die kritische Temperatur einer Ebene ist gegeben durch $T_R = 2 \tilde{\gamma}_R d_{hkl}^2 / \pi$ ([367], [240], [18]). Dabei bezeichnet $\tilde{\gamma}_R = \gamma + \partial^2 \gamma / \partial \phi_0^2$ die Oberflächensteifigkeit, die aus der Oberflächenspannung γ und deren zweiten Ableitung nach dem die Oberflächenorientierung definierenden Winkel besteht. d_{hkl} bezeichnet den Ebenenabstand entlang der Oberflächennormalen. Weil die Übergangstemperatur damit richtungsabhängig ist, können bei einer bestimmten Temperatur einige Grenzflächen noch glatt sein, wenn einige schon rau sind. In der Abbildung 2.9, links, ist als Beispiel der Rauigkeitsübergang von ^4He zu sehen ([100], [18]). Für viele kristalline, atomare Systeme ist die kritische Temperatur des Rauigkeitsübergangs größer als die Schmelztemperatur. Deswegen lässt sich der Rauigkeitsübergang nicht beobachten und ihre Kristalle bleiben facettiert.

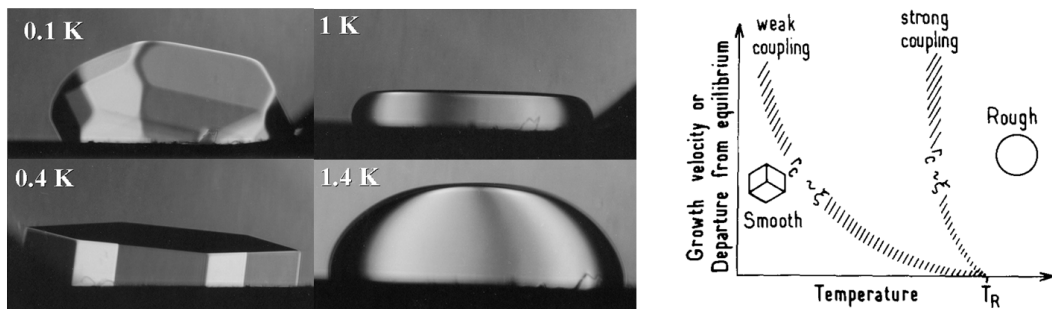


Abbildung 2.9: Links ist der Rauigkeitsübergang von ^4He . Mit fallender Temperatur zeigen sich immer mehr facettierte Oberflächen. Bild aus [20]. Rechts ist eine Graphik aus [19] zu sehen, die den dynamischen Rauigkeitsübergang illustriert. Es ist die Wachstumsgeschwindigkeit über der Temperatur aufgetragen. Die genaue Lage des Phasenübergangs hängt von der Wechselwirkung senkrecht zur Oberfläche ab.

Welche Kristallebenen im Gleichgewicht die Form des Kristalliten bestimmen, hat mit ihrer jeweiligen Oberflächenenergie zu tun, die das System zu minimieren versucht. Die Gleichgewichtsform eines Kristallits lässt sich über die Wulffsche Konstruktion darstellen: $\gamma_i / d_i = \text{konstant}$. Dabei bezeichnet γ_i die spezifische Oberflächenenergie der Fläche i und d_i die Distanz vom Kristallmittelpunkt. Wenn in alle Richtungen i der Abstand d_i abgetragen wird, ergibt sich ein Polyeder. Kristallebenen mit einer kleinen Oberflächenenergie werden zu großen Facetten. In atomaren Systemen kann der Kristallit seine Gleichgewichtsform nur bei ungestörtem Wachstum, langen Zeiträumen und relativ hohen Temperaturen einnehmen. Während des Wachstums ist die Oberfläche rauer als im Gleichgewicht, da neben den thermischen Fluktuationen auch stochastische Fluktuationen des Wachstumsprozesses hinzukommen. Auch im Nichtgleichgewicht wurde theoretisch und experimentell ein sogenannter *dynamischer Rauigkeitsübergang* gefunden werden, dessen Übergangstemperatur gegenüber der des Gleichgewichtsfalls zu niedrigeren Temperaturen verschoben und verbreitert ist ([239], [19]). Demnach lässt sich ein Übergang von glatten zu rauen Oberflächen entweder über eine Erhöhung der Temperatur oder über eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit erreichen, wie in Abbildung 2.9, rechts illustriert ist. Die Wachstumsgeschwindigkeit der jeweiligen kristal-

linen Ebene beeinflusst auch die Ausprägung der Facetten. Die am langsamsten wachsenden Ebenen werden die größten Facettenflächen ausbilden.

Von Facetten an kolloidalen Kristallen einer binären Hartkugel-Mischung berichten Kaplan et al. [164]. Die Komponenten unterscheiden sich mit $\Gamma = a_{kl}/a_{gr} = 0,07$ bis $0,29$ stark in ihren Radien. Die Autoren begründen die Facetten mit einer effektiv attraktiven Depletion-Wechselwirkung, bei der die Ansammlung der großen Komponente an der Wand entropisch günstig ist (siehe 2.4.2).

2.3.7 Einfluss der Polydispersität auf das Phasenverhalten und die Kinetik

Kolloidale Partikel besitzen aufgrund ihrer Herstellung im Gegensatz zu atomaren Systemen eine unvermeidliche Größenverteilung sowie mögliche Abweichungen in Form und Ladung. Die Polydispersität kann Einfluss auf die Struktur und die Dynamik des kolloidalen Systems haben. Im Kapitel 3.7 werden Messverfahren zur Ermittlung des mittleren Radius und der Radienverteilung vorgestellt.

Ein binäres Mischsystem kann, abhängig von der geometrischen Verträglichkeit der Größen und anderen, mit der Wechselwirkung in Bezug stehenden Parametern, als eine spezielle Form eines polydispersen, einkomponentigen Systems angesehen werden.

Für polydisperse Hartkugel-Systeme ändert sich das in Abbildung 2.2 gezeigte Phasendiagramm. Die Größenpolydispersität destabilisiert den Kristall, was die fluid-kristalline Phasengrenze und die Größe des Koexistenzbereichs verändert ([313]). Der Einfluss der Polydispersität wurde im Experiment ([268]), in der Theorie ([267], [23], [222]) und mit molekularen Simulationen ([74], [42]) untersucht. Durchgängig wurde eine ähnliche, maximale Polydispersität gefunden, oberhalb der keine Kristallisation mehr möglich ist. Die Abbildung 2.10 von Bolhuis et al. aus [42] zeigt Ergebnisse von Monte-Carlo-Simulationen, als Volumenbruch über der Polydispersität aufgetragen. Letztere wurde als die Standardabweichung der Größenverteilung durch ihren Mittelwert definiert. Man bemerkt, dass im Koexistenzbereich die fluide Phase eine höhere Polydispersität aufweist als die kristalline Phase. Die maximalen Polydispersitäten (5,7% im Kristallinen bzw. 12% im Fluiden) sind als Kreise markiert.

In kolloidalen Systemen ladungsstabilisierter, sphärischer Partikel vergrößert das langreichweitige Potential den mittleren Abstand zwischen den Partikeln. Typische Werte sind für Polystyrol-Partikeln um $a = 100\text{nm}$ im deionisierten Zustand ein mittlerer nächster Nachbarabstand um $1\mu\text{m}$. Dieser Abstand mildert die Auswirkungen der Größenpolydispersität, jedoch resultiert aus der Größenverteilung eine Ladungspolydispersität, die unterschiedliche Wechselwirkungsenergien zur Folge hat. Nur in Suspensionen mit sehr hoher Anzahl-dichte und somit kleinen mittleren Nachbarabständen wird davon ausgegangen, dass die Größenpolydispersität dominiert ([73]). Die in 2.10 abgebildeten Monte-Carlo-Simulationen ([325], [326]) zeigen eine Verschiebung des fluid-kristallinen Phasenübergangs zu niedrigeren Salzkonzentrationen bzw. höherer Anzahl-dichte und auf einen Fluid-Glas-Übergang bei einer Ladungspolydispersität von mehr als 26%. Weitere theoretische Untersuchungen bestätigen den fluid-glas-Übergang bei steigender Ladungspolydispersität ([213]).

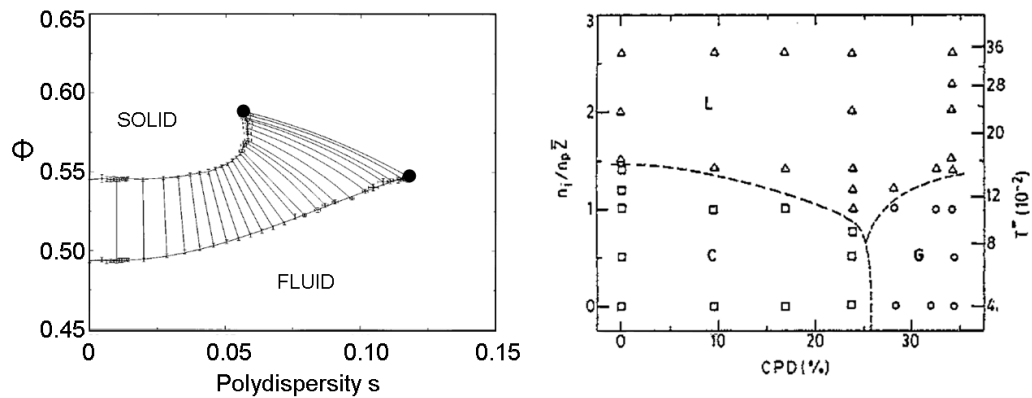


Abbildung 2.10: Links: Phasendiagramm eines polydispersen Hartkugel-Systems von Bolhuis et al. aus [42] ermittelt unter Verwendung von Monte-Carlo-Simulationen. Aufgetragen ist der Volumenbruch über der Polydispersität. Im Bereich fluid/kristalliner Koexistenz sind *Tie-Lines* (siehe Kapitel 2.4.1) eingetragen. Die roten Kreise markieren die Endpunkte des Koexistenzbereichs. Bei höherer Polydispersität ist keine Kristallisation mehr möglich. **Rechts:** Phasendiagramm eines Systems polydisperser, geladener Partikel von Tata et al. aus [325] aus Monte-Carlo-Simulationen. Aufgetragen ist das Verhältnis der Fremdionenanzahl pro Gegenion über der Ladungspolydispersität bei konstanter Partikelanzahldichte. \square , \circ und \triangle stehen für kristalline (C), glasartige (G) und fluide (L) Datenpunkte. Im deionisierten Zustand ist bei einer Ladungspolydispersität von 26% keine Kristallisation mehr möglich. Die Beschriftung wurde vergrößert.

Auch der Kristallisationsprozess kann durch Polydispersität beeinflusst werden. Simulierte Nukleationsraten eines Systems mit 5% Polydispersität von Auer und Frenkel ([14]) sind um mehrere Größenordnungen erniedrigt gegenüber dem monodispersen Fall aufgrund steigender Oberflächenenergie der Keime und einer reduzierten Kristallisationsenthalpie.

Henderson et al. [131] stellen bei Experimenten mit harten Kugeln von einem Volumenbruch $\Phi = 0,58$ bei einer Vergrößerung der Polydispersität von 6 zu 11% eine zehn mal kleinere Nukleationsrate fest, was sie mit dem Entfernen von stärker abweichender Partikel in die Restschmelze begründen.

In Experimenten von Stipp ([321]) innerhalb unserer Arbeitsgruppe sind die Auswirkungen kleiner Polydispersitäten in Hartkugel-Systemen erst spät im Kristallisationsprozess zu beobachten. Er vermutet, dass der Einfluss der Polydispersität erst bemerkbar wird, nachdem der Kristall die Komponenten wenig abweichender Radien aufgebraucht hat.

Bezüglich des Einflusses der Polydispersität auf den Kristallisationsprozess existieren für ladungsstabilisierte Systeme noch keine Untersuchungen.

2.4 Binäre Mischungen

2.4.1 Einleitung

Das Gleichgewichtsverhalten zweikomponentiger Systeme ist abhängig von der Mischbarkeit, den relativen Konzentrationen der Komponenten sowie den Systemparametern. Sind zwei Gase stets vollständig mischbar, ist dies bei flüssigen bzw. fluiden und festen Systemen nicht unbedingt der Fall und es können sich mehrere Phasen ausbilden. Nach dem *Gibbschen Phasengesetz* (2.3.1) ist in binären Systemen die Zahl der miteinander auftretenden Phasen auf vier begrenzt. Zur Beschreibung einer Mischphase alleine benötigt man folglich drei unabhängige Variablen und damit auch zum Aufspannen des Phasendiagramms. Normalerweise trägt man einen Systemparameter in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis p der Komponenten auf und der dritte Parameter wird konstant gehalten. Im Fall von Metallsystemen ist dies die Temperatur (oder der Druck) über das Gewichtsprozent (Masse einer Komponente durch Gesamtmasse in %) oder Atomprozent (Anzahl der Atome einer Komponente durch Anzahl aller Atome in %) bei isobaren (isothermen) Verhältnissen.

Der Übergang von einem einkomponentigen zu einem binären System geht immer mit einer Erhöhung der Entropie einher, denn über mögliche Permutationen der Komponenten erhöht sich die Zustandssumme (siehe Anhang B.2, links). Die Mischbarkeit und das Aussehen des Phasendiagramms bestimmt der Verlauf des thermodynamischen Potentials als Funktion der Komposition, z.B. unter Vernachlässigung der mechanischer Arbeit sowie als zeitliche und räumliche Mittlung $\mathcal{G} = \mathcal{U} - TS$, wobei \mathcal{U} die Innere Energie darstellt. Betrachtet man die Wechselwirkungsenergie eines Mischkristalls der Komponenten A und B, lässt sie sich vereinfacht aus den Paarwechselwirkungsenergien der benachbarten Komponentenpaaren AA, BB und AB erhalten, gewichtet mit ihrem relativen Anteil und unter Kenntnis der Paarverteilungsfunktion (siehe z.B. Formel 3.24 für einen ungeordneten Substitutionskristall). Darüber erhält man eine durch das Mischen entstandene Energiedifferenz relativ zu den ungemischten Systemen, die *Mischungsenergie* (Mischungswärme). Ist dieser Term negativ, so kann die Mischung eine Verringerung seines thermodynamischen Potentials erreichen und es wird beim Mischen Energie frei. Ist sie hingegen positiv, liegt es an der Temperatur und dem Entropiegewinn der Mischung, ob es zur Entmischung kommt (siehe Anhang B.2, rechts). Kann das System seine Freie Enthalpie erniedrigen indem es entmischt, entsteht ein Zweiphasengebiet, dessen unterschiedliche Zusammensetzung den Kontaktpunkten einer Doppel-Tangente an die $\mathcal{G}(p)$ -Kurve entspricht, denn die im Gleichgewicht befindlichen Phasen müssen das selbe chemische Potential $\mu = V (\partial \mathcal{G} / \partial p)_{T,p}$ aufweisen. Analog verhält es sich im Fall einer Mischung zweier verschiedener Kristallstrukturen oder einem fluid/kristallinen Koexistenzbereich, in dem zwei verschiedene Kurven $\mathcal{G}(p)$ um den Zustand minimaler Freier Enthalpie und damit um einen Platz im Gleichgewichtsphasendiagramm konkurrieren. Wenn sie koexistieren bedeutet das, dass die Freie Enthalpie in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei festgehaltenen restlichen Kontrastparametern zwei Minima aufweist. (siehe Anhang B.3).

Diese Arbeit behandelt den fluid-kristallinen Phasenübergang. In diesem Zusammenhang existieren in atomaren Systemen unterschiedliche Typen von binären Phasendiagrammen in den

Auftragungen der Temperatur T (oder dem Druck p) über der Komposition (üblicherweise dem Mol- oder Atomanteil $p = N_B / (N_A + N_B)$). Die Diagrammtypen werden in der Abbildung 2.11 anhand von T - p -Auftragungen vorgestellt. Bei der p - p -Auftragung, die von geringerer technischer Bedeutung ist, muss beachtet, dass sich die flüssige Phase - im Gegensatz zu T - p - unterhalb der festen Phase befindet. In den Phasendiagrammen bezeichnet man als *Liquidus* die Grenzlinie der rein flüssigen bzw. fluiden Phasen, die des Festen als *Solidus*. Bereiche im Phasendiagramm in denen keine Mischung thermodynamisch stabil existieren kann werden als *Mischungslücke* bezeichnet.

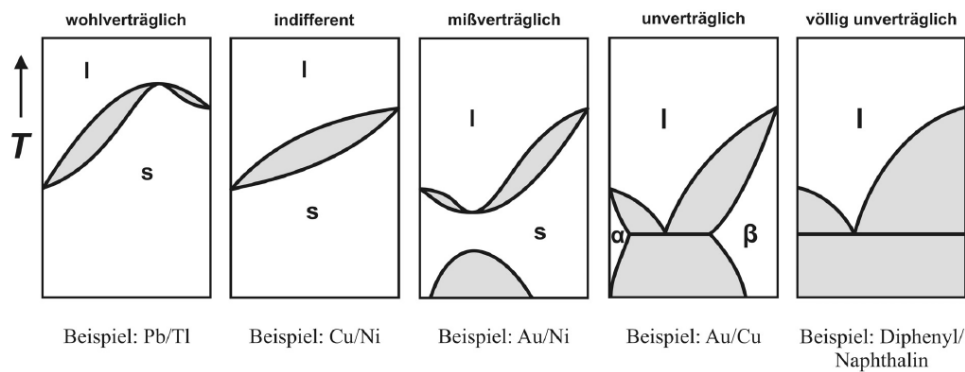


Abbildung 2.11: Schematische Beispiele binärer Phasendiagrammtypen in der Auftragung Temperatur gegen Mischungsverhältnis. l: flüssige Phase (liquid), s: feste Phase (solid). Graue Bereiche bezeichnen Mischungslücken. Von links nach rechts nimmt die Mischbarkeit in der kristallinen Phase ab: Oberes Azeotrop, ideale Mischbarkeit (*Spindel*), Unteres Azeotrop, eutektische Diagramme mit und ohne Randlöslichkeit. Zweiphasengebiete sind Grau markiert. Abbildung aus [159].

Im Fall der Mischbarkeit zweier Komponenten im Flüssigen bzw. Fluiden wie auch im Festen bei allen Mischungsverhältnissen spricht man von einer idealen Mischbarkeit. Die in der flüssigen bzw. fluiden Phase ungeordnet vorliegenden Komponenten sind im Kristallinen in der Lage, sich ein gemeinsames Kristallgitter zu teilen und einen Mischkristall (solid solution) entstehen zu lassen. Da sich die Komponenten in Größe, Ladung und Bindungscharakter ähneln und das gleiche Kristallgitter ausbilden, können die Komponenten im Mischkristall substitutionell eingebaut werden und neigen dazu, die Gitterplätze zufällig verteilt zu besetzen (random ordered substitutional crystal). Das Phasendiagramm in der Auftragung Temperatur (oder Druck) über Komposition besitzt einen Koexistenzbereich von flüssiger bzw. fluiden Phase und Kristall, deren Anteile und Mischungsverhältnisse über Hebelgesetze errechnet werden können. Dabei bezeichnet man in dem Zusammenhang eine *Tie-Line* als eine Isotherme, die die Kompositionen der zweier Phasen (hier Kristall und Schmelze) im Koexistenzbereich verbinden. Diese von Liquidus und Solidus begrenzte Mischungslücke hat die Form einer Spindel, weil sich Liquidus und Solidus am linken und rechten Rand auf der Phasenübergangstemperatur reinen Komponente treffen. Ein schematisches spindelförmiges Phasendiagramm ist in 2.11 als 2tes von links zu sehen, das Beispiel Se-Te im Abbildungsanhang in B.6, oben links. Das Phasendiagramm wird als indifferent bezeichnet, da die Mischbarkeit in der flüssigen bzw. fluiden und der festen Phase gleich stark ausgeprägt ist. In Systemen, bei denen die Komponenten entweder in der festen oder in der flüssigen bzw. fluiden Phase ver-

träglicher sind, weicht die fluid-kristalline Phasengrenze von einem linearen Verlauf mit p ab (siehe Ag-Au B.6, oben rechts). Entwickeln sie ein Schmelzpunktminimum oder -maximum an dem sich Liquidus und Solidus berühren, nennt man diesen Ort den *azeotropen Punkt*. Dort ändert die Mischung während ihrer Abkühlung von der Schmelze zum Kristall ihre Zusammensetzung nicht (in Abbildung 2.11 links und mittig). Das Beispiel Cu-Au ist in Abbildung B.6 zu sehen. *Hume-Rothery* ([142]) formulierte empirische Regeln, dass nur dann ein substitutioneller Mischkristall gebildet wird, falls das Radienverhältnis $0,87 > a_{kl}/a_{gr}$ ist und sich die Elektronegativität der Komponenten ähneln. Die Elektronegativität beschreibt, wie stark ein zur chemischen Bindung gehöriges Elektron von einem Element vereinnahmt wird. In der Regel nimmt die Elektronegativität innerhalb einer Elementperiode von links nach rechts und innerhalb einer Elementgruppe von unten nach oben zu und ist zusätzlich abhängig von dem Atomverband in dem sich das Element befindet. Nach Allred und Rochow ist die Elektronegativität $\propto \frac{e^2 Z_a^*}{r_a^2}$, unter Verwendung der effektiven, durch die inneren Elektronen abgeschirmte Ladung des Atoms Z_a^* ([310]) und des effektiven Atomradius r_a ([9]). Das Verhältnis der Elektronegativitäten ist nicht nur eine Aussage über das Verhältnis der effektiven Ladungen sondern vor allem ein Maß des ionischen Charakters der Wechselwirkung.

Sind die Komponenten nicht oder nur bei bestimmten relativen Konzentrationen mischbar, werden sie entmischen bis sie günstigere Mischungsverhältnisse erreichen, im Extremfall trennen sich die Komponenten vollständig. Ist die Bindung bei einem bestimmtem stöchiometrischen Verhältnis besonders günstig, spricht man von einem *Compound (Verbindung)*, typisch für Komponenten sehr unterschiedlicher Elektronegativität. Die Komponenten von Mischkristallen können außer substitutionell auch auf Zwischengitterplätzen angeordnet werden, wenn sie sich in ihren Radien stark, in ihrer Elektronegativität aber wenig unterscheiden. In beiden Fällen kann der Einbau zufällig verteilt oder geordnet erfolgen, letzteres nennt man auch eine *Überstruktur (superlattice)*. *Compoundkristalle* besitzen fast ausschließlich einen geordneten Einbau. Ein Beispiel eines solchen Phasendiagramms ist im Abbildungsanhang B.6 zu finden. Bei hohen Temperaturen liegt das azeotrope System für alle Mischungsverhältnisse einen ungeordneten fcc-Mischkristall, bei sehr niedrigen Temperaturen entwickelt es die Überstrukturen CuAu und Cu₃Au. Die geordneten Substitutionskristalle und ihre Intensitätsverteilung der Röntgenstreuung sind in Abbildung 3.17 zu sehen.

Wandelt sich eine vollständig mischbare Schmelze bei einer bestimmten Temperatur und Zusammensetzung (und bestimmten Druck) in zwei unterschiedliche feste Phasen, bezeichnet man diesen Punkt als einen *eutektischen Punkt* (in Abbildung 2.11 rechts und 2tes von rechts). Das Beispiel Ag-Cu ist in Abbildung B.6 zu sehen. Ein Punkt im Phasendiagramm mit einer Umwandlung zweier Phasen (fest und flüssig bzw. fluid) in eine feste Phase nennt man es einen *peritektischen Punkt*, bei einer flüssigen bzw. fluiden Phase in zwei Phasen (fest und flüssig bzw. fluid) ist es ein *monotektischer Übergang*. Eutektische Punkte sind (lokale) Liquidusminima und sind aufgrund der während des Verfestigungsprozesses in der Komposition unveränderlichen Entmischung in die zwei festen Phasen wichtig in der Materialverarbeitung. Die zwei kristallinen Phasen zeigen charakteristische Mikrostrukturen wie zum Beispiel Lamellen, Dendriten sowie sphärische, plättchen- und knotenartige oder nadelartige Kristallite, die Materialien eine höhere Festigkeit geben können. In der Abbildung 2.12 sind einige Beispiele gezeigt. Tiefe eutektische Systeme zeigen einen Trend zu metallischen Gläsern ([331]).

In diesem Abschnitt wurde folgende Literatur verwendet: [142], [271], [116], [12], [50], [216],

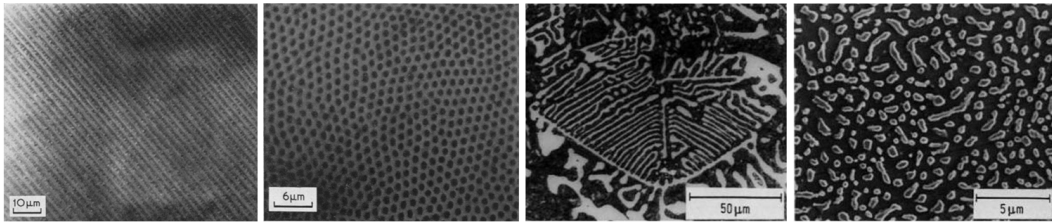


Abbildung 2.12: Beispiele eutektischer Morphologien. Von links nach rechts: Photomikrographie eines LiF-CaF und eines LiF-NaCl-Eutektikums [262], Morphologien von α Fe-WC und Al-Si [138].

[168] und [150].

Die experimentellen Parameter einkomponentiger, monodisperser Systeme geladener kolloidaler Partikel sind die Anzahldichte n und die Fremdionenkonzentration c_s . Im Fall der Mischung kommt die relativen Konzentrationen der Komponenten als Parameter hinzu. In dieser Arbeit wurde das *Mischungsverhältnis der Komponenten* einer binären Mischung als

$$\rho = \frac{n_{kl}}{n_{kl} + n_{gr}} \quad (2.13)$$

definiert, ausgehend von der Komponente mit kleinerem Durchmesser (Subskript kl) gegenüber der größeren Komponente (gr). Der Parameter ist analog zu dem in atomaren Systemen verwendeten Mol- oder Atomanteil. Weitere Parameter wurden folgendermaßen benannt:

$$\begin{aligned} \text{Gesamtanzahldichte: } n &= n_{kl} + n_{gr}, \\ \text{Radiusverhältnis: } \Gamma &= a_{kl}/a_{gr}, \\ \text{Ladungsverhältnis: } \Lambda &= (Z_G^{eff})_{kl}/(Z_G^{eff})_{gr}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Vergleiche mit Hartkugel- oder Metallsystemen lassen sich über das Radienverhältnis führen. Aufgrund des langreichweitigeren Potentials der geladenen Partikel gegenüber den Hartkugel-Systemen sollte die Asymmetrie schwächer sein als das Radiusverhältnis suggeriert. Da eine gesättigte effektive Ladung linear mit dem Radius verläuft (siehe Abschnitt 3.5.5), sollte sich das Radienverhältnis bei ähnlich hergestellten Partikel folglich von dem Verhältnis der effektiven Ladungen nicht stark unterscheiden. Um der langreichweitigen und in ihrer Reichweite variierbaren Wechselwirkung Rechnung zu tragen wird häufig ein sogenannter *effektiver Hartkugel-Radius* verwendet, indem man den Partikelradius um die Abschirmlänge $1/\kappa$ erweitert ([243]). Ein Vergleich der *Paarwechselwirkungsenergien am mittleren nächsten Nachbarabstand* kann Informationen über die unterschiedlichen Stärken, nicht aber über die Reichweiten der Wechselwirkung mitteilen. Wie auch im Fall des effektiven Hartkugel-Radius müssen die Komponenten bei konstanten Systemparametern (n , c_s) verglichen werden:

$$\begin{aligned} \text{Wechselwirkungsenergieverhältnis: } \mathcal{V}(d_{mean}) &= \mathcal{V}(d_{mean})_{kl}/\mathcal{V}(d_{mean})_{gr}, \\ \text{Verhältnis effektiver Hartkugel-Radien: } \Gamma_{HS} &= (a + \kappa^{-1})_{kl}/(a + \kappa^{-1})_{gr}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

2.4.2 Binäre Mischungen kolloidaler Suspensionen: Stand der Forschung

Die Forschung am Phasenverhalten von Mischungen kolloidaler Suspensionen findet Verwendung bei der Beantwortung grundlegender Fragen der Festkörperphysik als auch im Hinblick auf die industrielle Anwendbarkeit (Mischbarkeit, Entmischung). Seit einigen Jahren traten diese Systeme überwiegend in ihrer einfachsten Realisierung, der der Hartkugel-Systeme, in der Forschung in Erscheinung, die zunächst besprochen werden. Es folgt eine Übersicht über den Stand der Forschung an Mischungen geladener Partikel. Auf die bestehenden Literatur bezüglich des Zusammenhangs zwischen dem Phasenverhalten der Mischungen und ihrer physikalischen Eigenschaften wie Elastizität, Morphologie und Kristallisationskinetik wird vor Ort in den Kapiteln 4.4, 4.5, 4.6 und 4.7 eingegangen.

Binäre Hartkugel-Systeme

Aufgrund ihrer fehlenden inneren Energie ist das Phasenverhalten von Hartkugel-Systemen rein entropischer Natur, weswegen ihre Mischungen nur durch das Radien- und Mischungsverhältnis ihrer Komponenten charakterisiert sind. Auf diese Weise lässt sich der Einfluss des Radienverhältnis auf die Mischbarkeit komplexerer Systeme getrennt untersuchen. Sieht

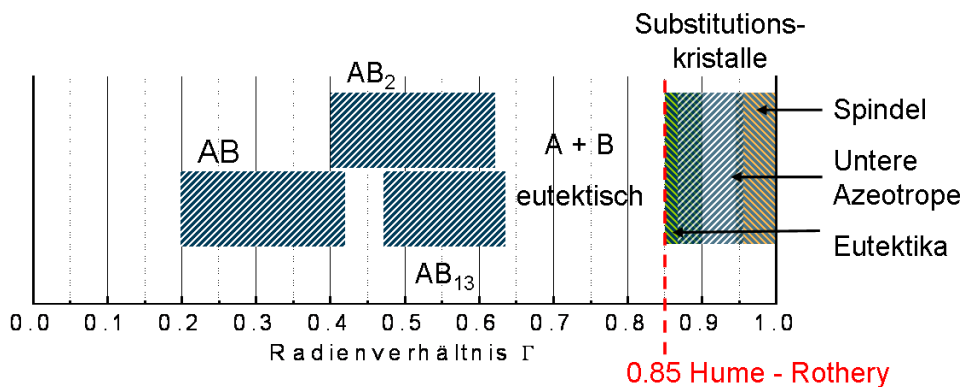


Abbildung 2.13: Phasendiagrammtypen in Hartkugel-Systemen abhängig von den Radienverhältnissen Γ der Komponenten. Mit fallendem Radienverhältnis zeigen errechnete Phasendiagramme einen spindelförmigen Koexistenzbereich, untere Azeotrope und eutektische Punkte. Die Mischbarkeitsgrenze stimmt mit dem Hume-Rothery-Verhältnis über ein. Experimente, Simulationen und Zellmodell-Rechnungen finden Überstrukturen im Gebiet nicht-mischbarer Komponenten. Das Diagramm wurde aus den im Text genannten Veröffentlichungen erstellt, deren Werte sich leicht unterscheiden, was mit der Schraffur angedeutet sein soll.

man von extremen Größenunterschieden ab, sind die Komponenten in der fluiden Phase mischbar ([6], [193]). Mit ansteigendem Volumenbruch bildet sich entweder ein glasartig Zustand oder es entstehen Kristalle in der Form von ungeordneten oder geordneten Substitutionskristallen, oder den reinen Komponenten. Wie in Abbildung 2.13, einem aus der im folgenden erwähnten Literatur erstellten Diagramm, ersichtlich, sind Mischungen mit einem

kleinen Radiusunterschied in dichtest gepackten Strukturen vollständig mischbar. Für $\Gamma = 0,97$ und $0,95$ ([172], [62], [264]) wurden spindelförmige, bei $\Gamma = 0,9425 - 0,90$ azeotrope Phasendiagramme ([172], [264]) berechnet. Theoretische Rechnungen und Computersimulationen sagen den Übergang von ungeordneten Substitutionskristalle zu eutektischen Phasendiagrammen bei $0,875 \geq \Gamma > 0,85$ voraus ([25], [178], [59]). Binäre Hartkugel-Mischungen mit stärker unterschiedlichen Radien entmischen aus entropischen Gründen in die reinen Komponenten oder bilden Überstrukturen ([345], [35], [151]). Zellmodell-Rechnungen bzw. Simulationen zeigen eutektische Phasendiagramme mit Randlöslichkeit bei $\Gamma = 0,85$ ([61], [178]), ohne Randlöslichkeit bei $\Gamma = 0,80, 0,73$ und $0,62$ ([61], [62], [264]). Experimentell konnte ein letzteres bei $\Gamma = 0,785$ nachgewiesen werden ([177]). Es besteht in Mischungen, ähnlich wie in polydispersen Systemen, eine steigende Tendenz zur Verglasung ([369]). Bei Mischungen stärker unterschiedlicher Komponenten wurde jedoch auch eine Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Volumenbrüchen beobachtet und über Rechnungen bestätigt ([362], [363], [112]).

Veröffentlichungen berichten von einer Vielzahl von Überstrukturen in Verbindung mit Peritektika um $\Gamma < 0,8$. Bildet die binäre Mischung bei passenden Mischungsverhältnissen eine Überstruktur, ermöglicht dies ihre freie Volumen-Entropie stark zu erhöhen, auch wenn durch die höhere Ordnung die Konfigurationsentropie abnimmt. Eine Struktur der Verbindung $L_m S_n$ tritt dann auf, wenn ihr Volumenbruch für das Radienverhältnis Γ ein Maximum oberhalb des Wertes für dichtest gepackte Strukturen $\Phi = 0,74$ zeigt ([144]). Theoretisch wurden die Strukturen AB um $0,2 \leq \Gamma < 0,42$, AB_2 ($0,4 \leq \Gamma < 0,62$) in den Realisierungen AlB_2 und einer sogenannten Laves-Phase $MgZn_2$ ([128], [149]), $NaZn_{13}$ ($0,47 \leq \Gamma < 0,63$) und $CsCl$ (bei $\Gamma = 0,736$) über Zellmodell-Rechnungen ([60], [61], [332]) und Computersimulationen ([87], [85], [86], [88]) vorhergesagt und experimentell bestätigt ([311], [24], [69], [26], [27], [144], [291], [290]).

Binäre Mischungen geladener Partikel

In den letzten Jahren entwickelte sich ein reges Interesse an binären Mischungen entgegengesetzt geladener Partikel. Aufgrund des ionischen Charakters ihrer Bindung zeigen sie in experimentellen Arbeiten eine Fülle von Überstrukturen, deren Stabilität über Theorie und Simulationen bestätigt werden konnte ([192], [38], [147], [148]).

Das Phasenverhalten von Mischungen gleichnamig geladener kolloidaler Partikel, das Gegenstand dieser Arbeit ist, wurde noch wenig erforscht. Ladungsstabilisierte Systeme besitzen im deionisierten Zustand eine langreichweitige Wechselwirkung. Aus diesem Grund sind ihre Mischungen in geringerem Maße auf ähnliche Radien oder stöchiometrische Verhältnisse angewiesen, um eine gute Mischbarkeit aufzuweisen.

In der Abbildung 2.14 sind drei experimentell ermittelte Phasendiagramme von Mischungen unterschiedlicher Größen- und Ladungsverhältnisse von Meller und Stavans zu sehen ([227]). Ein Phasendiagramm dessen fluid-kristalline Phasengrenze linear mit dem Mischungsverhältnis läuft, findet sich bei ähnlichen Komponenten $\Gamma = 0,87$ und $\Lambda = 0,78$. Eine zum linearen Fall erhöhte Phasenübergangsdichte zeigt sich in der Mischung $\Gamma = 0,77$, $\Lambda = 0,67$. Die Phasengrenze weicht in der dritten Mischung mit $\Gamma = 0,54$, $\Lambda = 0,36$ noch wei-

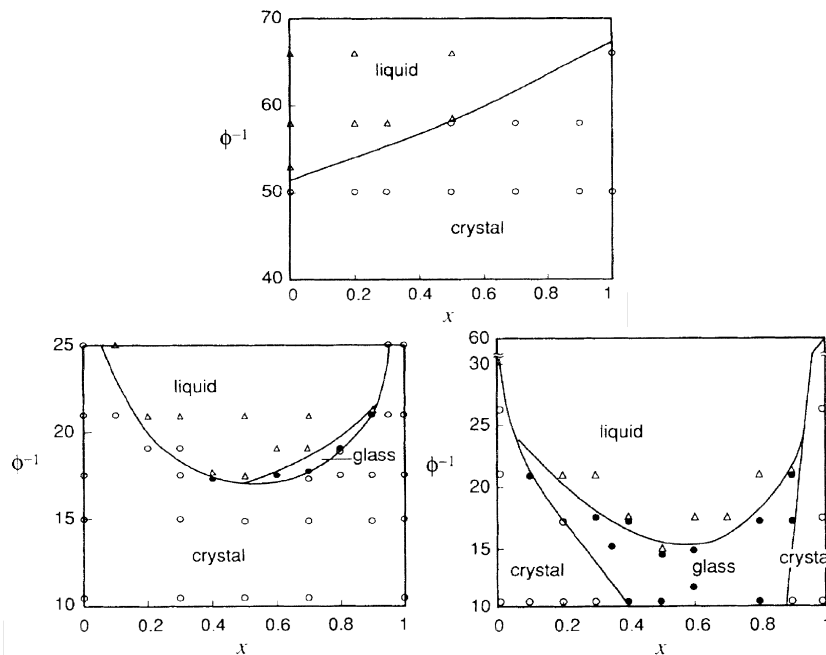


Abbildung 2.14: Binäre Phasendiagramme von Meller/Stavans ([227]) in der $1/\text{Volumenbruch}$ über p -Auftragung: **MellerStavans1** $\Gamma = 0,87$, $\Lambda = 0,78$, **MellerStavans2** $\Gamma = 0,77$, $\Lambda = 0,67$, **MellerStavans3** $\Gamma = 0,54$, $\Lambda = 0,36$. $n(p)$ -Auftragungen finden sich in den Abbildungen 4.2 4.4 und 4.6, jeweils links.

ter von dem linearen Verhalten ab. Die Diskussion des unterschiedlichen Phasenverhaltens der Mischungen erfolgt nur über das Radienverhältnis ihrer Komponenten, eine abnehmende Mischbarkeit im Kristallinen mit fallendem Γ wird festgestellt. Die hohe Anzahldichte der Phasenübergänge weist auf eine hohe Fremdionenkonzentration in der Präparation hin. In den Untersuchungen wurde die Kristallstruktur nicht ermittelt, weswegen keine auch keine Unterscheidungen zwischen ungeordnet und geordnet eingebauten Komponenten oder ein Nachweis einer Entmischung möglich waren. Obwohl kein Koexistenzbereich identifiziert wurde, bezeichnen die Autoren das erste Phasendiagramm als Spindel-Typ, das zweite, obwohl kein Aufeinandertreffen von Liquidus und Solidus bestätigt werden kann (siehe Abbildung 2.11), als Azeotrop und das dritte als eutektisches System, trotz einem fehlenden Nachweis einer eutektischen Entmischung.

Mischungen mit einer Deionisation hoher Qualität von Okubo et al. ([243]) der Parameter $\Gamma = 0,93$, $\Lambda = 0,74$ (PS85/PS91) und $\Gamma = 0,94$ (Si103/Si110) zeigen eine nahezu lineare fluid-kristalline Phasengrenze (Spindeltyp). Für die Mischungen $\Gamma = 0,78$, $\Lambda = 1,28$, $1,12$ (PS85/PS109a,b) unterschiedlicher Polydispersität weicht die Phasengrenze zu höheren Anzahldichten ab. Die Phasendiagramme, ursprünglich in einer Φ_{kl} über Φ_{gr} -Auftragung präsentiert, finden sich im Kapitel 4.2 und in Abbildung B.22 in verschiedenen Auftragungen. Sie zeigen ungeordnete Substitutionskristalle einer bcc-Struktur sowie teilweise einen Übergang zu fcc und glasartigen Strukturen bei hohen Anzahldichten. Das in Hartkugel- und Metall-Systemen für die substitutionelle Mischbarkeit kritische Radienverhältnis 0,85 wird also

weit unterschritten. Die Mischung PS85/PS109b weist bei hohen Anzahldichten als MgCu_2 und CaCu_5 interpretierte Überstrukturen auf. Diskutiert werden die Phasendiagrammtypen unter Verwendung des effektiven Hartkugel-Radienverhältnisses (siehe 2.15). Abhängig von der Anzahldichte, der angenommenen Fremdionenkonzentration und zusätzlich gewichtet mit dem Mischungsverhältnis unterscheiden sich diese Werte innerhalb des Phasendiagramms. Es wird herausgestellt, dass die Mischungen der beiden Spindel-Phasendiagramme im kristallinen ähnliche Werte um $\Gamma_{HS} \approx 0,98-0,99$, die mit geringerer Mischbarkeit im Kristallinen tiefere Werte um $0,9 - 0,93$ besitzen.

In unserer Arbeitsgruppe sahen Wette et al. in einer Mischung der Größenverhältnisse $\Gamma = 0,68$ und gleichen Ladungen $\Lambda = 1,01$ eine bei $p = 0,2$ scharf zu niedrigeren Anzahldichten abweichende fluid-kristalline Phasengrenze ([357]). Die Kristalle wurden als ungeordnet substitutive bcc-Struktur eingeordnet. Ohne Kenntnis des vollständigen Phasendiagramms wurden ungeordnete bcc-Substitutionskristalle in Veröffentlichungen unserer Arbeitsgruppe bei den Radienverhältnissen $\Gamma = 0,9, 0,85$ und $0,77$ (PS90/PS100b, PS85/PS100a, PS120/PS156) und den Ladungsverhältnissen $\Lambda = 0,96, 1,00$ und $0,77$ identifiziert. Die Untersuchungen erfolgten für unterschiedliche Mischungsverhältnisse bei festen Anzahldichten, sowie bei der Mischung PS90/PS100b für variable Anzahldichten bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 ([347], [348], [353], [323]). Bei Stichproben weiterer Mischungen von Okubo et al. ([241], [243], [246]) von $\Gamma = 0,56$ (Si103/Si184) wurden Hinweise auf MgCu_2 bzw. NaZn_{13} und CaCu_5 -Überstrukturen und bei $\Gamma = 0,62$ und $0,49$ (PS85/PS172 und PS85/PS251) zusätzlich auf eine eutektische Entmischung der Komponenten gefunden. Von einer möglichen Überstruktur berichten auch Liu et al. ([206], siehe Anhang B.27).

Glasartige Proben mit einer Tendenz zur Entmischung wurden von Lindsay und Chaikin in einer Mischung stärker unterschiedlicher Komponenten nachgewiesen ($\Gamma = 0,50, \Lambda = 0,44$, [201], siehe Abbildung B.31).

Im extremen Fall eines Systems von $\Gamma = 0,06$, untersucht in unserer Arbeitsgruppe ([272]), findet Phasenseparation im Fluiden und Clusterbildung der großen Komponente bei sehr geringer Zugabe der großen Komponente statt. Das unter dem Namen *Depletion interaction* in Hartkugel- oder Hartkugel/Polymer-Systemen bekannte Phänomen wird bei sehr großen Radienunterschieden beobachtet (Γ um $0,01-0,2$) (z.B. [263], [299]). Das Ausschluß der kleinen Komponente aus Regionen zwischen zwei großen Kolloiden führt zu einem osmotischen Druck von außen und damit effektiv zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den großen Partikeln.

Eine theoretische Untersuchung der Form der fluid-kristallinen Phasengrenze ohne zusätzliche Fremdionen findet sich in [304]. Über die Berechnung der freien Energien werden Phasendiagramme in der Auftragung $n(p)$ mit einer beinahe linearen fluid-fcc Phasengrenze bei $\Gamma = \Lambda = 0,90$ bis zu einem ausgeprägten Anzahldichtemaximum bei $\Gamma = \Lambda = 0,7$ vorausgesetzt. Unter Verwendung eines effektiven Hartkugelradius entsprechen diese Werte $\Gamma_{HS} = 0,96$ bis $0,86$, womit sie mit dem Hume-Rothery-Verhältnis für substitutionelle Mischbarkeit übereinstimmen. Weitere Resultate sind, dass eine zusätzliche Salzzugabe außer der erwarteten insgesamt höheren Phasenübergangszahl dichte ein deutlicher ausgeprägteres Maximum nach sich zieht. Dies wird damit erklärt, dass eine stärkere Abschirmung der Partikelladung den Hartkugel-Charakter des Systems verstärkt. Des Weiteren scheinen kleine Partikel in großen Partikeln besser mischbar als im umgekehrten Fall. Jedoch stimmt die grundsätzliche Vorhersage eines fluid-fcc Phasenübergangs bei den verwendeten Radien um 50nm bei Parti-

kelladungen von 270 Elementarladungen nicht mit experimentellen Beobachtungen überein.

2.5 Zielsetzung

Für meine Arbeit ergibt sich hieraus die Aufgabe, einen Überblick über das Phasenverhalten binärer Mischungen langreichweitig repulsiver, sphärischer kolloidaler Partikel zu erhalten. Anzahldichte- und kompositionsabhängige Beobachtungen ermöglichen Phasendiagramme, die durch die Wahl verschiedener Radien- und Ladungsverhältnisse, vervollständigt durch schon existierende experimentelle Arbeiten, einen möglichst breiten Parameterraum abdecken sollten. Die hierbei zu beantwortenden Fragen betreffen die Zusammenhänge zwischen der Parameterdiskrepanz der Komponenten und dem Phasenverhalten der Mischung. Ferner können Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen den hier verwendeten langreichweitig repulsiven Systemen und dem schon bekannten Verhalten hartkugelähnlicher Systeme und dem von Metallsystemen beleuchtet werden. Weitere Untersuchungen der physikalische Eigenschaften der Proben sollen die Phasendiagramme ergänzen, wie die Ermittlung der der Kristallstruktur der Mischungen, der Veränderung des Schermoduls, der Verfestigungskinetik und der Morphologie innerhalb des Phasendiagramms und zwischen den Mischungen unterschiedlichen Phasenverhaltens.

Zunächst müssen die für die Mischungen benötigten Suspensionen reproduzierbar zu präparieren und gut zu charakterisiert werden, wovon im folgenden Kapitel 3 berichtet wird. Von diesem Ausgangspunkt aus können interessante Komponenten unterschiedlicher Radien- und Ladungsverhältnisse für Mischungen ausgewählt werden, über deren Untersuchung das danach folgende Kapitel 4 berichtet.

Kapitel 3

Einführung der Messverfahren anhand der Charakterisierung einkomponentiger Systeme

3.1 Einleitung

In diesem Kapitel soll anhand von einkomponentigen geladenen Systemen die Charakterisierung einer Suspension und die verwendeten Messmethoden vorgestellt werden.

Die Phase einer Suspension geladener kolloidaler Partikel ist abhängig von der Wechselwirkungsstärke und -reichweite der Partikel. Die Wechselwirkung zwischen den Partikeln kann beschrieben werden durch die in Abschnitt A.1 eingeführte Paarwechselwirkungsenergie. Die die Wechselwirkung charakterisierenden Parameter sind der Radius a und die effektive Ladungszahl Z^{eff} des Partikels sowie die Anzahldichte der Partikel in der Suspension n und die Fremdionenkonzentration c_s .

Zunächst werden die verwendeten Partikel (3.2) und ihre Präparation vorgestellt (3.3). Die Parameter a und Z^{eff} und die Form und Breite ihrer Verteilung sind durch die Herstellung der Partikel und Wahl des Dispersionsmediums festgelegt.

Die Bestimmung der Partikelanzahldichte der Suspension kann mit Hilfe der statischen Lichtstreuung erfolgen (3.4). Aus diesen Untersuchungen lassen sich darüber hinaus Informationen über Struktur, Phase, Morphologie und Partikelform erhalten.

Die effektive Ladung der Partikel kann über mehrere Methoden ermittelt werden (3.5). Eine davon ist die Konduktometrie (3.5.1), mit deren Hilfe auch die Fremdionenkonzentration c_s gemessen werden kann. Aus dem mit der Torsionsresonanzspektroskopie messbaren Schermodul des kolloidalen Festkörpers lässt sich eine effektive Ladung errechnen (3.5.3), gleichzeitig ist die Methode sensitiv in Bezug auf die Struktur des Festkörpers. Es schließt sich ein kurzer Vergleich der erhaltenen effektiven Ladungen untereinander und mit numerisch ermittelten Ladungen des Poisson-Boltzmann-Zellmodells an. Darauf folgt ein Einschub der die Erweiterung dieser Methoden auf binäre Mischungen diskutiert (3.6).

Über die Frage nach der Kompositionsbestimmung in einer binären Mischung wird auf un-

terschiedliche Möglichkeiten der Partikelradienmessungen eingegangen (3.7), insbesondere auf die Methode der dynamischen Lichtstreuung. Damit sind alle Parameter vorhanden um ein Gleichgewichtsphasendiagramm aufzuspannen und das Phasenverhalten mit theoretischen Vorhersagen zu vergleichen (3.8). Das Phasenverhalten kann durch Sedimentation der kolloidalen Partikel beeinflusst werden, was in Abschnitt 3.9 diskutiert wird. Es folgen Beobachtungen der Kristallmorphologie mit Hilfe des mikroskopischer Methoden (3.10). Am Ende des Kapitels befindet sich eine Zusammenstellung der gemessenen Parameter der verschiedenen Partikelsorten die für die binären Systeme als Komponenten zur Verfügung stehen (3.11).

3.2 Verwendete Suspensionen

In dieser Arbeit werden Suspensionen von in Wasser dispergierten Polystyrol- (PS), Polystyrol-Poly-n-Butylacrylamid Copolymer- (PnBAPS), Polytetrafluorethylen- (PTFE) und Perfluoralkoxylalkan-Partikeln (PFA) verwendet. Des Weiteren werden Ergebnisse von Messungen an Silika-Partikeln (Si) gezeigt. Alle Partikel sind ladungsstabilisiert. Die Namen der Partikelsorten in dieser Arbeit bestehen aus der Abkürzung ihres Materials und ihres Durchmessers in Nanometern.

Die PS-, Si- und PFA-Partikel sind kommerziell erhältlich (siehe Tabelle 3.1), die PnBAPS-Partikel wurden freundlicherweise von BASF AG (Ludwigshafen, Deutschland), die PTFE-Partikel von Hoechst (Gendorf, Deutschland) zur Verfügung gestellt. Die Silika-Partikelsorte Si84 wurde in unserer Arbeitsgruppe nach dem Stöber-Prozess ([324]) von Holger Reiber hergestellt. Geladene Polystyrol-Partikel werden mit einer Emulsionspolymerisation hergestellt ([140],[130]), die prinzipielle Vorgehensweise ist nach Bangs ([21]) wie folgt: Tenside besitzen im Dispersionsmedium Wasser die Eigenschaft, oberhalb einer kritischen Konzentration sphärische Mizellen zu bilden. Dabei richten sich die Tensidmoleküle so aus, dass die hydrophoben Enden ins Innere der Zelle weisen und sich die hydrophilen Enden an der Oberfläche befinden. Die Mizellen sind monodispers, wenn sie aus der gleichen Anzahl Tensidmolekülen bestehen. Ein zur Herstellung verwendetes Tensid wäre z.B. Natrium-Dodecylsulphat (SDS). Nach diesem Schritt werden Monomere, z.B. Styrol zugegeben. Sie wandern in die Zelle und lassen diese aufquellen ([315]). Um die Monomere in der Zelle zu Polymeren zu verbinden, benötigt man einen Polymerisationsinitiator (z.B. Kaliumperoxodisulfat $K_2S_2O_8$). Dieser reagiert durch seine Radikale (zwei $-KSO_4$) mit dem Styrol, was ein Kettenwachstum zur Folge hat. Die Endgruppen der Ketten können an der Oberfläche in einem geeigneten Dispersionsmedium dissoziieren, dabei bewegen sich die Gegenionen (K^+) ins Medium und ihre geladenen Gegenstücke ($-SO^-$) bilden die Oberflächenladung des Partikels. Die PnBAPS-Partikel wurden laut Hersteller mit einer tensidfreien Emulsionspolymerisation synthetisiert und besitzen Sulfatgruppen ($-HSO_4$) auf der Partikeloberfläche woraus in Wasser Protonen (H^+) als Gegenionen resultieren.

Der Dissoziationsgrad und damit auch die Ladung der Partikel ist vom Dispersionsmedium abhängig. Bei der Wahl der Partikel spielt neben Radius, Ladung und deren möglichst geringen Polydispersität die Turbidität der Suspension eine Rolle. Eine starke Mehrfachstreuung in der Probe führt bei Untersuchungen mit Lichtstreuung zu Aufnahmen mit niedrigen Intensitäten

Probe	Hersteller	Batch Nr.	Oberflächen gruppe
PnBAPS68	BASF	2168/7387	-HSO ₄
PnBAPS70	BASF	0748/9378	-HSO ₄
Si84	Eigenproduktion		-SiOH
PS85 (D1C25)	IDC	767,1	-HSO ₄
PS90	Bangs Lab.	3012	-COOH
PS91 (D1C27)	Dow Chemicals	D1C27	
PS100a	Bangs Lab.	3512	-COOH
PS100b	Bangs Lab.	3067	-COOH
Si103 (CS81)	Catalyst+Chem. Ind.Co.	CS81	
PS109a (D1P30)	Seradyn Inc.	2010 M9R	
PS109b (D1B76)	Seradyn Inc.	2011 M9R	
PS120	IDC	10-202-66.3,-.4	-HSO ₄
PnBAPS122	BASF	2035/7348/7348	-HSO ₄
Si136 (CS121)	Catalyst+Chem. Ind.Co.	CS121	
PS156	Bangs Lab.	3067	-HSO ₄
PTFE180	Hoechst	TF9201	
PFA191	Hoechst	LM 13/300	
PS1106	IDC	PS2-1200,2149	

Tabelle 3.1: Partikeldatenliste: Probenname; Hersteller; funktionelle Oberflächengruppe

und einem schwachen Kontrast. Das Dispersionsmedium Wasser hat einen Brechungsindex von $\nu = 1,33$ für 20°C und 589 nm, Polystyrol und PnBAPS besitzen bei diesen Parametern einen Brechungsindex von um $\nu = 1,59$ ([101]), was bei $2a > 100\text{nm}$ und hohen Anzahldichten $n > 5\mu\text{m}^{-3}$ zu den genannten Schwierigkeiten führen kann. Mehrfachstreuungseffekte stellen bei den verwendeten PTFE-Partikel mit $\nu \approx 1,37$ ([44]) (PFA vergleichbar) kein Problem dar.

Die Sedimentation der Partikel sollte während des Beobachtungszeitraums vernachlässigbar sein. Polystyrol und PnBAPS bieten sich mit einer Dichte von 1050kg/m^3 ([44]) bzw. $1050 - 1080\text{kg/m}^3$ (Herstellerangabe) gegenüber Wasser (1000kg/m^3) an. Die relativ großen PFA- und PTFE-Partikel könnten mit Dichten von 2200kg/m^3 ([44]) einen Effekt zeigen. Zur Sedimentation einkomponentiger Suspensionen geladenen Partikel finden sich Messungen in Kapitel 3.9.2. Die Sedimentation in Mischungen wird in Kapitel 4.6 behandelt.

In Tabelle 3.1 finden sich die Partikelsorten mit ihren Herstellern und Partikeldurchmessern, in Kapitel 3 wird die Partikelcharakterisierung vorgestellt und im Anschluss alle gemessenen Partikelparameter aufgelistet (Tabelle 3.11).

3.3 Probenpräparation

Um aus den hochkonzentrierten PS- und PnBAPS-Suspensionen der Hersteller eine koagulatfreie Stammsuspension mit geringer Fremdionenkonzentration und definierter Partikelanzahl-dichte n zu erhalten, werden sie zunächst mit gefiltertem ($0.2\mu\text{m}$ Porengröße, Celluloseacetat, VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland) und deionisiertem Wasser verdünnt und mit Hilfe von Mischbettionentauscher (Amberlite, Roth, Karlsruhe, Deutschland) verschlossen einige Tage vor-deionisiert. Der verwendete Mischbettionentauscher besteht aus $0,5 - 1\text{mm}$ großen Kunstharzkügelchen von zwei verschiedenen Harzen. Das Kationentauscherharz tauscht positiv geladene Ionen im Wasser gegen H^+ - Ionen, der Anionentauscher negativ geladene Ionen gegen OH^- , die sich zu neutralem Wasser verbinden. Um die Deionisation zu beschleunigen, kann die Suspension regelmäßig bewegt oder geschüttelt werden (Rotator SB3, Stuart, Keison International Ltd, UK oder Taumelrollenmischer TRM-V, IDL GmbH&Co.KG, Deutschland). Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Ionentauscherkugeln nicht zerrieben werden, da diese Fremdkörper die Kristallisation der Suspension beeinflussen können. In den ersten Tagen wandern die Partikel zum Ionentauscher, was sich mit einem zunächst stärkeren Ionengradienten erklären lässt. Um Koagulat, das sich auch während des Deionisationsprozesses gebildet haben kann, herauszufiltern, werden sterile Spritzenfilter von $5\mu\text{m}$ (bei späterem Filtern auch $1,2\mu\text{m}$) Porengröße verwendet (Celluloseacetat, Minisart, Sartorius Stedim Biotech GmbH, Göttingen, Deutschland).

Suspensionen von PFA- und PTFE-Partikeln benötigen eine besonders behutsame Handhabung, da die Partikel einerseits hydrophob sind und sich an Luftoberflächen sammeln, andererseits zu irreversibler Koagulation bei Scherung neigen. Beim ersten Kontakt der Suspension mit dem Ionentauscher bewegen sich die Partikel stärker zu den Harzkugeln als bei PS- oder PnBAPS-Partikeln beobachtet und lassen sich nur durch vorsichtiges, mechanisches Rühren lösen. Um die Suspension abzumessen, können große, gekürzte ml-Pipettenspitzen verwendet werden, für Volumina unter einem Milliliter bietet sich das vorsichtige Ansaugen mit einer vorne gerade abgeschnittenen 1ml-Spritze (Injekt-F1ml, BRAUN, Melsungen, Deutschland) ohne Nadel (siehe Abbildung B.7, links, im Abbildungsanhang) an. Die Filterung kann einerseits grob mit einem zu einem Trichter gedrehten, mit Wasser benetzten Polyester-Filtergewebe (Porengröße ca. $50\mu\text{m}$) erfolgen oder man kann die Suspension bei erneuter Filterung durch einen vorher benetzten $5\mu\text{m}$ Spritzenfilter (siehe Abbildung B.7, rechts, im Abbildungsanhang) ohne zusätzlichen Druck hindurchtropfen lassen. Aufgrund der hydrophoben Natur der Partikel muss besonders darauf geachtet werden dass sich die Suspension nach der Filterung in vollständig gefüllten Probengefäßen befindet, da sonst neues Koagulat entsteht und sich die Anzahl-dichte - und bei Mischungen das Mischungsverhältnis - ändert. Die Proben dürfen nicht auf dem Taumelrollenmischer oder Rotator deionisiert werden. Statt dessen können sie als Standpräparation regelmäßig sanft per Hand bewegt werden, was den Deionisierungsprozess um bis um einen Monat verlangsamt.

Die theoretische Grenze der zusätzlichen Fremdionenkonzentration in einer Suspension ergibt sich durch das Eigendissoziationsprodukt von Wasser. Wasser dissoziiert nach der Gleichung



Bei 25°C hat das Produkt der Ionenkonzentrationen einen Wert von ([232])

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-14}(\text{mol/l})^2. \quad (3.2)$$

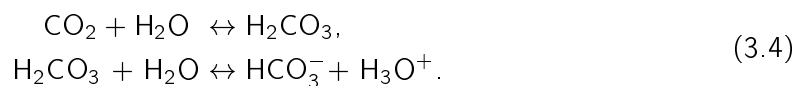
In reinem Wasser ist $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7} \text{mol/l}$.

$c(\text{H}_3\text{O}^+)$ wird gerne mit $c(\text{H}^+)$ abgekürzt. Löst sich eine Säure in Wasser, vergrößert sie die Gesamtkonzentration $c(\text{H}^+)$, denn sie bildet per Definition in wässriger Lösung H^+ -Ionen (Arrhenius-Konzept) beziehungsweise ist eine Substanz, die Protonen abgeben kann (Brønsted-Lowry-Konzept). Da das Ionenprodukt konstant bleibt, verringert sich $c(\text{OH}^-)$. Im analogen Fall der Suspension befinden sich für die negativ geladene Partikel positive Gegenionen im Wasser, die die Gesamtkonzentration $c(\text{H}^+)$ vergrößern. Die geladenen Partikel mit ihren Gegenionen wirken als starke Säure und werden deswegen das Verhalten des Amphoter Wasser bestimmen. Bei Partikeln mit einer effektiven Ladung von Z_σ^{eff} ergibt sich

$$c(\text{Gegenionen}) = \frac{nZ_\sigma^{\text{eff}}}{1000N_A} \quad (3.3)$$

in der Einheit $\text{mol/l} = \text{M}$ mit N_A als Avogadro-Konstante. Für typische Situationen ($n = 1\mu\text{m}^{-3}$, $Z_\sigma^{\text{eff}} = 500$) ergibt dies einen Wert um $c(\text{Gegenionen}) = 9 \cdot 10^{-7} \text{M}$. Die Gegenionen dominieren folglich gegenüber den aus dem Wasser stammenden H^+ -Ionen: $c(\text{H}^+) = c(\text{H}_3\text{O}^+) + c(\text{Gegenionen}) \approx c(\text{Gegenionen})$. Damit ergibt sich über das Ionenprodukt $c(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-8} \text{mol/l}$, was man mit der Fremdionenkonzentration c_s identifizieren kann. Zusätzliche Ionen gelangen in die Suspension von den Gefäßwänden, vom zur Verdünnung verwendetem Wasser und als CO_2 -Eintrag in Folge von Luftkontakt. Deswegen werden die verwendeten Materialien im Ultraschallbad mit Küvettenreiniger (*deconex*[®] 20NS, VWR Darmstadt, Deutschland oder *Fluca* Küvettenreinigungskonzentrat, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Deutschland) gereinigt und zweifach mit deionisiertem Wasser gespült. Darüber hinaus wird deionisiertes Wasser zum verdünnen verwendet, unnötiger Luftkontakt und Luftblasen in Küvetten vermieden und Standproben auf Ionentauscher gelagert der eingedrungene Fremdionen entfernt. Unvollständig gefüllte Probenküvetten und Vorratsgefäße in Pumpkreisläufen sollten mit Argon oder Stickstoff bedeckt werden.

Die Suspension in Kontakt mit der Luft enthält gelöstes CO_2 , maximal bei 25°C etwa 1,5g/l. Davon reagiert ca. 0,1% zu Kohlensäure H_2CO_3 . Daraufhin gebildete Ionen tragen zur Ladungsabschirmung bei. Die Reaktionen lauten



Um die Suspension in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte n zu untersuchen, kann ein Pumpkreislauf verwendet werden, für manche Untersuchungen bietet sich auch eine Präparation in Standproben an. Bei beiden Methoden lässt sich die Suspension deionisieren, beliebig oft scherschmelzen (Aufschmelzen der Kristalle durch Scherung) und in einer Probenküvette mit statischer und dynamischer Lichtstreuung sowie Torsionsresonanzspektroskopie untersuchen. Die in der Lichtstreuung verwendete Laserwellenlänge legt den erfassbaren Streuvektorbereich und damit die untersuchbaren Längen im Realraum fest. Das Streuvolumen und die Turbidität der Probe schränken die Streuintensitäten und Kontrast ein. In der Arbeit

wurden überwiegend zylindrische Küvetten mit einem Durchmesser um 1cm verwendet. In der im Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Kreislaufpräparation sind Messungen mit kontrollierter Salzionenzugabe durch die überbrückbare Ionentauscherzelle und die *in situ* ermittelbare Leitfähigkeit möglich. Auch die Qualität der Deionisation und die Anzahldichte ist darüber kontrollierbar. Außer einer zylindrischen Messzelle kann man eine Quarzglas-Flachzelle für mikroskopische Untersuchungen an den Kreislauf anschließen. Magnetventile im Kreislauf ermöglichen die Scherschmelzung kontrolliert zu beenden.

Die in Abschnitt 3.3.1 beschriebene Standpräparation auf Ionentauscher benötigt geringere Mengen an Suspension und hat den Vorteil, dass sie nach ausführlicher Deionisation ein relativ geringes Ansteigen der Untergrundionenkonzentration über längere Beobachtungszeiträume zeigt. Das ermöglicht die parallele Untersuchung von sehr langsam kristallisierenden Suspensionen, wie die in den nächsten Kapiteln behandelten Mischungen. Da Suspensionen mit PFA- und PTFE-Partikeln sehr empfindlich gegenüber Scherung sind, müssen sie als Standsuspensionen präpariert werden.

3.3.1 Die Standpräparation

Die Proben werden wie vorher beschrieben, aus einer gefilterten und vor-deionisierten Stammsuspension präpariert, meist mit einem weiteren Zwischenschritt mit zusätzlicher Filterung um die gewünschte Anzahldichte oder das Mischungsverhältnis einzustellen. Dabei ist darauf zu achten, dass erst das gefilterte, deionisierte Wasser auf den Ionentauscher zu geben ist, bevor die zu verdünnende Suspension dazu gegeben wird, um starke Ionengradienten und damit mögliche Koagulation zu vermeiden. Die Standpräparationen in dieser Arbeit erfolgten überwiegend in zylindrischen 2ml-Borosilikatglasküvetten von 1cm Durchmesser (Supelco, Bellefonte, PA, USA), die mit einer *Teflon*[®]-Dichtung verschlossen sind und ca. 0,2ml Ionentauscher enthalten (Photographie siehe 3.1, links). Vollständig gefüllt bzw. unter Argon als Schutzgas und mit dem Verschluss nach unten aufgestellt benötigen die Proben bei regelmäßiger Bewegung 1-2 Monate zur vollständigen Deionisation. Die Verwendung von Taumelrollenmischer oder Rotator kann diesen Zeitraum um einen Monat verkürzen. Der deionisierte Zustand lässt sich bei kristallinen Proben daran erkennen, dass die Kristallgröße nach einer Scherschmelze einen konstanten, minimalen Wert erreicht hat. Die Konzentration der Fremdionen dieser Präparationsmethode lässt sich nur indirekt ermitteln. Einerseits ist sie ein Fitparameter bei der Bestimmung der effektiven Schermodulladung, was eine grobe Abschätzung ergibt, andererseits kann man die Anzahldichte des Gefrierpunktes einer Partikelspezies mit der aus einer deionisierten Kreislaufpräparation vergleichen. Diese Vergleiche ergeben eine Fremdionenkonzentration um $c_s \leq 0,2 \mu\text{mol/l}$.

3.3.2 Die Pumpkreislaufpräparation

Die Abbildung 3.1, rechts zeigt eine Schemazeichnung des Pumpkreislaufs. Die Suspension wird mit Hilfe einer Peristaltikpumpe (1) (Typ TB, Meredos GmbH, Bovenden, Ger-

many) aus dem Vorratsgefäß (2) durch ein Ionenaustauschgefäß (3) und die zylindrische Zelle für Lichtstreuungsmethoden (4) oder eine Quarzglas-Flachzelle für die Mikroskopie (5) über ein Leitfähigkeitsmessgefäß (6) zurück in das Vorratsgefäß gepumpt ([36], [248]). Die Zellen und im die Hause angefertigten Plexiglasgefäße sind über Schraubverbindungen mit gasdichten Tetrafluorethylen-Perfluorpropylen-Schläuchen (Bohlender, Lauda-Königshofen, Deutschland) verbunden, als Pumpschlauch dient ein kompressibler Schlauch aus *Tygon*[®] (1,6mm stark, 7mm Außendurchmesser, *Norton*[®]). Über einen Bypass (7) kann für Messungen mit Salzionenzugabe das Ionenaustauschgefäß umgangen werden. Im Leitfähigkeitsmessgefäß (6) bestimmt eine für geringe Leitfähigkeiten geeignete Zelle mit einem Messgerät mit interner Temperaturkorrektur die Leitfähigkeit. Als Messgeräte standen WTW LF 538 bzw. LF340 (WTW, Weilheim, Deutschland) mit den Zellen LTA01 und LR325/01 zur Verfügung. Durch die Leitfähigkeitsmessung kann der Deionisationszustand und die Dichtigkeit des Kreislaufs kontrolliert werden und eine zugegebene Salzkonzentration sowie die Anzahldichte ist darüber bestimmbar. Ein Bypass der Zellen der durch Magnetventile (9) geschaltet wird, ermöglicht es die Scherschmelzung durch die Pumpe ohne Rückfluss zu beenden. Eine Suspension in einer Kreislaufpräparation kann eine Fremdionenkonzentration um $c_S = 0,1 \mu\text{mol/l}$ erreichen.

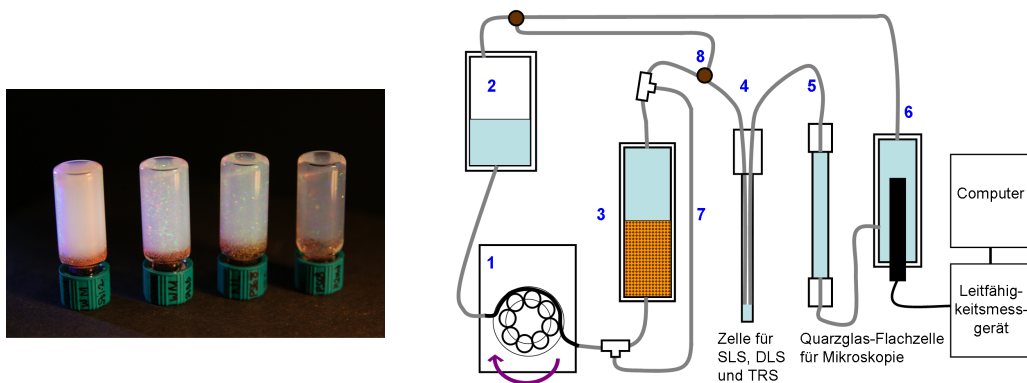


Abbildung 3.1: Links: Photographien von Standpräparationen in zylindrischen 2ml-Borosilikatglasküvetten von 1cm Durchmesser mit ca. 0,2ml Ionenaustauscherharz. Rechts: Schemazeichnung einer Pumpkreislaufpräparation bestehend aus Pumpe (1), Vorratsgefäß (2), Ionenaustauschgefäß (3) mit zylindrischer Messzelle (4) oder/und Quarzglas-Flachzelle (5) und Leitfähigkeitszelle (6). (7) und (8) bezeichnen Bypässe. Im Anhang B.8 ist eine Photographie der Pumpkreislaufpräparation zu sehen.

3.4 Anzahldichten- und Strukturbestimmung

3.4.1 Einleitung

Dieses Kapitel widmet sich der Einführung der statischen Lichtstreuung als Messmethode zur Untersuchung der Struktur (und darüber der Phase) der einkomponentigen kolloidalen Suspension. Des Weiteren wird auch auf die Morphologie und visuelle Bestimmung der Phase eingegangen. Suspensionen kolloidaler Partikel können mit visueller elektromagnetischer Strahlung untersucht werden, da die Abstände zwischen den Partikeln und teilweise auch die Größe der Partikel selbst in der gleichen Größenordnung wie die Lichtwellenlänge liegen. In einem statischen Lichtstreuexperiment wird das Licht eines Lasers an der Probe gestreut und die zeitlich gemittelte Streuintensität in einer Ebene in Abhängigkeit vom Streuwinkel θ bzw. Betrag des Streuvektors q gemessen. Im Anhang A.2 befindet sich eine kurze Herleitung der Streuung elektromagnetischer Strahlung an Materie. Da sich in den Experimenten der Arbeit auf die Untersuchung der Kristallstruktur konzentriert wird, folgt hiernach ein Abschnitt über den Strukturfaktor.

3.4.2 Der Strukturfaktor

Der Strukturfaktor $S(\vec{q})$ ist ein Anteil des Streusignals (siehe Formel A.14). Er beschreibt die Interferenz der von den verschiedenen Partikeln gestreuten Wellen und enthält Informationen über die Struktur des Systems. Nach der Herleitung im Anhang beschreibt man ihn als

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j^N \sum_k^N e^{i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \right\rangle. \quad (3.5)$$

$\vec{r}_{j,k}$ bezeichnen Ortsvektoren der N Streuzentren, die Klammern stehen für eine Zeitmittlung. In Kapitel 2.3.2 wurde er als das reziproke Analogon der Paarkorrelationsfunktion $g(\vec{r})$ vorgestellt. Dort sind in Abbildung 2.1 Strukturfaktoren unterschiedlicher Phasen zu sehen. Der fluide und glasartige Strukturfaktor lässt die Nahordnung des Systems erkennen, aus dem kristallinen Strukturfaktor lassen sich u. a. Kristallstruktur und Gitterkonstanten sowie die Kristallitgröße entnehmen.

Ein Einkristall besteht aus seiner Basis, einem einzelnen Partikel (oder Molekül oder Atom) oder einer Anordnung daraus, die sich auf den Gitterpunkten eines Gitters befindet. Das Gitter ist aus Elementarzellen aufgebaut. Sie konstruiert sich über Vektoren \vec{a}_1, \vec{a}_2 und \vec{a}_3 , deren Beträge die Seitenlängen der Zelle sind, die Gitterkonstanten. Durch Translation der Elementarzellen $\vec{T} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$ (mit ganzzahligen u, v , und w) lässt sich der gesamte Kristall ausfüllen. Die Elementarzelle kann nur einen Gitterpunkt enthalten wie z.B. die Wigner-Seitz-Zelle oder die kubisch-primitive Zelle (sc) oder mehrere, wie z.B. das kubisch raumzentrierte Kristallgitter (bcc). Bei einer Wahl des Ursprungs an einer Elementarzelle lässt sich jeder ihrer Gitterpunkte j durch eine Linearkombination der Vektoren \vec{a}_i und durch Zahlen zwischen null und eins beschreiben: $\vec{r}_j = u_j\vec{a}_1 + v_j\vec{a}_2 + w_j\vec{a}_3$.

In der Streutheorie wird das reziproke Gitter im Fourierraum verwendet, dessen Elementarzelle durch die reziproken Vektoren \vec{b}_1, \vec{b}_2 und \vec{b}_3 aufgespannt wird die senkrecht auf denen des

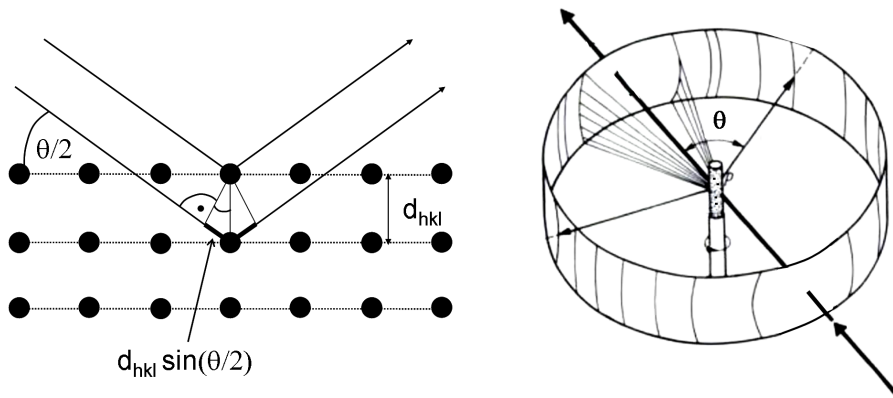


Abbildung 3.2: Links: Bragg-Bedingung an Netzebenen, Rechts: Kegel der Debye-Scherrer-Ringe für polykristallines Material

Realraums stehen. Analog zum Translationsvektor \vec{T} im realen Raum kann jeder reziproke Gitterpunkt durch eine ganzzahlige Linearkombination der Vektoren \vec{b}_i beschrieben werden. Es gilt

$$\vec{a}_i \vec{b}_k = 2\pi \delta_{ik}, \quad \vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}. \quad (3.6)$$

Der reziproke Gittervektor lautet $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$.

Die ganzen Zahlen hkl heißen Millersche Indizes. Elektromagnetische Wellen die an benachbarten Netzebenen gestreut werden können nur dann konstruktiv interferieren, wenn ihr Gangunterschied ein Vielfaches ihrer Wellenlänge $\lambda \leq 2d_{hkl}$ ist (siehe Abbildung 3.2, links). Dies ist in der Bragg-Bedingung

$$2d_{hkl} \sin(\theta/2) = n\lambda \quad \text{mit} \quad d_{hkl} = \frac{2\pi}{|h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3|} \quad (3.7)$$

formuliert. Dabei ist n eine natürliche Zahl und θ der Winkel zwischen der Verlängerung des einfallenden Strahls und dem gestreuten Strahl. In der Röntgenphysik wird oftmals $\theta/2$ als θ bezeichnet. d_{hkl} ist der Netzebenenabstand zweier Kristallebenen mit den Millerschen Indizes hkl . Die Bragg-Bedingung ist äquivalent zu der Bedingung nach Laue, die diese Bedingung im Dreidimensionalen ausdrückt. Dabei bezeichnen \hat{n} Einheitsvektoren:

$$\vec{G} \cdot (\hat{n}_f - \hat{n}_i) = n\lambda \quad (3.8)$$

$$\vec{G} \cdot (\vec{k}_f - \vec{k}_i) = 2\pi n \quad \text{bzw.} \quad e^{i\vec{G} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)} = 1 \quad (3.9)$$

Dabei bezeichnet \vec{k}_i den einfallenden und \vec{k}_f den gestreuten Wellenvektor. Die Bedingung bedeutet, dass man genau dann konstruktive Interferenz erhält, wenn die Änderung des Wellenvektors, also der Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ beim Streuprozess einem reziproken Gittervektor

\vec{G} entspricht.

Besteht die Probe aus polykristallinem Material, aus Kristalliten gleicher Struktur und zufällig verteilter Orientierung, kann die Bedingung $\vec{q} = \vec{G}$ immer von einigen Kristalliten erfüllt werden. Je kleiner die Kristallite bzw. je mehr sich im Probenvolumen befinden, umso besser ist die Statistik und umso dichter liegen die Bragg-Reflexe eines Netzebenenabstandes. Bei sehr feinkristallinen Proben bilden die Reflexe einen geschlossenen Debye-Scherrer-Ring (siehe Abbildung 3.2, rechts).

Aufgrund der Periodizität des Gitters muss nur eine Elementarzelle betrachtet werden. Da durch die Anzahl der Gitterpunkte pro Elementarzelle N_E dividiert wird, muss mit der Gesamtzahl an Gitterpunkten N multipliziert werden, die bei einem Streuer pro Basis $N_B = 1$ der Partikelanzahl entspricht. Die Elementarzelle enthält mehrere Gitterpunkte \vec{r}_j , die miteinander interferieren. Der Ursprung kann günstig gelegt werden: $\vec{r}_k - \vec{r}_j = -\vec{r}_j$. Damit ist die Intensität

$$\begin{aligned} I(q) &= I_{0,f} \frac{N}{N_B} \sum_j^{N_E} b_j(q) e^{-i\vec{q}\vec{r}_j} \\ &= I_{0,f} \frac{N}{N_B} \sum_j^{N_E} b_j(q) e^{-i(h_j\vec{b}_1 + k_j\vec{b}_2 + l_j\vec{b}_3)(u_j\vec{a}_1 + v_j\vec{a}_2 + w_j\vec{a}_3)}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

$\vec{b}_i\vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ führt zu

$$I(q) = I_{0,f} \frac{N}{N_B} \sum_j^{N_E} b_j(q) e^{-2\pi i(h_jx_j + k_jy_j + l_jz_j)}.$$

Wie in Abbildung 3.3 illustriert, ergibt sich aus der Gleichung 3.10 für kubische Systeme mit unterschiedlichen Gitterpunkten nur konstruktive Interferenz, wenn folgende Bedingungen erfüllt werden:

$$\begin{aligned} &\text{für kubisch primitiv sc: alle } hkl \text{ Kombinationen,} \\ &\text{für basiszentriert kubisch bcc: alle } h + k + l \text{ gerade} \\ &\text{und für flächenzentriert kubisch fcc: alle } hkl \text{ gerade oder ungerade.} \end{aligned} \quad (3.11)$$

In polykristallinen Proben wird sich die Domänengröße und -form der Kristallite über eine Faltung ihrer Fouriertransformierten mit dem Strukturfaktor auf das Streusignal auswirken. Dies ermöglicht, aus der Breite des Debye-Scherrer-Rings, die breiter wird, je kleiner die Kristallite sind, eine mittlere Kristallitgröße zu ermitteln. Die Breite der Bragg-Reflexe unterschiedlicher Millerscher Indizes und damit unterschiedlicher Netzebenenscharen im Kristall erlauben zusätzlich einen Rückschluss auf die Form des Kristallits ([185]). Eine einfache Möglichkeit ist die Verwendung der Scherrer-Formel ([289]), aus der man eine mittlere Kantenlänge eines Kristalliten mit kubischem Habitus

$$\bar{L} = \frac{2\pi K_{hkl}}{\Delta q_{hkl}} \quad (3.12)$$

erhält. Dabei bezeichnet Δq die Halbwertsbreite des Debye-Scherrer-Rings der Netzebenenschar (hkl) und K_{hkl} die Scherrer-Konstante unter der Annahme einer einheitliche Größenverteilung. Der Betrag der Scherrer-Konstante liegt für kubische Strukturen bei 1, 155 ([188],

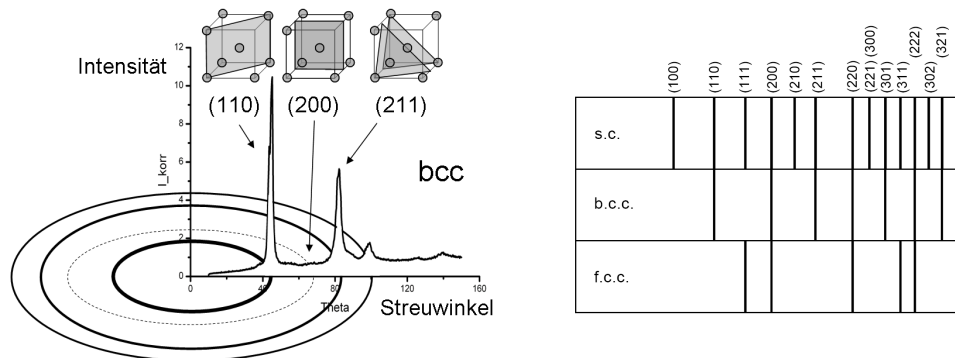


Abbildung 3.3: Links: Der kristalline Strukturfaktor ergibt sich mit der Bragg-Bedingung aus den Netzebenenabständen (hkl) und bei einer nichtprimitiven Elementarzelle aus zusätzlichen Auswahlregeln. Rechts: Auswahlregeln kubischer Kristallstrukturen anhand der relativen Lage der Streuung. Abbildung aus [252].

[189]). Optische Bauteile können die gemessene Peakbreite verändern und müssen für die Berechnung korrigiert werden ([353]).

3.4.3 Der Versuchsaufbau

Der Aufbau der statischen Lichtstreuanlage ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt. Photographien befinden sich im Abbildungsanhang B.9. Der Aufbau existiert sowohl einzeln, als auch als ein Bestandteil der auch zur dynamischen Lichtstreuung und Torsionsresonanzspektroskopie verwendeten sogenannten Kombinationslichtstreuapparat (siehe [293]). Der auf einem Antivibrationstisch (Optical Table TMC, Spindler & Hoyer, Göttingen) montierte Aufbau beinhaltet einen dem Experiment in Intensität und Wellenlängen anpassbaren Laser ((1), Kr-Ar, Innova 70 Spectrum, Coherent, Dieburg, Deutschland). Dieser durchläuft einen Strahlteilerwürfel (2), um einen Teilstrahl für den Aufbau der dynamische Lichtstreuung nutzen zu können. Der Teilstrahl der statischen Lichtstreuung wird über zwei Spiegel (3) auf die Probenebene geführt, wobei die lineare Polarisierung des Laserlichts gedreht wird. Ein nachfolgendes Glan-Thompson-Prisma (4) hebt diese Drehung auf (VV-Geometrie). Der Strahl wird durch zwei Linsen mit Pinhole geführt (5), um einen von zusätzlichen Reflexen bereinigten, nahezu parallelen Strahl zu erhalten. Optional kann eine weitere Linse (6) mit sehr großer Brennweite folgen, um den Strahl leicht zu fokussieren und damit die defokussierende Eigenschaft zylindrischer Küvetten zu kompensieren. Der Strahl trifft auf ein im Goniometerzentrum montiertes, in x -, y - und z - Richtung justierbares, austauschbares Indexmatchbad (7) mit Probenhalterung. Das Indexmatchbad (Hellma, Müllheim, Deutschland) aus Quarzglas (Brechungsindex $\nu = 1,458$) mit zwei planparallelen Ein- und Austrittsfenstern soll statische Reflexe vom Brechungsindexunterschied zwischen Luft und Probe vermindern. Es ist typischerweise mit Wasser ($\nu = 1,333$), Silikonöl ($\nu = 1,453$), Ethanol ($\nu = 1,361$) oder Isopropanol ($\nu = 1,378$) gefüllt. Die verwendeten Proben besitzen Wasser als Disper-

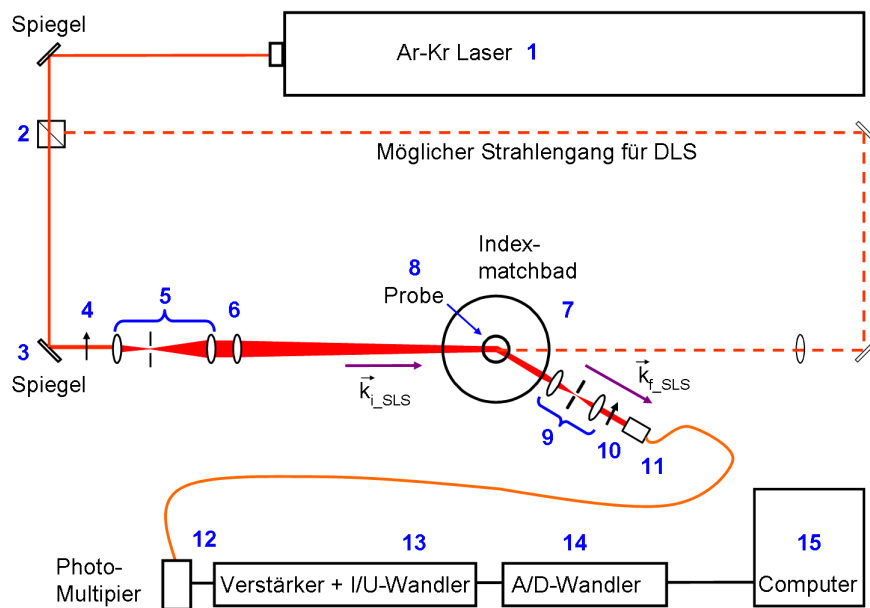


Abbildung 3.4: Schematischer Messaufbau der statischen Lichtstreuungsanlage.

sionsmedium (alle Indizes bezogen auf 20°C und 589 nm). Über den in allen drei Raumrichtungen justierbaren und austauschbaren Matchbad-Deckel wird die Probenküvette befestigt. Sie sitzt in einem für unterschiedliche Küvettenarten vorhandenen Probenhalterungsstab, der über einen *Teflon*-Konus und eine Hohlschraube im Deckel mittig gehalten wird. Die Probenküvette (8) hängt von oben in der Indexmatchflüssigkeit und lässt sich durch einen kugelgelagerten Rotationstisch (RTM80CC, Newport, Irvine, USA) im Deckel drehen, um die Kristallstatistik polykristalliner Proben zu erhöhen.

Das gestreute Licht gelangt durch zwei Linsen mit Pinhole (9) nach einem Analysator (10) in eine Faserkoppeleinheit mit Farbfilter (11) die auf einem Goniometerarm montiert sind. Diese koppelt das Licht in eine Multimode-Faser (LPC-03-457-50/125-M-4-10AC-40-3A-3-3, OZ-Optics) ein, die es in einen Photomultiplier (12, Photosensor Module W/Opto-8, H5783P-01, Hamamatsu Photonics, Japan) führt. In dem Photomultiplier entsteht über eine Photokathode mit nachgeschaltetem Sekundärelektronenvervielfacher aus dem Licht ein Photostrom. Dieser gelangt nach einem über mehrere Dekaden durchschaltbaren Verstärker in einem Strom/Spannungswandler (13) und als eine Spannung über eine A/D-Wandlertarte (14) in den Computer (15).

Ein in unserer Arbeitsgruppe geschriebenes Programm steuert den Goniometerarm und die Datenaufnahme. Typischerweise wird die Intensität über dem Streuwinkel θ in 0,25°-Schritten gemessen und 1000 Messungen pro Winkel gemittelt. Wird die Probe während der Messung gedreht, sind es 30000 Messungen und je eine Probenumdrehung pro Winkel. Die Daten werden im ASCII-Format gespeichert von dem aus sie in einem Programm wie z.B. *Origin* (OriginLab, Northampton, USA) ausgewertet werden können.

Die aufgenommene Intensität besteht aus folgenden Anteilen (siehe auch A.14):

$$I(q) = I_0^{App} \frac{1}{\sin\theta} (\mathcal{A}(q)P(q)S(q) + B(q)) \quad (3.13)$$

$$I_0^{App} \propto V_P^{90^\circ} I_L k_i^4 b(0)^2 n$$

Da das vom Detektor erfasste Streuvolumen winkelabhängig ist, muss folgende Korrektur erfolgen: $I_{korr} = I_{gemessen} \sin(\theta)$. Der streuwinkelunabhängige Anteil I_0^{App} ist abhängig vom Streuvermögen der Partikel in Vorwärtsrichtung $b(0)$, proportional zur eingestrahnten Laserintensität I_L , dem beleuchteten Probenvolumen bei 90° , $V_P^{90^\circ}$, und der Anzahl der Streuer, was bedeutet, dass sie bei gleich bleibendem Probenvolumen proportional zu der Partikelanzahldichte n in der Probe ist. Der Faktor $\mathcal{A}(q)$ ist eine Apparatefunktion, die Effekte beinhaltet, die die Intensität multiplikativ beeinflussen, u.a. von der Justage des Indexmatchbads und dem Ansprechverhalten des Detektors. Bei $B(q)$ handelt es sich um die Intensitätsverteilung des additiven Hintergrunds.

In der Herleitung wurde die Existenz von Mehrfachstreuung nicht beachtet, ein Effekt der bei großen Probenvolumina, höheren Anzahldichten und größerem Brechungsindexunterschied zwischen Partikeln und Medium verstärkt auftritt. Es resultiert eine insgesamt höhere Turbidität und ein Intensitätsanstieg bei größeren Winkeln.

3.4.4 Phasen- und Strukturbestimmung einkomponentiger Suspensionen

Visuelle Überprüfung der Phase

In der Abbildung 3.5, links sind Photographien von Standsuspensionen in der (von links nach rechts, a-d) fluiden Phase, der fluid/kristallinen Koexistenz und in der kristallinen Phase als Standpräparation in zylindrischen 2ml-Küvetten zu sehen.

Eine Suspension in der fluiden Phase besitzt eine Nahordnung die sich durch einen sanften Regenbogenschimmer ausdrückt (a).

Wird der Gefrierpunkt unterschritten, fängt die Probe an zu kristallisieren. Photographien einer vorher schergeschmolzenen, kristallisierenden Probe sind im Abbildungsanhang B.4 zu sehen. Die kristalline Phase zeigt unter der Beleuchtung mit weißem Licht ihre bunt schillernden Bragg-Reflexe. Zwischen dem Gefrier- und Schmelzpunkt koexistieren die fluide und kristalline Phasen, wobei die Kristalle zunächst ausschließlich heterogen an den Wänden und am Ionentauscher nukleieren (Bild b, siehe 2.3.5). Die Kristallite erscheinen in der selben Farbe, da sie alle mit der dichtest gepackten Ebene zur Wand hin orientiert sind ((110) für bcc, (111) für fcc). Die Abbildung 3.5, rechts, zeigt eine durch zusätzliche Fremdionen teilweise geschmolzene, vormals kristalline 2ml-Probe. Die Kristallite können im Laufe der Zeit absinken, da der Kristall eine geringfügig höhere Dichte besitzt (siehe unten). Andererseits weisen nicht vollständig deionisierte Suspensionen im Gebiet um den Ionentauscher stets die geringste Fremdionenkonzentration auf, was ein weiterer Grund wäre, Kristalle bevorzugt auf dem Ionentauscher zu finden. In der zunehmend unterkühlten Suspension nimmt der Anteil heterogener Nukleation ab und damit auch der Wandkristall zugunsten des homogen kristallisierten Materials. Im polykristallinen Material lassen sich die einzelnen Kristallite erkennen,

die mit geringerer Fremdionenkonzentration kleiner werden. Durch die exponentiell mit der Anzahldichte ansteigende Nukleationsratendichte ([293]) werden die Kristallite mit höherer Anzahldichte kleiner (Abbildungen c und d).

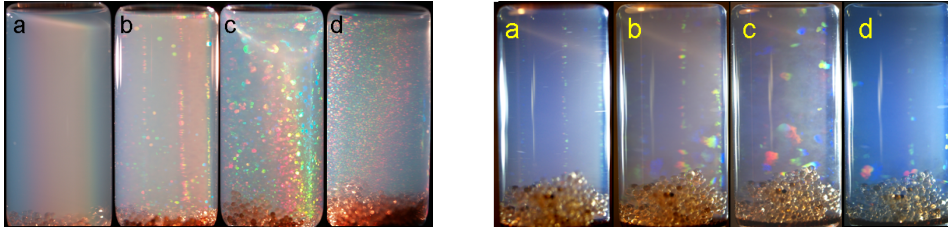


Abbildung 3.5: Photographien von Proben in 2ml-Küvetten unter Beleuchtung mit weißem Licht. **Links:** **a)** fluide Phase, **b)** fluid/kristalline Koexistenz in Form von Wandkristall und minimal homogen nukleiertem polykristallinem Material, **c)** und **d)** kristalline Phasen. **Rechts:** Eine Suspension von PnBAPS70-Partikeln in fluid/kristalliner Koexistenz in der Zeitentwicklung. Die Probe liegt mit $n = 2,8\mu\text{m}^{-3}$ knapp oberhalb des Phasenübergangs in der kristallinen Phase, zeigt jedoch aufgrund von erhöhter (zunächst homogen verteilter) Fremdionenkonzentration fluid/kristalline Koexistenz. Man erkennt die zeitliche Entwicklung der zunächst fluiden Probe die nach **a)** ca. 15 Minuten heterogen nukleierte Kristallite an der Wand und am Ionentauscher zeigt. **b):** Nach einem Tag sind die Kristalle gewachsen. Bild **c)** wurde nach einem Monat aufgenommen, dort ist zusätzliches, homogen nukleiertes polykristallines Material zu erkennen. **d):** Nach langer Zeit ist der Fremdionengradient so stark ausgeprägt bzw. ist der Kristall aufgrund seiner leicht höheren Dichte sedimentiert, dass er sich unten am Ionentauscher absetzt.

Bei hohen Anzahldichten kann ein glasartiger Festkörper beobachtet werden. Er besitzt wie die fluide Phase nur eine Nahordnung, was sich am Regenbogenschimmer in den Proben erkennen lässt. Die Abbildung 3.6 zeigen Standsuspensionen der Partikelsorte PFA191 mit von links nach rechts ansteigender Anzahldichte kristalline und glasartige Proben. In dieser

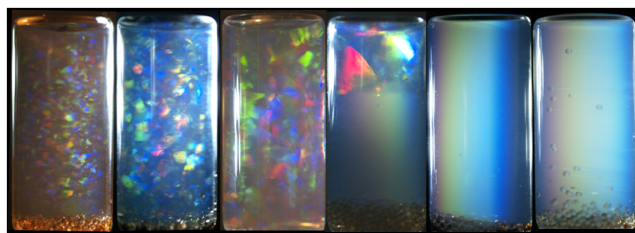


Abbildung 3.6: Photographien von deionisierten 2ml-Küvetten einer Suspension von PFA191-Partikeln zeigt kristalline und glasartige Proben in ansteigender Anzahldichte $n = 0,4, 2,4, 5,5, 5,7, 7,8$ und $9,4\mu\text{m}^{-3}$ (PFA191G,F,A,K,S6,S3).

Arbeit wurde zur Identifizierung der glasartigen Phase der Nachweis der Nah- und fehlenden Fernordnung über die statische Lichtstreuung verwendet. Um glasartige von fluiden Proben zu unterscheiden, wurde als Bedingung die Messbarkeit eines Schermoduls angewandt, da der glasartige Zustand ein amorpher Festkörper darstellt. Die Viskosität von unterkühlten Schmelzen steigt mit der Annäherung an den Glasübergang stark an, da weshalb man tech-

nisch den Glasübergang von atomaren Systemen auf jeweils vereinbarte, festkörpertypischen Viskositätswerte eicht ([174]). Darüber hinaus wäre ein Nachweis der eingefrorenen Langzeitdynamik mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung möglich.

Struktur und Anzahldichte der Probe

Zur Untersuchung der Struktur und zur Bestimmung der Anzahldichte der Probe lässt sich die statische Lichtstreuung verwenden (siehe Kapitel A.2). In der gemessenen Streuintensität ist der Strukturfaktor enthalten, der die Strukturinformation der kolloidalen Suspension besitzt (siehe Abschnitt 2.3.2). Zur Anschauung hier nochmal die Formel der gestreuten Intensität 3.13, die weiter oben schon besprochen wurde:

$$I(q) = I_0^{App} \frac{1}{\sin\theta} (\mathcal{A}(q)P(q)S(q) + B(q))$$

Sind apparative Effekte und der Formfaktor im Streusignal nicht dominant, lassen sich Informationen wie Phase, die Kristallstruktur und ihre Gitterkonstante aus der streuvolumenkorrigierten Streuintensität gewinnen.

Um jedoch den Strukturfaktor aus einer Messung zu erhalten, müssen die anderen Bestandteile des gemessenen Intensitätssignals entfernt werden.:

$$\text{Küvette mit Dispersionsmedium: } I(q)_{add} = I_0^{App} \frac{1}{\sin\theta} B(q),$$

$$\text{Strukturlose Suspension: } I(q)_{S(q)=1} = I_0^{App} \frac{1}{\sin\theta} (\mathcal{A}(q)P(q) + B(q)), \quad (3.14)$$

$$\text{Strukturfaktor: } S(q) = \frac{I(q) - I(q)_{add}}{I(q)_{S(q)=1} - I(q)_{add}}.$$

Additive Terme können durch Subtraktion des Messsignals einer mit dem Dispersionsmedium gefüllten Küvette beseitigt werden. Um den Formfaktor der Partikel und die Apparatefunktion herauszurechnen, kann man durch die Intensität einer (Dispersionsmediums-korrigierten) Messung der gleichen Partikel mit $S(q) = 1$ („strukturlos“) teilen. Dieser Zustand lässt sich durch eine Erniedrigung der Wechselwirkung zwischen den Partikeln über Verdünnung und/oder Fremdionenzugabe herstellen. Bei einer Verdünnung ändert sich einerseits die Anzahldichte, die genau bestimmt (z.B. mit Turbimetrie) und im Nachhinein korrigiert werden muss. Andererseits besitzt die verdünnte Probe einen zum Original unterschiedlich großen Mehrfachstreuanteil, was im Strukturfaktor zu Abweichungen bei hohen Streuvektoren führen kann. Werden der Probe andererseits zu viele Fremdionen beigesetzt, besteht die Gefahr der Koagulation der Partikel.

In der Abbildung 3.7 ist rechts ein kristalliner Strukturfaktor einer PnBAPS70-Suspension und links seine zugehörigen Messungen zu sehen. Die schwarze Kurve ist die streuvolumenkorrigierte Intensität der statischen Lichtstreuung. Die blaue Kurve ist eine Messung an einer wassergefüllten Küvette. Für die strukturlose Probe wurde die Wechselwirkung durch ein schrittweises Eintropfen einer 400 μM NaCl-Lösung bis zu einer Salzzugabe von insgesamt 8-10 μM bei zusätzlichem CO_2 -Eintrag durch Luftkontakt reduziert (rot). Aus den Bragg-Peaks der Messung kann auf die Kristallstruktur der Probe und die Gitterkonstante(n) geschlossen

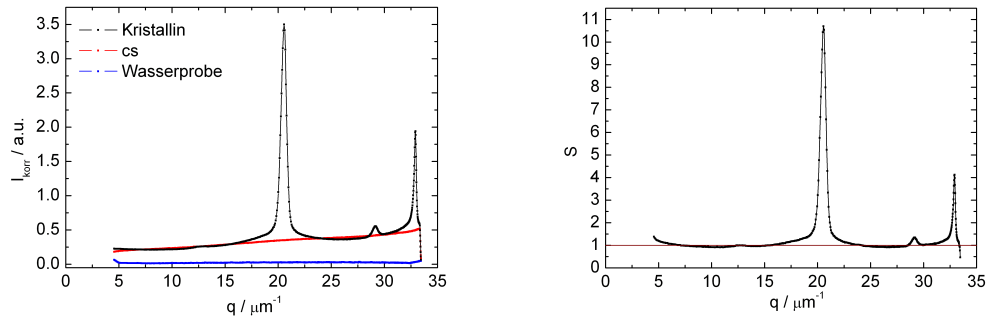


Abbildung 3.7: Experimentell ermittelter kristalliner Strukturfaktor einer PnBAPS70-Suspension bei $n = 25,1 \mu\text{m}^{-3}$. **Links:** Streuvolumenkorrigierte Intensitäten der statischen Lichtstreuung der Suspension, deionisiert (schwarz), eine strukturlose Probe ($S(q)=1$) mit erhöhter Fremdionenkonzentration (rot) sowie eine Probe mit Wasser (blau). Alle Proben wurden bei gleicher Anzahldichte unter gleichen Bedingungen gemessen. Die strukturlose Probe enthält ca. $8\text{--}10 \mu\text{M}$ NaCl-Lösung bei zusätzlichem CO_2 -Eintrag durch Luftkontakt. Bei der kristallinen und strukturlosen Probe tritt ein Intensitätsanstieg zu größeren Winkeln hin auf, welcher von Mehrfachstreuung herrührt. **Rechts:** Der Strukturfaktor aus den Messungen. Die Maxima können den Bragg-Peaks (110), (200) und (211) einer bcc-Struktur zugeordnet werden.

werden (siehe Abschnitt 3.10). Aus diesen Informationen lässt sich die Anzahldichte n der Suspension ermitteln und eine mittlere Kristallgröße aus der Breite des Bragg-Peaks errechnen (Gleichung 3.12). In diesem Fall handelt es sich um polykristallines Material von bcc-Struktur mit der Gitterkonstante $a_g = 430\text{nm}$ und einer Partikelanzahldichte $n = 25,1 \mu\text{m}^{-3}$.

Die Abbildung 3.8 rechts zeigt einen fluiden Strukturfaktor einer unterkühlten Schmelze und links die dazugehörigen Messungen. Die verwendete Suspension PnBAPS70 ist bei $n = (5,09 \pm 0,01) \mu\text{m}^{-3}$ kristallin. Aufgrund ihrer Nähe zum Phasenübergang konnte bei minimalem Fremdioneneintrag die Struktur der unterkühlten Schmelze direkt nach der Scherschmelzung gemessen werden (3.8, links, schwarz). Die blaue Kurve ist wiederum eine Messung an einer wassergefüllten Küvette, die strukturlose Messung wurde wie oben behandelt. Man sieht in 3.8, links (rot, violett), wie die Nahordnung der Suspension mit zunehmender Salzzugabe abnimmt. Die gestreute Intensität der durch Fremdionenzugabe nur abgeschwächten Struktur besitzt einen Anstieg der Intensität bei kleinen Streuvektoren. Das Phänomen wurde schon von H. Vermold (Institut für physikalische Chemie, Universität RWTH Aachen) beobachtet und eine systematische Untersuchung ist zur Zeit Bestandteil einer Diplomarbeit [346].

Der Strukturfaktor der Schmelze von Abbildung 3.8 zeigt ausklingende Oszillationen um den Wert von eins als ein Zeichen ihrer Nahordnung. Eine Extrapolation des Strukturfaktors auf $\vec{q} = 0$ könnte in einem idealen System den Wert der osmotischen Kompressibilität $S(\vec{q} = 0) = k_B T (\partial \rho / \partial p)_T$ liefern ([108]). Der Wert bei $\vec{q} = 0$ kann aufgrund eines inkohärenten Streuuntergrunds z.B. aufgrund von Polydispersität der Partikel ([66]) oder optischer Inhomogenität angehoben sein. Der Wert des Strukturfaktors am ersten Maximum liegt bei $S(\vec{q}_{1max}) > 2,85$ und erfüllt auch abzüglich des Untergrunds das Hansen-Verlet-

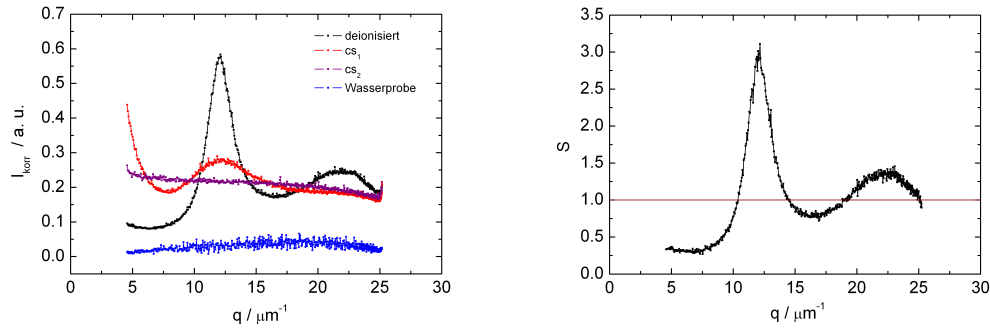


Abbildung 3.8: Experimentell gemessener fluider Strukturfaktor einer schergeschmolzenen Suspension PnBAPS70 $n = (5.09 \pm 0.01) \mu\text{m}^{-3}$ knapp oberhalb des Schmelzpunkts. **Links:** Streuvolumenkorrigierte Intensitäten der statischen Lichtstreuung der Suspension, deionisiert, mit unterschiedlicher Fremdionenzugabe sowie eine Probe mit Wasser. Alle Proben wurden bei gleicher Anzahldichte unter gleichen Bedingungen gemessen. **Rechts:** Der Strukturfaktor aus den Messungen links.

Kriterium für den Gefrierpunkt (siehe 2.3.2).

Die strukturlose Probe beinhaltet den Formfaktor der Partikel, der jedoch aufgrund des kleinen Radius der Partikel nicht dominiert. Um Fehler zu minimieren wurde bei allen Messungen die Laserintensität und Messsignalverstärkung beibehalten und immer in der selben 2ml-Borosilikatglas-Küvette in gleicher Höhe mit gleicher Orientierung zum Laserstrahl gemessen. Nachträgliche Tests zeigten, dass die Abweichungen unter den Küvetten einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Messung haben.

Für Proben in fluid/kristalliner Koexistenz erhält man eine Kombination aus fluidem und kristallinem Strukturfaktor, woraus man u.a. den Anteil an kristallinem Material errechnen kann.

In fluiden Suspensionen kann man nicht wie im kristallinen Fall die Anzahldichte aus einer Gitterkonstante erhalten. Jedoch entspricht das erste Strukturfaktormaximum einer charakteristischen Länge der Struktur im Realraum, die nach [236] in verdünnten Suspensionen mit dem mittleren Abstand zwischen zwei Partikeln d_{mean} identifiziert werden kann:

$$\text{Fluide Suspensionen: } q_{1max} = 2\pi/d_{mean}, \quad d_{mean} = n^{-1/3}$$

Liu et al. [202] finden Abweichungen für geladene Partikel höherer Anzahldichten: $q_{1max} = (1, 10 \pm 0, 01) (2\pi/d_{mean})$, ein Wert der sich in der Nähe der bcc- und fcc-Strukturen bewegt.

$$\text{Kristalline Suspensionen: bcc (110): } q_{(110)} = 1, 12 \cdot 2\pi/n^{-1/3}$$

$$\text{fcc (111): } q_{(111)} = 1, 09 \cdot 2\pi/n^{-1/3}$$

Die Abbildung 3.9 von Liu et al. aus [202] zeigt Streuintensitäten einer unterkühlten Schmelze und der aus ihr hervorgehenden bcc-Kristalle. Bei der Probe handelt es sich um eine deionisierte Suspension der weiter unten verwendeten Spezies PS100b mit $n = 16,4 \mu\text{m}^{-3}$. Es ist zu erkennen, dass die Winkelposition des bcc-Bragg-Peaks sehr nahe am ersten fluiden Strukturfaktormaximum liegt. Daraus lässt sich schließen, dass sich die lokale Struktur der

unterkühlten Schmelze von der der entsprechenden festen Phase nicht stark unterscheidet ([202], [58]). Dies bedeutet, dass die Anzahldichte unterkühlter Schmelzen möglicherweise auch fluider Proben nahe der Phasengrenze anhand des ersten Strukturformaximums über die bcc- oder fcc- Kristallstruktur abschätzbar ist, was in der Arbeit verwendet wurde.

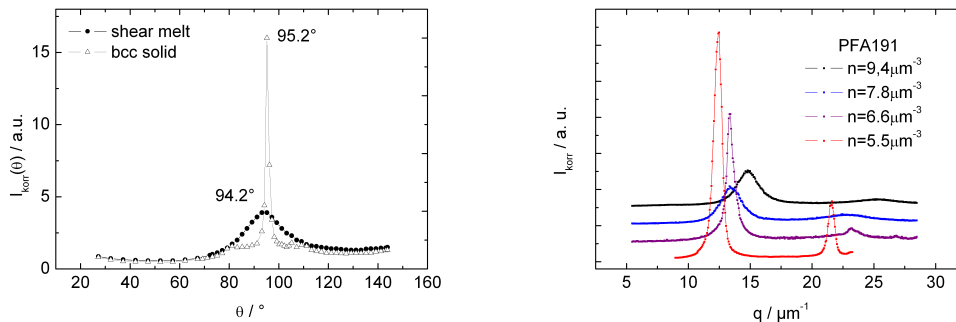


Abbildung 3.9: Streuvolumenkorrigierte Intensitäten der statischen Lichtstreuung. **Links:** Eine scher-geschmolzene, unterkühlte Schmelze und die aus ihr hervorgehenden bcc-Kristalle einer deionisierten PS100b-Suspension mit $n = 16,4 \mu\text{m}^{-3}$. Es ist zu erkennen, dass die Winkelposition des bcc-Bragg-Peaks sehr nahe am ersten fluiden Strukturformaximum liegt. Die Abbildung von J. Liu et al. ist [202] entnommen. **Rechts:** Eine deionisierte PFA191-Suspension mit kristallin-glasartigem Übergang. Eine kristalline bcc-Struktur zeigt sich bei den Anzahldichten $n = 5,5$ und $6,6 \mu\text{m}^{-3}$, eine Nahordnung bei $n = 7,8$ und $9,4 \mu\text{m}^{-3}$ (PFA191A,S4,S6,S3). Die naheordneten Proben besitzen ein Schermodul, wie im Abbildungsanhang B.15 dokumentiert ist. Die Volumenbrüche der glasartigen Proben sind mit $\Phi = 0,029$ und $0,034$ viel geringer als der Glasübergang in Hartkugel-Systemen.

Der Strukturfaktor von glasartigen Proben zeigt eine Nahordnung und unterscheidet sich von dem einer im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen fluider Probe oder einer kristallisierenden unterkühlten Schmelze kaum (siehe auch Kapitel 2.3.2). Der Strukturfaktor erfüllt das Hansen-Verlet-Kriterium wie eine unterkühlte Schmelze, unterscheidet sich jedoch von dieser durch ihre hohe Viskosität bis zum völligen Einfrieren der Struktur beim Erreichen des Glasübergangs sowie durch einen endlichen Schermodul. In der Abbildung 3.9 sind Streuintensitäten einer PFA191-Suspension in ansteigender Anzahldichte mit kristallin-glasartigem Übergang zu sehen. Photographien einiger Proben sind in der Abbildung 3.6 dokumentiert. Von Schöpe et al. ([296]) wurde der glasartige Zustand der Spezies PTFE180 systematisch untersucht. Messungen des Strukturfaktors, des Schermoduls, der Kristallisation und Partikeldynamik lassen den Schluss zu, dass es sich um eine durch Nukleation verursachte Verglasung handelt. Eine mit der Anzahldichte zunehmende Nukleationsratendichte führt zu immer kleineren Kristalliten von wenigen Mikrometern Durchmesser aus wenigen hundert Partikeln bis zu einem Zustand in dem nach der Nukleation kein Kristallwachstum mehr möglich ist. Dieses Phänomen ist auch von Metallen bekannt. Weitere Erwähnungen eines Glasübergangs in einkomponentigen, ladungsstabilisierten Systemen finden sich in [309], [125] und [29].

3.5 Die Bestimmung effektiver Partikelladungen

Durch den Synthetisierungsprozess besitzen ladungsstabilisierte Partikel an ihrer Oberfläche ionisierbare Ladungsgruppen. Die Anzahl der ionisierbaren Gruppen \mathcal{N} des Partikels kann durch konduktometrische Titration mit einer Natriumhydroxidlösung (NaOH, [106]) bestimmt werden. Im Dispersionsmedium dissoziieren die Oberflächengruppen des Partikels bis zu einem bestimmten Grad. Damit besitzt das Partikel eine Ladungszahl Z , die kleiner oder (bei vollständiger Dissoziation) gleich \mathcal{N} ist ([251]). Unter Verwendung des Poisson-Boltzmann-Zellmodells gelangten Alexander et al. ([7]) und Belloni ([31]) zu einer effektiven Ladungszahl Z^* , um die Anwendbarkeit des Debye-Hückel Potentials auf starke Wechselwirkung zu erweitern (siehe Abschnitt A.1.1)¹. Die physikalische Bedeutung dieser als sogenannte renormierte Ladung bekannte effektive Ladung ist die aufgrund von an der Oberfläche kondensierten Gegenionen verringerte Partikelladung $Z^* \leq Z$.

In diesem Kapitel werden zwei in der Arbeit verwendete Methoden, die Konduktometrie und die Torsionsresonanzspektroskopie vorgestellt, die unter anderem zur experimentellen Bestimmung der effektiven Ladungszahl Z^{eff} verwendet werden können. Die aus den verschiedenen Methoden erhaltenen effektiven Ladungen werden verglichen und ihre Unterschiede diskutiert.

3.5.1 Konduktometrie

Für eine Suspension ladungsstabilisierter kolloidaler Partikel wurde von Hessinger, Evers und Palberg ([135]) ein Modell entwickelt, das die Leitfähigkeit unter der Bedingung der unabhängigen Bewegung aller Ionen beschreibt. Die elektrische Leitfähigkeit σ_i ist abhängig von der Anzahldichte n_i der Ladungsträger i , ihrer Ladungszahl Z_i und Mobilität μ_i :

$$\sigma_i = e Z_i n_i \mu_i. \quad (3.15)$$

Die Mobilität μ ist im Drudemodell die Proportionalitätskonstante zwischen der Driftgeschwindigkeit v eines Ladungsträgers und des elektrischen Feldes E , das ihn bewegt: $v = \mu E$. Im Fall von Ionen in Lösungsmitteln handelt es sich um elektrophoretische Mobilitäten. Die Mobilität von geladenen kolloidalen Partikeln lässt sich mit der Methode der superheterodyne Laser-Doppler-Velocimetrie ermitteln ([78]). Dabei wird die Geschwindigkeit eines Partikels im elektrischen Feld über die Doppler-Verschiebung des an ihm gestreuten Lichts ermittelt. In die Leitfähigkeit der kolloidalen Suspension gehen die Partikel und monovalente Gegenionen mit der Partikelanzahldichte n , Ladungszahl Z_{eff}^{σ} und den Mobilitäten μ_p und $\bar{\mu}_+$ ein. Des Weiteren schließt das Modell positive und negative Ionen monovalenter Salze der Sorte i mit ihrer Anzahldichte n_i , Ladungszahl $Z_i = 1$ und den gemittelten Mobilitäten $\bar{\mu}_{+,-}$ mit ein. Die

¹Als Z^* werden effektive Ladungen aus theoretischen Modellen bezeichnet, als Z^{eff} experimentell ermittelte.

Mittlung

$$\bar{\mu}_{+,-} = \frac{\sum_i M_i^{+,-} \mu_{i,+,-}}{\sum_i M_i^{+,-}} \quad \text{mit: } M_i^{+,-} = \frac{1000 N_A n_{i,+,-}}{n} \quad (3.16)$$

besteht aus einer Summe der Mobilitäten der verschiedenen Sorten, gewichtet mit ihrer Anzahl pro Partikel. Der Leitfähigkeitsbeitrag aus der Selbstdissoziation des Dispersionsmediums Wasser kann von den restlichen Fremdionen getrennt mit

$$\sigma_{H_2O} = n_{H^+} e \mu_{H^+} + n_{OH^-} e \mu_{OH^-} \quad (3.17)$$

beschrieben werden. Die Leitfähigkeit reinen Wassers beträgt 55 nS/cm bei 25°C. Damit ergeben sich vier Terme, der erste betrachtet die Partikel und Gegenionen, der zweite die bekannten Salzionen, der dritte den Leitfähigkeitsbeitrag des Wassers und zuletzt steht ein Hintergrund zusätzlicher, unbekannter Ionen.

$$\sigma = n e Z_{\sigma}^{eff} (\mu_p + \bar{\mu}_+) + n_s e (\bar{\mu}_+ + \bar{\mu}_-) + \sigma_{H_2O} + \sigma_B \quad (3.18)$$

Hat man die Leitfähigkeit des Wassers und Hintergrunds gemessen ($\sigma_0 = \sigma_{H_2O} + \sigma_B$), vereinfacht sich der Ausdruck für eine Suspension ohne zusätzliche Salzionenzugabe auf

$$\sigma - \sigma_0 = n e Z_{\sigma}^{eff} (\mu_p + \bar{\mu}_+). \quad (3.19)$$

Eine Erweiterung des Modells auf binäre Mischungen findet sich in Kapitel 3.6.

3.5.2 Bestimmung der effektiven Ladung via Konduktometrie

Die Leitfähigkeit einer Suspension ist abhängig von den Konzentrationen aller vorhandenen Ionensorten, ihrer Ladung und Mobilität. Kennt man die Anzahldichte und Mobilität der Partikel mit seinen Gegenionen und kann die Leitfähigkeit der zugegebenen Salzionen und weiterer Fremdionen und des Wassers abziehen, lässt sich über das im vorherigen Abschnitt vorgestellte Modell von Hessinger et al. (Gleichungen 3.18 bzw. 3.19) eine effektive Ladung der Partikel Z_{σ}^{eff} errechnen.

Zur Bestimmung der effektiven Ladung aus der Leitfähigkeit misst man die Leitfähigkeit einer im Pumpkreislauf präparierten (siehe Kapitel 3.3.2) Suspension mit bekannter zusätzlicher Ionenkonzentration c_s (vorzugsweise deionisiert) in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte. Die Leitfähigkeitsmesszelle misst den elektrischen Widerstand in der Suspension zwischen zwei Elektroden bei einer Wechselspannungen von einigen hundert Hertz, einem Frequenzbereich in dem die Mobilitäten noch nicht frequenzabhängig sind. Die Leitfähigkeit des Dispersionsmediums Wasser und des Hintergrunds (Dichtigkeit des Kreislaufs) $\sigma_0 = \sigma_{H_2O} + \sigma_B$ lässt sich ermitteln, bevor man den Kreislauf mit Suspension befüllt. Die Anzahldichte der in der Suspension befindlichen Partikel n kann durch statische Lichtstreuung (Kapitel 3.4), die elektrophoretischen Mobilitäten μ mit Laser-Doppler-Velocimetrie ermittelt werden ([78]). Die

Partikel PnBAPS68 mit $\mu_{68} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ und PS120 mit $\mu_{120} = 6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ wurden von M. Medebach ([224]) kristallin untersucht, die Mobilität der Partikel PnBAPS70 mit $\mu_{70} = 5 \pm 0,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ und PS100b mit $\mu_{100b} = 5,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ von T. Köller im Fluiden um $n = 0,4\text{-}1,8 \mu\text{m}^{-3}$ bzw. $n = 0,46\text{-}1,25 \mu\text{m}^{-3}$ gemessen. Die Partikelmobilitäten sind leicht von den Partikelanzahldichten abhängig ([93], [253], [224]). Mobilitätsdaten anderer Partikel lagen nicht vor und wurden mit $\mu = 5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ abgeschätzt und großzügig mit $1 - 10 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ zur Fehlerabschätzung der effektiven Leitfähigkeit variiert. Die Mobilität von H^+ -Ionen liegt bei $\mu_{H^+} = 36,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ ([13],[259]).

Die reduzierte Leitfähigkeit $\sigma - \sigma_0$ aufgetragen gegen die Anzahldichte n sollte eine Ursprungsgerade ergeben, aus deren Steigung sich die effektive Leitfähigkeit

$$Z_{\sigma}^{eff} = \frac{\Delta(\sigma - \sigma_0)}{\Delta n} \frac{1}{e(\mu_P + \mu_{H^+})}. \quad (3.20)$$

ermitteln lässt. Messreihen der Partikelsorten PnBAPS70 und PS120, die innerhalb unserer Arbeitsgruppe angefertigt wurden, sind in Abbildung 3.10 zu sehen ([165], [292]). Mit Hilfe eines linearen Fits ergeben sich die Leitfähigkeitsladungen $Z_{\sigma_{70}}^{eff} = 425 \pm 10$ und $Z_{\sigma_{120}}^{eff} = 685 \pm 10$, unbeeinflusst von den Phasengrenzen die als gestrichelte Linien eingetragen sind.

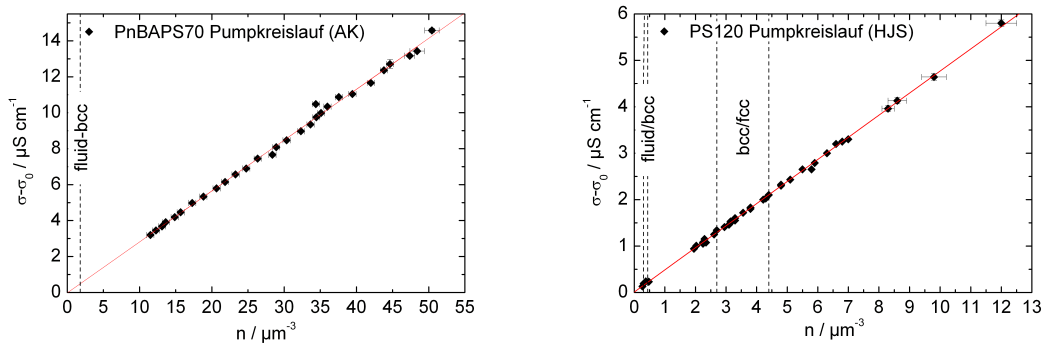


Abbildung 3.10: Untergrundkorrigierte Leitfähigkeit deionisierter Suspension in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte n . Die Leitfähigkeit steigt linear mit n unbeeinflusst von den fluid/bcc- und bcc/fcc-Phasenübergängen. **Links:** PnBAPS70, aus dem Anstieg ermittelte effektive Ladung $Z_{\sigma}^{eff} = 425 \pm 10$ (gemessen von [165]), **Rechts:** PS120 mit $Z_{\sigma}^{eff} = 685 \pm 10$ (Graph aus [292]).

3.5.3 Torsionsresonanzspektroskopie (TRS)

Die Torsionsresonanzspektroskopie wird dazu verwendet, der Schermodul G kolloidaler Festkörper zu ermitteln. Aus dem Schermodul lassen sich Informationen über die Wechselwirkung und Struktur gewinnen.

Im Anhang A.3 finden sich die Grundlagen zur Torsionsresonanzspektroskopie: Der Abschnitt A.3.1 behandelt die Elastizität von (kolloidalen) Festkörpern. Es wird ein Ausdruck hergeleitet, der den Schermodul mit dem Modell der Paarwechselwirkungsenergie (Gleichung 2.2)

am nächsten Nachbarabstand d_{NN} verknüpft ([161], [64], [80]). Für kristalline Proben von bcc- und fcc-Struktur findet man:

$$\begin{aligned} G_{bcc} &= \frac{4}{9} f n(V(r))_{r=d_{NN}} \kappa^2 d_{NN}^2, \\ G_{fcc} &= \frac{1}{2} f n(V(r))_{r=d_{NN}} (\kappa^2 d_{NN}^2 - \kappa d_{NN} - 1). \end{aligned} \quad (3.21)$$

In Anlehnung an die Veröffentlichungen [158], [201] und [349], wird in dieser Arbeit für die Auswertungen ein Wert von $f = 0,5$ verwendet (siehe Kapitel A.3.1). Um den Schermodul zu messen, werden transversale Scherwellen in den zylindrischer Probenküvette angeregt. Dies behandelt der zweite Abschnitt im Anhang, A.3.2, der zu einem Ausdruck für den Schermodul aus den angeregten Resonanzmoden führt ([158], [80], [157])

$$G = \frac{\rho_L R^2 \omega_{j,m}}{\mu_j^2 + M^2 \pi^2 \alpha^2}. \quad (3.22)$$

Dabei steht $\omega_{j,m}$ für die Kreisfrequenzen der Resonanzen der Ordnung (j, m) . Die zylindrischen Küvetten haben die Höhe H und den Radius R ; $\alpha = \frac{R}{H}$ beschreibt ihr Verhältnis. Die stehenden Wellen lassen sich mit Besselfunktionen beschreiben. μ_j ist die j te Nullstelle der Besselfunktion erster Ordnung. Je nachdem, ob die Probenküvette vollständig oder teilweise gefüllt ist, ändern sich die Randbedingungen, weswegen es zu einer Unterscheidung $M = (m + 1)$ (vollständig) und $M = (m + \frac{1}{2})$ (teilgefüllt) kommt. ρ_L bezeichnet die Dichte des Dispersionsmediums.

Im folgenden Abschnitt erklärt sich anhand des Messaufbaus, wie die Probe in Scherschwingungen gebracht und die entstehenden Resonanzen detektiert werden.

Danach folgt eine Erläuterung der Messdatenauswertung unter Verwendung der erwähnten Modelle für Schermodul, Scherwellen und Wechselwirkung. Schließlich wird die Torsionsresonanzspektroskopie zur Ermittlung einer effektiven Partikelladungszahl Z_G^* angewendet und diskutiert.

Messaufbau der TRS

Um den Schermodul kolloidaler Kristalle zu messen, muss der Messaufbau einerseits die Scherung der weichen Materie, andererseits die Messung der Auswirkungen der Scherung realisieren. Eine Abbildung des Versuchsaufbau der Torsionsresonanzspektroskopie ist in Abbildung 3.11 zu sehen, Photographien befinden sich im Abbildungsanhang (B.11, B.12).

Mit einem Laser (1) beleuchtete Kristallite in der Probenküvette (2) streuen das Licht unter Winkel, die die Bragg-Bedingung erfüllen. Ein entstehender Reflex (bei grobkristallinen Proben) oder ein Stück des Debye-Scherrer-Rings (bei feinkristallinen Proben) (3) werden mit einem an einem Goniometerarm befindlichen positionsempfindlichen Detektor (PSD, 138-Hamamatsu Photonics, Large Area PSD Series, Japan, 1994, (4)) erfasst. Bei glasartigen Proben kann der Detektor auf das erste Strukturfaktormaximum eingestellt werden. Die folgenden Beschreibungen betrachten nur kristalline Proben, das Messverfahren für glasartige

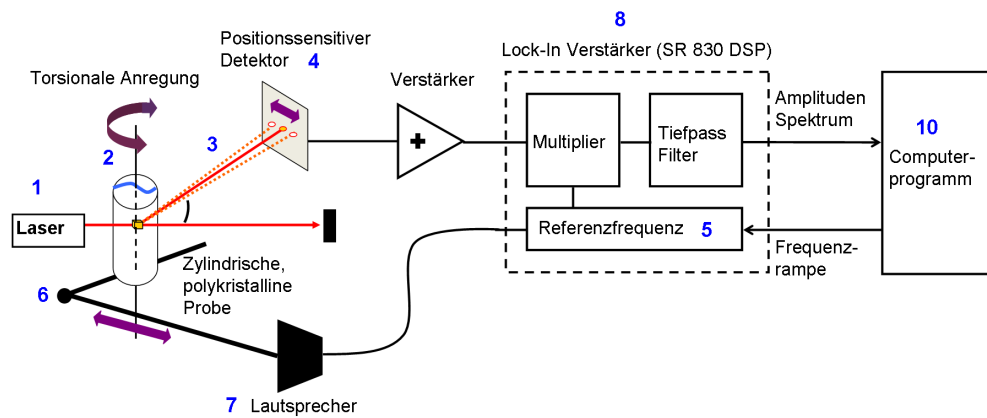


Abbildung 3.11: Schematischer Messaufbau der Torsionsresonanzspektroskopie. Abbildung in Zusammenarbeit mit A. Reinmüller.

Proben ist analog vorzunehmen.

Ein Frequenzgenerator (im Lock-In Verstärker, Stanford Research Systems Model SR830 DSP (8) integriert, (5)) versetzt die Küvette über einen an der Probenhalterung (6) befestigten Lautsprecher (7) in Drehschwingungen. Die Drehschwingungen lassen im Dispersionsmedium der Zylinderkuvette (2) stehende Wellen entstehen die den kolloidalen Festkörper scheren. Der auf diese Weise gescherte Kristallit hat seinerseits einen mit derselben Frequenz und einer bestimmten Amplitude schwingenden Bragg-Reflex (3). Die Amplitude kann über den PSD (4) detektiert werden. Die Positionsempfindlichkeit des Detektors resultiert aus jeweils zwei räumlich getrennten Kontakten am p- und am n-Leiter, auf die sich der Photostrom je nach seiner x- und y-Position aufteilt.

Das Messsignal der Probe wie auch das ursprüngliche Signal des Frequenzgenerators (Referenzsignal) werden mit Hilfe eines Oszilloskops (Tektronic TDS380 (9), siehe B.12) sichtbar gemacht und im Lock-In Verstärker (8) miteinander verrechnet. Aus dem stark verrauschten Messsignal wird nur derjenige Anteil herausgegriffen und verstärkt, der mit der gleichen Frequenz schwingt wie die ursprüngliche Anregung, deren Signal als Referenz vorhanden sein muss. Die bereinigte Amplitude des Messsignals wie auch seine Phase zu der Frequenz des Frequenzgenerators werden über den Lock-In Verstärker an einen Computer (10) weitergegeben. Der Computer veranlasst den Frequenzgenerator dazu die Schwingungsfrequenzen in dem zu untersuchenden Intervall (üblicherweise zwischen 0,2Hz und 30Hz) in einer Schrittweite bis 0,0001Hz (üblicherweise zwischen 0,0005 und 0,001Hz) durchzufahren.

Im aufgenommenen Amplituden- und Phasen-Spektrum erkennt man die Resonanzen des Kristallgitters in Haupt- und Nebenmoden als Maxima bzw. Wendepunkte (siehe Abbildung 3.12). Die Resonanzfrequenz und die Reihenfolge der Resonanzmoden sind abhängig vom Verhältnis zwischen Radius und Höhe der Zylinderkuvette $\alpha = \frac{R}{H}$ (siehe Anhang A.3). Des Weiteren beeinflusst der Befüllungszustand die stehenden Wellen (voll und halbvoll entsprechen festem bzw. loseem Ende) und damit die Resonanzfrequenz. Die messbare Amplitude der jeweiligen Resonanzen ist abhängig von der Lage des beobachteten Kristallits innerhalb

der stehenden Welle (siehe [157]).

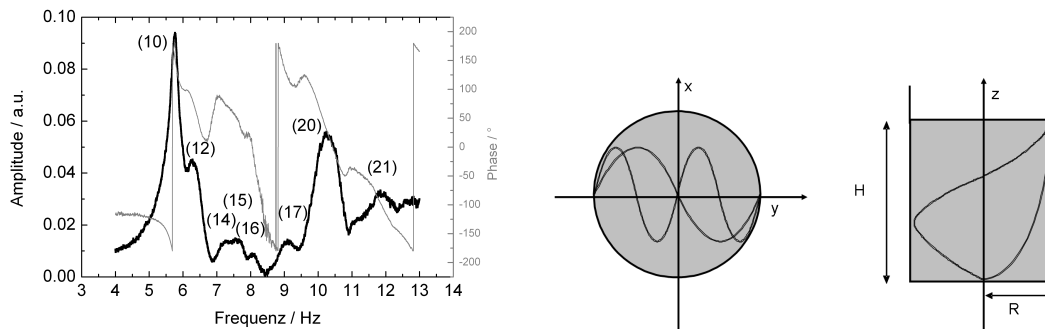


Abbildung 3.12: Resonanzspektren der Torsionsresonanzspektroskopie. **Links:** Man erkennt im Amplitudenspektrum (schwarz) die Resonanzen des Kristallgitters mit ihren Haupt- und Nebenmoden. In grau ist die Phase zwischen anregender Frequenz und dem Messsignal eingezeichnet. Gemessen wurde eine vollständig deionisierte, kristalline Mischung aus PnBAPS70 und PnBAPS122 bei $n = 23\mu\text{m}^{-3}$ und einem Mischungsverhältnis $p = 0,9$. Die Probe befand sich in einer vollständig gefüllten 2ml-Küvette mit Ionentauscher und $\alpha = 0,21$, wie sie in der Abbildung B.11, links dargestellt ist. **Rechts:** Resonante Schwingungsmoden ($j\text{m} = 10$ und 20) in einer teilweise mit Suspension gefüllten Zylinderküvette von oben und von der Seite gesehen (nach [353]).

Alternativer Messaufbau der TRS

Alternativ wurde in unserer Arbeitsgruppe vor Kurzem eine andere Möglichkeit zur Ermittlung der Resonanzfrequenzen aufgebaut, die sich zur Zeit in der Erprobungsphase befindet. Statt über den Frequenzgenerator eine Frequenzrampe an den Lautsprecher zu geben, wird ein weißes Rauschen verwendet. Statt das frequenzabhängige Amplitudensignal des Bragg-Reflexes aufzunehmen, gelangt das vom PSD gemessene Signal nach einem Verstärker in einen HP 35665 A, der eine *Schnelle Fourier-Transformation* (Fast Fourier Transformation, FFT) vornimmt. Kontrolliert man über Spiegel an der Küvette und einen weiteren PSD das weiße Rauschen, kann man es auch in dieser Methode als Referenz zur Verbesserung des Messsignals verwenden. Als Standardparameter haben sich eine Amplitude des weißen Rauschens von 50mV, eine Frequenzauflösung von 62.5 oder 31.3mHz erwiesen. Die Schrittweite ist bei dieser Methode auf 1000Frequenzen pro Spektrum begrenzt, die Lock-In-Methode hingegen ermöglicht Schritte von 0,0001Hz. Die neue Methode zeichnet sich durch eine hohe Schnelligkeit aus und wäre damit besonders für zeitabhängige Messungen interessant. Um jedoch zur vorherigen Methode vergleichbare Spektren zu erhalten erhöht sich die Messzeit durch die benötigte hohe Statistik, was ihren zeitlichen Vorsprung aufbraucht. Typische Messzeiten liegen unter 15 Minuten.

3.5.4 Partikelladungsbestimmung via TRS

Der Schermodul eines kolloidalen Festkörpers ist abhängig von seiner Struktur und der Wechselwirkung zwischen den Partikeln. Aus einem kolloidalen Festkörper bekannter Struktur lässt sich eine effektive Ladung Z_G^{eff} der Partikel unter der Verwendung eines Modells für die Wechselwirkung errechnen ([294]). Die zur Schermodulmessung eingesetzte Torsionsresonanzspektroskopie (TRS) verwendet in einer Zylinderküvette angeregte Schwingungsmoden die über Lichtstreuung an der Struktur detektiert werden. Aus den Frequenzen der Resonanzmoden erhält man den Schermodul G (Gleichung 3.22).

Die Abbildung 3.13 betrachtet zunächst den zeitabhängigen Schermodul eines einzelnen Kristalliten unterschiedlicher Partikelspezies und Anzahldichten im deionisierten Zustand in Standpräparation. Zunächst existiert in der schergeschmolzenen, unterkühlten Schmelze kein Schermodul. Nach einer Induktionszeit kristallisiert die Suspension zunehmend aus. Die Messung des Schermoduls im fluid/kristallinen Koexistenzbereich bereitet Schwierigkeiten, da sich die Kristalle unter Scherung bewegen und leicht zu schmelzen sind. Wie man aus dem Schermodul erkennen kann, ist die Standpräparationen während den mehreren Tagen ohne erneutes Scherschmelzen und Mischen stabil, denn eine erhöhte Fremdionenkonzentration würde sich in einem Abfall im Schermodul äußern. Die im Graphen an einer Messung von PnBAPS70 (schwarz) erkennbare, vertikale Verschiebung in G resultiert aus einem Wechsel des ausgewählten Kristalliten. In den nachfolgenden Kapiteln über Untersuchungen an Mischungen wird ein hier kaum erkennbarer Anstieg des Schermoduls kurz nach der Scherschmelze stark vergrößert sein (siehe Abb. 4.29, 4.30). Bei zeitunabhängigen Messungen wurden 5-10 Messungen verwendet, um Unterschiede zwischen den Kristalliten zu mitteln.

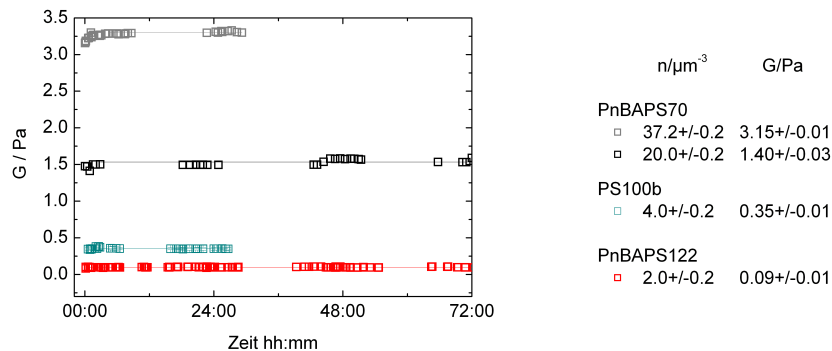


Abbildung 3.13: Schermodul G in Abhängigkeit von der Zeit. Messungen an einzelnen bcc-Kristalliten deionisierter einkomponentiger Suspensionen PnBAPS70, PS100b und PnBAPS122 in Standpräparation. Die unterschiedliche Höhe des Schermoduls ergibt sich aus der Anzahldichte und der Partikelladung. Der Schermodul bleibt über mehrere Tage konstant.

Zur Bestimmung der effektiven Ladung in einer vollständig isotrop polykristallinen Suspension misst man den Schermodul bei vorher ermittelter Kristallstruktur und bekannter Ionenkonzentration c_s (vorzugsweise deionisiert) in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte n . Die Abbildungen 3.14 zeigt Auftragungen des Schermoduls deionisierter einkompo-

nentiger Kristalle in Abhängigkeit von der Anzahldichte n . Die Messungen wurden innerhalb unserer Arbeitsgruppe angefertigt (links: [165] und L. Shapran-Reiber, rechts: [292]). Die gestrichelten Senkrechten markieren jeweils die Phasenübergänge bzw. Koexistenzbereiche. Die linke Abbildung zeigt eine Messung an bcc-Kristallen der Spezies PnBAPS70 in Kreislauf- und Standpräparationen. Der Schermodul steigt im beobachteten Konzentrationsbereich mit der Anzahldichte, Unterschiede der verschiedenen Präparationsweisen sind nicht erkennbar. Aufgrund eines niedrigeren Werts bei der Phasengrenzenbestimmung mag die Standpräparation eine niedrigere Fremdionenkonzentration besitzen. Sie unterscheidet sich dennoch wenig von der Fremdionenkonzentration des Kreislaufs die über die Leitfähigkeit kontrollierbar ist. Durch individuelle Unterschiede der Standproben z.B. durch Fehler aufgrund von unebenem Ionentauscher ist die Kreislaufpräparation zur Bestimmung der Schermodulladung der Standpräparation vorzuziehen. Kleine, systematische Abweichungen bei niedrigen Anzahldichten zu kleinerem, bei höheren zu größeren Schermoduln wurden schon früher beobachtet ([249], [250], [296]) und lassen sich mit der Veränderung der Kristallitgröße und damit des Korngrenzenvolumens begründen. In der rechten Abbildung spiegelt sich der bcc-fcc-Phasenübergang des PS120-Systems im Verlauf des Schermoduls wieder. Zwischen den streng monoton ansteigenden Kurve der reinen Kristallstrukturen beobachtet man im Bereich der bcc-fcc-Koexistenz ein annähernd konstantes Schermodul.

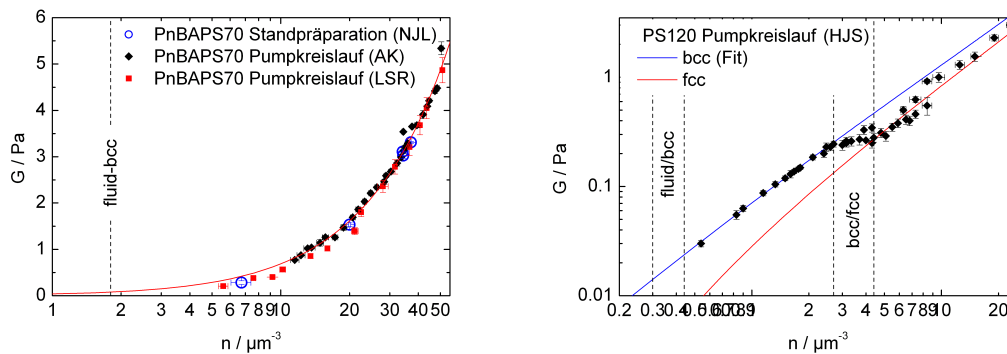


Abbildung 3.14: Schermodul G in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte n . **Links:** An bcc-Kristallen einer vollentsalzten PnBAPS70-Suspension in Kreislauf- und Standpräparationen. Fit nach 3.21 bei einer angenommenen Fremdionenkonzentration von $c_s = 1 \cdot 10^{-7} \text{M}$ ergibt sich $Z_G^{eff} = 325 \pm 8$ (gemessen von AK: [165], NJL: N.J. Lorenz und LSR: L. Shapran-Reiber). **Rechts:** bcc-fcc-Übergang der PS120-Partikel mit $c_s = 2 \cdot 10^{-7} \text{M}$, $Z_G^{eff} = 474 \pm 10$ (aus [292], gemessen von HJS: H.J. Schöpe). Zwischen Stand- und Kreislaufpräparationen sind keine Unterschiede zu erkennen. In der Schermodulmessung sind Strukturveränderungen deutlich zu erkennen, jedoch zeigt sich keine Änderungen der effektive Ladung durch die Strukturänderung.

Um die effektive Ladung zu errechnen, muss der gemessene Schermodul mit theoretischen Voraussagen verglichen werden. Für polykristalline kubische Kristalle und unter Verwendung der Debye-Hückel-Paarwechselwirkungsenergie $V(r)$ (Gleichung 2.2) am mittleren interpartikulären Abstand d_{NN} wurden im Abschnitt A.3.1 Gleichungen für den Schermodul von bcc- und fcc-Kristallen hergeleitet (siehe 3.21). Mit der durch statische Lichtstreuung ermittelten Struktur der Kristalle und mit bekannter Ionenkonzentration c_s lässt sich aus der angenom-

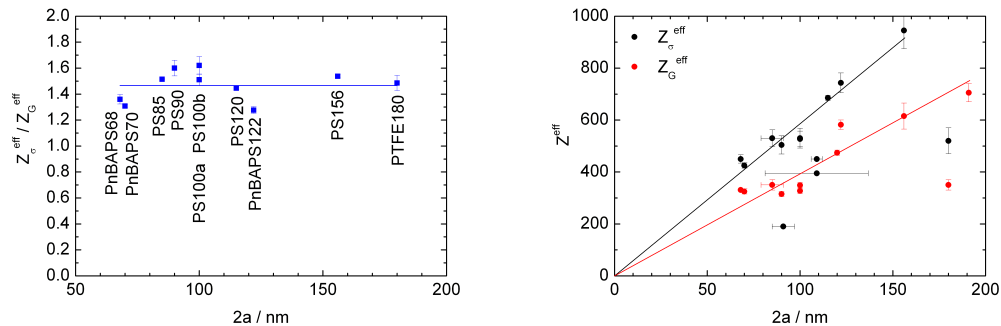


Abbildung 3.15: Links: Das Verhältnis der gemessenen effektiven Ladungen Z^{eff} aus der Leitfähigkeits- und Schermodulmessung für verschiedene Partikelsorten. Das Verhältnis der Ladungen ist konstant ([349]), die als blaue Linie eingetragene Mittlung beträgt $Z_{\sigma}^{eff} / Z_G^{eff} = 1,47 \pm 0,04$. **Rechts:** Die effektiven Ladungen Z^{eff} abhängig vom Partikeldurchmesser $2a$. Die Ursprungsgeraden sind Fits an die Daten unter Vernachlässigung der stark abweichenden Punkte. Die Daten der Partikel sind in der Tabelle 3.11 aufgelistet.

menen Paarwechselwirkungsenergie eine Kurve an die Messdaten anpassen, aus der man die effektive Ladung Z_G^{eff} erhält.

Für die PnBAPS70 erhält man über eine Kurvenanpassung mit $c_s = 1 \cdot 10^{-7} M$ die effektive Ladungszahl $Z_G^{eff} = 325 \pm 8$. Aus den Daten der bcc-Kristalle der Spezies PS120 ergibt eine Kurvenanpassung (blau) mit $c_s = 2 \cdot 10^{-7} M$ den Wert $Z_G^{eff} = 474 \pm 10$, die Kurve der fcc-Struktur (rot) wurde aus den selben Parameter berechnet. Aus der guten Übereinstimmung lässt sich schließen, dass die effektive Ladung auch unter Verwendung des selben Morphologiefaktors f über die Strukturänderung hinweg unverändert bleibt ([292]).

3.5.5 Vergleich der effektiven Ladungen

Der Vergleich der effektiven Ladungen wurde ausführlich in der Dissertation von P. Wette ([353]) und in Veröffentlichungen unserer Arbeitsgruppe [349] und [350] behandelt.

Die Abbildung 3.15, links, vergleicht die effektiven Ladungen aus der Leitfähigkeits- und Schermodulmessung für verschiedene, in dieser Arbeit verwendeten Partikelsorten. Man erkennt, dass Z_{σ}^{eff} um einen Faktor $Z_{\sigma}^{eff} / Z_G^{eff} = 1,47 \pm 0,04$ größer ist. Der systematische Zusammenhang zeigt auf, dass es sich um unterschiedliche Arten von effektiver Ladung handelt ([349]).

Z_{σ}^{eff} entspringt einer Einteilcheneigenschaft und ist ein Maß der Zahl der frei beweglichen Gegenionen. Vergleicht man Z_{σ}^{eff} mit theoretischen Vorhersagen aus PBC-Modellrechnungen, Z_{PBC}^* (siehe Abschnitt A.1.1, [353]), ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen. Z_G^{eff} hingegen stammt durch die Messung des Schermoduls von einer kollektiven Eigenschaft des Kolloidsystems. Das Wechselwirkungspotential kann durch zusätzliche Partikel, abhängig von deren Position, erniedrigt und in der Reichweite stark verkürzt werden. Dieses Phänomen wird als *Macro-Ion-Shielding* bezeichnet ([171], [333]). Mögliche Mehrkörperkräfte schlagen

sich bei der Verwendung des Modells der Paarwechselwirkungsenergie auf die effektive Ladung Z_G^{eff} nieder und erniedrigen den gemessenen Wert. Nur bei geringen Anzahldichten und sehr hohen Packungsdichten sollten diese Abweichungen an Bedeutung verlieren. Dies bestätigen Messungen, die mit Hilfe einer Extrapolationsmethode am Schmelzpunkt eine erniedrigte effektive Schermodulladung ermitteln ([302]). Aus diesen Gründen wird die effektive Schermodulladung Z_G^{eff} zur Berechnung der Paarwechselwirkungsenergie und der effektiven Temperaturen gewählt, die effektive Leitfähigkeitsladung Z_σ^{eff} findet u. a. bei der Berechnung der minimalen Fremdionenkonzentration Anwendung.

Die Abbildung 3.15, rechts, zeigt die effektiven Ladungen aufgetragen gegen den Partikeldurchmesser $2a$. Man kann einen linearen Zusammenhang zwischen der effektiven Ladung und Partikelgröße erkennen. Dieses Verhalten wird vom PBC-Modell für effektive Ladungen in Sättigung vorhersagt $Z^* = A_Z a / \lambda_B$, wobei $\lambda_B = e^2 / (4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T)$ die Bjerrumlänge bezeichnet ([320], [41], siehe Abschnitt A.1.1). Die in sichtbaren Abweichungen ergeben sich bei Spezies, deren Z_σ^{eff} nicht in unserer Arbeitsgruppe gemessen wurden (PS91, PS109a und PS109b) und der Spezies PTFE180, deren relativ kleine Ladung sich wahrscheinlich nicht in Sättigung befindet. Aus der Steigung unter Vernachlässigung der stark abweichenden Punkte ergibt sich für den Proportionalitätsfaktor für die Schermodulladung $A_Z = 5,421 \pm 0,179$ und für die Leitfähigkeitsladung $A_Z = 7,944 \pm 0,205$. Beide Werte liegen im Bereich experimenteller Resultate anderer Autoren ([115], [370], [371]), die über Z_σ^{eff} errechnete Konstante entspricht etwa dem mit dem PBC-Modell errechneten Wert ([106]). In [349] findet sich eine ausführliche Diskussion. Aus diesen Beobachtungen lässt sich folgern, dass sich die Größenpolydispersität direkt in eine Ladungspolydispersität umsetzt (siehe Abbildung 3.20).

3.6 Erweiterung der Methoden auf binäre Mischungen

In den vorherigen Kapiteln wurde auf die Messung der Eigenschaften einkomponentiger Systeme eingegangen. Um Messungen an binären Systemen vorzunehmen und auszuwerten, müssen die verwendeten Prinzipien und Modelle auf binäre Systeme erweitert werden.

Im Fall der Streuung an einem aus unterschiedlichen Komponenten bestehenden Kristall, müssen im Abschnitt A.2 getroffenen Vereinfachungen in Bezug auf den statischen Strukturfaktor aufgehoben werden. In Gleichung A.14 können die Streuvermögen der einzelnen Partikel/Atome/Moleküle $b(q)$ nicht als identisch angenommen werden. Damit besteht die Basis des Kristalls aus mehr als einem Element pro Gitterpunkt und es kann zu zusätzlichen Interferenzbedingungen kommen, die das Streubild verändern können.

Binäre Systeme, die einen ungeordneten substitutionellen Mischkristall bilden, zeigen ein Streubild wie ein einkomponentiges System. In atomaren Systemen lassen sich die Mischungsverhältnisse aus der Gitterkonstante des Mischkristalls ermitteln, die sich nach der sogenannten Vegardsche Regel linear mit dem Mischungsverhältnis der Komponenten verhält ([340]). In kolloidalen Systemen geladener Partikel ist dies nicht möglich, da die Gitterkonstante durch die Partikelanzahldichte bei einem konstantem Volumen gegeben ist. Die Messung an einem ungeordneten Substitutionskristall ist in Abbildung 3.16, d) dargestellt. Die Abbildung zeigt in Bild c), dass im Fall nicht mischbarer, kristalliner Komponenten die Streusignale beider Komponenten miteinander auftreten. Ist der Einbau der zweiten Komponente im Mischkristall geordnet, existiert also eine Überstruktur, ist die Symmetrie erniedrigt und es kommt zu zusätzlichen Struktur-Peaks wie in Abbildung 3.17, rechts, anhand von Cu-Au zu beobachten ist. Das Phasendiagramm von Cu-Au findet sich im Abbildungsanhang B.6 ([28], [316]).

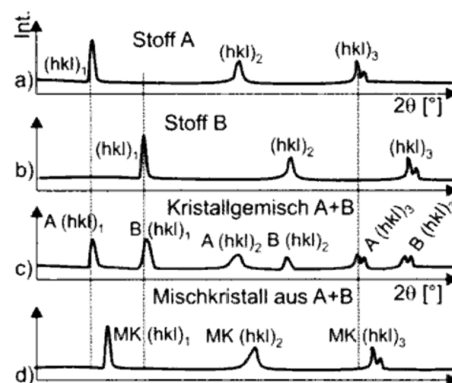


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung von Messungen der Röntgendiffraktometrie an atomaren Pulverproben: **a), b)** Einstoffsysteme, **c)** Kristallgemisch, **d)** Mischkristall. Es ist anzumerken, dass in ladungsstabilisierten kolloidalen Systemen geladener Partikel die Gitterkonstante eines Mischsystems im Gegensatz zum atomaren Fall über die Gesamtanzahldichte der Partikel und nicht über den Partikelradius festgelegt ist. Kristallgemische gleicher Kristallstruktur vom Mischungsverhältnis $p = 0,5$ könnten über die Bragg-Reflex-Positionen von ungeordneten Substitutionskristallen nicht unterschieden werden. Abbildung aus [316].

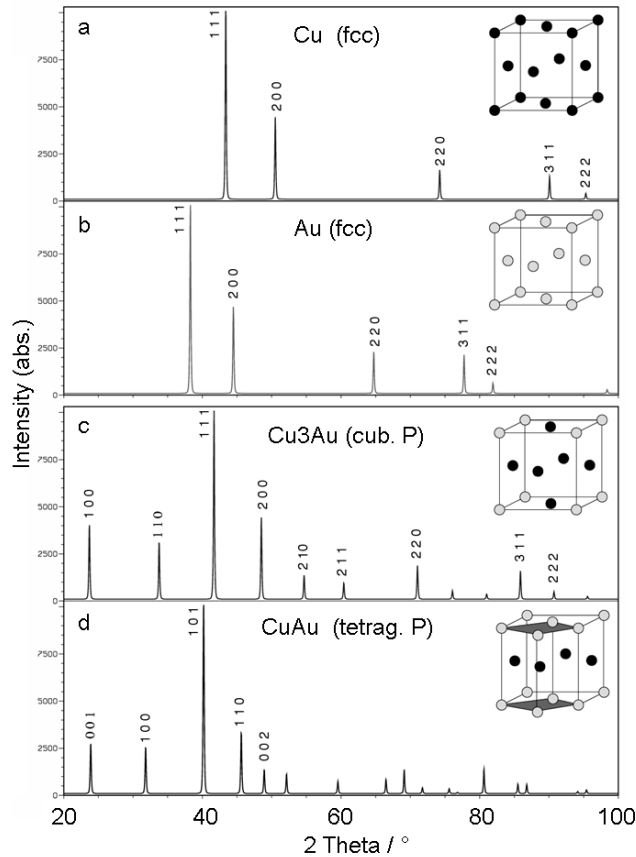


Abbildung 3.17: Die Röntgenstreuung an Pulverproben zeigt für **a)** Cu und **b)** Au jeweils den Strukturfaktor einer fcc-Struktur. In den Mischungen hingegen treten die Überstrukturen **(c)** Cu_3Au mit einer kubisch primitiven Struktur und einer anderen Gitterkonstante und **(d)** die tetragonal Überstruktur CuAu auf ([276]). Das Phasendiagramm dieses Systems findet sich im Abbildungsanhang B.6.

In [347] wurde ein einfaches Modell für die Leitfähigkeit σ einer binären Mischung geladener kolloidaler Partikel vorgestellt. Ausgehend von dem Leitfähigkeitsmodell der einkomponentigen Suspension 3.18 werden die Leitfähigkeitsbeiträge der Partikelsorte mit dem kleineren Radius (*kl*) und dem größeren (*gr*) gewichtet und nach ihrem Mischungsverhältnis p aufaddiert:

$$\sigma = n e \left(p Z_{\sigma_{kl}}^{eff} (\mu_{kl} + \bar{\mu}_+) + (1 - p) Z_{\sigma_{gr}}^{eff} (\mu_{gr} + \bar{\mu}_+) \right) + n_s e (\bar{\mu}_+ + \bar{\mu}_-) + \sigma_{H_2O} + \sigma_{gr} \quad (3.23)$$

im deionisierten Zustand zur Untergrundleitfähigkeit σ_0 zusammenfassbar

Dabei ist $n = n_{kl} + n_{gr}$ die totale, mittlere Partikelanzahldichte, Z_{eff}^σ die effektive Ladungszahl der Partikel und $\mu_{kl,gr}$ und $\bar{\mu}_+$ die Mobilitäten der Partikel bzw. der Gegenionen. Zusätzliche Ionen der Anzahldicke n_s besitzen die Ladungszahl $Z_i = 1$ und die gemittelten

Mobilitäten $\bar{\mu}_{+,-}$. Die Leitfähigkeit des reinen Wassers bezeichnet σ_{H_2O} (55nS/cm bei 25°C). Bei deionisierten Suspensionen können die hinteren Terme zu einer Hintergrundleitfähigkeit zusammengefasst werden). Mit Hilfe dieses Modell der Leitfähigkeit lässt sich die Berechnung der Anzahldichte und die Messung der Leitfähigkeitsladung auch auf binäre Systeme anwenden. Das einfache Modell wird jedoch keine komplexeren Vorgänge wie eine Entmischung der Komponenten beschreiben können, weswegen sein Versagen auf Änderungen hindeuten kann.

Lindsay und Chaikin stellen in [201] eine einfache Paarwechselwirkung für binäre, ungeordnete Substitutionskristalle vor die sie zur Berechnung des Schermoduls verwenden (in SI). Um einen Fremdionenterm erweitert lautet sie

$$\begin{aligned}
 V(r) &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \Omega \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \\
 \Omega &= p^2 Z_{kl}^{eff2} \left(\frac{e^{\kappa a_{kl}}}{1 + \kappa a_{kl}} \right)^2 + (1-p)^2 Z_{gr}^{eff2} \left(\frac{e^{\kappa a_{gr}}}{1 + \kappa a_{gr}} \right)^2 \\
 &\quad + 2p(1-p) Z_{kl}^{eff} Z_{gr}^{eff} \frac{e^{\kappa a_{kl}}}{1 + \kappa a_{kl}} \frac{e^{\kappa a_{gr}}}{1 + \kappa a_{gr}}, \\
 \kappa &= \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_r\epsilon_0 k_B T} (n \cdot (p Z_{kl}^{eff} + (1-p) Z_{gr}^{eff}) + 2000 N_A C_s)}.
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Als Z^{eff} ist die über den Schermodul gemessene effektive Partikelladungszahl Z_G^{eff} der reinen Komponenten einzusetzen. Mit diesem Modell der Paarwechselwirkungsenergie lässt sich der Schermodul binärer Festkörper errechnen um ihn mit gemessenen Werten zu vergleichen. Eine Unvereinbarkeit von den gemessenen Daten und dem Modell kann auf Abweichungen von der Struktur des ungeordneten Substitutionskristalls hindeuten. Des Weiteren ermöglicht das Modell dem Mischsystem eine effektive Temperatur zuzuordnen um diese im Vergleich mit atomaren Phasendiagrammen zu benutzen.

3.7 Partikelradien- und Kompositionsbestimmung

Zur Charakterisierung der einer Suspension ist die Bestimmung des Partikelradius und der Polydispersität des Systems von großer Wichtigkeit. Die Radien der Partikel lassen sich auf unterschiedliche Weise bestimmen und man kann, abhängig von der Methode, unterschiedliche Resultate erhalten. Darüber hinaus stellte sich im Laufe der Arbeit die Frage, wie man ein Mischungsverhältnis einer Suspension aus zwei sich in Radius und Ladung unterscheidenden Komponenten ermitteln kann. Ist das Mischungsverhältnis nicht durch das kontrollierte Mischen zweier Suspensionen bekannter Anzahldichte bekannt, lassen sich die Komponenten am einfachsten über den Radius unterscheiden.

3.7.1 Radienbestimmung via Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskop

Partikel mit einem Durchmesser von einigen nm bis μm können unter einem Rasterkraft- oder Elektronenmikroskop abgebildet werden. Ein unter Zuhilfenahme eines Bildanalyseprogramms ermitteltes Histogramm der Radien kann Aufschluß über die Polydispersität der Partikel geben.

Ein Rasterkraftmikroskop (englisch AFM - Atomic force microscope) verwendet eine an einem Cantilever befestigte Nadel, die die Oberfläche des zu untersuchenden Objekts zeilenweise abfährt. Abhängig von der Oberflächenstruktur und -chemie verbiegt sich die Blattfeder, was mit optischen Detektoren registriert wird. Ein Maß für die zwischen der Spitze und der Oberfläche wirkenden atomaren Kräfte ist entweder die beim Überfahren aufgezeichnete Auslenkung der Blattfeder (contact mode) oder das Ausmaß mit dem mit Piezostellelementen gegen gesteuert werden muss, um die Nadel auf einer konstanten Höhe zu halten (non-contact-mode). Die mögliche Auflösung des Bildes von ca. 10nm wird hauptsächlich durch den Krümmungsradius der Spitze bestimmt, die laterale Auflösung von ca. 0,1 - 10 nm ist von der Probenrauigkeit abhängig. In der Arbeit wurde ein Scanning Probe Microscope, Veeco Bioscope 3.0 von Digital Instruments, Inc. verwendet. Die zur Kompositionsbestimmung leider nicht verwendbaren, aufgenommenen Bilder sind im Abbildungsanhang B.36 zu finden. In einem Rasterelektronenmikroskop REM (englisch SEM - Scanning electron microscope) werden aus einer Kathode stammende Elektronen beschleunigt und treffen durch elektrooptischen Linsen in einem feinen Stahl auf die Oberfläche auf wo man sie zeilenweise einen Objektbereich abfahren lassen kann. In der Oberfläche lösen die Elektronen Sekundärelektronen aus, sie können aber auch zurück gestreut oder transmittiert werden oder Röntgen- und sichtbare Photonen erzeugen. Aus den detektierten Sekundärelektronen wird ein ihrer Anzahl proportionales Helligkeitsbild erstellt. entstehende Bild wirkt räumlich, weil die dem Detektor zugewandte Seite heller ist als die abgewandte. Es können Details bis ca. 1nm aufgelöst werden. Das -leider ohne Erfolg- in Kapitel 4.6 eingesetzte kalte Feldemissions-SEM JEOL JSM6300F gehört der Arbeitsgruppe von Prof. Adrian im Institut für Physik, bei der und besonders bei Anja Dion ich mich für die Messung bedanken will.

Da die Suspensionen zur Mikroskopie eingetrocknet werden müssen, kann der bei quellfähigen Partikel gemessene Radius kleiner sein als der in der Suspension vorliegende. Bei der Messung

mit SEM muss die Probe vorher zusätzlich mit leitfähigem Material (in unserem Fall Gold) besputtert werden. Der Radius von PnBAPS-Partikel von BASF konnten weder im AFM noch im SEM hinreichend genau bestimmt werden, wie die Abbildungen im Anhang B.36 zeigen. Möglicherweise sind die Partikel während des Trocknungsvorgangs verfilmt.

3.7.2 Radienbestimmung via dynamischer Lichtstreuung (DLS)

Mit der dynamischen Lichtstreuung können dynamische Prozesse in der Struktur kolloidaler Suspensionen untersucht werden. Eine mögliche Anwendung ist die Bestimmung von hydrodynamischen Partikelradien über die Kurzzeitselbstdiffusion nicht-wechselwirkender Proben. Es folgt zunächst ein Kapitel, das die Grundlagen der dynamischen Lichtstreuung vorstellt. Für diesen Abschnitt wurde neben den speziell angegebenen Referenzen folgende Literatur verwendet: [34], [133], [46] und [353]. Im Anschluss daran werden der experimentelle Aufbau, die Anforderungen an die Proben und die Datenauswertung besprochen.

Grundlagen der dynamischen Lichtstreuung

Kolloidale Partikel einer Suspension sind über Stöße mit den Dispersionsmediumsmolekülen einer Brownschen Bewegung unterworfen, d.h. einer stochastischen Bewegung aufgrund der endlichen Temperatur der Suspension (siehe Kapitel Anhang A.4). Die Brownsche Bewegung führt zu unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Partikel und damit zu einer Frequenzverbreiterung im Streulicht aufgrund des Doppler-Effekts, die jedoch sehr klein gegenüber der verwendeten Frequenz ist ([258],[65]). Beobachtet man an Partikeln gestreutes Licht an einem bestimmten Winkel bzw. Streuvektor \vec{q} unter Erhaltung der Kohärenz, äußert sich diese Bewegung in Fluktuationen in der Lichtintensität. Im Gegensatz zu der langen Messzeit der statischen Lichtstreuung, die mittlere Intensitäten misst, verwendet die dynamische Lichtstreuung eine hohe Zeitauflösung um diese Fluktuationen zu erfassen. Das zeitabhängige Signal der Intensität ähnelt einem Rauschen, das um einen Mittelwert $\langle I \rangle$ schwankt. Um die Kohärenz zu gewährleisten, wird der vom Detektor erfasste Winkel- bzw. Streuvektorbereich so klein gewählt, dass ein einzelnes Speckle beobachtet wird. Ein Speckle ist ein körniges Muster gestreuten Lichts zusammengesetzt aus kleinen Flächen gleicher Intensität. Diese sind Bereiche, in denen die auftreffenden, von unterschiedlichen Streuzentren ausgehenden Streuwellen noch eine feste Phasenbeziehung besitzen (Kohärenzflächen).

Um ein zeitliches Verhalten einer Größe zu untersuchen, kann man ihre zeitliche Autokorrelationsfunktion (AKF) betrachten. Diese Funktion ist definiert als der zeitliche Mittelwert der Produkte dieser Größe an zwei unterschiedlichen Zeiten, zu einem Zeitpunkt t und einem späteren Zeitpunkt $t + \tau$, wobei man τ die Korrelationszeit nennt. Die Korrelationsfunktion beschreibt, inwieweit die Größe zu verschiedenen Zeiten mit sich selbst korreliert ist und sie fällt ab, wenn sich die Ähnlichkeit verliert (siehe Abbildung 3.18). Für eine zeitabhängige

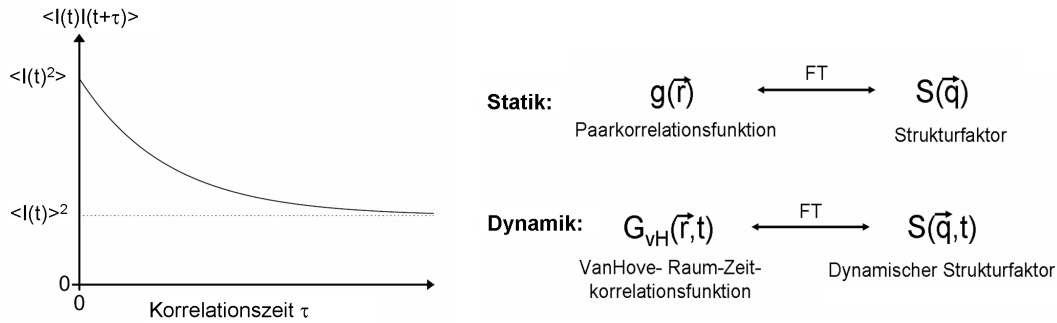


Abbildung 3.18: Dynamische Lichtstreuung: Schema eines typischen Verlaufs einer zeitlichen Intensitätsautokorrelationsfunktion $G^{(2)}(\vec{q}, \tau)$ bei festem Streuvektor. Ein System mit größerem Diffusionskoeffizient besitzt eine schneller zerfallende Korrelation. **Rechts:** Während in der Statik die Paarkorrelationsfunktion (2.3.2) und ihre Fouriertransformierte, der Strukturfaktor (2.4) die Struktur in Raum beschreiben, sind es entsprechend in der Dynamik die Van Hove-Korrelationsfunktion (3.29) und der dynamische Strukturfaktor die dies in Raum und Zeit tun.

Intensität ist die Intensitätsautokorrelationsfunktion

$$G^{(2)}(\vec{q}, \tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, t + \tau) dt \equiv \langle I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, t + \tau) \rangle. \quad (3.25)$$

Da der Ausgangszeitpunkt t_0 beliebig gewählt werden kann, erfolgt durch den Limes $T \rightarrow \infty$ eine Zeitmittlung über verschiedene Ausgangszeiten. In der Messung wird das Integral in der Form einer Summe realisiert. Die Messzeit besteht aus vielen hinreichend kleinen Zeitschritten, so dass für jede Korrelationszeit τ ausreichend viele Wertepaare enthalten sind. Im Experiment wird die gestreute Intensität, also das Amplitudenquadrat der elektrischen Feldstärke $\langle \vec{E}_f(t) \vec{E}_f(t)^* \rangle$ gemessen, eine Korrelation des elektrischen Felds mit seiner konjugiert komplexen Größe zum selben Zeitpunkt. Über einen Korrelator erlangt man die Intensitäts-AKF. Wenn das gestreute Intensitätssignal um einen Mittelwert Gaußverteilt ist (Gaußsches Strahlungsfeld), lassen sich Intensitäts- und Feldstärkeautokorrelationsfunktion über die Siegert-Relation ineinander umrechnen:

$$\begin{aligned} \text{Die Feld-AKF } G^{(1)}(\vec{q}, \tau) &= \langle \vec{E}(\vec{q}, t) \vec{E}(\vec{q}, t + \tau) \rangle, \\ \text{wird normiert zu } g^{(1)}(\vec{q}, \tau) &= \frac{\langle \vec{E}(\vec{q}, t) \vec{E}(\vec{q}, t + \tau) \rangle}{\langle \vec{E}(\vec{q}, t) \vec{E}(\vec{q}, t) \rangle} = \frac{G^{(1)}(\vec{q}, \tau)}{G^{(1)}(\vec{q}, 0)}. \\ \text{Die normierte Intensitäts-AKF ist } g^{(2)}(\vec{q}, \tau) &= \frac{\langle I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, t + \tau) \rangle}{\langle I(\vec{q}, t) \rangle^2}. \\ \text{Die Siegert-Relation lautet } g^{(2)}(\vec{q}, \tau) &= 1 + \beta |g^{(1)}(\vec{q}, \tau)|^2. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Dabei benennt β den Kohärenzfaktor der bei idealer Kohärenz $\beta = 1$ beträgt, jedoch aufgrund von mangelnder Kohärenz des Lasers, Mängel in der Optik, in der Justage und im Detektor $\beta < 1$ betragen kann ([308]). Man bemerke, dass die Intensitäts-AKF auf den Endwert für $\tau \rightarrow \infty$ normiert ist. Die normierte Feld-AKF hingegen ist auf den Anfangswert normiert und beträgt daher eins für $\tau = 0$ (oder volle Korrelation) und fällt auf null, wenn die Ähnlichkeit verloren wird.

Im Kapitel 2.3.2 wurde der statische Strukturfaktor und seine Fouriertransformierte, die Paarkorrelationsfunktion eingeführt. Analog zu der gestreuten, über die Zeit gemittelten Intensität der statischen Lichtstreuung in der der statische Strukturfaktor $S(\vec{q})$ die gemittelte Strukturinformation der Probe enthält (siehe Formel A.14), kann man einen *dynamischen Strukturfaktor* $S(\vec{q}, \tau)$ definieren. Setzt man die zeitabhängige, gestreute Feldstärke (Formel A.12) in die Feldautokorrelationsfunktion ein, zeigt sich mit dem dynamischen Strukturfaktor

$$S(\vec{q}, \tau) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j,k} e^{i\vec{q}(\vec{r}_j(0) - \vec{r}_k(\tau))} \right\rangle \quad (3.27)$$

$$g^{(1)}(\vec{q}, \tau) = \frac{S(\vec{q}, \tau)}{S(\vec{q}, 0)} = \frac{S(\vec{q}, \tau)}{S(\vec{q})}.$$

Die Paarkorrelationsfunktion $g(\vec{r})$ beschreibt die statische Struktur eines Systems. In einem dynamischen System ist ihr Analogon für Raum und Zeit die *Van-Hove-Funktion* ([336])

$$G_{vH}(\vec{r}, \tau) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j,k} \delta(\vec{r} - (\vec{r}_j(0) - \vec{r}_k(\tau))) \right\rangle. \quad (3.28)$$

Analog zu der statischen Paarkorrelationsfunktion $g(\vec{r})$ (siehe 2.3.2) beschreibt sie die Wahrscheinlichkeit ein Partikel zum Zeitpunkt $t_2 = \tau$ am Ort \vec{r}_2 zu finden, wenn ein Referenzpartikel zum Zeitpunkt $t_1 = 0$ am Ort $\vec{r}_1 = 0$ war. Indem man die Indizes in $j=k$ und $j \neq k$ separiert, entstehen zwei Terme

$$G_{vH}(\vec{r}, \tau) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_j \delta(\vec{r} - (\vec{r}_j(0) - \vec{r}_j(\tau))) \right\rangle + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j,k;j \neq k} \delta(\vec{r} - (\vec{r}_j(0) - \vec{r}_k(\tau))) \right\rangle \quad (3.29)$$

$$= G_{vH}^s(\vec{r}, \tau) + G_{vH}^d(\vec{r}, \tau).$$

Der vordere Teil beschreibt, wie sich die Position eines einzelnen Partikels mit der Zeit ändert, also die Selbstdiffusion, der hintere die kollektive Diffusion (Distinkttterm).

In der vorliegenden Arbeit wird die dynamische Lichtstreuung zur Messung des radiusabhängigen Stokes-Einstein-Selbstdiffusionskoeffizienten D_0 (siehe A.40) verwendet. Unter der Verwendung stark verdünnter, näherungsweise wechselwirkungsfreier Suspensionen sollte sich der Diffusionskoeffizient nicht durch die Wechselwirkung mit Nachbarpartikeln verringern. Bei großen Streuvektoren \vec{q} , für die die betrachteten Längen $2\pi/q$ klein sind, misst man den Selbstdiffusionskoeffizienten D_0 eines Teilchens und keine kollektive Diffusion. In der oberen Formel 3.29 fallen damit die Terme $j \neq k$ weg und damit reduziert sich die Gleichung 3.29 auf den Selbst-Term $G_{vH}^s(\vec{r}, \tau)$. Die Proben sind ergodisch, ein Gaußsches Strahlungsfeld liegt

vor, weswegen die Siegert-Relation verwendet werden kann.

Zeitabhängige Selbstdiffusionsprozesse wechselwirkungsfreier Partikel können durch das 2. Ficksche Gesetz beschrieben werden:

$$\frac{\partial G_{vH}^s(\vec{r}, \tau)}{\partial \tau} = D_0 \frac{\partial^2 G_{vH}^s(\vec{r}, \tau)}{\partial r^2}. \quad (3.30)$$

Über eine Fouriertransformation gelangt man von der räumlichen und zeitlichen Verteilung der Partikel im Realraum zum dynamischen Strukturfaktor und erhält als Lösung eine abfallende Exponentialfunktion:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} \int e^{i\vec{q}\vec{r}} G_{vH}^s(\vec{r}, \tau) d\vec{r} &= -D_0 \vec{q}^2 \int e^{i\vec{q}\vec{r}} G_{vH}^s(\vec{r}, \tau) d\vec{r} \\ \frac{\partial}{\partial \tau} S^s(\vec{q}, \tau) &= -D_0 \vec{q}^2 S^s(\vec{q}, \tau) \\ S^s(\vec{q}, \tau) &= S^s(\vec{q}, 0) e^{-D_0 \vec{q}^2 \tau}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Damit kann für eine einkomponentige, monodisperse Suspension aus der gemessenen Intensitäts-AKF

$$g^{(1)}(q, \tau) = e^{-D_0 q^2 \tau}$$

$$\text{unter Verwendung der Siegert Relation (3.26): } \beta g^{(2)}(q, \tau) = e^{-2D_0 q^2 \tau} + 1 \quad (3.32)$$

$$\text{und der Stokes-Einstein-Beziehung (A.40)} \quad a_{hyd} = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0}$$

ein hydrodynamischer Radius a_{hyd} errechnet werden.

Der Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau der dynamischen Lichtstreuung ähnelt bis auf den geringeren Strahldichtemesser und die Detektorseite dem der statischen Lichtstreuung und kann zusammen mit ihr und der Torsionsresoanzspektroskopie zu der sogenannten Kombinationslichtstreuapparatur vereinigt werden (siehe [293]).

Der in der Arbeit verwendete separate Versuchsaufbau ist als Schema in Abbildung 3.19 und im Anhang in den Abbildungen B.10 als Photographien gezeigt. Er beinhaltet einen in seiner Leistung regelbaren Laser ((1), Nd:YVO₄-Festkörperlaser, 532 nm, Verdi 2W, Coherent, Dieburg, Deutschland), dessen Strahl über Spiegel geführt und durch eine Linse mit langer Brennweite (2) auf die Probenküvette (3) fokussiert wird. Die Küvette befindet sich in einem mit Ethanol gefüllten, temperierbaren Indexmatchbad (4). Eine auf einem Goniometerarm befindliche Sammellinse (5) koppelt das Streulicht in eine Singlemode-Lichtleitfaser (LPC-03-457-3,5/125-S-2-10AC-40-3A-3-3, OZ-Optics) (6) ein. Auf diese Weise ist die Auswahl eines möglichst kleinen Winkel- bzw. Streuvektorbereichs und damit die Kohärenz gewährleistet. Das Licht gelangt in einen Photomultiplier mit hoher Zeitauflösung ((7), THORN EMI RF1828, Ruislip, England), dessen Photostrom in einen Verstärker mit Diskriminator ((8), preamplifier/discriminator (PMPD)) gelangt. Der Diskriminator erzeugt aus

dem analogen Stromsignal ein digitales TTL-Pulssignal, das anschließend von einem Korrelator ((9), ALV 5000E) verarbeitet werden kann ([288]). Im Computer (10) werden die Daten im ASCII-Format gespeichert. Die Goniometereinheit mit dem Indexmatchbad, der PMPD und der Korrelator sowie ein Auswertungsprogramm (siehe unten) wurden zusammen bei der Firma ALVGmbH (Langen, Deutschland) erworben.

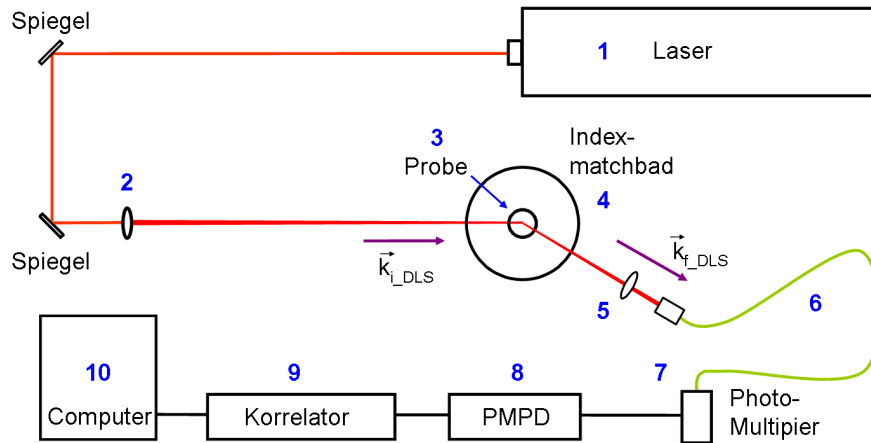


Abbildung 3.19: Schematischer Messaufbau der dynamischen Lichtstreuungsanlage. Die Beschriftungen sind im Text erklärt.

Messung und Radienbestimmung

Die Bestimmung des mittleren hydrodynamischen Radius mit der dynamischen Lichtstreuung verwendet die radienabhängige Selbstdiffusion des Partikels. Der dafür notwendige Fall der nicht-wechselwirkenden Partikel wird mit einer Verdünnung (Anzahldichte etwa eine Größenordnung kleiner als der deionisierte, fluid-kristalline Phasenübergang) und zusätzlicher Salzionenzugabe (an der Luft mit CO_2 gesättigt bzw. durch die Zugabe von NaCl , $c_s \approx 1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{M}$) hergestellt. Mit Hilfe der Siegert-Relation kann aus der gemessenen, normierten Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\vec{q}, \tau)$ (3.25) die normierte Feldautokorrelation $g^{(1)}(\vec{q}, \tau)$ (3.26) errechnet werden. Durch einen Fit des Kurzzeitverhaltens erhält man die Selbstdiffusionskonstante $D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$ (A.40) und daraus den Partikelradius.

Die Daten können mit Hilfe des Programms *Origin* (OriginLab, Northampton, USA) in einer Auftragung von $g^{(2)}(q^2\tau) - 1$ über $q^2\tau$ mit folgender Fitfunktion angepasst werden:

$$g^{(2)}(q^2\tau) - 1 = \beta \cdot e^{-2D_0 q^2\tau}$$

$$\text{Fit: } y(x) = \beta \cdot e^{-\frac{x}{d_1}} \quad (3.33)$$

$$a_{hyd} = \frac{2d_1 k_B T}{6\pi\eta}$$

Dabei bezeichnet $d_1 = 1/(2 D_0)$ in s/m^2 . Verwendet wurde, dass $\beta \leq 1$ ist und die Viskosität von Wasser bei einer Temperatur von $T = 293,16K$ $\eta = 8,95mPas$ beträgt.

Reale Suspensionen besitzen stets eine unvermeidbare Polydispersität. In diesem Fall kann die Korrelationsfunktion nicht mehr durch eine einzelne Exponentialfunktion dargestellt werden, man kann sie jedoch durch mehrere Exponentialfunktionen beschreiben ([175]). Für kleine Polydispersitäten eignet sich ein von ALV geliefertes Programm ALV5000E, in dem über das Anpassen eines Polynoms 3.Ordnung eine Kumulantenauswertung vorgenommen wird:

$$\ln|g^1(\vec{q}, \tau)| = \ln(\beta) - K_1\tau + K_2 \frac{\tau^2}{2!} - K_3 \frac{\tau^3}{3!} \quad (3.34)$$

mit $K_1 = \langle 2D_0q^2 \rangle$, $K_2 = \langle ((D_0q^2) - \langle D_0q^2 \rangle)^2 \rangle$.

Dabei bezeichnen $K_{1,2,3}$ die Kumulanten. Als Ergebnis liefert das Programm über K_1 den mittleren hydrodynamischen Radius sowie über K_2 die Breite ($\frac{\sqrt{K_2}}{K_1} \cdot \bar{r}_{hyd}$) und über K_3 die Asymmetrie der Verteilungsfunktion. Für polydisperse Proben sei auch auf eine Auswertung streuvektorabhängiger Messungen von Pusey und Van Megen [265] hingewiesen.

Das *Origin* und das ALV-Verfahren ergaben vergleichbare Ergebnisse und Fehler, abhängig vom verwendeten Datenbereich. In der *Origin*-Auswertung war es möglich aus den ca. zwanzig bei einer Messung aufgenommenen Datensätzen (runs) fehlerhafte zu entfernen, im Programm ALV5000E wurden sie automatisch gemittelt.

Der über die dynamische Lichtstreuung erhältliche hydrodynamische Radius kann größer als der geometrische sein, da aufgrund von Oberflächenrauigkeiten, adsorbierten Molekülen usw. eine Schicht des Dispersionsmediums an der Oberfläche des Partikels mitgemessen werden kann.

3.7.3 Weitere Möglichkeiten der Radienbestimmung

Eine weitere Möglichkeit der Radienbestimmung ist mit Hilfe der statischen Lichtstreuung über den Partikelformfaktor (siehe Abschnitt A.2.1). Um den Formfaktor isoliert vom Strukturfaktor zu messen muss die Suspension durch Verdünnen und/oder Ionenzugabe einen nicht-wechselwirkenden Zustand erreichen ($S(q) = 1$). Partikelradius und die Partikelform können über den Vergleich der gemessenen Daten mit Kurven geeigneter Modelle der Rayleigh-Debye-Gans- oder Mie-Theorie ermittelt werden. Informationen über die Partikelradienpolydispersität oder Anisotropie erhält man über ihre Abweichungen von den einfachen Modellen, welche mit einer Größen- und Teilchenformgewichtung angepasst werden kann ([136]). In der Abbildung 3.20, rechts, ist eine Messung an Silica-Partikeln der Größe von ca. 250nm zu sehen.

In der Radienbestimmung mit einer Ultrazentrifuge lässt man kolloidaler Teilchen in einem Gravitationsfeld von mehr als $105 \cdot g$ sedimentieren. Die Sedimentationsgeschwindigkeiten bzw. die sich im Sedimentationsgleichgewicht ausbildenden Schichten sind abhängig von Partikelgröße und -form ([220]). Eine vom Hersteller BASF ermittelte Radienverteilungen der Partikelspezies PnBAPS68 und PnBAPS122 sind in Abbildung 3.20, links, abgebildet.

Betrachtet man den auf unterschiedliche Weisen gemessenen Durchmesser der Partikelsorte z.B. PTFE180 in der Partikeldatensammlung 3.2, ist wie erwartet und oben besprochen der

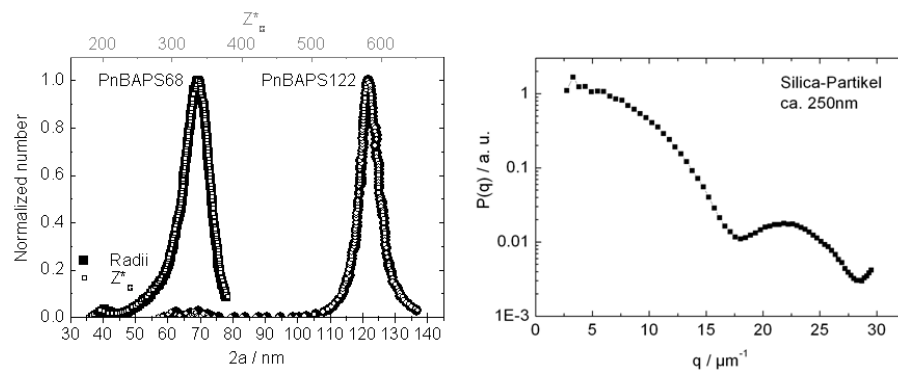


Abbildung 3.20: Links: Radienhäufigkeitsverteilung der Partikelsorten PnBAPS68 und PnBAPS122 aus einer Ultrazentrifugenmessungen des Herstellers BASF Ludwigshafen (schwarz und rote Quadrate). Aus einer Anpassung mit einer Gaußkurve ergibt sich ein Partikeldurchmesser von $a = (68 \pm 3)$ nm bzw. (122 ± 2) nm. Über die Proportionalität zwischen gesättigter, effektiver Ladung und Radius (siehe Abschnitt 3.5.5) kann eine effektive Ladungsverteilung abgeschätzt werden (orange und blaue Kreise). **Rechts:** Partikelformfaktor gemessen an sphärischen Silica-Partikel von ca. $a = 125$ nm. Messung von J.Wenzl in unserer Arbeitsgruppe.

mit Transmissionselektronenmikroskop (TEM) gemessene Wert am kleinsten und der mit der dynamischen Lichtstreuung ermittelte am größten.

3.8 Das Phasendiagramm

3.8.1 Das experimentelle Phasendiagramm

In den vorhergehenden Kapiteln wurde der experimentelle Zugang zu den Präparationsparametern Anzahldichte, Fremdionenkonzentration und Komposition vorgestellt und darauf eingegangen, wie fluide, kristalline und Glasphasen identifiziert werden können. Damit ist es möglich ein Phasendiagramm einer Suspension geladener kolloidaler Partikel zu erstellen.

Die Bestimmung des Phasendiagramms ist in Stand- und Pumpkreislaufpräparation möglich, die in Kapiteln 3.3.1 und 3.3.2 bezüglich ihrer Vor- und Nachteile und daraus entstehenden Anwendungsgebiete diskutiert wurden. Nur die Kreislaufpräparation bietet sich zur salzabhängigen Messung an. In beiden Verfahren lässt sich jedoch der fluid-kristalline Phasenübergang über eine visuelle Prüfung ermitteln, die Struktur der Probe in der statischen Lichtstreuung untersuchen und ihre Anzahldichte bestimmen.

Die Abbildungen 3.21 zeigen in unserer Arbeitsgruppe durch P. Wette und L. Shapran-Reiber gemessene Phasendiagramme der ladungsstabilisierten Partikelsorten PnBAPS68 und PnBAPS122 in Wasser. Aufgespannt sind sie von den experimentellen Parametern Anzahldichte n und Fremdionenkonzentration c_s . Erhöht man die Anzahldichte, erniedrigt sich der mittlere Abstand zwischen den Partikeln, weswegen sie ein stärker repulsives Potential erfahren und gegebenenfalls in eine kristalline Ordnung übergehen können. Bei vollständiger Deionisation ist die elektrostatische Wechselwirkung bei gleicher Anzahldichte maximal, weswegen der fluid-kristalline Übergang für eine erhöhte Salzkonzentration bei einer höheren Anzahldichte liegt. Man erkennt einen fluid/kristallinen Koexistenzbereich, der sich mit steigender Salzkonzentration verbreitert. Die geringeren Partikelabstände und das kurzreichweitigere können den Einfluss der Radienpolydispersität verstärken (siehe Abschnitt 2.3.7).

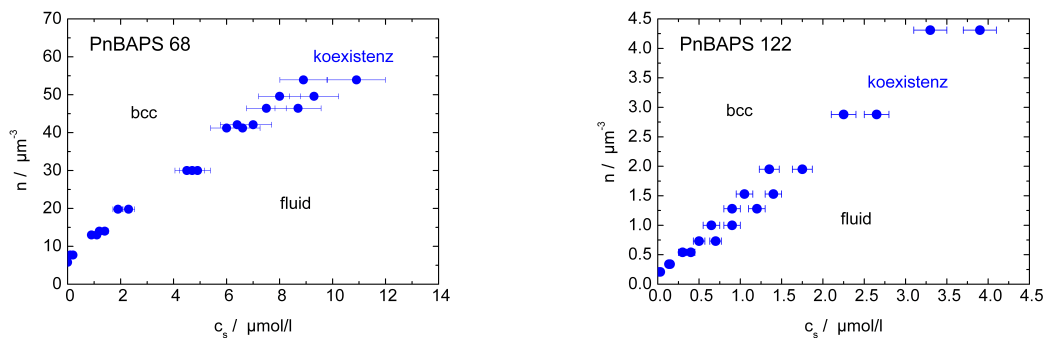


Abbildung 3.21: Phasendiagramm in der Auftragung Anzahldichte n über Fremdionenkonzentration c_s der geladenen Partikelspezies PnBAPS68 und PnBAPS122 in Wasser, gemessen in einem Pumpkreislauf. Gekennzeichnet ist der Übergang von fluider zu kristalliner (bcc) Struktur über einen Bereich fluid/kristalliner Koexistenz. Messungen innerhalb der Arbeitsgruppe von P. Wette und L. Shapran-Reiber.

Die Bestimmung der fluid-kristallinen Phasengrenze anhand der visueller Beobachtung von

zylindrischen Zellen ist in Bezug auf den Gefrierpunkt n_F im Rahmen kleiner Fehler unproblematisch. Nur Suspensionen mit einer sehr langen Induktionszeit und langsamen Kristallwachstum könnten durch unerwünschte Fremdionen während dieser Zeit den Gefrierpunkt zu höheren Werten verschieben oder durch Sedimentation ein niedrigeres n_F suggerieren. Diese Thematik wird für Mischungen an Wichtigkeit gewinnen, da sich der Kristallisationsprozess dort teilweise ausgeprägt verlängert. Deswegen wird sich das Abschnitt 3.9 mit der Sedimentation einkomponentigen Systeme beschäftigt, worauf Untersuchungen des Phasenverhaltens in Mischungen in Abschnitt 4.6 aufbauen. Die Bestimmung des Schmelzpunkts n_M hingegen ist problematischer. Kleine Mengen fluider Suspension zwischen den Kristalliten sind in den Küvetten nicht erkennbar, weswegen der Wert von n_M unterschätzt werden kann. Mit Hilfe der statischen Lichtstreuung ist die Genauigkeit zu verbessern, falls der fluide Anteil im Strukturfaktor sichtbar wird. Des Weiteren kann auch eine Schermodulmessung die Probe als einen Festkörper bestätigen, wobei hierbei auf den Abschnitt 4.5 verwiesen werden muss, der eine Verbindung zwischen dem Verlauf des Schermoduls und der Kristallinität in Mischungen herstellt. Eine kristalline erscheinende Probe mit nicht messbarem Schermodul ist als in fluid-kristalliner Koexistenz befindlich erkannt. Dementsprechend stellen die angegebenen Schmelzpunkte n_M untere Grenzen dar, gleichzeitig kann davon ausgegangen werden, dass der Fehlerbalken von n_M die Größenordnung der Breite des Koexistenzbereichs nicht übersteigt. Die Fehler in der Anzahldichte durch den Verdünnungsprozess mit Pipetten und Spritzen ist kleiner als 10%. Wird die Anzahldichte mit statischer Lichtstreuung kontrolliert, reduziert sich der Fehler unter einen Wert von 5%.

3.8.2 Universelles Phasendiagramm mit theoretischen Phasenübergängen

Eine universelle Auftragung des Phasendiagramms der Wechselwirkungsstärke gegen den Kopplungsparameter erlaubt den Vergleich der fluid-kristallinen- sowie bcc-fcc-Phasenübergängen verschiedener experimenteller Systeme untereinander sowie mit theoretischen Vorhersagen. In Kapitel 2.3.4 wurden zwei mögliche universelle Phasendiagrammauftragungsweisen vorgestellt:

In der Abbildung 3.22, links, ist die effektive Temperatur $T^* = k_B T / V(d_{mean})$ über κd_{mean} aufgetragen. Die Wechselwirkungsstärke wird über die Paarwechselwirkungsenergie am nächsten Nachbarabstand $V(d_{mean})$ ausgedrückt (Formel 2.2), der Kopplungsparameter ist ein Maß der inversen Potentialreichweite. Für die Berechnung der Wechselwirkungsenergie wurde die effektive Schermodulladung Z_G^{eff} verwendet, wie in [355] nahegelegt wird (siehe auch 3.5). Als Fremdionenkonzentration des Systems wurde das theoretische Minimum (3.3) angenommen.

In der Abbildung 3.22, rechts, ist die effektive Temperatur $\tilde{T} = k_B T / (m_P d_{mean}^2 w_E^2)$ über $\kappa d_{mean} / (4\pi/3)^{1/3}$ zu sehen. Hier findet die totale Wechselwirkungsenergie pro Partikel Anwendung. Um die die totale Wechselwirkungsenergie zu errechnen, wurden die in der Veröffentlichung von Robbins, Kremer und Grest ([275]) angegebenen normalisierten totalen Wechselwirkungsenergien übertragen. Sie konnten erfolgreich mit einer Summe dreier exponentieller Abfälle angepasst werden. Die erhaltene Formel wurde zur Errechnung der experimentellen Kurven benutzt.

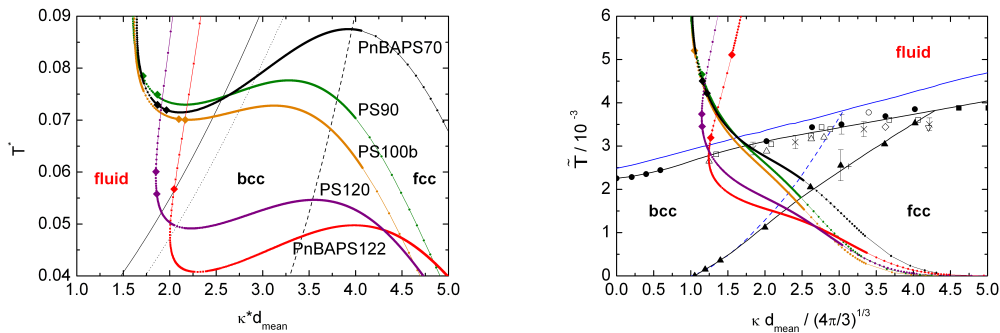


Abbildung 3.22: Universelle Phasendiagramme mit den Zustandslinien verschiedener einkomponentiger Suspensionen (bunte Punktlinien) mit ihren Gefrier- und Schmelzpunkten (Rautensymbole). Die Phasenübergänge wurden teilweise im Rahmen der Arbeit, teilweise innerhalb der Arbeitsgruppe bestimmt. **Links** befindet sich die Auftragung T^* über κd_{mean} im Vergleich mit den errechneten fluid-bcc-Phasengrenzen von Robbins, Kremer und Grest (durchgezogene Linie, [275]) und Meijer und Frenkel (gepunktete Linie [226]), der bcc-fcc-Übergang von Robbins, Kremer und Grest ist als gestrichelte Linie eingetragen. **Rechts:** Die selben Systeme in der Auftragung \tilde{T} über $\kappa d_{mean} / (4\pi/3)^{1/3}$, verglichen sowohl wieder mit den mit Phasengrenzenlinien von Robbins, Kremer und Grest (blau) als auch mit den gesammelten Daten aus Hamaguchi et al. ([117], Bezeichnungen siehe Abbildung 2.4, rechts). Alle Zustandskurven wurden unter Annahme der theoretische Grenze minimaler Fremdionenkonzentration (3.3) und mit der effektiven Schermodulladung berechnet.

In beiden Abbildung befinden sich die so genannten Zustandskurven verschiedener einkomponentiger Suspensionen mit ihren experimentell ermittelten fluid-kristallinen Phasengrenzen (rautenförmige Symbole). Jede Kurve durchläuft die Anzahldichte über mehrere Dekaden.

In beiden Auftragsweisen ist der Verlauf der Zustandskurven qualitativ ähnlich. 1) Für kleine Anzahldichten ist die Wechselwirkungsstärke klein, weshalb sich die Werte bei hohen effektiven Temperaturen befinden. Steigt die Anzahldichte, ist zunächst ein starkes Abfallen der effektiven Temperatur und eine leichte Verringerung des Kopplungsparameters (Zunahme der Wechselwirkungsreichweite) zu erkennen. Das kann damit erklärt werden, dass die Erhöhung der Dichte den mittleren Nachbarabstand $d_{mean} = (1/n)^{1/3}$ verringert und damit die Wechselwirkungsstärke erhöht. 2) Ist die Anzahldichte groß genug, werden sich die elektrochemischen Doppelschichten der Partikel berühren. Die Gegenionenkonzentration hat den Debyeschen Abschirmparameter κ soweit erhöht, dass er gegenüber d_{mean} dominiert, weswegen der Kopplungsparameter ansteigt. Die Abschirmung der Ladung bremst ein weiteres Abfallen der effektiven Temperatur. 3) Bei sehr hohen Anzahldichten nähert sich das System einem Hartkugel-Zustand an, die effektive Temperatur fällt steil ab. Eine höhere Partikelgröße beeinflusst die Wechselwirkungsenergie erst bei höheren Partikelanzahldichten. Für Partikel mit höher Partikelladung relativ zum Radius erhöht sich die Wechselwirkungsstärke und prägt das durch die Abschirmung entstehende Maximum in der Zustandskurve stärker aus. Es finden sich das Thema illustrierende Abbildungen im Anhang B.16. In der Auftragung von \tilde{T} ist der Verlauf wegen der Division durch $(\kappa d_{mean})^2$ schwächer ausgeprägt.

Die Auftragsweisen machen einen Vergleich mit den im Kapitel 2.3.4 vorgestellten, errechneten universellen Phasengrenzen möglich. In der linken Abbildung, T^* gegen κd_{mean} , sind

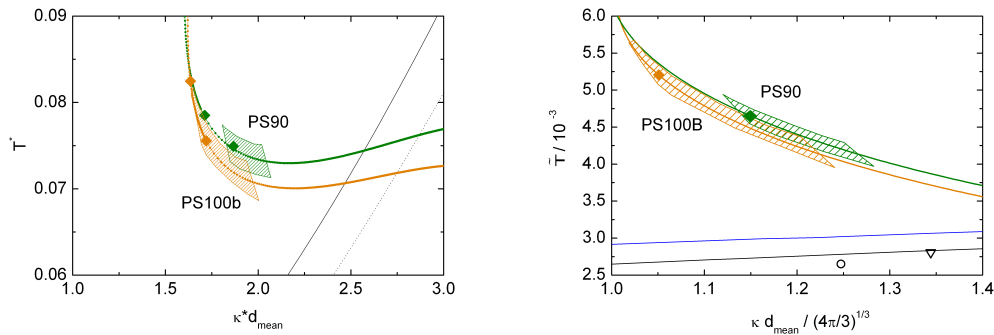


Abbildung 3.23: Universelle Phasendiagramme mit den Zustandslinien der Partikelsorten PS90 und PS100b mit ihrem als Rauten markierten fluid-bcc-Koexistenzbereich und, zusätzlich, den Fehlerflächen der Schmelzpunkte. Diese wurden aus den statistischen Messfehlern der effektiven Ladungen und der Anzahldichte n sowie den systematischen Fehlern aus der Bestimmung der Schmelzpunkte errechnet. **Links** zu sehen in der Auftragung T^* über κd_{mean} , wobei die durchgezogene und gepunktete Linie die errechneten fluid-bcc-Phasengrenzen von [275] bzw. [226] sind, **rechts** in der Auftragung \tilde{T} über $\kappa d_{\text{mean}} / (4\pi/3)^{1/3}$, mit den Phasengrenzen aus [275] (blau) und [117] (schwarze Linie, schwarze Symbole, siehe Abbildung 2.4).

zusätzlich die Kurven des fluid/kristallinen- und bcc/fcc-Übergangs von Robbins, Kremer und Grest (durchgezogene und gestrichelte Linien, [275]), sowie die gepunktete Linie des fluid-kristallinen-Übergangs von Meijer und Frenkel ([226]) zu finden. In der rechten Abbildung, \tilde{T} , befinden sich wieder die Phasengrenzen von Robbins, Kremer und Grest (blau, [275]) und die von Hamaguchi et al. ([117]), als auch die in [117] gesammelten Daten vieler anderer Simulationsrechnungen (Bezeichnungen siehe Abbildung 2.4, rechts). Aus der Vielzahl der theoretischen Vergleichsdaten lässt sich ermessen, wie weit die Simulationsergebnisse von einander abweichen. In den Abbildungen 3.23, sind für zwei Beispiele die Fehlerflächen des Schmelzpunkts in den zwei vorgestellten Auftragungen zu sehen. Dazu wurden die kleinen statistischen Messfehler der effektiven Ladungen Z_{σ}^{eff} (die in die minimale Fremdionenkonzentration eingeht) und Z_G^{eff} sowie der Anzahldichte n und darüber hinaus die größeren, systematischen Fehler bei der Bestimmung der Schmelzpunkte betrachtet.

Außerhalb des Rahmens der angegebenen Fehler existieren nur leichte Abweichungen in der Position der Schmelzpunkte gegenüber den theoretischen Vorhersagen. Die Beobachtungen treffen für beide Auftragungsweisen zu. Der Grad der Abweichung ist von der Partikelsorte abhängig und tendiert nicht grundsätzlich zu kleineren Anzahldichten hin, wie übereinstimmende Untersuchungen in [355] dokumentieren. Simulationen sagen Verschiebungen der universellen Schmelzkurve zu größeren Kopplungsparametern bei erhöhter Polydispersität voraus ([55]).

Die fluid-kristallinen Phasenübergänge des weit komplexeren Phasenverhaltens eines ladungsvariablen Systems von Wette et al. aus [360] sind in Abbildung 3.24 abgebildet. Durch die Zugabe von NaOH kann die Partikelladung über die Dissoziation von Silanol-Gruppen auf der Partikeloberfläche erhöht werden. Nach vollständiger Dissoziation dieser Gruppen stellt eine

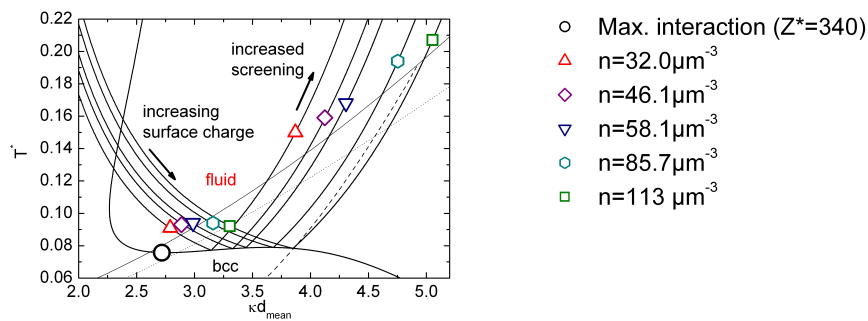


Abbildung 3.24: Universelles Phasendiagramm mit den Zustandslinien der ladungsvariablen Partikel-sorte Si84, die ein sogenanntes *reentrant phase behaviour* zeigt (Phasendiagramm siehe B.17). Durch die Zugabe von NaOH kann die Partikelladung über die Dissoziation von Silanol-Gruppen auf der Partikeloberfläche erhöht werden. Nach vollständiger Dissoziation dieser Gruppen führt eine weitere Zugabe zu einer Ladungsabschirmung. Die Zustandslinien bezeichnen den Verlauf bei verschiedenen konstanten Anzahldichten n unter Erhöhung der NaOH-Konzentration bzw. (die mit ○-markierte) den Verlauf bei maximaler Wechselwirkung und variabler n und NaOH-Konzentration. Die großen Symbole markieren jeweils den experimentell beobachteten fluid-bcc Phasenübergang. Zum Vergleich wurden universelle Schmelzkurven (durchgezogene Linie: [275], gepunktete: [226]) und bcc/fcc-Übergangskurven (gestrichelt, [275]) in das Diagramm eingezeichnet. Gemessen von Wette et al., aus [360].

weitere Zugabe von NaOH eine Erhöhung der Fremdionenkonzentration c_S dar, was zur einer Ladungsabschirmung führt. Damit kristallisiert das System bei genügend hohe Anzahldichten n wenn die effektive Partikelladungszahl zunächst bei konstantem, niedrigen c_S steigt und schmilzt wenn c_S erhöht wird bei nur geringfügiger Änderung von Z^{eff} . Das Phasenverhalten wird als *reentrant phase behaviour* bezeichnet. Das Phasendiagramm findet sich im Abbildungsanhang B.17. Auch in diesem einkomponentigen System sind die Gleichgewichtsphasenübergänge unter Verwendung der effektiven Schermodulladung Z_G^{eff} konsistent mit den errechneten universellen Schmelzkurven.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass der fluid-bcc-Übergang einkomponentiger Systeme mit den theoretischen Phasengrenzlinien der universellen Phasendiagramme gut beschrieben werden kann.

3.9 Sedimentation

Für die Bestimmung der Phasenverhalten und den anderen Suspensionseigenschaften ist das Wissen ob und in welchem Maße die Partikel der Suspensionen bei einer Standzeit bis zu mehreren Wochen sedimentieren von großer Bedeutung. Zusätzlich werden diese Beobachtungen im Kapitel 4.6 benötigt, wo der Einfluss der partikelspezifischen Sedimentation auf Mischungen diskutiert wird.

3.9.1 Grundlagen zur Sedimentation

Kolloidale Partikel in einer Suspension stehen unter dem Einfluss der Gravitation, wenn sich ihr spezifisches Gewicht von dem des umgebendem Medium unterscheidet. Die Sinkgeschwindigkeit eines sphärischen Partikel vom Radius a im stark vereinfachten Fall von Stokescher Reibung in einer sehr stark verdünnten Suspension in einem Medium der Viskosität η im laminaren Fall lautet $v_s = (2 a^2 g \Delta\rho)/(9 \eta)$ ([77]) und läge für die Partikel PnBAPS70 bei $v_s = 8,5\text{nm}/\text{min}$, für PnBAPS122 mehr als dreimal so hoch bei $v_s = 27,3\text{nm}/\text{min}$.

Darüber hinaus diffundieren die kolloidalen Partikel aufgrund von Stößen mit den Molekülen des Dispersionsmediums (siehe Kapitel A.4). Nach einiger Zeit stellt sich ein Sedimentationsgleichgewicht ein, in dem sich Diffusion und Sedimentation die Waage halten. Unter den vorher genannten Bedingungen kann in einem homogenen Schwerefeld der Beschleunigung g ein exponentielles Abklingen der Partikelanzahldichte mit der Höhe z hergeleitet werden:

$$n(z) = n_0 e^{-\frac{z}{L}}, \quad \text{mit } L = \frac{k_B T}{g \Delta\rho V_P}. \quad (3.35)$$

Dabei ist n_0 die Anzahldichte bei $z = 0$, V_P das Partikelvolumen und L eine Abklingkonstante, *Gravitationslänge* genannt. Die Sedimentation der Partikel kann über eine Dichteanpassung zwischen Partikeln und Dispersionsmedium $\Delta\rho = \rho_P - \rho_L$ beeinflusst werden. Im Fall der verwendeten Partikel hat PnBAPS mit einer Massendichte um $1050 \text{ kg}/\text{m}^3$ eine leicht höhere Dichte als Wasser. Die Gravitationslänge würde für charakteristische Partikel bei 51nm (PnBAPS70) bzw. $8,8\text{nm}$ (PnBAPS122) liegen.

Simulationen und Experimente der letzten Jahre zeigen, dass das Modell der barometrische Höhenformel nur dann auch in elektrostatisch stabilisierten Systemen aufrecht erhalten werden kann, wenn es sich um stark verdünnte und stark abgeschirmte Systeme handelt. Für stärker wechselwirkende Suspensionen wird die Situation interessanter ([270], [328], [215], [277], [280]). In ladungsstabilisierten Systemen wurde, abhängig von der Partikelladung bei mittleren Anzahldichten eine lineare Dichteverteilung, bei hohen Anzahldichten wieder ein exponentieller Abfall mit einer um $Z + 1$ erhöhter Gravitationslänge gefunden ([277], [280]). Diese abgeschwächte Sedimentation wird mit der Existenz eines makroskopischen, elektri-

schen Feld erklärt, dass die kolloidalen Partikel anhebt.

$$n(z) \propto \begin{cases} \frac{2c_s}{Z^2} \cdot e^{-\frac{z-z_1}{L}} & \text{für } z > z_1, \\ \frac{2c_s}{Z} \cdot \left(1 - \frac{z-z_2}{ZL}\right) & \text{für } z_2 < z < z_1, \\ \frac{2c_s}{Z} \cdot e^{-\frac{z-z_1}{z_2}} & \text{für } z < z_2. \end{cases} \quad (3.36)$$

Dabei bezeichnet z die Höhe, $z_1 = 2ZL$ und $z_2 = (Z+1)L$. Da in der Veröffentlichung mit einem Donnan-Potential gearbeitet wird, ist die Fremdionenkonzentration c_s nicht identisch mit dem hier in der Arbeit definierten Begriff. Unter Verwendung der effektiven Leitfähigkeitsladung gilt für die charakteristischen Partikel PnBAPS70 $z_1 = 43\mu\text{m}$, $z_2 = 22\mu\text{m}$ bzw. für PnBAPS122 $z_1 = 13\mu\text{m}$, $z_2 = 7\mu\text{m}$. Unter Berücksichtigung, dass $Z > Z_\sigma^{eff}$, liegt wahrscheinlich Fall 2 oder 3 vor.

Untersuchungen binärer Mischungen weisen auf ein komplexes Verhalten abhängig von den Radien, Dichten und Ladungen der beteiligten Komponenten und der zugegebenen Fremdionenkonzentration ([37], [75], [329]). Beobachtete Phänomene beinhalten eine Entmischung und das Ausformen von Schichten. Abhängig von der Masse pro Ladung ist der sogenannte kolloidale *Brasilianische-Nuss-Effekt*. Simulationen zeigen, dass schwere kolloidale Partikel auf leichten sedimentieren, wenn ihre Masse pro Ladung kleiner ist als die der leichteren Komponente ([91]). Im Gegensatz zu seinem granularen Gegenstück handelt es sich dabei um ein Gleichgewichtsphänomen.

3.9.2 Sedimentationsmessungen

Die Sedimentation der Partikel in ihrem Dispersionsmedium wurde an fluiden, deionisierten PnBAPS70 und PnBAPS122-Suspensionen untersucht.

Die Abbildung 3.25 zeigt zeitabhängige Messungen der statischen Lichtstreuung gegenüber der Zelhöhe in Standpräparationen. Die PnBAPS70-Suspension befindet sich mit $n = (1,39 \pm 0,06)\mu\text{m}^{-3}$ (70TH) in der fluiden Phase, nahe an der fluid-bcc Phasengrenze ($1,8\mu\text{m}^{-3}$). Die verwendete Probe war bereits 5 Monate in Kontakt mit Ionentauscher, weswegen sich Effekte durch einen sehr starken Ionengradienten (z.B. das Sammeln der Partikel am Ionentauscher) innerhalb der Küvette minimiert haben sollten. Die winkelkorrigierten Intensitätsverteilungen lassen kaum einen Unterschied in der Position des ersten Strukturfaktormaximums erkennen. Das Maximum hat nach 66 Tagen auf der gesamten Küvettenhöhe etwas an Intensität verloren, der Grund dafür sollte eine mild ansteigende Fremdionenkonzentration sein. Aus der Position des ersten Strukturfaktormaximums wurde unter Annahme einer bcc-Struktur eine Anzahldichte ermittelt. Ein bei dieser Annahme entstehender Fehler würde systematisch in allen Messungen auftreten, weswegen er nicht von Gewicht wäre. Es ist zu erkennen das auch in dieser Auftragung die Abweichungen in der Anzahldichte etwa in der Größenordnung des Fehlers liegen. Die PnBAPS70-Partikel der fluiden, deionisierten Suspension sind folglich nach zwei Monaten Standzeit nicht nachweisbar sedimentiert.

Die Abbildung 3.26 zeigt eine auf die gleiche Weise ausgewertete Messung einer PnBAPS122-Suspension im Fluiden nahe der fluid-kristallinen Phasengrenze $n = (0,095 \pm 0,007)\mu\text{m}^{-3}$ (122BID) ($n_F = 0,1\mu\text{m}^{-3}$). Die Probe in Standpräparationen wurde vor dem Experiment

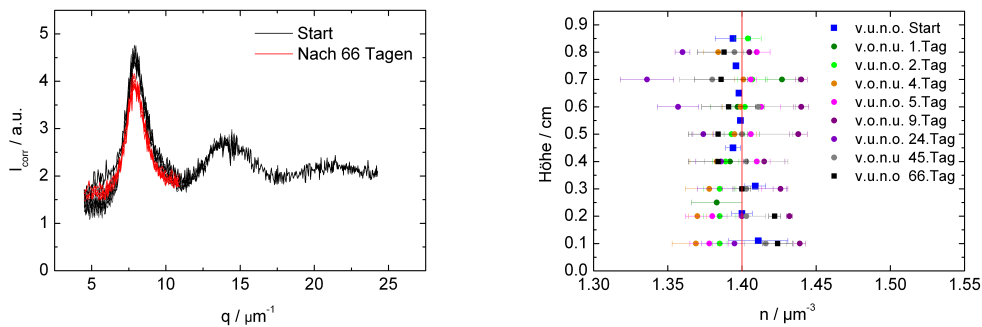


Abbildung 3.25: Zellhöhenabhängige statischer Lichtstreuung einer fluiden PnBAPS70-Suspension. **Links:** Winkelkorrigierte Intensitätsverteilungen verschiedener Höhen direkt nach einer Durchmischung (schwarze Kurven) und nach 66Tagen Standzeit (rote Kurven). **Rechts:** Die Anzahldichte wurde aus dem ersten Strukturformmaximum unter Annahme von bcc-Struktur ermittelt. Bei der Probe handelt es sich um eine 2ml-Standpräparationen von $n = (1,39 \pm 0,06) \mu\text{m}^{-3}$ (70TH). Die Messungen erfolgten abwechselnd von oben nach unten und umgekehrt. Die Messungen entstanden in Zusammenarbeit mit J. Wenzl.

2Wochen lang deionisiert. Man sieht eine Abweichung zwischen der höhenabhängigen Messung der Probe direkt nach einer Durchmischung und nach 2Wochen Standzeit. Einerseits nimmt die Anzahldichte mit fallender Höhe ab, andererseits ist die Anzahldichte insgesamt erhöht. Der entstandene Anzahldichteverlauf kann durch einen exponentiellen Abfall beschrieben werden, was vereinbar ist mit Fall3 der in 3.36 beschriebenen Theorie von [277], [280]. Eine sinnvolle Parametrisierung bezüglich L oder einer Ladung über die Modelle ist jedoch nicht sinnvoll möglich. Da die Anzahldichte erhalten sein muss ist sie entweder in dem oberen, durch die Probenhalterung der Küvette nicht messbaren Volumen sehr stark erniedrigt, was eine Extrapolation des Datenverlaufs nicht vermuten lässt, oder die Partikel befanden sich zunächst aufgrund eines starken Ionengradienten am Ionentauscher der die anfangs aufgenommenen Partikel später freigab. Ähnliche Effekte wurden im Kapitel 3.10.2 sichtbar, dort jedoch erst nach einigen Tagen. Es handelt sich um Effekte, die nicht unbedingt durch eine Veränderung der Kristallitgröße mit dem Auge festgestellt werden können. Die mehrere Monate deionisierte PnBAPS70-Probe zeigte keine sichtbaren Effekte dieser Art. Diese Beobachtungen unterstreichen die Wichtigkeit einer sorgfältigen Deionisation von Standproben, weshalb im Kapitel 3.3.1 eine Deionisationszeit von ca. einem Monat empfohlen wird. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich innerhalb von zwei Wochen hat sich in der fluiden Suspension von PnBAPS122-Partikeln ein höhenabhängiger Anzahldichteverlauf entwickelt hat. Es existieren jedoch starke Anzeichen, dass die Suspension auf Ionentauscher nach einer Deionisation von zwei Wochen noch keinen vollständig stabilen Zustand erreicht hat.

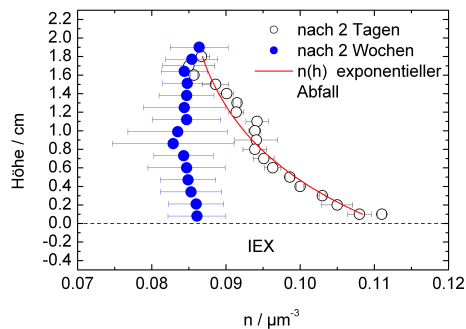


Abbildung 3.26: Zellhöhenabhängige statische Lichtstreuung einer fluiden PnBAPS122-Suspension. Die Anzahldichte wurde aus dem ersten Strukturfaktormaximum unter Annahme von bcc-Struktur ermittelt. Blaue, gefüllte Kreise weisen auf die Messung nach 2 Tagen, schwarze, offene Kreise auf die von 2 Wochen. Bei der Probe handelt es sich um eine 2ml-Standpräparationen von $n = (0,095 \pm 0,007) \mu\text{m}^{-3}$ (122BID). Eingezeichnet sind die Höhe der Suspension in der Zelle und die Füllhöhe des Ionentauschers. Die Linie ist ein Fit eines exponentiellen Abfalls der $n(z)$ - Auftragung.

3.10 Mikroskopie und Morphologie

3.10.1 Mikroskopie

In dieser Arbeit wurde die Polarisations- und teilweise auch Bragg-Mikroskopie zur Untersuchung der Morphologie von Kristallen in Flachzellen (*Micro Life*[®], Karl Hecht GmbH&Co KG Sondheim, Deutschland) angewandt. In diesem Abschnitt werden zunächst beide Methoden vorgestellt. Danach folgt eine Beschreibung der Präparation der Suspension in den *Micro Life*-Zellen und eine Zusammenfassung der Ergebnisse für einkomponentige Suspensionen. Das in der Bragg- und Polarisationsmikroskopie verwendete Mikroskop ist ein Leica DMIRB (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Deutschland) mit den Objektiven Leica 5x/0,12 und 10x/0,25 PH1. Andere Objektive sind jeweils angegeben. Die verwendete Kamera ist eine Micro Publisher 3.3 RTV (QImaging, Surrey, BC, Kanada), die über das Programm Image Pro Plus (Media Cybernetics Inc., Bethesda, USA) eingelesen wird.

Polarisationsmikroskopie

In der Polarisationsmikroskopie werden Bereiche der Probe kontrastreich sichtbar, die die Polarisationsrichtung des Lichts verändern können (optisch aktiv). Man verwendet ein Weißlicht-Mikroskop, das durch einen Polarisator vor dem Kondensator das Objekt mit linear polarisiertem Licht beleuchtet und mit Hilfe eines senkrecht zum Polarisator stehenden Analysators zwischen Objektiv und Okular Änderungen im Polarisationszustand erkennt. Dreht das Objekt die Polarisationsrichtung des Lichtes nicht, bleibt das Bild schwarz. Ein einfaches Schema zur Polarisationsmikroskopie ist im Abbildungsanhang B.18 zu sehen.

Den Polarisationszustand des Lichtes verändert zum Beispiel die Doppelbrechung anisotroper Kristallstrukturen (z.B. Quarz, Rubin, Kalkspat), bei der das Licht durch zwei unterschiedliche Lichtgeschwindigkeiten im Medium in senkrecht zueinander polarisierte Teilstahlen aufgespalten wird. Liegt eine dieser Richtungen parallel zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts, so bleibt die Polarisation unverändert und kein Licht durchdringt den Analysator. Orientiert man die Richtungen schräg zur Polarisationssebene des einfallenden Lichtes, können Anteile beider Teilstahlen durch den Analysator gelangen. Ein sich durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten ergebender Gangunterschied führt zur Verstärkung oder Auslöschung nach den Regeln der Interferenz. Bei der Verwendung von weißem Licht kommt es zur Auslöschung bestimmter Farben und damit zu einer über den Gangunterschied errechenbaren Farbgebung. Analog lassen sich die Effekte zirkular doppelbrechender Materialien erklären, in denen durch eine Chiralität (Händigkeit) rechts- und links zirkular polarisiertes Licht getrennt werden. Optisch inaktive Materialien können durch mechanische Verspannungen (Spannungsdoppelbrechung) oder Strukturänderungen (u.a. Phasenübergang zur nematischen Phase in Flüssigkristallen aufgrund von magnetischen und elektrischen Feldern (Pockels-, Kerr-Effekt) optisch aktiv werden ([28], [77]).

In isotropen Materialien wie atomaren Kristallen mit kubischer Struktur breitet sich das Licht unabhängig von der Richtung gleich schnell aus, weshalb der Effekt nicht eintritt und sie unter dem Polarisationsmikroskop schwarz erscheinen.

Kolloidale kubische Kristalle zeigen jedoch, abhängig von ihrer Orientierung, Änderungen im Polarisationszustand des Lichts wie in vielen Abbildungen der Arbeit, z.B. in 3.27, rechts, zu sehen. Eine kolloidale Probe besitzt ein Strahlungsfeld mit einer Dipolcharakteristik (siehe Kapitel A.2). Bei der Lichtstreuung an einem kolloidalen Kristallgitter bestimmt die Bragg-Bedingung in welcher Richtung für eine Wellenlänge konstruktive Interferenz herrscht. Das in dieser Richtung heraus gestreute Licht fehlt im in Vorwärtsstreuung gesammelten Licht und damit auch seine Polarisationsrichtung. Die gestreute Intensität unterschiedlich orientierter Kristalle lässt sich abhängig von der Polarisation mit Hilfe der dynamischen Beugungstheorie errechnen ([375]). Die ersten Experimente diesbezüglich stammen von Monovoukas und Gast, deren Ebenenabständen- die kristallorientierungsabhängige Beobachtungen in Intensität und Farbe mit der Theorie übereinstimmen. Das Streulicht von fcc-Kristalliten, die mit ihrer (111)-Ebene an der zum eingestrahlenen Licht senkrechten Zellwand orientiert aufwachsen, wird vom Analysator ausgelöscht ([229], [230]). Analog ist auch für die (110)-Ebene eines bcc-Kristalls senkrecht zum einfallenden Licht keine Änderung der Polarisationsrichtung zu erwarten ([36]). Dies bedeutet, dass ein an der senkrecht zum Lichteinfall orientierten Zellwand nukleierter Wandkristall (fcc und bcc) in der Polarisationsmikroskopie nicht sichtbar wird. Dieser Sachverhalt kann zur Unterscheidung von homogen nukleiertem und heterogen an der Wand nukleiertem Kristall verwendet werden.

Bragg-Mikroskopie

Die Bragg-Mikroskopie verwendet die Bragg-Bedingung um Kristallite im Probenvolumen kontrastreich abzubilden. Dabei wird eine alternative Beleuchtung von der Seite so eingestellt, dass der Winkel zwischen vorwärts gestreutem Licht und Objektiv einem Bragg-Winkel eines Kristalls entspricht. Alle Kristalle deren Orientierung und Gitterkonstante unter dem

verwendeten Beleuchtungswinkel die Bragg-Bedingung erfüllen, streuen in das Objektiv und zeichnen sich in intensiven Farben vom Hintergrund ab. Kristalle die diese Bedingung nicht erfüllen sowie fluide oder glasartige Suspensionen erscheinen dunkel. Die Methode bietet sich u.a. zum Messen von Kristallwachstumsgeschwindigkeiten an. Auch kann die Homogenität der Kristallorientierung (und der Struktur und Gitterkonstante) innerhalb des untersuchten Bereichs überprüft werden. Ein schematischer Aufbau zur Bragg-Mikroskopie befindet sich im Abbildungsanhang B.18, Bragg-mikroskopische Aufnahmen sind in 3.29 zu sehen.

3.10.2 Untersuchungen der Morphologie in *Micro Life*-Zellen

Um die Morphologie der Suspensionen in der kristallinen Phase und in fluid/kristalliner Koexistenz unter dem Mikroskop zu studieren, wurde in unserer Arbeitsgruppe in der Vergangenheit eine rechteckige Quarzglas-Flachzelle von 1cm Höhe (Rank Brothers Ltd, Cambridge, UK, Abb. siehe B.8, rechts) in Verbindung mit einer Pumpkreislaufpräparation (siehe Abschnitt 3.3.2) verwendet. Für diese Arbeitsweise bietet sich vor allem die Bragg-Mikroskopie an, da sie im Gegensatz zur Polarisationsmikroskopie nur wenige, gleich orientierte Kristallite in der hohen Zelle sichtbar macht. Eine andere Methode ist die Standpräparation in einer Flachzelle (*Micro Life*[®], Karl Hecht GmbH&Co KG, Sondheim, Deutschland). Die Abbildung 3.27 zeigt die kommerziell erhältlichen *Micro Life*-Objektträger bestehend aus zwei zylindrischen Zellen von etwa 1ml Inhalt die durch eine Flachkapillare mit den Abmessungen 40mm x 8mm x 0,25mm verbunden sind. Die Flachkapillare kann unter dem Mikroskop beobachtet werden und eignet sich für Bragg- und Polarisationsmikroskopie. Diese Präparationsmethode ist auch für die zu untersuchenden, sehr langsam kristallisierenden Mischungen geeignet, für die eine Präparation in einem Pumpkreislauf mit nicht in der Zelle befindlichem Ionentauscher unvorteilhaft wäre. Die Zellen lassen sich durch Schraubkappen mit *Teflon*[®]-Dichtungen luftdicht verschließen. Durch das Einbringen von Ionentauscherharz in beide oder nur eine der seitlichen Zellen kann die eingefüllte Suspension deionisiert werden bzw. ein Ionengradient aufgebaut werden. Der Ionentauscher arbeitet gegen die Fremdionenkonzentration vom Einfüllungs- und Mischprozess, von der Oberfläche der seitlich mit Epoxitharz verklebten *Micro Life*-Zelle, eingeschlossenen Luftblasen und der Dissoziation von gelöstem CO₂ (siehe Formel 3.4). Die ersten Tage nach dem Einfüllen lässt sich ein Wandern der Partikel zum Ionentauscher beobachten. Die Deionisation dauert mindestens 1-2 Wochen bei regelmäßigem Durchmischen der Zelle. Der Zustand einer präparierten Zelle bleibt für einige Tage bis Wochen stabil, danach sind Anzeichen von einer erhöhten Fremdionenkonzentration zu erkennen. Möchte man den Anfangszustand wieder herstellen, kann man die Zelle öffnen, scherschmelzen und durch Mischen die Arbeit des Ionentauschers unterstützen. Nach etwa einem halben bis ganzen Jahr zeigt sich, je nach Anforderungen, die begrenzte Aufnahmekapazität des Ionentauschers.

Eine Weiterentwicklung im Rahmen der Diplomarbeit von E. Vilanova Vidal ([337], [338]) ist die Kombination der *Micro Life*-Zellen und deren Vorteile des nahen Ionentauscher-Reservoirs mit der Deionisation und Füllung über einen Pumpkreislauf (3.3.2). Damit kann die Zelle einen stabilen Zustand zwei oder drei Monate halten, außerdem ist die Einstellung eines stabilen Ionengradienten unter einer anfänglich eingestellten Salzkonzentration (deionisiert oder mit Salzionenzugabe) möglich. Diese Präparationsmethode ist für zukünftiges Arbeiten mit *Micro*

Life-Zellen zu empfehlen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit *Micro Life*-Standpräparationen gearbeitet. Die Präparationsmethode der Quarzglas-Flachzellen wurde hier erwähnt, da sie in Untersuchungen der Kristallisationskinetik Verwendung fand, auf die im Laufe der Arbeit verwiesen wird.

Um abweichende Morphologien und Verhaltensweisen der Mischungen zu identifizieren, muss das Verhalten einkomponentiger Suspensionen der gleichen Präparationsmethode bekannt sein. Dafür wurde das Kristallwachstum und Schmelzverhalten an vollständig polykristallinen Proben sowie an Zellen in fluid/kristalliner Koexistenz beobachtet. Dabei wurde auch auf das Wissen, das in früheren Arbeiten mit Hilfe von Kreislaufpräparation und Bragg-Mikroskopie gewonnen wurde ([321], [205], [353]), zurückgegriffen. Untersucht wurden Suspensionen von PnBAPS70-Partikeln in Anzahldichten von $n = 20, 29, 32$ und $51\mu\text{m}^{-3}$ und eine Probe mit PnBAPS122-Partikeln mit $n = 16\mu\text{m}^{-3}$. Alle Proben kristallisieren in zylindrischen 2ml-Küvetten (siehe 3.1, links) in einer bcc-Struktur. Die mittlere Größe der Kristallite einer deionisierten PnBAPS70-Suspension von $n = 25\mu\text{m}^{-3}$ liegt in einer Quarzglas-Flachzelle um $140\mu\text{m}$ ([90]), für die verwendete PnBAPS122-Probe ist aufgrund ihrer niedrigeren Phasengrenzanzahldichte eine kleinere Kristallitgröße zu erwarten. Zum Vergleich vorweg, Untersuchungen der Partikelsorte in zylindrischen 2ml-Küvetten von 1cm Durchmesser und Quarzglas-Flachzellen ähnlicher Breite zeigen, dass für die angegebenen Anzahldichten im deionisierten Zustand die homogene Nukleation gegenüber der Wandnukleation dominiert([90]).

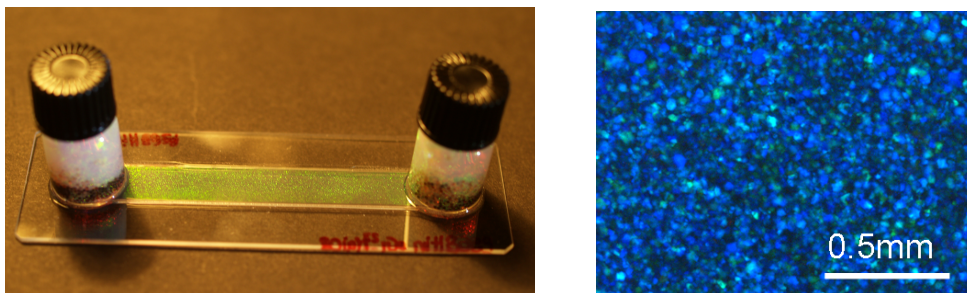


Abbildung 3.27: Links: Photographie einer *Micro Life*-Zelle mit kristalliner PnBAPS70-Suspension von $n = 51\mu\text{m}^{-3}$. Rechts: Polarisationsmikroskopische Aufnahme der selben Kristalle.

In der *Micro Life*-Zelle mit symmetrisch eingefülltem Ionentauscher zeigt die deionisierte PnBAPS70-Suspension abhängig von der Anzahldichte n der eingefüllten Suspension unterschiedliches Verhalten:

Für hohe Anzahldichten ($n = 51\mu\text{m}^{-3}$) ist die Zelle nach dem Mischen in Sekunden bis Minuten homogen mit feinkristallinem Material gefüllt. Die Abbildung 3.27 zeigt eine Photographie (links) und polarisationsmikroskopische Aufnahme (rechts) dieses Zustands. In manchen Fällen können die Kristallite eine Linienbildung aufweisen, die wahrscheinlich auf die Scherung entlang der Ionentauscherkörner beim Einfüllen und Mischen zurückzuführen ist (siehe Abbildungsanhang B.19). In der Polarisationsmikroskopie erscheinen die Kristalle in nicht stark

abweichenden Farben. Das lässt auf eine ähnliche, aber nicht identische Orientierung der Kristallite relativ zum einfallenden Licht schließen, möglicherweise unter Einfluss der Zellwand, dennoch kann davon ausgegangen werden, dass es sich um homogen nukleiertes Material handelt. Auch in der Photographie sieht man das Bragg-gestreute Licht der Kristalle über die ganze Zelle in einer Farbe. Die relativ geschlossene Farbfläche bestätigt ähnliche Orientierung und Gitterkonstante. Kristallite einer anderen Orientierung würden entweder als dunkle Körner (andere Richtung im Debye-Scherrer-Ring) oder andersfarbig (andere Streuordnung) erscheinen. Unterschiedliche Gitterkonstanten z.B. eines Dichtegradienten wären als kontinuierlicher Farbverlauf zu erkennen.

Für Anzahldichten von $27\text{-}32\mu\text{m}^{-3}$ und guter Deionisierung sieht man nach dem Mischen zunächst in Sekunden bis Minuten auf der gesamten Länge der Zelle einen flächigen Kristall mit Zwillingsbildung (siehe 3.28, b). Danach wächst die Zelle von den Seiten her wie oben mit feinkristallinem (siehe 3.28, c) Material zu. Abhängig von der Anzahldichte und vorher erfolgten Deionisierung dauert dieser Prozess mehrere Stunden bis Tage. Bei unzureichender vorheriger Deionisation kommt es auch bei diesen Anzahldichten zu einer Stagnation des Kristallwachstums und die Zelle bleibt teilweise fluid, wie in Abbildung 3.28 mit PnBAPS70-Partikeln von $n = 29\mu\text{m}^{-3}$ zu sehen. Links ist eine Photographie der halben Zelle zu sehen. Daneben sind polarisationsmikroskopische Aufnahmen der kristallinen Bereiche abgebildet. Der mittlere Teil der Flachkapillare ist fluid (a), denn er zeigt keine Reflexe in der Bragg-

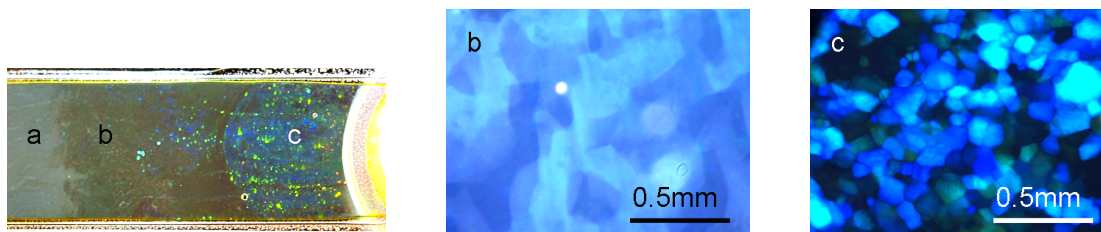


Abbildung 3.28: Photographie und Polarisationsmikroskopische Aufnahme einer *Micro Life*-Zelle PnBAPS70 $n = 29\mu\text{m}^{-3}$. Polarisationsmikroskopische Bilder sind gegenüber der Photographie um 90° gedreht. Man kann den fluiden Bereich **a)**, den Wandkristallbereich **b)** und das polykristalline Volumenmaterial **c)** unterscheiden.

Streuung und ist schwarz in der Polarisationsmikroskopie.

An ihn grenzt ein mit flächigem Kristall belegter Bereich (b). Die einheitliche Farbfläche in der Bragg-Streuung (im Bild nicht zu sehen, wie in 3.29, c) und Polarisationsmikroskopie sowie seine dunkle, gestreifte aber einheitliche Farbe ² in letzterer weisen für den Bereich b) auf einen Wandkristall. Wie oben erwähnt, nukleiert ein bcc-Kristall mit seiner dichtesten Ebene, der (110)-Ebene, an der Wand. Ist die Zellwand parallel zu dem eingestrahlten Licht, wären Kristalle dieser Orientierung für die Polarisationsmikroskopie schwarz (siehe Abschnitt 3.10.1), was die dunkle Farbe erklärt. Die als Streifen erscheinende Zwillinge im bcc-Wandkristall entstehen, wenn sich der mit (110) aufliegende Kristall durch eine Vorzugsrichtung z.B. durch Scherung beim Einfüllen oder Mischen längs der Zelle, entlang der

²Das Bild erscheint heller, da es mit längerer Belichtungszeit aufgenommen und im Nachhinein in seinem Kontrast verstärkt wurde. In den Abbildungen 3.30, mittig und rechts, lässt sich ein Eindruck von den Helligkeitsunterschieden zwischen Bereich b) und c) bekommen.

$\langle 111 \rangle$ -Richtung (die Würfeldiagonale) parallel zu dieser Richtung ausgerichtet. Dafür gibt es zwei Realisierungsmöglichkeiten, die als in Scher-Richtung orientierte Muster beobachtbar sind ([4]).

In Richtung der Reservoirs mit dem Ionentauscher geht b) in einen polykristallinen Bereich c) über. Dieser ist vergleichbar mit dem feinkristallinen Material von oben (Abb. 3.27). Das polykristalline Material unterschiedlicher Orientierung (c) besitzt im Gegensatz zu dem flächigen Wandkristall deutliche Korngrenzen (amorph, da schwarz in der Polarisationsmikroskopie). Mit fallender Anzahldichte oder Zunahme an Fremdionenkonzentration (dazu siehe Abbildungsanhang B.21) beobachtet man eine höhere mittlere Kristallitgröße, was damit übereinstimmt, dass man in diesem Zusammenhang eine niedrigere Nukleationsratendichte misst ([252], [352]), und unterschiedlichere Orientierungen der Kristallite in der Zelle.

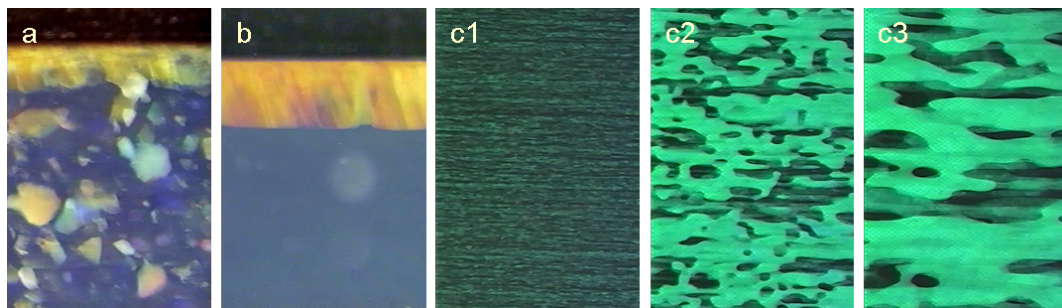


Abbildung 3.29: Bragg-mikroskopische Aufnahmen von Suspensionen mit PS120-Partikeln in fluid/kristalliner Koexistenz in einer rechteckigen Quarzglas-Flachzellen 10mm x 0,5mm x 40mm (siehe B.8, rechts), deionisiert im Pumpkreislauf präpariert. Sicht auf schmale Seite: **a)** Wandkristall und homogen kristallisierte Kristallite bei $n = 0,66\mu\text{m}^{-3}$, **b)** bei $n = 0,59\mu\text{m}^{-3}$ nur Wandkristall. Aufnahmen nach 60s bzw. 66s. **c)** Sicht auf breite Seite: Verzwilligter Wandkristall nach c1) 10s, c2) 120s und c3) 1740s. Ein Bild hat jeweils die Breite von 0,97mm. Die Aufnahmen von A. Stipp stammen aus [321].

Befindet sich die Probe in fluid-kristalliner Koexistenz durch eine niedrige Anzahldichte oder eine hohe Fremdionenkonzentration, gewinnt der Wandkristall gegenüber dem im Zellvolumen befindlichen polykristallinen Material an Bedeutung. Nahe am Gefrierpunkt kann nur noch Wandkristall beobachtet werden. Dies zeigen auch Bragg-mikroskopische Aufnahmen in 3.29 aus [321]. Dieses Verhalten steht im Beziehung zu der gegenüber der homogenen Nukleation im Zellvolumen erniedrigten Nukleationsbarriere der heterogenen Nukleation an Wand oder anderen künstlichen Keimen (siehe Abschnitt 2.3.5).

Die Abbildung 3.30 zeigt Suspensionen in fluid/kristalliner Koexistenz, hier mit Hilfe von erhöhter Fremdionenkonzentration verwirklicht. In der Photographie a) sind rundliche Kristalle auf dem grauen, fluiden Hintergrund zu sehen. Je nachdem, ob die Orientierung der Kristalle die Bragg-Bedingung erfüllt leuchten sie hell auf oder erscheinen dunkler als das die fluide Phase. Kristalle, die im Wachstum aneinander stoßen entwickeln flache Kanten. Die Abbildungen b) und c) sind polarisationsmikroskopische Aufnahmen. Man erkennt in b) einerseits einen Wandkristall, der die bekannten dunklen Zwillingsstrukturen in Scherrichtung zeigt und andererseits buntes, also in seiner Orientierung unterschiedliches, polykristallines Material. Die Suspension von c) einer alten, von hohem Fremdioneneintrag dominierten Pro-

be befindet sich sehr nahe am Gefrierpunkt. Die wenigen, langsam gewachsenen Kristallite nukleierten wahrscheinlich heterogen an Verschmutzungen, z.B. Ionentauscherbruchstücken. Man erkennt jeweils eine Zentralsymmetrie mit unterschiedlich orientierten Segmenten, die auf mehrere Nukleationsereignisse am heterogenen Keim zurückgehen.

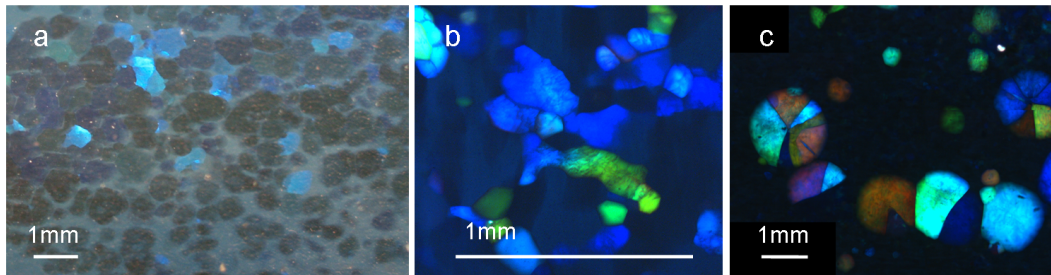


Abbildung 3.30: *Micro Life*-Zellen einer Suspension von PnBAPS70 in fluid/kristalliner Koexistenz mit erhöhter Fremdionenkonzentration. **a)**: Photographie, $n = 32\mu\text{m}^{-3}$; **b), c)**: Polarisationsmikroskopische Aufnahme bei $n = 37\mu\text{m}^{-3}$ bei unterschiedlicher Fremdionenkonzentration. In a) und b) verläuft die Scher-Richtung horizontal, bei c) vertikal.

Wenn die Kristalle in der Flachkapillare aufgrund des Einflusses zusätzlicher Fremdionen schmelzen, sind besonders früh betroffene Regionen bei symmetrischer Ionentauscherbefüllung die Seitenränder der Flachkapillare aufgrund des Kleberandes und die Mitte der Zelle. Die Kristalle in den seitlichen zylindrischen Zellen bleiben sehr lange unverändert. Ist nur eine seitliche zylindrische Zelle mit Ionentauscherharz gefüllt, wird die Flachkapillare von der unbefüllten Richtung her aufschmelzen, aber auch innerhalb des polykristallinen Gefüges außen nach innen entlang der Korngrenzen. Teilweise kann noch ein weiterer Effekt beobachtet werden: Die Abbildung 3.31 zeigt kleine, meist sphärische Löcher die sich in den Kristallen gebildet haben. Weitere Polarisationsmikroskopische Aufnahmen des Phänomens in einer Mischung befindet sich im Abbildungsanhang B.20. Während die Löchergröße mit der Zeit zunimmt, schmilzt der Kristall gleichzeitig langsam von außen. Das Phänomen ist von der Position des Kristalls innerhalb der Zelle nicht abhängig, Voraussetzung ist jedoch ein sehr flacher Ionengradient. Über das Phänomen in einkomponentigen Suspensionen geladener Partikel wurde schon von anderen Autoren berichtet (*Swiss cheese-like structure*, [373], [338]), im Rahmen dieser Arbeit konnte es erstmals auch in Mischungen beobachtet werden (siehe B.47). Vilanova Vidal et al. führen das Phänomen auf in der deionisierten Suspension vom Einfüllprozess stammendes, gelöstes CO_2 zurück. Im Laufe der Zeit dissoziiert es vor Ort, was zu einer lokale Erhöhung der Fremdionenkonzentration und damit zum Schmelzen des Kristalls führt ([338]).

Steht die *Micro Life*-Zelle statt auf der Flachkapillare umgedreht auf den zylindrischen Zellen, was das Beobachtungsfeld erweitert, lässt sich kein qualitativer Unterschied in Verhalten und Morphologie erkennen. Jedoch bemerkt man bei den umgedrehten die Tendenz, dass die Kristalle weniger weit in die Flachkapillare wachsen. Darüber hinaus schmilzt Zelle schneller auf, was sich beides damit erklären lässt, dass der Ionentauscher in den Vorratsgefäßen absinkt und damit zu weit entfernt ist um eine ausreichende Deionisierung zu garantieren.

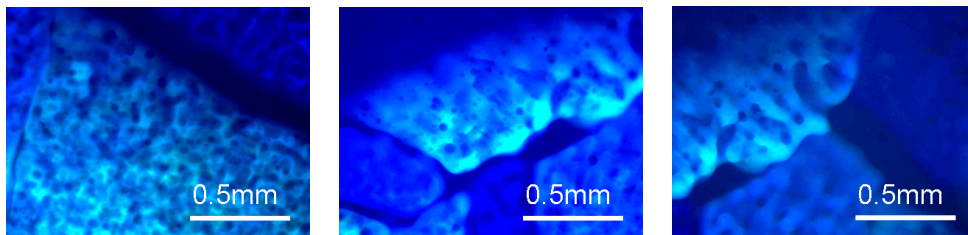


Abbildung 3.31: Polarisationsmikroskopische Aufnahme einer *Micro Life*-Zelle mit PnBAPS70-Kristallen von $n = 29\mu\text{m}^{-3}$ in denen sich während des Schmelzprozesses sphärische Löcher zeigen.

3.11 Parameterliste verwendeter Partikel

Dieses Kapitel bietet einen Überblick über die verwendeten und erwähnten wässrigen Suspensionen geladener, sphärischer kolloidaler Partikel und ihrer Parameter. Die Resultate wurden nur teilweise im Rahmen der Arbeit erstellt, überwiegend handelt es sich Messungen unserer Arbeitsgruppe und von Kollaborationspartnern, wie an den Literaturstellen nachvollziehbar. Die Namen der Partikelsorten bestehen aus der Abkürzung ihres Materials (siehe 3.2) und dem Wert ihres Durchmessers in nm. Partikel gleicher Radien werden durch die Bezeichnung a und b unterschieden. In den Klammern finden sich die Partikelnamen von T. Okubo, wie sie in den Veröffentlichungen [241] und [243] verwendet werden. Die Partikelsorten der Veröffentlichung [227] von Meller und Stavans sind mit (MS) gekennzeichnet. In früheren Veröffentlichungen ([208], [254], [209] und [210]) wurden die Partikel PnBAPS68 und PnBAPS70 nicht unterschieden. Bei Daten in Verbindung mit der Mischung PnBAPS70-/PnBAPS122 und PnBAPS70/PS1106 wurde PnBAPS70 verwendet, entsprechend die andere Batch-Nr. bei der Mischung PnBAPS68/PS100b. Für die Spezies PnBAPS70 ist keine Messung der Radienverteilung vorhanden, aufgrund ihrer bei ähnlicher Ladung viel niedrigeren Schmelzanzahldichte ist von einer geringeren Polydispersität auszugehen. Übersichten anzahl-dichteabhängigen Schermodulmessungen zur Ermittlung der effektiven Schermodulladung finden sich in Abbildung 3.14 und im Abbildungsanhang B.13 - B.15. Eine Liste der Partikelhersteller findet sich im Kapitel der verwendeten Partikelsorten (3.1). Eine Übersicht der in der Arbeit verwendeten oder erwähnten Mischungen und ihrer Parameter befindet sich im nachfolgenden Kapitel (4.1, 4.2).

Probe	$2a_{nom}/nm$	da/a	Referenz
PnBAPS68	68 ± 3 (UZ)	0,044	*
PnBAPS70	70	–	*
Si84	84 ± 7 (Mie)	0,083	
PS85 (D1C25)	85 ± 6 (TEM)	0,071	*
PS90	90 ± 2 (DLS)	0,022	*
PS91 (D1C27)	91 ± 6 (DLS)	0,066	*
PS100a	100 ± 7	0,07	*
PS100b	100 ± 3 (DLS)	0,03	*
Si103 (CS81)	103 ± 13 (TEM)	0,126	*
PS109a (D1P30)	109 ± 28 (TEM)	0,257	*
PS109b (D1B76)	109 ± 3 (TEM)	0,028	*
PS120	$128,8\pm 0,8$ (DLS), $121,2\pm 1,0$	0,017	[323], [293]
PnBAPS122	122 ± 2 (UZ)	0,016	*
PS134 (MS)	134	–	[227]
Si136 (CS121)	136 ± 11 (TEM)	0,081	*
PS156	157 (DLS)	–	[323]
PS173 (MS)	173	–	[227]
PTFE180	180 (TEM), 195 ± 8 (DLS), 193 ± 2 (SLS)	0,041	*, [293]
PFA191	191	–	*
PS198 (MS)	198	–	[227]
PS320 (MS)	320	–	[227]
PS1106	1106 (TEM)	–	*

Tabelle 3.2: Partikeldatenliste: Partikeldurchmesser $2a$, durch Ultrazentrifuge (UZ), Statische Lichtstreuung unter Verwendung der Mie-Theorie (Mie), Dynamische Lichtstreuung (DLS) oder Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bestimmt. Der angegebene Fehler bezieht sich auf die Standardabweichung; Referenz, Herstellerangaben sind mit * markiert.

Probe	Z_{σ}^{eff}	Z_G^{eff}	Z_{PBC}^*	Referenz
PnBAPS68	450±16	331±3	–	[353],[357]
PnBAPS70	425±10	325±10	–	[90]
Si84	–	253±15-253±15	–	[358]
PS85 (D1C25)	530±32	350±20	–	[241],[243],[348],[353]
PS90	504±35	315±10	–	[353],[347],[323]
PS91 (D1C27)	–	–	680	[101]
PS100a	527±30	349±10	–	[293],[353]
PS100b	530±38	327±10	–	[353],[349],[357]
Si103 (CS81)	–	–	–	[243]
PS109a (D1P30)	–	–	395±30	[368]
PS109b (D1B76)	–	–	450±30	[368]
PS120	685±10	474±10	710±35	[353],[347],[323],[292]
PnBAPS122	743±38	582±18	–	[225],[208]
PS134 (MS)	1590±120	–	–	[227]
Si136 (CS121)	–	–	–	[243]
PS156	945±70	615±50	–	[353],[347],[323]
PS173 (MS)	2390±120	–	–	[227]
PTFE180	520±50	350±20	–	[293]
PFA191	–	644±15	–	–
PS198 (MS)	3045±190	–	–	[227]
PS320 (MS)	6640±330	–	–	[227]
PS1106	–	–	8300±150	[209]

Tabelle 3.3: Partikelliste; Probenname; effektive Ladungszahl aus Leitfähigkeitsmessungen Z_{σ}^{eff} ; effektive Ladungszahl aus Schermodulmessungen Z_G^{eff} ; effektive Ladungszahl aus PBC- Rechnungen Z_{PBC}^* ; Referenz

Probe	\mathcal{N}	Kristall Struktur	n_F / μm^{-3}	n_M / μm^{-3}	$n_{bcc/fcc}$	Referenz
PnBAPS68	1435	bcc	$6,1\pm 0,2$	$6,2\pm 0,2$	–	[357]
PnBAPS70	–	bcc	$1,8\pm 0,2$	$2,5\pm 0,2^{SP}$	–	[346]
Si84	4520	bcc	13+2 (Z_{max}^*)		–	[357]
PS85 (D1C25)	2320	bcc	$4,3\pm 0,1$		–	[243]
PS90	16400	bcc	$1,1\pm 0,2$	$2,0\pm 0,2^{SP}$	–	[353],[209]
			$4,0\pm 0,5$	$7,0\pm 0,5^{KL}$	–	[353]
PS91 (D1C27)	4600	–	$0,77\pm 0,05$		–	[243]
PS100a	84100	bcc	$3,9\pm 0,5$	$4,4\pm 0,2$	–	[353]
PS100b	49900	bcc	$0,6\pm 0,2$	$1,0\pm 0,3^{SP}$	–	[209]
			$3,7\pm 0,5$	$4,5\pm 0,2^{KL}$	–	[353]
Si103 (CS81)	–	–	$0,74\pm 0,10$		–	[243]
PS109a (D1P30)	950	–	$0,64\pm 0,05$		–	[243]
PS109b (D1B76)	1200	–	$0,24\pm 0,05$		–	[243]
PS120	3600	bcc, fcc	$0,32\pm 0,04$	$0,41\pm 0,3$	$2,7\pm 0,2$	[323]
	3800				$- 4,4\pm 0,4$	[353]
PnBAPS122	5180	bcc	$0,10\pm 0,05$	$0,2\pm 0,05^{SP}$	–	–
PS134 (MS)	–	–	–	–	–	[227]
Si136 (CS121)	–	–	$0,16\pm 0,05$		–	[243]
PS156	–	bcc	$0,28\pm 0,05$	$0,4\pm 0,05$	–	[353]
			$0,08\pm 0,01$	$0,12\pm 0,01$	–	[323]
PS173 (MS)	–	–	–	–	–	[227]
PTFE180	–	bcc	$1,6\pm 0,2$	SP	–	–
PFA191	–	bcc	$0,4\pm 0,2$	$1,0\pm 0,2^{SP}$	–	–
PS198 (MS)	–	–	–	–	–	[227]
PS320 (MS)	–	–	–	–	–	[227]
PS1106	–	–	–	–	–	–

Tabelle 3.4: Partikelliste: Probenname; titrierte Partikelladungszahl \mathcal{N} ; nachgewiesene Kristallstrukturen; Anzahldichte des Gefrierpunktes und des Schmelzpunkts; Anzahldichten Koexistenzbereich des bcc/fcc-Übergangs; alles jeweils für die deionisierte Suspension; Referenz. Wenn nicht erwähnt, stammen die Phasenübergangszahlendichten aus Messungen in Kreislaufpräparation. KL: Messung im Kreislauf, SP: Messung in 2ml Standpräparation (Supelco)

Kapitel 4

Binäre Mischungen: Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an binären Mischungen geladener kolloidaler Partikel vorgestellt. Anhand der Resultate der Charakterisierung der einzelnen Komponenten im vorherigen Kapitel 3 konnten fünf interessante Kombinationen von Komponenten mehr oder weniger unterschiedlicher Parameter zur Mischung ausgewählt werden: PS90/PS100b, PS100b/PnBAPS122, PnBAPS70/PnBAPS122, PnBAPS70/PTFE180, PnBAPS70/PFA191. Aus der Beobachtung ihres Phasenverhaltens ergaben sich unterschiedliche Phasendiagramme. Im folgenden Unterkapitel 4.2 werden diese Mischungen und weitere Mischungen unserer Arbeitsgruppe und aus Veröffentlichungen anderer Autoren zunächst über ihre Mischungsparameter vorgestellt. Sie decken einen breiten Bereich von Radien- und Ladungsverhältnissen ab. In die gleiche Darstellungsweise gebracht werden die Mischungen im Anschluss gemeinsam besprochen und kategorisiert. Anhand von Gegenüberstellungen sollen Zusammenhänge zwischen ihrem Erscheinungsbild und ihren Mischungsparameter sichtbar werden. Es folgen Kapitel, die sich Untersuchungen der genannten fünf Mischungen widmen. Verschiedene Auftragsweisen des Phasendiagramms und die Position, Form und Größe des fluid/kristallinen Koexistenzbereichs behandelt das Unterkapitel 4.3 anhand der Mischung PS90/PS100b. Die als Grundlage für die Phasendiagramme dienenden Strukturuntersuchungen, die die Identifizierung der Kristallstruktur mit geordnetem oder ungeordnetem Einbau der Komponenten sowie von glasartigen Strukturen umfassen, werden im Unterkapitel 4.4 behandelt. Zusätzlich werden der Kristallisationsprozesses und die Kristallitgröße in den Mischungen abhängig von ihren Parametern skizziert. Der Schermodul als Indikator für Struktur, Morphologie, Wechselwirkung und deren Änderung in den verschiedenen Mischungen betrachtet das Unterkapitel 4.5. Das Unterkapitel 4.6 präsentiert ausführliche Untersuchungen beobachteter Entmischungen der Komponenten in Bezug auf Sedimentation und thermodynamische Ursachen. Unterschiedliche und komplexe Morphologien der eutektischen Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 werden im Unterkapitel 4.7 präsentiert.

4.2 Übersicht der Phasendiagramme

Dieser Abschnitt bietet eine Übersicht von binären Phasendiagrammen geladener kolloidaler Partikel dieser Arbeit und anderer Autoren und diskutiert ihre Erscheinungsformen in Abhängigkeit von den Parametern ihrer Komponenten. Die bisher existierenden systematischen Untersuchungen zum fluid-kristallinen Phasenübergang in Mischungen in Abhängigkeit von ihrem Mischungsverhältnis von Okubo et al. ([243]), Meller und Stavans ([227]) und unserer Arbeitsgruppe ([357]) unterscheiden sich in ihrer Auftragung und der Präparation der Proben. Eine einheitliche Darstellung und Diskussion des Restfremdionengehalts ermöglicht einen direkten Vergleich mit denen im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Phasendiagrammen. Darüber hinaus stand als Mischungsparameter bei Meller und Stavans ausschließlich das Radien- bzw. bei Okubo et al. ein effektives Hartkugel-Radienverhältnis im Vordergrund der Betrachtungen. In der Veröffentlichung von Meller und Stavans wurde für drei sich sehr voneinander unterscheidende Mischungen eine Abnahme der Mischbarkeit im Kristallinen mit fallendem Radienverhältnis bemerkt. Mit der hier vorliegenden Fülle an gemessenen und aus der Literatur gewonnenen Phasendiagrammen werden die unterschiedlichen Mischungsparameter erstmals systematisch variiert, weshalb ihr Einfluss auf das Phasenverhalten und die Mischbarkeit ernsthaft diskutiert werden kann. Fragen von besonderem Interesse sind dabei der Zusammenhang zwischen den Mischungsparametern und der Mischbarkeit in der kristallinen Phase und der Mischbarkeit insgesamt, dem Verlauf des fluid-kristallinen Phasenübergangs und dem Erscheinen glasartiger Phasen. Im Gegensatz zu anderen Autoren wurde in den Phasendiagrammen dieser Arbeit der fluid/kristalline Koexistenzbereich explizit erfasst, was eine Unterscheidung von Solidus und Liquidus ermöglicht. Diese Differenzierung ist zur Zuordnung der Phasendiagramme zu Typen von Wichtigkeit. Darüber hinaus wird auf diese Daten in Unterkapitel 4.3 zurückgegriffen werden um die Breite des Koexistenzbereichs im Vergleich zu den reinen Komponenten sowie binären Hartkugel- und Metallsystemen zu betrachten.

4.2.1 Übersicht

Für die fünf im Rahmen der Arbeit erstellten, binären Phasendiagramme wurden die im Vorhinein charakterisierten Komponenten bei hohen, genau bestimmten Anzahldichten n in den jeweiligen Mischungsverhältnissen p gemischt und zu jeweils 2ml-Standproben mit Ionentauscher verdünnt (Präparation siehe 3.3). Nach abgeschlossener Deionisation wurden die Proben erneut schergeschmolzen und ca. eine Woche beobachtet um die Phase visuell zu ermitteln. Mittels statischer Lichtstreuung konnte die Anzahldichte kontrolliert und die Kristallstruktur ermittelt werden. Eine Elastizitätsmessung wurde zur Unterscheidung zwischen der fluiden und festen Phase verwendet. Das Ergebnis der Untersuchung wurde als individueller Datenpunkt in das Phasendiagramm eingetragen.

Darüber hinaus werden ein von J. Liu ([357]) und ein von H. Reiber innerhalb unserer Arbeitsgruppe erstelltes Phasendiagramm präsentiert. Erstere Mischung wurde in Kreislauf-Präparation untersucht. Ihre gezeigten Schmelz- und Gefrierpunkte könnten über die Genauigkeit des Phasendiagramms hinwegtäuschen, dass in Richtung der inversen Anzahldichte

	Mischung	Γ	Λ	Ξ	$\mathcal{V}(d_{mean})$	Γ_{HS}	PD Typ	Abb.
a)	PS85/PS91	0,93	0,74	0,89	0,70	1,10	SP/UA	4.1
b)	PS90/PS100b	0,9	0,96	0,99	0,95	1,00	SP	4.1
c)	PS173/PS198 (MS1)	0,87	0,78	0,89	0,94	1,05	SP	4.2
d)	PS85/PS100a	0,85	1,00	1,00	1,00	0,99	–	
e)	PS100b/PnBAPS122	0,82	0,56	0,80	0,51	1,20	UA	4.2
f)	PS85/PS109a	0,78	1,28	1,09	1,37	0,90	UA/EU	4.3
g)	PS85/PS109b	0,78	1,12	1,04	1,15	0,94	UA/EU	4.3
h)	PS120/PS156	0,77	0,77	0,90	0,75	1,05	–	
i)	PS134/PS173 (MS2)	0,77	0,67	0,83	0,82	1,10	UA	4.4
j)	Si103/Si136	0,76	–	–	–	(0,98)*	SP	4.4
k)	PnBAPS68/PS100b	0,68	1,01	1,00	1,01	0,97	OA	4.5
l)	PnBAPS70/PnBAPS122	0,57	0,56	0,80	0,51	1,17	EU	4.5
m)	PS173/PS320 (MS3)	0,54	0,36	0,61	1,89	1,08	EU	4.6
n)	PnBAPS70/PTFE180	0,39	0,93	0,97	0,89	0,93	UA/EU?	4.6
o)	PnBAPS70/PFA191	0,37	0,50	0,76	0,49	1,12	UA/EU?	4.7
p)	PnBAPS70/PS1106	0,06	0,06	0,28	0,01	0,78	PS	4.7

Tabelle 4.1: Mischungsparameter: Radien- ($\Gamma = a_{kl}/a_{gr}$) und effektives Schermodulladungsverhältnis ($\Lambda = Z_{G,kl}^{eff}/Z_{G,gr}^{eff}$), Verhältnisse der inversen Abschirmlänge $\Xi = \kappa_{kl}/\kappa_{gr}$, der Wechselwirkungsenergie $\mathcal{V}(d_{mean}) = V(d_{mean})_{kl}/V(d_{mean})_{gr}$ sowie der effektiven Hartkugel-Radien $\Gamma_{HS} = (a + \kappa^{-1})_{kl}/(a + \kappa^{-1})_{gr}$ bei $p = 0,5$, $n = 1\mu\text{m}^{-3}$ und $c_s = 0,1\mu\text{M}$ (kl:klein, gr:groß), sowie der zugeordnete Phasendiagrammtyp (Spindel: SP, oberes Azeotrop: OA, unteres Azeotrop: UA, eutektisch: EU, Phasenseparation im Fluiden: PS). Cyan bzw. blau markiert sind Werte, für die nur die effektiven Leitfähigkeitsladungen Z_{σ}^{eff} bzw. eine mit Z_{σ}^{eff} identifizierbare effektive Ladung nach dem Poisson-Boltzmann-Zellmodell Z_{PBC}^* zur Verfügung stand, worüber Z_{G}^{eff} errechnet wurde ($Z_{\sigma}^{eff}/Z_{G}^{eff} = 1,44 \pm 0,03$, siehe 3.5.5). *: In [243] wird dieser Wert für $c_s = 0,1\mu\text{M}$ und $n = 7,5\mu\text{m}^{-3}$ angegeben. Die in dieser Arbeit untersuchten Mischungen sind fett markiert.

n^{-1} mit einer hohen Datendichte aufgenommen wurde. Die Mischung von H. Reiber wurde in *Micro Life*-Flachzellen unter dem Mikroskop beobachtet. Des Weiteren komplettieren Phasendiagramme aus von T. Okubo zur Verfügung gestellten Daten seiner Veröffentlichung [243] und Ergebnisse einer Veröffentlichung von Meller und Stavans ([227]) die Übersicht. Für die letztere Mischung wurden die Diagramme vereinfacht und in eine n^{-1} -Ansicht umgerechnet, die Originaldaten finden sich in der Abbildung 2.14. Obwohl der glasartige Festkörper keine Gleichgewichtsphase darstellt, ist sie in den Phasendiagrammen eingezeichnet. Bei den Phasendiagrammen anderer Autoren wurde die englische Originalbeschriftung übernommen. Die Mischungen decken einen großen Bereich an Radienverhältnissen Γ und Ladungsverhältnissen Λ ab. Die Tabellen 4.1 und 4.2 bieten eine Übersicht aller Mischungsdaten. Es schließen sich die Phasendiagramme 4.1 bis 4.7 an, die in der Darstellung inverse Anzahl-dichte n^{-1} über dem Mischungsverhältnis p gezeigt sind. Diese Art der Präsentation richtet sich nach Meller und Stavans ([227]) und bietet eine Vergleichsmöglichkeit zu der für atomare Systeme üblichen Auftragung der Temperatur bzw. des Drucks über der Komposition in der sich die flüssige Phase jeweils oben im Phasendiagramm befindet. p entspricht

den in atomaren Systemen üblichen Kompositionsangabe in Molenbrüchen. Weitere Auftragsweisen werden im Abschnitt 4.4 diskutiert. Die im Laufe der Arbeit verwendeten Bezeichnungen *Solidusminimum* bzw. *-maximum* beziehen sich auf die hier verwendete Auftra-

	Mischung	c_s / μM	rel. Max/Min	$p(n_M)$ Max/Min	$(n_G)_{min}$ / μm^{-3}	Referenz
a)	PS85/PS91	$\leq 0,1$	$0,48 \pm 0,1$	0,75	—	[243]
b)	PS90/PS100b	$\leq 0,1$	0,80	0,45	—	[211]
c)	PS173/PS198 (MS1)	—	0	—	—	[227]
d)	PS85/PS100a	$\leq 0,1$	—	—	—	
e)	PS100b/PnBAPS122	$\leq 0,1$	4,68	0,8	—	
f)	PS85/PS109a	$\leq 0,1$	$22,63 \pm 3$	0,3	60	[243]
g)	PS85/PS109b	$\leq 0,1$	$11,65 \pm 1$	0,55	75	[243]
h)	PS120/PS156	0,2	—	—	—	
i)	PS134/PS173 (MS2)	—	$> 0,25$	(0,8)	31	[227]
j)	Si103/Si136	$\leq 0,1$	$0,12 \pm 0,02$	0,65	29	[243]
k)	PnBAPS68/PS100b	0,2	-0,31	0,2	—	[357]
l)	PnBAPS70/PnBAPS122	$\leq 0,1$	$21,26 \pm 7,76$	0,82	—	[210]
m)	PS173/PS320 (MS3)	—	$> 1,34$	(0,88)	3	[227]
n)	PnBAPS70/PTFE180	$\leq 0,1$	$> 15,51$	0,6	—	
o)	PnBAPS70/PFA191	$\leq 0,1$	—	—	—	
p)	PnBAPS70/PS1106	11	—	—	—	[272]

Tabelle 4.2: Mischungsparameter: Fremdionenkonzentration c_s ; relative Tiefe des Extremwerts: Schmelzanzahldichte des Solidusmaximums oder -minimums durch Anzahldichte für lineares Verhalten mit p (die blaue, gestrichelte Kurve im Phasendiagramm) $(n_M - n_{lin})/n_{lin}$; das Mischungsverhältnis des Schmelzanzahldichteextremwerts p_{nM} ; die minimale Anzahldichte eines glasartigen Zustands $(n_G)_{min}$; Referenz. Die in dieser Arbeit untersuchten Mischungen sind fett markiert.

gungsweise, folglich ist ein Solidusminimum eine Abweichung der Schmelzpunkte zu höheren Anzahldichten relativ zu einem linearen Verlauf mit p . In den Phasendiagrammen spannt sich überwiegend über mehrere Dekaden, weswegen meist eine logarithmische Auftragung gewählt wurde. Die kristalline Phase wird in allen Phasendiagrammen als schwarze Rauten, die fluide Phase als rote Kreise und Proben in fluid/kristalliner Koexistenz als blaue, gekreuzte Quadrate eingetragen. Proben im glasartigen Zustand markieren orangene, volle Kreise, die der kristallin/glasartigen Koexistenz violette, gekreuzte Quadrate. Eine blaue, gestrichelte Linie verbindet die Phasenübergangspunkte der Komponenten, um Abweichungen in der Phasengrenze der Mischungen herauszuheben. Die Reihenfolge der Phasendiagramme folgt den fallenden Radienverhältnissen.

Die Mischung **a) PS85/PS91** von Okubo et al., [243], (Abbildung 4.1, links) besitzt mit $\Gamma = 0,93$ den kleinsten Radienunterschied der Komponenten, diese unterscheiden sie sich in ihren Partikelladungen $\Lambda = 0,74$ jedoch stärker. Dies kann begründen, weshalb sich die Anzahldichten des fluid-kristallinen Phasenübergangs der reinen Komponenten um fast eine Größenordnung unterscheiden. Die Phasengrenze der Mischungen verläuft grob linear mit p

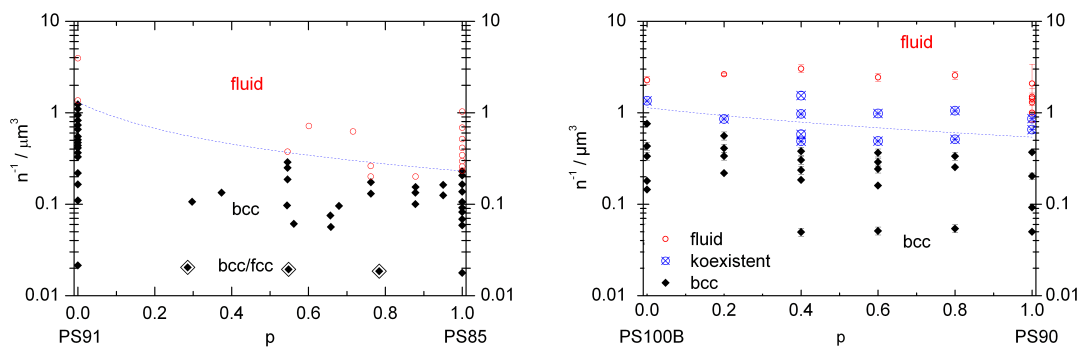


Abbildung 4.1: Übersicht binärer Phasendiagramme in der n^{-1} über p -Auftragung. Links: **PS85/PS91** (a), $\Gamma=0,93$, $\Lambda=0,74$ (Messung von Okubo et al., [243]), rechts: **PS90/PS100b** (b), $\Gamma=0,9$, $\Lambda=0,96$. Die großen Rauten markieren Proben in bcc/fcc-Koexistenz.

einer leicht geringeren Mischbarkeit im Kristallinen als ein schwach ausgeprägtes Minimum um $p = 0,75$. Proben in kristalliner bcc/fcc-Koexistenz bei höheren Anzahldichten sind zusätzlich mit Rauten markiert. Im untersuchten Bereich zeigt sich der bcc/fcc-Übergang nur bei den Mischungen. Ohne explizit ermittelten Koexistenzbereich kann nicht entschieden werden, ob sich Liquidus und Solidus in einem azeotropen Punkt treffen.

Die Komponenten der Mischung **b) PS90/PS100b** (Abbildung 4.1, rechts) haben ein Größenverhältnis von $\Gamma = 0,90$ und ein Ladungsverhältnis von $\Lambda = 0,96$ und sind sich folglich in ihren Parametern sehr ähnlich. Die Phasenübergangspunkte der Komponenten liegen eine halbe Größenordnung auseinander. Die Dichte der Datenpunkte und die Differenzierung zwischen fluid, kristallin und fluid/kristalliner-Koexistenz lassen einen relativ großen, spindelförmigen Koexistenzbereich erkennen. Die Untersuchungen dieser Mischung sind in [211] veröffentlicht worden.

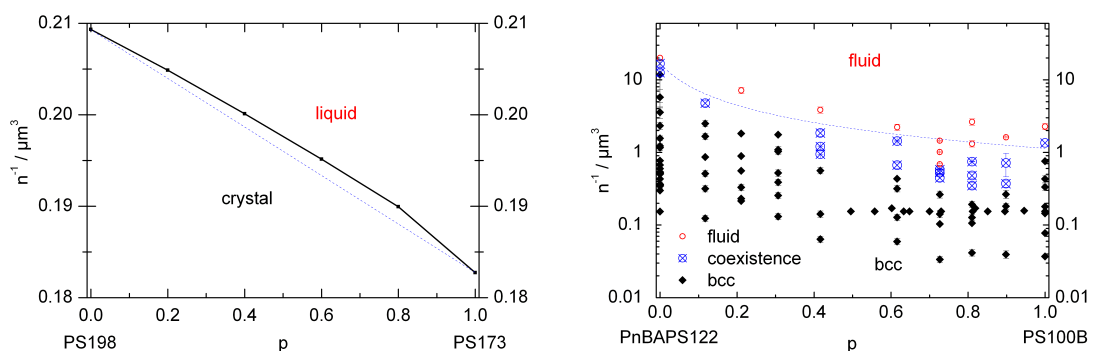


Abbildung 4.2: Übersicht binärer Phasendiagramme in der n^{-1} über p -Auftragung. Links: **PS173/PS198 (MS1)** $\Gamma=0,87$, $\Lambda=0,78$ (Messung von Meller & Stavans, [227]), rechts: **PS100a/PnBAPS122** (e), $\Gamma=0,82$, $\Lambda=0,56$.

Auch die von Meller und Stavans in [227] veröffentlichte Mischung **c) PS173/PS198 (MS1)** (Abbildung 4.2, links) mit ihren Mischungsparametern $\Gamma = 0,87$ und $\Lambda = 0,78$ zeigt eine mit der Komposition lineare Form des Phasenübergangs. Das Phasendiagramm wird als Spindeltyp eingeordnet, jedoch wurde der Koexistenzbereich wiederum nicht explizit ermittelt. Das Phasendiagramm liegt in der Darstellung des inversen Volumenbruchs Φ^{-1} über dem Mischungsverhältnis p vor und wurde vereinfacht in die n^{-1} -Darstellung umgerechnet. Das Original befindet sich in Abbildung 2.14. Im Anhang in B.22 sind zum Vergleich auch alle anderen Phasendiagramme in der $\Phi^{-1}(p)$ -Darstellung zu finden. Die Komponenten besitzen mit ihren Radien um $2a \approx 200\text{nm}$ sehr hohe effektive Leitfähigkeitsladungen um $Z_{\sigma}^{eff} \approx 3000$. Dennoch liegen ihre Phasenübergangspunkte verglichen mit den anderen Mischungen bei hohen Anzahldichten. Dies deutet auf eine Präparation mit erhöhter Fremdionenkonzentration, falls eine stark erhöhte Polydispersität ausgeschlossen werden kann. Die Komponenten untereinander liegen mit ihren Phasenübergangszahl-dichten nur etwa einen Faktor 1,1 auseinander.

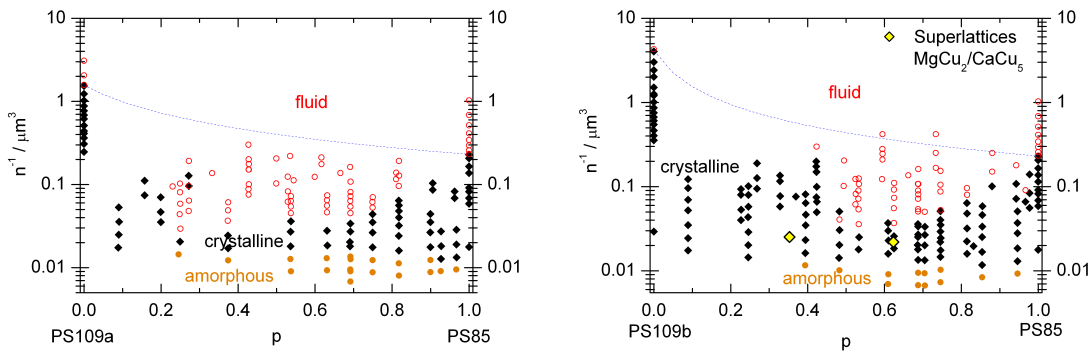


Abbildung 4.3: Übersicht binärer Phasendiagramme in der n^{-1} über p -Auftragung. Links: **PS85/PS109a** (f), $\Gamma=0,78$, $\Lambda=1,28$, rechts: **PS85/PS109b** (g), $\Gamma=0,78$, $\Lambda=1,12$. Die linke Mischung besitzt eine hohe Polydispersität von $\delta a/a=0,256$, die rechte von 0,028 (δa bezeichnet die Standardabweichung). Die Kristalle besitzen bcc-Struktur bzw. bcc/fcc-Koexistenz. Die gelben Rauten markieren Proben deren Reflexionsspektren zusätzlich Überstrukturreflexe enthielten, die MgCu_2 - oder CaCu_5 -Strukturen zugeordnet werden können (Beide Messungen von Okubo et al., [241],[243]).

Die Mischung **e) PS100b/PnBAPS122** (Abbildung 4.2, rechts) besitzt mit $\Gamma = 0,82$ leicht unterschiedlichere Radien als ihre Vorgänger, hat aber zusätzlich Komponenten mit stärker unterschiedlichen Ladungen $\Lambda = 0,56$, deren Phasenübergangspunkte über eine Größenordnung auseinander liegen. Das Phasendiagramm besitzt im Unterschied zu den zuvor besprochenen Mischungen ein eindeutiges Liquidus- und Solidusminimum der relativen Tiefe $(n_M - n_{lin})/n_{lin} = 4,20$ um $p = 0,8 \pm 0,1$. Die Mischung ist bei diesem Mischungsverhältnis im Kristallinen weniger gut mischbar als im Fluiden, höhere Anzahldichten werden benötigt um die kristalline Phase zu erreichen. Die reinen Komponenten PS100b und PnBAPS122 zeigen einen Koexistenzbereich von der Größe $\Delta n_{MF} = (n_M - n_F)/n_M = 0,67$ bzw. 0,5. Der Koexistenzbereich der Mischung ist demgegenüber über große Mischungsbereiche stark verbreitert mit einem Wert von $\Delta n_{MF} = 0,74$ bei $p = 0,8$. Um $p = 0,75$ verengt sich der

Koexistenzbereich wieder, weshalb das Phasendiagramm im Folgenden als ein Azeotrop bezeichnet wird, obwohl ein eindeutiges Aufeinandertreffen von Liquidus und Solidus jedoch nicht zu erkennen ist.

Die Phasendiagramme **f) PS85/PS109a** und **g) PS85/PS109b** von Okubo et al., [243], (Abbildung 4.3) gehören zu zwei Mischungen mit identischen Radien- und ähnlich großen effektiven Ladungsverhältnissen $\Gamma = 0,78$ und $\Lambda = 1,28$ bzw. $1,12$. Die Mischungen unterscheiden sich jedoch durch einen sehr hohen Polydispersitätsunterschied in ihren Radien $\delta a/a = 0,256$ bzw. $0,028$. Dabei bezeichnet δa die Standardabweichung des Radius. In beiden Phasendiagrammen besitzt die fluid-kristalline Phasengrenze eine ausgeprägte Abweichung zu höheren Anzahlichten. Daten über die fluid/kristalline Koexistenz liegen nicht vor. Bei höheren Anzahlichten der Mischungen findet man glasartige Festkörper, ca. eine Größenordnung von der fluid-kristallinen Phasengrenze entfernt. Die glasartige Phase liegt bei der polydispersen Mischung (links) bei niedrigeren Anzahlichten. Im Fall der weniger polydispersen Mischung (rechts) ist das Solidusminimums um $p = 0,55$ situiert und erstreckt sich mindestens auf die volle rechte Seite des Phasendiagramms. Die Tiefe des Minimums bezüglich eines linearen Verlaufs (blaue, gestrichelte Linie) liegt um $(n_M - n_{lin})/n_{lin} = 11,65$. In der polydispersen Mischung (links) ist auch ein Minimum auf der Seite der kleinen Komponente mit einer weniger ausgeprägten Tiefe um $(n_M - n_{lin})/n_{lin} = 8,55$ ($p = 0,65$) zu finden. Ein weiteres erkennt man auf der Seite der großen Komponente, wo es zu höheren Anzahlichten gelangt und auch insgesamt tiefer ist $(n_M - n_{lin})/n_{lin} = 22,63$ (um $p = 0,3$). Die Kristalle besitzen eine bcc-Struktur bzw. zeigen bcc und fcc in Koexistenz. In der weniger polydispersen Mischung wurden bei hohen Dichten zusätzlich Überstrukturereflexe ermittelt, die $MgCu_2$ - oder $CaCu_5$ -Strukturen zugeordnet werden können ([241]). Nach [227] können die Phasendiagramme mit ihren ausgeprägten Solidusminima als Azeotrop-Typ bezeichnet werden, möglicherweise sind es eutektische Systeme, jedoch fehlt der Nachweis zweier fester Phasen im Kristallinen.

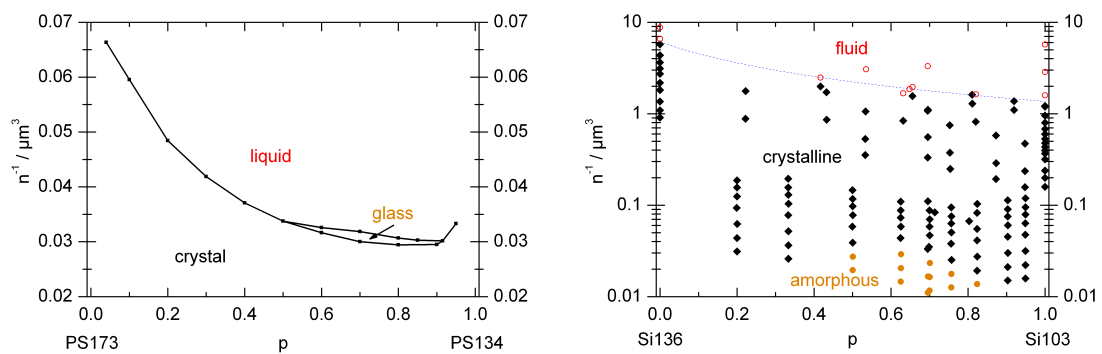


Abbildung 4.4: Übersicht binärer Phasendiagramme in der n^{-1} über p -Auftragung. Links: **PS134/PS173 (MS2)** $\Gamma=0,77$, $\Lambda=0,67$ (Messung von Meller & Stavans, [227]), rechts: **Si103/Si136 (j)**, $\Gamma=0,76$, $\Lambda=-$ (Messung von Okubo et al., [243]).

Das Phasendiagramm der Mischung **i) PS134/PS173 (MS2)** von Meller und Stavans, [227], (Abbildung 4.4, links) mit $\Gamma = 0,77$ und $\Lambda = 0,67$ besitzt ein sich über die gesamten

Mischungsverhältnisse erstreckendes Stabilitätsminimum der kristallinen Phase. In der ursprünglichen Auftragung des inversen Volumenbruchs ist das Minimum beinahe symmetrisch um $p = 0,5$ gelegen. Zusätzlich befindet sich im Minimum eine in ihrem Ort nicht reproduzierbare Glasphase, die für höhere Dichten in die kristalline Phase übergeht. Die Tiefe des Minimums um $p = 0,8$ ($(n_M - n_{lin})/n_{lin} > 0,25$ (0,31 mit Glas) ist durch die fehlenden fluid-kristallinen Phasengrenzen der Komponenten nicht bestimmbar. Die Mischung wird von den Autoren Meller und Stavans mit einem unteren Azeotrop verglichen.

Die Mischung **j) Si103/Si136** von Okubo et al., [243], (4.4, rechts) mit $\Gamma = 0,76$ und unbekanntem effektiven Ladungsverhältnis zeigt eine fluid-kristalline Phasengrenze die mit den Mischungsverhältnissen grob linear verläuft, was im Vergleich mit den vorhergehenden Mischungen ungewöhnlich erscheint. Das nur schwach ausgeprägte Solidusminimum um $p = 0,65$ besitzt eine relative Tiefe von $(n_M - n_{lin})/n_{lin} = 0,12$. Die Phasenübergangszahldichten der Komponenten sind weniger als eine Größenordnung unterschiedlich. Bei mittleren Mischungsverhältnissen und hohen Anzahldichten wurden glasartige Festkörper identifiziert die bei $p \approx 0,6$ ihren minimalen Abstand von der Phasengrenze von ca. 1,5 Größenordnungen besitzen. Das Phasendiagramm ist von nur leicht von seiner linearen Spindelform abgewichen, weswegen es in der Übersicht als Spindel-Typ eingeordnet wird. In einer Auftragung der relativen Tiefe 4.9 werden diese Abweichungen berücksichtigt werden.

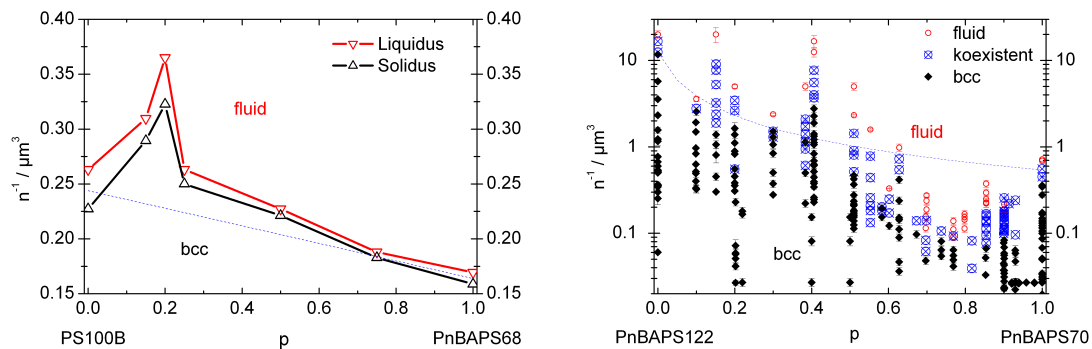


Abbildung 4.5: Übersicht binärer Phasendiagramme in der n^{-1} über p -Auftragung. Links: **PnBAPS68/PS100b** (k), $\Gamma=0,68$, $\Lambda=1,01$ (Messung von J. Liu, [357]), rechts: **PnBAPS70/PnBAPS122** (l), $\Gamma=0,57$, $\Lambda=0,56$.

Die in unserer Arbeitsgruppe untersuchte Mischung **k) PnBAPS68/PS100b** (Abbildung 4.5, links) mit $\Gamma = 0,68$ und gleichen Ladungen der Komponenten ist besonders auffällig, da sie um $p = 0,2 \pm 0,5$ eine erhöhte Stabilität für die kristalline Phase zeigt ([357]). Das Merkmal ist sehr schmal, seine relative Tiefe liegt bei $(n_M - n_{lin})/n_{lin} = -0,31$. Die Phasenübergangszahldichten der reinen Komponenten unterscheiden sich nur um einen Faktor 2. Die kristalline Struktur wurde sorgfältig untersucht und es wurden keine Hinweise auf Überstrukturen festgestellt. Das Phasendiagramm wird als oberes Azeotrop eingeordnet, ein eindeutiges Aufeinandertreffen von Solidus und Liquidus ist jedoch nicht zu erkennen.

Das Phasendiagramm der Mischung **l) PnBAPS70/PnBAPS122** (4.5, links) mit $\Gamma = 0,57$ und $\Lambda = 0,56$, bei dem sich die fluid-kristalline Phasenübergangspunkte der Komponenten

um 1,5 Größenordnungen unterscheiden, zeigt eine komplexe Phasengrenze der Mischungen. Um $p = 0,82$ befindet sich ein Solidusminimum das fast ganz die Seite der kleinen Komponente einnimmt. Des Weiteren sind leichte Minima bei $p = 0,175$ und $0,4$ zu erkennen. Bei $p = 0,4$ in höheren Dichten gefundene, mögliche Überstrukturreflexe konnten keiner Struktur zugeordnet werden (4.19, rechts). Der Koexistenzbereich der Mischung ist gegenüber der reinen Komponenten stark verbreitert. Durch eine stark verlangsamte Verfestigung der Probe und die gravitativ unterstützte Entmischung der Komponenten um $0,82 \leq p \leq 0,93$ sind die Phasengrenzen nicht trivial zu identifizieren. Das Minimum besitzt eine relative Tiefe von etwa $(n_M - n_{lin})/n_{lin} = 21,26 \pm 7,76$ oder höher. In fluid/kristalliner Koexistenz konnte weiter gezeigt werden, dass sich beim Verfestigungsprozess für $0,82 \leq p \leq 0,93$ die kleine Komponente in der kristallinen Phase anreichert (Abschnitt 4.6). In mikroskopischen Untersuchungen (Kapitel 4.7.2) weist eine Koexistenz zweier verschiedener Kristallphasen bei $n = 43 \mu\text{m}^{-3}$ auf die Existenz eines Eutektikums hin. Die Untersuchungen wurden in [210] veröffentlicht.

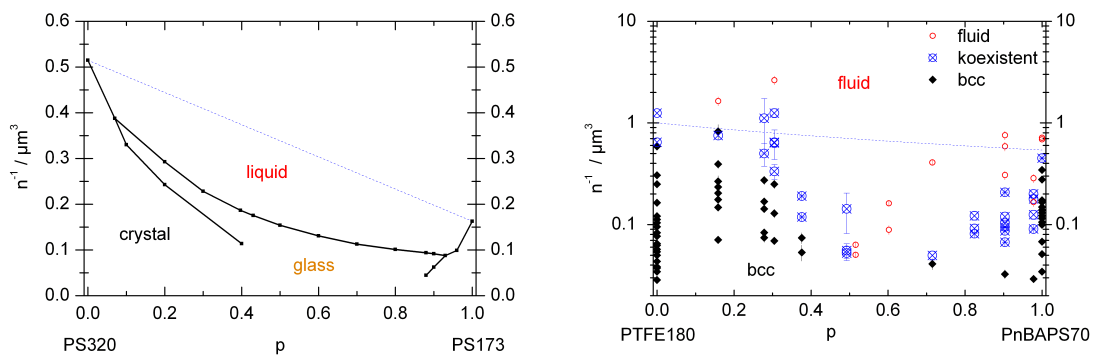


Abbildung 4.6: Übersicht binärer Phasendiagramme in der n^{-1} über p -Auftragung. Links: **PS173/PS320(MS3)** $\Gamma=0,54$, $\Lambda=0,36$ (Messung von Meller & Stavans, [227]), rechts: **PnBAPS70/PTFE180** (n), $\Gamma=0,39$, $\Lambda=0,93$.

Die Mischung **m**) **PS173/PS320 (MS3)** von Meller und Stavans, [227], (Abbildung 4.6, links) mit $\Gamma = 0,54$ und $\Lambda = 0,36$ besitzt eine sich fast über die gesamte Breite des Phasendiagramms spannendes Stabilitätsminimum der kristallinen Phase (Original in Abbildung 2.14 aus [227]). Das Minimum mündet bis auf die Ränder $p < 0,1$ und $p < 0,9$ in einer Glasphase, die erst bei höheren Anzahldichten in die kristalline Phase übergeht. Sie erstreckt sich zwischen $0,4 \leq p \leq 0,9$ bis zum maximal untersuchten Volumenbruch von $\Phi = 0,1$. Die reinen Komponenten besitzen einen Glasübergang um $\Phi \approx 0,15$. Die relative Tiefe des Solidusminimums ist nur grob abschätzbar: $(n_M - n_{lin})/n_{lin} > 1,34$ bzw. $29,67$ (mit Glasphase). Die Autoren weisen auf die Ähnlichkeit mit der Form eines eutektischen Phasendiagramm hin, jedoch existiert kein Nachweis einer Entmischung der festen Phase und weiterhin verhindert die Glasphase und der fehlende Koexistenzbereich die Bestimmung der expliziten Form der Phasengrenze.

Das Phasendiagramm der Mischung **n**) **PnBAPS70/PTFE180** (4.6, rechts) hat mit $\Gamma = 0,39$ stark unterschiedliche Radien aber mit $\Lambda = 0,93$ ähnliche Ladungen. Die fluid-kristallinen

Phasengrenzen der Komponenten sind nur um einen Faktor 1,5 unterschiedlich. Die Phasengrenze besitzt ein Minimum der Tiefe von mindestens $(n_M - n_{lin})/n_{lin} > 15,52$ um $p = 0.6$, das alle Mischungsverhältnisse bis auf einen Bereich $p < 0,3$ einnimmt. Die maximale Tiefe des Minimums wurde im untersuchten Anzahldichtebereich nicht erreicht, weshalb es, außer dem ausgeprägten Solidusminimum, noch keinen Hinweis auf ein Eutektikum gibt. Wie in der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 beobachtet man in fluid-kristalliner Koexistenz eine aufschwimmende kristalline Phase, was vermutlich wie dort eine gravitativ unterstützte Entmischung der Komponenten darstellt (siehe dazu Abschnitt 4.6).

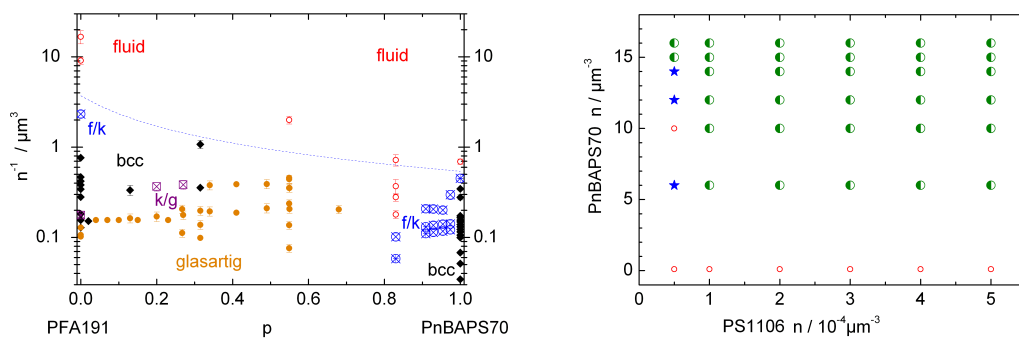


Abbildung 4.7: Übersicht binärer Phasendiagramme in der n^{-1} über p - bzw. n_{kl} über n_{gr} -Auftragung. Links: **PnBAPS70/PFA191** (o), $\Gamma=0,37$, $\Lambda=0,50$, rechts: **PnBAPS70/PS1106** (p), $\Gamma=0,06$, $\Lambda=0,06$ (Messung von H. Reiber, [272]). f/k (blaue, gekreuzte Kreise) steht für fluid/kristalline Koexistenz, k/g (violette, gekreuzte Quadrate) steht für kristallin/glasartige Koexistenz. Blaue Sterne markieren eine Clusterbildung der großen Komponente, halbgefüllte, grüne Kreise eine Phasenseparation der Komponenten im Fluiden.

Das Phasendiagramm der Mischung **o** **PnBAPS70/PFA191** (Abbildung 4.7, links) hat mit $\Gamma = 0,37$ und $\Lambda = 0,50$ stark unterschiedliche Radien bzw. Ladungen. Die fluid-kristallinen Phasengrenzen der Komponenten unterscheiden sich etwa um eine Größenordnung in der Anzahldichte. Eine Entmischung, vermutlich motiviert durch die Sedimentation der großen Komponente, verändert das Aussehen der Proben über Wochen und behindert die Bestimmung der Phasengrenzen (siehe dazu Abschnitt 4.6). Entmischungen, vermutlich motiviert durch Sedimentation, verändern das Aussehen der Proben über Wochen und behindern eine Bestimmung der Phasengrenzen (siehe dazu Abschnitte 4.4.5, 4.6). Die Komponente PFA191 wird um einer Anzahldichte von $n = 7 \mu\text{m}^{-3}$ zu einem glasartigen Festkörper. Bewegt man sich im Phasendiagramm von dieser Komponente aus in das Phasendiagramm breitet sich der Bereich glasartiger Festkörper zu niedrigeren Anzahldichten aus. Von der kleinen Komponente aus steigt die fluid-kristalline Phasengrenze mit fallendem p steil zu höheren Anzahldichten und ihr Koexistenzbereich weitet sich. Das Phasendiagramm wurde unter diesen Umständen keinem bestimmten Typ zugeordnet.

Bei der in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Mischung **p** **PnBAPS70/PS1106** (Abbildung 4.7, rechts) handelt es sich um eine in ihren Mischungsparametern extreme Mischung von $\Gamma = \Lambda = 0,06$. In der Abbildung 4.7, rechts ist ein kleiner Abschnitt nahe der kleinen Komponente um $p = 0,99$ in einer Auftragung von n_{kl} über n_{gr} zu sehen. Außer bei sehr klei-

nen Anzahldichten der großen Komponente entmischt das System in eine fluide Phase reiner kleiner Komponente und einer fluiden Phase großer Komponente. Die Entmischung beginnt mit der Bildung von kleinen, beweglichen Clustern von etwa 3-20 Partikeln, die in ihrer Anzahl zunehmen und nach Wochen zur Entmischung führen. Eine detaillierte Beschreibung der Untersuchung soll in Kürze publiziert werden ([273]). Die Entmischung von Hartkugelmischungen mit Komponenten sehr unterschiedlicher Radien ist bekannt und auf entropische Gründe zurückzuführen. Aufgrund des endlichen Radius der kleinen Komponente existiert ein Bereich um die großen Partikel, in den die kleine nicht eindringen kann. Nähern sich große Partikel an, überlappen diese Zonen, was zu einer Differenz im osmotischen Druck zwischen den Partikeln und der umgebenden Suspension führt. Dieser Effekt hat eine effektive Attraktion zwischen den großen Partikeln zur Folge ([345]). Diese sogenannte *Depletion-Attraction* wird für Hartkugel-Systeme für $\Gamma \leq 0,2$ vorausgesagt ([35]).

4.2.2 Zusammenfassung und Diskussion

Die gezeigten binären Phasendiagramme weisen unterschiedliche Erscheinungsformen auf, die verschiedenen Typen zugeordnet werden konnten, die von binären, atomaren Systeme bekannt sind. Von Interesse ist nun die Frage, ob sich aus den Mischungsparametern eine Systematik bezüglich des Phasendiagrammtyps und der Mischbarkeit ablesen lässt.

In bidispersen Hartkugel-Systemen bestimmt das Radienverhältnis Γ der Komponenten die Mischbarkeit und den Typ des Phasendiagramms, der sich in einer Sequenz mit Γ ändert (siehe Abschnitt 2.4.2). In Metallen hingegen ist die Situation weitaus vielschichtiger. Zur Ausbildung von substitutionellen Mischkristallen sind sowohl strukturelle als auch elektronische Übereinstimmungen der Komponenten erforderlich. Mit den Hartkugel-Systemen gemeinsam ist das Hume-Rothery-Verhältnis von $\Gamma = 0,85$ von Bedeutung, unterhalb dessen sich keine ungeordneten Substitutionskristalle finden. Auch für ladungsstabilisierte Systeme ist eine komplexere Situation zu erwarten. Mit ihrer langreichweitigen Wechselwirkung sind die Abstände der Partikel mehrere Partikeldurchmesser entfernt, weswegen eine rein geometrische Argumentation, wie sie im Zusammenhang mit Hartkugel-Systemen geführt werden kann, relativiert werden muss.

Wenn die Tiefe des Solidusminimums als ein quantitativer Wert der Mischbarkeit in der kristallinen Phase betrachtet werden kann, lässt sie der Einfluss der Mischungsparameter auf sie direkt vergleichen. Damit lassen sich auch Fragen bezüglich der Lage der Solidusminima innerhalb der Mischungsverhältnisse stellen und mit dem Verhalten in Hartkugel-Systemen vergleichen.

Die Abbildung 4.8 zeigt die zugeordneten Phasendiagrammtypen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Mischungsparametern. Auf der linken Seite der Abbildung 4.8 wird auf der Abszisse die Abhängigkeit vom Radienverhältnis Γ untersucht. Als überraschend deutliches Ergebnis dieser Aufstellung ist eine mit abnehmendem Radiusverhältnis Γ sukzessive verringerte Mischbarkeit im Kristallinen zu erkennen. Mit fallendem Γ läuft eine Sequenz von Diagrammen mit spindelförmigem fluid-kristallinem Koexistenzbereich über Diagramme vom Typ unterer Azeotrope zu eutektischen Systemen bis zur vollständigen Phasenseparation der

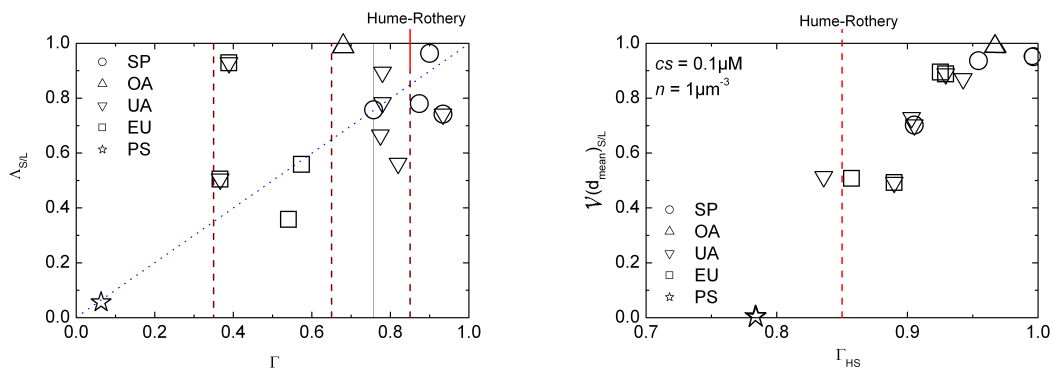


Abbildung 4.8: Übersicht beobachteter Phasendiagrammtypen, **links** in der Auftragung des effektiven Partikelladungsverhältnisses $\Lambda_{S/L}$ (kleinere durch größere Ladung) über dem Radienverhältnis Γ . Die blaue Punktlinie markiert eine Proportionalität zwischen effektiver Schermodulladung und Radius, die braunen, gestrichelten Linien setzen Bereiche unterschiedlicher Phasendiagrammtypen voneinander ab. **Rechts** eine Auftragung der Verhältnisse der Wechselwirkungsenergie am mittleren nächsten Nachbarabstand, $\mathcal{V}(d_{mean})$ über dem effektiven Hartkugel- Radienverhältnis Γ_{HS} unter Verwendung der Parameter $n = 1 \mu\text{m}^{-3}$ und $c_s = 0,1 \mu\text{M}$. Die rote Linie hebt das Hume-Rothery-Verhältnis 0,85 heraus. Ein \circ bezeichnet ein Spindel-Typ-Phasendiagramm, ein ∇ ein unteres, ein \triangle ein oberes Azeotrop, ein \square ein System mit Eutektikum und ein \star vollständige Phasenseparation. Eine nicht eindeutige Zuordnung wurde jeweils mit beiden in Frage kommenden Symbolen verdeutlicht.

Komponenten im Fluiden. Darüber hinaus existiert das Phasendiagramm eines oberen Azeotrops, also einer Mischung mit erhöhter Mischbarkeit im Kristallinen. Als Orientierungshilfe trennen braune Punktlinien die Bereiche der sich in Form einer Sequenz unterschiedlicher Phasendiagrammtypen grob von einander. Spindelförmige Phasendiagramme besitzen typischerweise $\Gamma > 0,85$, untere Azeotrope lassen sich bis etwa 0,65 lokalisieren. Die Grenzen der substitutionellen Mischbarkeit im Kristallinen (eutektische Systeme ohne Randlöslichkeit) als auch die im Fluiden liegen in einem Bereich zwischen 0,37 und 0,06. Zum Vergleich, man kann bei Hartkugel-Systemen nach dem Stand der Forschung spindelförmige Phasendiagramme um $\Gamma \leq 0,97-0,95$, untere azeotrope Phasendiagramme um $\Gamma \leq 0,9425 - 0,90$ und eutektische Phasendiagramme mit Randlöslichkeit bis $\Gamma = 0,875 - 0,85$ lokalisieren (siehe Abschnitt 2.4.2). Man kann erkennen, dass in langreichweitig repulsiven Systemen das für die substitutive Mischbarkeit Hartkugel- und Metallsystemen wichtige Hume-Rothery-Verhältnis $\Gamma = 0,85$ keine Bedeutung hat. Ladungsstabilisierte Systeme besitzen im deionisierten Zustand eine langreichweitige Wechselwirkung mit mittleren nächstem Partikelabständen von mehreren Partikeldurchmessern. Deswegen sind ihre Mischungen weniger auf ähnliche Radien oder stöchiometrische Verhältnisse angewiesen, um eine gute Mischbarkeit aufzuweisen. Dies erklärt, weshalb sich die Sequenz im Vergleich zu Hartkugel-Systemen von einer Spindel-form über untere Azeotrope zu eutektischen Systemen zu viel niedrigeren Radienverhältnissen streckt.

Um auf die Ladungsstabilisierung einzugehen, kann im einfachsten Fall das Verhältnis der

effektiven Partikelladungen betrachtet werden: $\Lambda_{S/L}$, die kleinere Ladung durch die größere, erstreckt sich auf der Ordinate der Abbildung 4.8, links. Eine blaue Linie markiert die Proportionalität von effektiver Ladung und Partikelradius (siehe Abschnitt 3.5.5). Mischungen chemisch ähnlicher Komponenten sind auf dieser Gerade zu erwarten. Für die Mischung h) Si103/Si136 waren keine effektiven Partikelladungen bekannt, weswegen diese Proportionalität verwendet wurde um ein Ladungsverhältnis abzuschätzen. Eine dünne schwarze Linie erinnert daran, dass auch andere Ladungsverhältnisse möglich sind. Aus der Auftragung ist nur einen leichten Trend der Phasendiagrammtypen in der selben Sequenz wie die der Radienverhältnisse zu erkennen.

Um eine Parametrisierung zu wählen, die auch die Potentialreichweite mit erfasst, kann der Partikelradius um die Abschirmlänge $1/\kappa$ erweitert werden. Auch ein Vergleich der Paarwechselwirkungsenergien am mittleren nächsten Nachbarabstand der Komponenten $V(d_{mean})$ bietet sich an. Auf der rechten Seite der Abbildung 4.8 findet sich das Verhältnis der Paarwechselwirkungsenergien $\mathcal{V}(d_{mean}) = V(d_{mean})_{kl}/V(d_{mean})_{gr}$ über dem effektiven Hartkugel-Radienverhältnis $\Gamma_{HS} = (a + \kappa^{-1})_{kl}/(a + \kappa^{-1})_{gr}$. Für die Errechnung beider Parameter müssen jedoch die Anzahldichte, hier $n = 1\mu\text{m}^{-3}$, und eine Fremdionenkonzentration ($c_s = 0,1\mu\text{M}$) vorgegeben werden. Eine Gewichtung mit den Anteil der Komponenten unter Verwendung Formel 3.24 wäre zusätzlich möglich. Der Wert von $\mathcal{V}(d_{mean})$ ändert sich, bis auf sehr kleine n , mit der Anzahldichte wenig, wie im Abbildungsanhang in B.25, rechts, zu sehen ist. Dort werden die Paarwechselwirkungsenergien am mittleren nächsten Nachbarabstand der reinen Komponenten (gr-gr, kl-kl) und untereinander (gr-kl) über der Anzahldichte verglichen. Die Unterschiede der reinen Komponenten untereinander sind aus der effektiven Temperatur im Abbildungsanhang in B.25, links, abzulesen. Für manche Komponenten lag nur Z_{σ}^{eff} oder eine effektive, nach dem PBC-Modell errechnete Ladung Z_{PBC}^* vor. Letztere kann mit Z_{σ}^{eff} identifiziert werden (siehe Abschnitt 3.5.5, [353]). In diesen Fällen wurde das proportionale Verhältnis $Z_{\sigma}^{eff}/Z_G^{eff} = 1,44 \pm 0,03$ (siehe 3.5.5) verwendet um ein Z_G^{eff} abzuschätzen. Die Werte sind in den Parametertabellen 4.1 und 4.2 blau bzw. cyan markiert. Man bemerkt in der Auftragung, dass sich die Komponenten unter Betrachtung der effektiven Hartkugel-Radien bei weitem weniger unterscheiden. Die Erweiterung des Radius um die Abschirmlänge rückt fast alle mischbaren Phasendiagramme hinter das als rote Linie hervorgehobene Hume-Rothery-Verhältnis. Gegen eine Signifikanz des Parameters Γ_{HS} für die Wahl des Phasendiagrammtyps spricht, dass sich nur ein leichter Trend in der Phasendiagrammsequenz bemerkbar macht. Die Auswirkungen der zusätzlichen, langreichweitigen Wechselwirkung können folglich nicht durch die einfache Erweiterung des Radius kompensiert werden. Die Verhältnisse der Wechselwirkungsenergien und, wie an Tabelle 4.2 zu erkennen, die Verhältnisse der reinen inversen Abschirmängen, zeigen keinen klaren Trend.

In der Abbildung 4.9 ist die vollständige relative Form der Schmelzkurve verschiedener Phasendiagramme darstellt. Relativ bedeutet in dieser Beziehung, dass sie mit einer Gerade aus den Phasenübergangszahlendichten der reinen Komponenten $n_{lin} = (n_{MF_{kl}} - n_{MF_{gr}}) \cdot p + n_{MF_{gr}}$ (die blaue, gestrichelte Kurven in den $n^{-1}(p)$ -Phasendiagrammen) korrigiert wurden: $(n_M - n_{lin})/n_{lin}$. n_{MF} bezeichnet einen Mittelwert zwischen Schmelz- und Gefrierpunkt. Die Mischungen lassen sich in Form, Tiefe und Position des Solidus vergleichen. Zunächst zu der Form: Bei den Phasendiagrammen ähnlicher Komponenten geht die breite, tendenziell symmetrische Form in p auf die Wölbung ihres spindelförmigem fluid/kristalline Koexistenz-

bereichs zurück. Der Form und Breite des Koexistenzbereichs wird sich das Kapitel 4.3 widmen. Die zu der Mischung PS85/PS109a gehörende, sehr breite Form kann, im Vergleich mit der Mischung gleichen Γ und ähnlichen Λ , PS85/PS109b, auf ihre hohe Polydispersität zurückgeführt werden. Die anderen Phasendiagramme zeigen unterschiedliche Formen des relativen Solidus, in denen keine Systematik erkannt werden kann. Um die Informationen der Tiefe und Position der Auftragung 4.9 zu trennen, wird die Tiefe in Abhängigkeit von dem Radienverhältnis in Abbildung 4.10 und die Position des Solidusminimum in Abbildung 4.11 unabhängig beleuchtet.

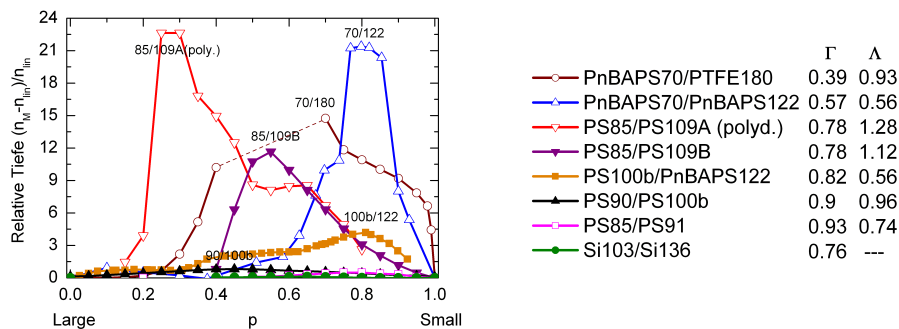


Abbildung 4.9: Übersicht der Form der relativen Abweichung des Solidus von einem linearen Verlauf über dem Mischungsverhältnis für verschiedene Mischungen. Bei der Mischung PnBAPS70/PTFE180 konnte die gesamte Tiefe des Solidusminimums nicht ausgemessen werden. Unter Vernachlässigung der stark polydispersen Mischung PS85/PS109a zeigt sich eine starke Tendenz, die Minima auf der kleinkomponentigen Seite der Phasendiagramme zu finden.

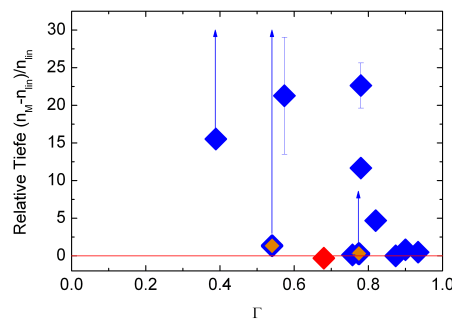


Abbildung 4.10: Übersicht der Phasendiagrammtypen bezüglich der maximalen Abweichung ihrer fluid-kristallinen Phasengrenze von einem linearen Verlauf mit p über dem Radienverhältnis der Komponenten. Die relative Tiefe wurde wie in 4.9 berechnet. Blaue Punkte markieren Abweichungen zu höheren Anzahldichten, rote Punkt zu niedrigen, getrennt durch eine rote Linie. Punkte, für die nur ein fluid-glasartiger Übergang vorlag, wurden orange gefüllt. Die Pfeile deuten an, dass es sich bei den Punkten um Minimalwerte handelt.

Statt mit der groben Einordnung in unterschiedliche Phasendiagrammtypen, kann mit der Verwendung der Tiefe des Solidusminimums ein quantitativer Wert für die Mischbarkeit in der kristallinen Phase zum Vergleich mit den Mischungsparametern herangezogen werden. In der Abbildung 4.10 sind die relativen Tiefen der Minima bzw. Maxima über dem Radienverhältnis Γ aufgetragen. Die relative Tiefe wurde wie für 4.9 beschrieben berechnet. Es ist ein klarer Anstieg der relativen Tiefe bei fallendem Radienverhältnis zu erkennen. Dieser Befund steht im Einklang mit dem oberen Resultat, dass Γ der für den Phasendiagrammtyp bestimmende Parameter ist. Die relativen Tiefen der Mischungen von Meller und Stavans lassen sich aufgrund des fluid-glasartigen-Übergangs nur vage abschätzen. Lässt man diese Mischungen außen vor, ist es nur eine Mischung, h) Si103/Si136, die abweicht, indem sie bei niedrigem Γ eine beinahe lineare Phasengrenze aufweist. Auftragungen der relativen Tiefe über Λ , $\mathcal{V}(d_{mean})$ oder Γ_{HS} zeigen keine erkennbaren Trends.

Neben der Ausprägung der Solidusextremata kann auch ihre Lage im Phasendiagramm von Interesse sein. In der Abbildung 4.11 sind die Radien- und Ladungsverhältnisse über den Mischungsverhältnissen der Solidusextremata unterschiedlicher Mischungen aufgetragen. Die Werte sind auch in Tabelle 4.2 festgehalten. Die erste Beobachtung ist, dass, wenn man vom Solidusmaximum (PnBAPS68/PS100b, \triangle) und der stark polydispersen Mischung PS85/-PS109a absieht, sich eine starke Tendenz zeigt, die Minima auf der kleinkomponentigen Seite der Phasendiagramme zu finden. Die Form der fluid/kristallinen Phasengrenze wird vom Zusammenspiel der freien Enthalpien der beteiligten Phasen bestimmt. In binären Hartkugelsystemen findet man in Auftragungen der aus dem osmotischen Druck errechneten effektiven Temperatur $k_B T/P_o (2a_{gr})^3$ über p die Solidusminima der mindestens teilweise substitutiv mischbaren Systeme ($\Gamma \geq 0,85$) auf der kleinkomponentigen Seite oberhalb $p = 0,7-0,74$ ([22], [25], [172], [178], [59], [62], [264]).

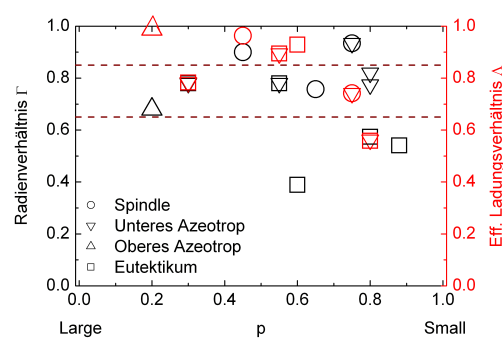


Abbildung 4.11: Auf der Abszisse sind die Mischungsverhältnisse der Solidusminima/maxima im fluid/kristallinen Phasenübergang der verschiedenen Mischungen aufgetragen. Ein \circ bezeichnet ein Spindel-Typ-Phasendiagramm, ein ∇ ein unteres, ein \triangle ein oberes Azeotrop, ein \square ein System mit Eutektikum. Eine nicht eindeutige Zuordnung wurde jeweils mit beiden in Frage kommenden Symbolen verdeutlicht. Um diese ausgezeichneten Mischungsverhältnisse in Verbindung mit den Parameterverhältnissen der Mischungen zu bringen, wurde auf der Ordinate die Radien- (Γ , blau) und Ladungsverhältnisse (Λ , rot) der Mischungskomponenten aufgetragen. Die horizontalen, gestrichelten Linien setzen bezüglich Γ Bereiche unterschiedlicher Phasendiagrammtypen voneinander ab (siehe Abb. 4.8, links).

Eine Phasendiagrammauftragung, die die Größenverhältnisse der Komponenten in den Vordergrund stellt, die der Volumenbrüche der Komponenten gegeneinander, wurde im Abbildungsanhang B.24 für einige Mischungen realisiert. Die Auftragung ist besonders für Hartkugel-Systeme interessant, da die reine, kleinere Komponente aufgrund ihres kleineren Volumenbruchs für ihren fluid/kristallinen Phasenübergang um $\Phi = 0,494 - 0,545$ eine weitaus höhere Anzahldichte benötigt. Im Phasendiagramm vom Spindel-Typ behält der Koexistenzbereich seine Form, sieht man davon ab, dass sich die Spindel auf einen Kreisbogen krümmt. Für die anderen ausgewählten Phasendiagramme bewirkt die Auftragung, dass sich die Solidusminima auf die großkomponentige Seite bewegen. Die Mischbarkeit der kleinen Komponente in der großen Komponente ist somit besser als die der großen Komponente in der kleinen, eine Beobachtung, die sich denen in Hartkugel-Systemen deckt [22]. Damit im Zusammenhang stehende Auswirkungen auf den Kristallisationsprozess finden sich im Abschnitt 4.4.

Als Resultate der Auswertung lässt sich damit festhalten, dass die über die Ladungsstabilisierung der Partikel verwirklichte langreichweitige Wechselwirkung eine relativ zu Hartkugel- und Metallsystemen stark verbesserte substitutive Mischbarkeit im Kristallinen ermöglicht. Die Vorhersage eines bestimmten Phasendiagrammtyps ist prinzipiell über das Radienverhältnis der Komponenten möglich, die Rolle der effektiven Ladung ist in dem Zusammenhang noch nicht verstanden ist. Die Lage der Solidusminima innerhalb des Phasendiagramms ist, wie bei mischbaren Hartkugelsystemen, auf der kleinkomponentigen Seite der Mischungsverhältnisse zu finden. Abweichungen findet sich bei einer Mischung mit einer stark polydispersen großen Komponente.

4.3 Phasendiagramm und Koexistenzbereich

Im Fokus dieses Kapitels steht die fluid-kristalline Phasengrenze eines Phasendiagramms, die Breite und Form ihres Koexistenzbereichs sowie ihre Position im Vergleich mit theoretischen Vorhersagen.

In früheren Veröffentlichungen wurde der fluid-kristalline Koexistenzbereich binärer Mischungen nicht explizit bestimmt. Für die im Rahmen dieser Arbeit erstellten Phasendiagramme wurden Solidus und Liquidus unterschieden, was erstmals ermöglicht, die Ausdehnung des Koexistenzbereichs relativ zum Mischungsverhältnis zu betrachten. Dabei steht das gut mischbare System PS90/PS100b im Vordergrund, dessen fluid/kristalliner Koexistenzbereich eine einfache Spindelform aufweist. Zunächst werden unterschiedliche Auftragungsweisen vorgestellt und die Veränderung in der Form und Breite der Phasengrenze beobachtet. Sowohl experimentelle als auch theoretische Ergebnisse von ladungsstabilisierten-, Hartkugel- und Metallsystemen werden zum Vergleich des fluid-kristallinen Koexistenzbereichs herangezogen. Für einkomponentige ladungsstabilisierte Systeme existieren theoretische Vorhersagen für den Ort des fluid-kristallinen Phasenübergangs in einer universellen Auftragung der oben erwähnten effektiven Temperatur über einem Kopplungsparameter (siehe Abschnitt 3.8.2). In Ermangelung theoretischer Vorhersagen für binäre Systemen, wird der Ort und die Form des fluid-kristallinen Phasenübergangs mit theoretischen Berechnungen von universellen Schmelzkurven verglichen, die für monodisperse Systeme entwickelt wurden.

4.3.1 Der Koexistenzbereich in verschiedenen Auftragungsweisen

Die Komponenten der Mischung PS90/PS100b haben ein Größenverhältnis von $\Gamma = 0,9$ und ein Ladungsverhältnis von $\Lambda = 0,96$ und sind sich folglich in ihren Parametern sehr ähnlich. Zur Ermittlung des Phasendiagramms wurde bei dieser Mischung wie bei allen in dieser Arbeit untersuchten in folgender Weise vorgegangen: Die Komponenten wurden bei hohen, genau bestimmten Anzahldichten n in den jeweiligen Mischungsverhältnissen p gemischt und zu jeweils 2ml-Standproben an Ionentauscher verdünnt (siehe 3.3). Nach abgeschlossener Deionisation wurden die Proben erneut schergeschmolzen und ca. eine Woche beobachtet um die Phase visuell zu ermitteln. Mittels statischer Lichtstreuung wurde die Anzahldichte kontrolliert, die Kristallstruktur ermittelt und das Ergebnis in ein Phasendiagramm eingetragen.

Das Phasendiagramm deionisierter Proben lässt sich in unterschiedlichen Darstellungen auftragen. In der Abbildung 4.12 ist auf der linken Seite eine Auftragung der experimentellen Parameter Anzahldichte n über Mischungsverhältnis p zu sehen. Um die Vergleichbarkeit mit binären atomaren Phasendiagrammen zu verbessern, schlugen Meller und Stavans in [227] eine Auftragung des inversen Volumenbruchs $1/\Phi$ über p vor. Als Resultat erscheint die fluide Phase oben und die kristallinen Phasen unten im Diagramm. Aus diesem Grund wurden im vorherigen Kapitel alle Phasendiagramme als inverse Partikelanzahldichte $1/n$ über p abgebildet (4.1, rechts). Die Möglichkeit, in der der Volumenbruch in Anlehnung an Hartkugel-Systeme verwendet wird, ist im Anhang B.22, b) gezeigt. Eine weitere, häufig bei Hartkugelsystemen gebrauchte Auftragung der Volumenbrüche der Komponenten übereinander, $\Phi_{kl}(\Phi_{gr})$, ist im Abbildungsanhang B.24 zu sehen.

Um einen Eindruck vom Einfluss der Wechselwirkungsstärke zu bekommen, findet man in der Abbildung 4.12, rechts, die Daten in einer Auftragung einer effektiven Temperatur am mittleren nächsten Nachbarabstand $T^* = k_B T / V(d_{mean})$ über p . Bei der Berechnung wurde ein Modell für Paarwechselwirkungsenergien in Mischungen von Lindsay und Chaikin (siehe Abschnitt 3.24) verwendet und eine minimale Fremdionenkonzentration (3.3) angenommen. Dieses einfache Modell gilt für ungeordnete Substitutionskristalle, eine Voraussetzung, die für dieses System über statische Lichtstreuung und Schermodulmessungen in den Kapiteln 4.4.1 bzw. 4.5.1 als erfüllt nachgewiesen werden wird. Eine Auftragung unter Verwendung von T^* ist unter Umständen nicht sinnvoll, da es sich nicht um eine monotone Funktion mit n handelt. Im Anhang B.25, links, ist $T^*(n)$ für verschiedene Systeme im vollentsalzten Zustand zu sehen. Zunächst nimmt die Wechselwirkungsstärke mit fallendem nächsten Nachbarabstand zu, bei hohen Anzahldichten jedoch steigt T^* , was mit einer erhöhten Abschirmung sich überlappender Doppelschichten der Partikel erklärt werden kann. Die Kurven für PS90 und PS100b und ihrer Mischungen, die in der Abbildung B.25 durch $p = 0,5$ repräsentiert werden, verhalten sich im verwendeten Anzahldichtebereich nahe des fluid-kristallinen Phasenübergangs monoton fallend.

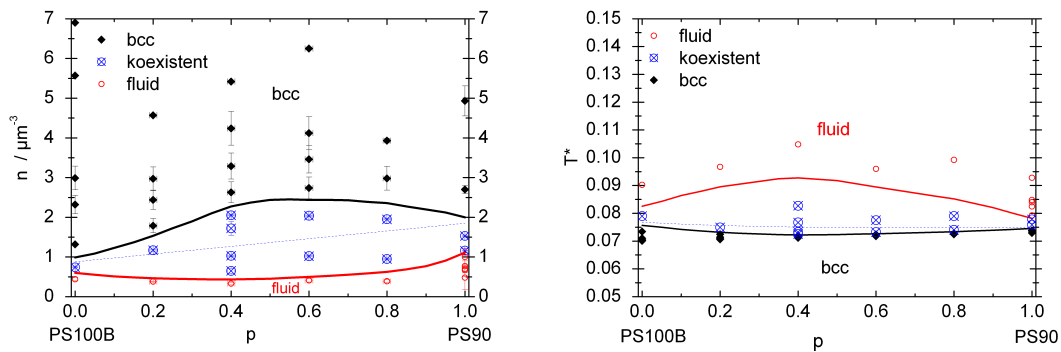


Abbildung 4.12: Das Phasendiagramm der Mischung PS90/PS100b mit $\Gamma = 0,9$ und $\Lambda = 0,96$, in den Auftragungen der Anzahldichte n (links) und der effektiven Temperatur T^* (rechts) über dem Mischungsverhältnis p . Bei der Berechnung von T^* wurde die Theorie der Paarwechselwirkungsenergien in Mischkristallen von Lindsay und Chaikin (3.24) verwendet und minimale Fremdionenkonzentration (3.3) angenommen. Bei der blauen, gestrichelten Linie handelt es sich um eine Verbindungsgerade der Mitten der Koexistenzbereiche der reinen Komponenten der $n(p)$ -Auftragung.

In den Phasendiagrammen stehen die Symbole jeweils für eine 2ml-Standprobe die sich, wie oben erwähnt, in einem stabilen, deionisierten Zustand befindet. Die Proben, deren Kristalle als bcc-Struktur identifiziert wurden, sind als schwarze Rauten, die fluide Phase ist als rote Kreise und Proben in fluid/kristalliner Koexistenz als blaue, gekreuzte Quadrate eingetragen. Aufgrund der Dichte der Datenpunkte lassen sich, im Gegensatz zu früheren Arbeiten ([243], [241]) an der Phasengrenze Liquidus (rote Linie) und Solidus (schwarze Linie) unterscheiden. Um letztere zu konstruieren, wurden die mittlere Anzahldichte für jeden p -Wert zwischen dem letzten kristallinen (bzw. ersten fluiden) und seinem koexistenten Nachbarpunkt errechnet. Die Linien sind Spline-Kurven durch diese Punkte. Die Phasenübergangspunkte der reinen

Komponenten sind mit einer gestrichelten blauen Linie verbunden Wölbungen in der Form der Phasengrenze der Mischungen herauszuheben.

Im $n(p)$ -Phasendiagramm der Mischung PS90/PS100b sind die Anzahldichten der fluid-kristallinen Phasenübergänge der reinen Komponenten um $\Delta n = n_M - n_F \approx 0,76 \mu m^{-3}$ ($\Delta n/n_M = 0,46$) voneinander getrennt. Die Komponenten besitzen einen Koexistenzbereich von der Größe $\Delta n_{MF} = (n_M - n_F)/n_M = 0,4 - 0,45$. Ausgehend von den reinen Komponenten öffnet sich mit der Eingliederung der entsprechend anderen Sorte der Koexistenzbereich nach oben und unten. Es resultiert ein etwa symmetrischer, fast horizontaler Koexistenzbereich in Form einer Spindel. Die Form behält er bei allen fünf genannten Auftragungen, auch in der $\Phi_{kl}(\Phi_{gr})$ -Auftragung, mit dem Unterschied, dass sich die Spindel auf einen Kreisbogen krümmt. Die Spindel erreicht ihre maximale Öffnung bei $p = 0,55$ mit $(n_M - n_F) \approx 2 \mu m^{-3}$, was $\Delta n_{MF} \approx 0,8$ entspricht. In der T^* -Auftragung rücken die Punkte der kristallinen Phase näher aneinander, so dass der Solidus flacher und besser definiert erscheint. Der Koexistenzbereich der reinen Komponenten besitzt die Ausdehnung $\Delta T_{MF}^* = (T_M^* - T_F^*)/T_F^* \approx 0,09$ und steigt in der Mischung bis auf $\Delta T_{MF}^* = 0,31$ bei $p = 0,55$ an.

Messungen und Berechnungen der Breite des fluid/kristallinen Koexistenzbereichs existieren für Phasendiagramme verschiedener Systeme. Für monodisperse, einkomponentige Hartkugel-Systeme liegt der Koexistenzbereich bei $\Delta \Phi = 0,051$ (siehe Abbildung 2.2), was $\Delta n_{MF} = 0,09$ entspricht. Mit steigender Polydispersität wird eine fallende Breite des Koexistenzbereichs vorausgesagt (siehe Abbildung 2.10). Ein aus Dichtefunktionaltheorie errechnetes Phasendiagramm bei $\Gamma = 0,95$ mit spindelförmigem Koexistenzbereich zeigt bei $p = 0,5$ einen Koexistenzbereich von $\Delta T_{MF}^{eff} \approx 0,017$ ([22]). Bei $\Gamma = 0,97$ wurde in den Mischungen eine höhere Konzentration der kleineren Komponente in der fluiden Phase festgestellt ([264]).

Der Phasenübergang monodisperser geladener kolloidaler Partikel wurde von Löwen et al. mit der Dichtefunktionaltheorie unter Berücksichtigung der Freiheitsgrade der Gegen- und Fremdionen berechnet ([114]). Die sich ergebenden Koexistenzbereichsbreiten lagen für Fremdionenkonzentrationen von $1 \mu M$ bei $\Delta n_{MF} = 0,02-0,03$, also bei kleineren Bereichen als im Hartkugel-Fall. Die Autoren beobachten, dass sich die Mikroionen in der fluiden Phase ansammeln und sagen einen schmaleren Koexistenzbereichsbreiten mit fallender Fremdionenkonzentration voraus. Übereinstimmend finden Hynninen und Dijkstra ([146]) in Computersimulationen eine Verkleinerung des Koexistenzbereichs mit der Erhöhung der Wechselwirkungsreichweite und -stärke ausgehend von Hartkugel-Systemen.

In experimentellen Arbeiten anderer Autoren (siehe Abb. 2.3, [228], [309], [292]) zeigen einkomponentige ladungsstabilisierte Systeme Koexistenzbereiche vergleichbarer Breite.

Der Parameter effektive Temperatur ermöglicht einen Vergleich mit atomaren Systemen. Der Koexistenzbereich spindelförmiger Phasendiagramm von Metalllegierungen zeigen Werte bei $p = 0,5$ um z.B. $\Delta T_{MF} \approx 60K/1500K = 0,04$ für Ni-Cu ([94]).

Im Vergleich mit theoretischen Ergebnissen polydisperser, einkomponentiger Systeme sowie binärer Mischungen anderer Systeme ist die maximale Breite des fluid-kristallinen Koexistenzbereichs in diesem spindelförmigen Phasendiagramm ungewöhnlich hoch. Sie liegt jedoch unweit einkomponentiger experimenteller Ergebnisse. Wenn die erhaltenen Schmelzanzahl-dichte wie erwähnt eher eine untere Grenze darstellen, könnte die tatsächliche Breite noch höher liegen. Die maximale Breite des Koexistenzbereichs des azeotropen Phasendiagramms PS100b/PnBAPS122 ist mit $\Delta n_{MF} \approx 0,75$ bei $p = 0,81$ ähnlich groß, das gleiche gilt für das

eutektischen System PnBAPS70/PnBAPS122 mit $\Delta n_{MF} > 0,7$. Eine theoretische Erklärung dieses interessanten Befunds steht noch aus.

4.3.2 Darstellung im universellen Phasendiagramm

Das universelle Phasendiagramm beschreibt das Phasenverhalten über zwei generalisierte Zustandsgrößen, eine dimensionslose Temperatur und einen dimensionslosen Kopplungsparameter. Unter Betrachtung der binären Systems in einer effektiven (monodispersen) ein-komponentigen Darstellung kann die kompositionsabhängige fluid-kristalline Phasengrenze in den zwei vorgestellten universellen Phasendiagrammauftragungen (Kapitel 2.3.4) dargestellt werden. Bei der Berechnung wurden wiederum die Paarwechselwirkungsenergien von Lindsay und Chaikin (3.24) verwendet und eine minimale Fremdionenkonzentration (3.3) angenommen. Damit ist ein Vergleich des Ortes und Verlaufs des Solidus mit den Vorhersagen der universellen Schmelzkurve möglich. Es kann ausgeschlossen werden, dass die für den ein-komponentigen Fall entwickelten Modelle Mischungen beschreiben können, deren fluid-kristallinen Phasengrenze von einem linearen Verlauf mit p abweichen. Deswegen wird der Versuch eines Vergleichs mit der gut mischbaren, einen ungeordneten Substitutionskristall bildenden Mischung PS90/PS100b unternommen.

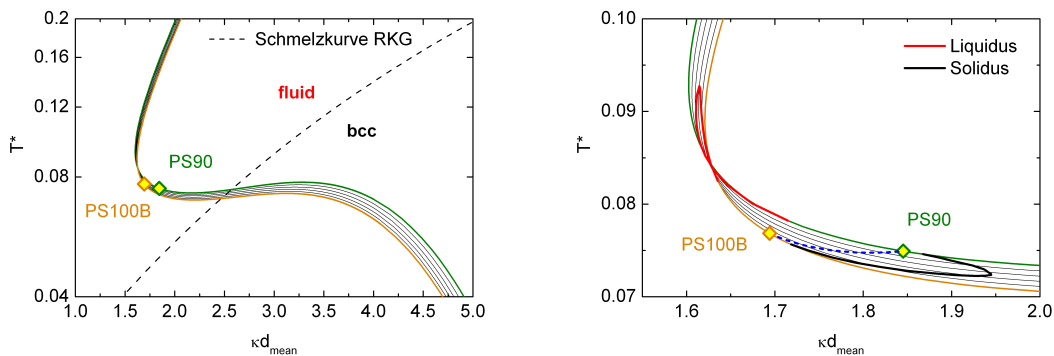


Abbildung 4.13: Links: Experimentelle Schmelzpunkte der Mischung PS90/PS100b ($\Gamma = 0,9$, $\Lambda = 0,96$) in der $T^* - \kappa d_{mean}$ Auftragung. Dazu ist zum Vergleich die universelle Schmelzkurve paarweise additiver Yukawa-Wechselwirkung ([275]) in einer gestrichelten schwarzen Linie eingezeichnet. Die Zustandskurven der reinen Komponenten sind grün für PS90 und orange für PS100b, die dünnen schwarzen Kurven gehören zu den Mischungen $p = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ unter Verwendung der Paarwechselwirkungsenergien Lindsay und Chaikin 3.24 und minimaler Fremdionenkonzentration (3.3). Die Schmelzpunkte der reinen Komponenten sind mit Rauten gekennzeichnet und zur Orientierung mit einer gestrichelten blauen Linie verbunden. Dicke rote und schwarze Linien bezeichnen Liquidus und Solidus der Mischung. **Rechts:** Ausschnitt.

Die Abbildungen 4.13 zeigen die Phasendiagrammauftragung der effektiven Temperatur $T^* = k_B T / V(d_{mean})$ gegen den Kopplungsparameter κd_{mean} in der Abbildung 4.14 sind Auftragungen von $\tilde{T} = k_B T / (m_P d_{mean}^2 w_E^2)$ gegen $\kappa d_{mean} / (4\pi/3)^{1/3}$ zu sehen. Jeweils auf der

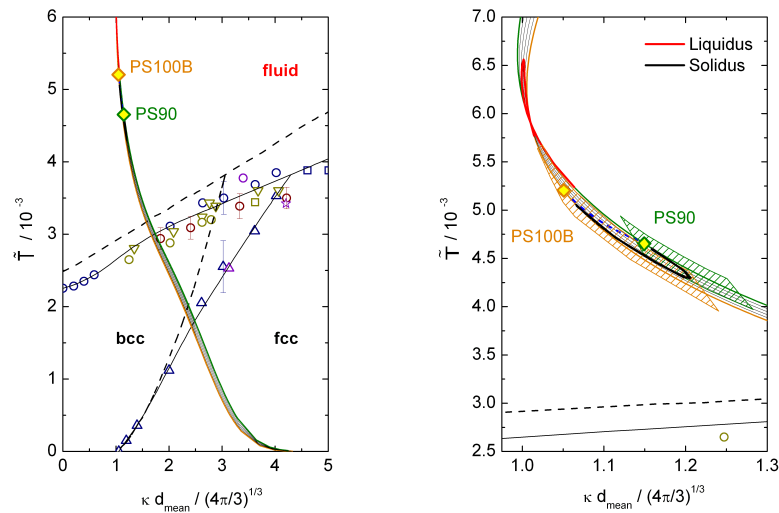


Abbildung 4.14: Experimentelle Schmelzpunkte der Mischung PS90/PS100b ($\Gamma = 0,9$, $\Lambda = 0,96$) in der $\tilde{T} - \kappa d_{\text{mean}} / (4\pi/3)^{1/3}$ Auftragung. **Links:** Die Daten von 4.13 wurden in die neue Aufträgen übertragen unter Verwendung eines Fits der in [275] angegebenen Werte V_t/V_0 . **Rechts:** Ausschnitt. Die Schmelzpunkte der reinen Komponenten sind mit Rauten gekennzeichnet und zur Orientierung mit einer gestrichelten blauen Linie verbunden. Dicke rote und schwarze Linien bezeichnen Liquidus und Solidus der Mischung. Verglichen werden die aus den experimentellen Daten errechneten Kurven mit theoretischen Ergebnissen von Robbins, Kremer und Grest (gestrichelte Linie, [275]), Hamaguchi et al. (volle Symbole und durchgezogene Linie, [117]) und von letzterem zusammengetragenen, weiteren Daten (offene Symbole, [226], [319], [179], [82]), genaue Zuordnung siehe 2.4.

rechten Seite der Abbildungen sind vergrößerte Ausschnitte von dem Graph der linken Seite zu sehen. In beiden Fällen zeigen die Zustandskurven der reinen Komponenten (PS90: grün, PS100b: orange) den typische Verlauf, wie er in Kapitel 3.8.2 besprochen wurde. Bei niedrigen Anzahldichten laufen beide Kurven zusammen, überkreuzen sich vor dem Schmelzpunkt und laufen für höhere Anzahldichten leicht auseinander. Die Schmelzpunkte der reinen Komponenten sind als rautenförmige Symbole eingezeichnet, die zur Orientierung mit einer blauen Linie verbunden sind. Vergleicht man die Position der Schmelzpunkte mit den universellen Schmelzkurven, bemerkt man in beiden Auftragungen eine Abweichung zu kleineren Anzahldichten, die schon in 3.8.2 diskutiert wurde.

Die Zustandskurven der Mischungen $p = 0,2, 0,4, 0,6$ und $0,8$ (dünne schwarze Linien) laufen zwischen den Kurven der reinen Komponenten und weisen den gleichen Verlauf auf. Den Koexistenzbereich der Mischungen umranden der Liquidus (rot) und der Solidus (schwarz). Aufgrund der Kreuzung der Zustandskurven hat der Koexistenzbereich seine Spindelform verloren. In der Abbildung 4.14, rechts, sind zusätzlich die Fehlerflächen der reinen Komponenten eingetragen. Sie wurden einerseits aus den kleinen statistischen Messfehlern der effektiven Ladungen Z_σ^{eff} (die in die minimale Fremdionenkonzentration eingeht) und Z_G^{eff} sowie der Anzahldichte n errechnet. Andererseits wurden auch die weit aus größeren systematischen Fehler bei der Bestimmung der Schmelzpunkte mitbetrachtet. Sie beeinflussen nicht die Form jedoch aber die Lage der Soliduskurve. Wie zu erwarten, kann die für monodisperse, einkom-

ponentige Systeme entwickelte, universelle Schmelzkurve die Form des Solidus, die durch den unterschiedlich breiten Koexistenzbereich der Mischung entsteht, nicht qualitativ beschreiben. Die quantitativen Abweichungen von der universellen Schmelzkurve sind jedoch nicht größer als die der monodispersen Phasenübergangspunkte. Dies rechtfertigt nachträglich die Verwendung des auf binäre Systeme erweiterten Modells der Paarwechselwirkungsenergie von Lindsay und Chaikin (3.24) und bestätigt ihre Vorgehensweise. Somit erscheint zumindest für $\Gamma \lesssim 1$ eine Abschätzung unter Verwendung der universellen Schmelzkurve unter Verwendung der Paarwechselwirkungsenergien nach Lindsay und Chaikin zur Anpeilung der Phasengrenze als sinnvoll möglich.

4.4 Struktur und Kristallisationskinetik

Der Fokus dieses Kapitels liegt auf der Kristallstruktur von binären Mischungen. Dafür wurden die Mischungen aus Komponenten der Größenverhältnisse $\Gamma = 0,9, 0,82, 0,57, 0,39$ und $0,37$ in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis unter Verwendung der statischen Lichtstreuung untersucht. Daneben wurde auch die Kristallitgröße und die Kristallisationskinetik der Proben aus rein visueller Beobachtung betrachtet. Die Beobachtungen verschiedener Mischungen unterschiedlicher Phasendiagrammtypen (Spindeltyp, azeotrop, eutektisch) werden bei jeweils möglichst konstanten Anzahldichten neben den zugehörigen Strukturmessungen präsentiert. Darüber hinaus wurde für die Mischung $\Gamma = 0,9$ (PS90/PS100b) zusätzlich auf Untersuchungen von Patrick Wette zurückgegriffen.

Die Kristalle der verwendeten reinen Komponenten zeigen in dem zugänglichen Anzahldichtebereich alle eine bcc-Struktur. Eine Übereinstimmung in der Kristallstruktur ist eine gute Voraussetzung für die Beibehaltung der Struktur in einer Mischung in Form eines ungeordneten Substitutionskristalls. Vorhandene Unterschiede in der Größe und Ladung der Komponenten können jedoch die gemeinsame Gitterstruktur stören und einen Einfluss auf die Struktur, Kinetik und Kristallitgröße und damit auf weitere Materialeigenschaften haben. Nach dem derzeitigen Stand der Forschung an binären Hartkugel-Systemen finden sich ungeordnete Substitutionskristalle bis zu einem Radienverhältnis von $\Gamma = 0,85$, bei geringeren Γ wird von einer Vielzahl Überstrukturen berichtet (AB, CsCl, AB₂, AlB₂, MgZn₂ und NaZn₁₃), die bei günstigen Radienverhältnissen hohe Volumenbrüche ermöglichen (siehe Abschnitt 2.4.2, [24], [26], [144]). In Mischungen geladener kolloidaler Partikel hingegen konnten ungeordnete Substitutionskristalle bisher bis zu weit kleineren Radienverhältnissen von $\Gamma = 0,67$ identifiziert werden (Liu et al., [206]). Überstrukturen wurden bisher ausschließlich bei höheren Anzahldichten beobachtet. Beispiele sind die Mischungen von der Arbeitsgruppe von T. Okubo (siehe Abb. 4.3, rechts, sowie [241]) oder Liu et al. (siehe Anhang B.27, [206]). Die Strukturen wurden als MgCu₂, CaCu₅ und NaZn₁₃ identifiziert. Der Charakter eines Systems hoher Anzahldichte wird durch die geringeren Abstände weniger durch die langreichweitige Wechselwirkung dominiert, weswegen die Packungsvorteile einer Überstruktur ausschlaggebend werden können.

Die Kenntnis der Kristallstruktur in den vorliegenden Mischungen und der Nachweis von ungeordneten Substitutionskristallen, wenn vorliegend, sind Voraussetzungen zur Verwendung von Modellen u.a. Wechselwirkungsenergie für Mischungen nach Lindsay und Chaikin (nach Formel 3.24).

Neben der Kristallstruktur werden in diesem Kapitel auch die Kristallitgröße und die Verfestigungszeit abhängig von dem Mischungsverhältnis und der Anzahldichte beobachtet. Aus einkomponentigen ladungsstabilisierten Systemen ist bekannt, dass eine geringe Unterkühlung zur Verlängerung der Induktionszeit und der Nukleationsratendichte und zu größeren Kristalliten führt. Zusätzlich beobachtet man eine Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit (siehe Kapitel 2.3.5). Bezüglich der bidispersen Natur zeigen Untersuchungen an einkomponentigen Systemen, dass eine ausgeprägte Polydispersität die kristalline Phase destabilisiert, wie in Kapitel 2.3.7 dargelegt wird. So zeigen Ergebnisse der Dichtefunktionaltheorie an Hartkugel-Systemen, dass sich während des Kristallwachstums die Polydispersität des Kristalls auf Kosten der Schmelze erniedrigt, was den Verfestigungsprozess stark verlangsamen kann ([313],

[268], [73], [74], [42]). Den wenigen existierenden experimentellen Untersuchungen des Kristallisationsprozesses von ladungsstabilisierten Mischkristallen fehlen im überwiegenden Fall die genaue Kenntnis der fluid-kristallinen Phasengrenze ([243], [321], [353], [323], [206], [90]). Mit den hier präsentierten Beobachtungen aus rein visueller Beobachtung der Verfestigung von Mischungen deren Phasendiagramm jedoch ausführlich untersucht wurde, kann ein qualitativer Überblick des Kristallisationsprozesses unterschiedlicher Mischungstypen entstehen. Über einen Vergleich kann eine Einordnung der früheren Ergebnisse versucht werden.

4.4.1 Die Mischung PS90/PS100b (spindelförmig)

Die Mischung PS90/PS100b besitzt in Größe und Ladung ähnliche Komponenten und zeigt ein spindelförmiges Phasendiagramm (siehe Abb. 4.1, rechts). In der Abbildung 4.15, links, sind exemplarische, winkeltkorrigierte Intensitätsverteilungen der statischen Lichtstreuung an reinen Komponenten und Mischungen zu sehen. Bei leicht unterschiedlichen Anzahldichten $n = 3,9 - 6,6 \mu\text{m}^{-3}$ besitzen die Proben die Mischungsverhältnisse $p = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ und 1. Die kristallinen Bragg-Peaks der deionisierten Proben lassen sich eindeutig einer bcc-Kristallstruktur zuordnen. Die winkeltkorrigierten Intensitätsverteilungen sind repräsentativ für alle anderen Mischungsverhältnisse und Anzahldichten. In den Publikationen unserer Arbeitsgruppe ([353], [347]) sind weitere Strukturuntersuchungen bei einer festen Anzahldichte von $n = (20,0 \pm 0,4) \mu\text{m}^{-3}$ aus einer Kreislaufpräparation dokumentiert. Diese Proben, vom fluid-kristallinen Phasenübergang gesehen sehr tief in der kristallinen Phase gelegen, zeigen das gleiche Ergebnis.

Die Photographien der Proben auf der rechten Seite der Abbildung 4.15 lassen eine sehr ähnliche Kristallitgrößen erkennen. Die Turbidität der PS90-Partikel ist bei frischer Präparation nicht von PS100b zu unterscheiden, jedoch tendiert die Spezies bei langer Standzeit zur Koagulation. Die Verringerung der Anzahldichte und eine mögliche Störung des polykristallinen Verbandes durch die Koagulation zeigt keinen mit dem Auge erkennbaren Einfluss auf die Kristallitgröße. In der Abbildung 4.16, links, in einer Messung von P. Wette in unserer Arbeitsgruppe, ist die Entwicklung der mittleren Kristallitgröße \bar{L} mit dem Mischungsverhältnis bei der festen Anzahldichte $(20,0 \pm 0,4) \mu\text{m}$ aufgetragen. Unter Verwendung der statischen Lichtstreuung wurden diese über die Formel 3.12 aus den Peakbreiten der (110)-Peaks ermittelt. Die mittlere Kristallitgröße bleibt für alle Mischungsverhältnisse etwa konstant um $14-23 \mu\text{m}^{-3}$.

Im Abbildungsanhang B.26 sind von P. Wette in einer Pumpkreislaufpräparation gemessenen Leitfähigkeiten der Mischung präsentiert ([347], [353]). Die in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis p bei fester Anzahldichte $(20,0 \pm 0,4) \mu\text{m}$ aufgetragen Werte (links) laufen im Rahmen der Fehler linear mit p . Die rechts daneben bei $p = 0,5$ anzahl-dichteabhängig aufgetragen Leitfähigkeiten sind mit einer Ursprungsgerade nach der Formel 3.23 aus [347] über die anteilgewichteten Mobilitäten und effektiven Leitfähigkeitsladungen der Komponenten beschreibbar. Dieser einfache Zusammenhang deutet auf die Bildung von ungeordneten Substitutionskristallen hin.

In der Mischung konnten mit dem Auge im Kristallinen oberhalb des Koexistenzbereichs keine Unterschiede in der Dauer des Kristallisationsprozesses für verschiedene Mischungsverhältnisse festgestellt werden. Dies deckt sich mit weiteren Untersuchungen, wie der in der

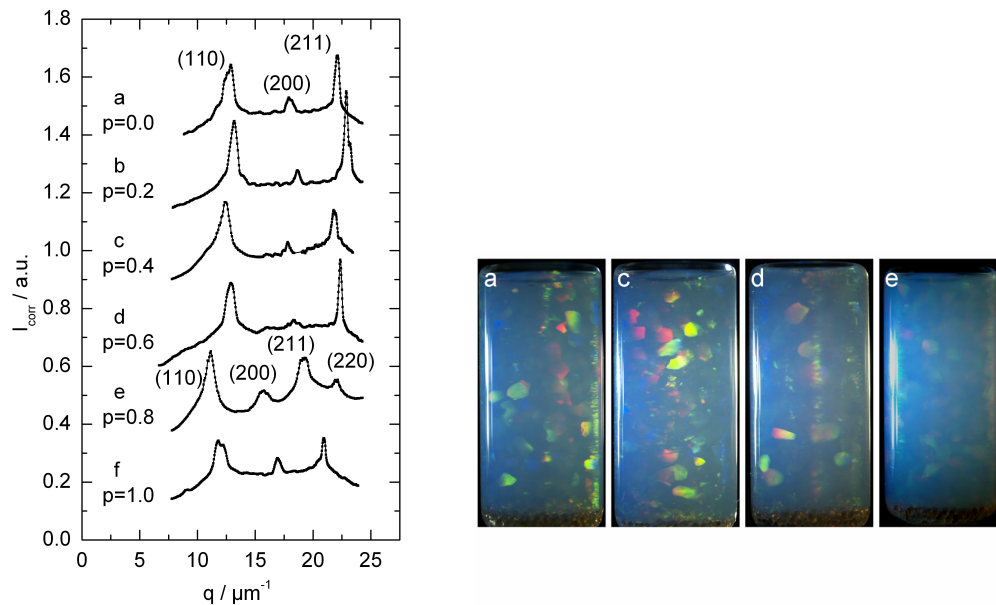


Abbildung 4.15: Links: Statische Lichtstreuung kristalliner Proben der Mischung **PS90/PS100b**. a) $p = 0$, $n = 6,0 \mu\text{m}^{-3}$ (PS100bB), b) $p = 0,2$, $n = 6,6 \mu\text{m}^{-3}$ (x02H), c) $p = 0,4$, $n = 5,4 \mu\text{m}^{-3}$ (x04C), d) $p = 0,6$, $n = 6,2 \mu\text{m}^{-3}$ (x06H), e) $p = 0,8$, $n = 3,9 \mu\text{m}^{-3}$ (x08A), f) $p = 1$, $n = 5,0 \mu\text{m}^{-3}$ (PS90B). Die kristallinen Bragg-Peaks lassen sich eindeutig einer bcc-Kristallstruktur zuordnen. Aufgrund der großen Kristallite wurden die winkeltkorrigierten Intensitätsverteilungen zur Verbesserung der Statistik mit gedrehter Probenküvette gemessen. Rechts: Photographien der Proben a), c), d) und e) zeigen ähnlich große Kristallite.

Abbildung 4.16, rechts, abgebildeten Nukleationsratendichten J . Sie wurde unter Verwendung der gemessenen, mittleren Kristallitgröße \bar{L} und der mittleren, aus den Einzelkomponenten berechneten Kristallisationsgeschwindigkeiten $\bar{v}(p) = p v_{kl} + (1 - p) v_{gr}$ über die Avrami-Gleichung (2.8) ermittelt. Die Nukleationsratendichten ($10^{13} - 10^{14}$) $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ verlaufen mit großer Streuung grob linear mit dem Mischungsverhältnis, die Abweichungen besitzen kein konsistenten Charakter. In der Abbildung 2.7, rechts, von Wette et al. war die Nukleationsratendichte der Mischung PS90/PS100b und ihrer Komponenten für kleinere Anzahldichten über der Anzahldichte aufgetragen. Abweichungen im Wert der Nukleationsratendichte zu 4.16, rechts, lassen auf systematische Unterschiede der Messreihen schließen. Die Mischung zeigt einen im Vergleich mit ihren Komponenten qualitativ ähnlichen Verlauf. Wette et al. kommen in [353] zu dem Schluss, dass der Nukleationsprozess ungeordneter Substitutionskristalle und der einkomponentiger Systeme gleichartig verläuft und die klassische Nukleationstheorie auf beide Systeme erfolgreich zur Parametrisierung der Daten verwendet werden kann.

Zusätzlich sind in den Abbildungen die Daten von P. Wette et al. der Mischungen **PS85/-PS100a** von $\Gamma = 0,85$ und $\Lambda = 1,00$ und **PS120/PS156** von $\Gamma = 0,77$ und $\Lambda = 0,77$ gezeigt, für die jedoch keine Phasendiagramme vorliegen ([353]). Ihre Leitfähigkeiten zeigen

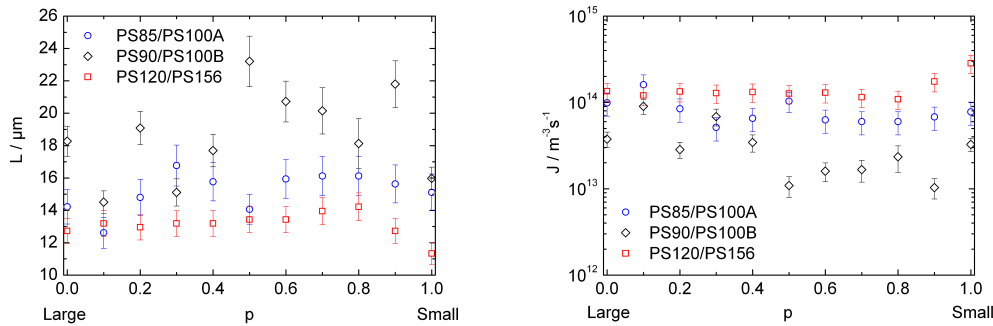


Abbildung 4.16: Mittlere Kristallitgrößen \bar{L} (links) und Nukleationsratendichten J (rechts) der Mischungen **PS90/PS100b** (schwarze \diamond , $n = (20,0 \pm 0,4)\mu\text{m}^{-3}$), **PS85/PS100a** (blaue \circ , $n = (10,0 \pm 0,4)\mu\text{m}^{-3}$) und **PS120/PS156** (rote \square , $n = 0,9\mu\text{m}^{-3}$). Messungen von P. Wette et al. aus [353].

auch ein lineares Verhalten mit dem Mischungsverhältnis. Bei beiden Mischungen bemerkt man ein leichtes Maximum der Kristallitgröße um $p = 0,8$ und ein leichtes Ansteigen der Nukleationsratendichte nahe der kleinen Komponente.

4.4.2 Die Mischung PS100b/PnBAPS122 (azeotrop)

Im Phasendiagramm der Mischung PS100b/PnBAPS122, mit $\Gamma = 0,82$ und $\Lambda = 0,56$, wölbt sich die fluid-kristalline Phasengrenze um das Mischungsverhältnis $p = 0,8$ zu höheren Anzahldichten (siehe Abb. 4.2, rechts). In den Abbildungen 4.17 sind mit der statischen Lichtstreuung gemessene, winkelnormierte Intensitätsverteilungen für deionisierte, kristalline 2ml-Standproben verschiedener Mischungsverhältnisse und Anzahldichten präsentiert. Auf der linken Seite sieht man die Proben $p = 0, 0,1$ und $0,2$, die aufgrund der stark mehrfachstreuenden Komponente PnBAPS122 bei kleinen Anzahldichten $n = 1,16 - 1,79 \mu\text{m}^{-3}$ abgebildet ist. Die Mehrfachstreuung äußert sich in dem mit dem Streuvektor ansteigenden Streuuntergrund. Eine Photographie der Küvette $p = 0,2$ findet sich in Abbildung 4.18, links. Man erkennt, dass die Probe eine sehr kleine mittlere Kristallitgröße besitzt.

Angesichts der bei höheren Anzahldichten befindlichen fluid-kristallinen Phasengrenze werden die kristallinen Proben mit $p = 0,5, 0,63, 0,82, 0,9$ und 1 auf der rechten Seite bei $n = 6,0 - 6,55 \mu\text{m}^{-3}$ gezeigt. Die Kristallite der Proben waren dennoch sehr groß, weswegen die Probenküvetten bei der Messung zur Erhöhung der Kristallstatistik gedreht wurden. Die unzureichende Kristallstatistik lässt sich an den teilweise gezackten Bragg-Reflexen in Abbildung 4.17 erkennen. Die Kristallitgröße ist in Photographien der Küvetten in Abbildung 4.18, rechts, dokumentiert. Innerhalb dieses Mischungsbereichs sind keine starken Abweichungen in der mittleren Kristallitgröße zu erkennen.

Die kristallinen Proben gleicher Anzahldichte weisen abhängig vom Mischungsverhältnis p einen unterschiedlich langen Kristallisationsprozess auf. Für Proben der Anzahldichte $n =$

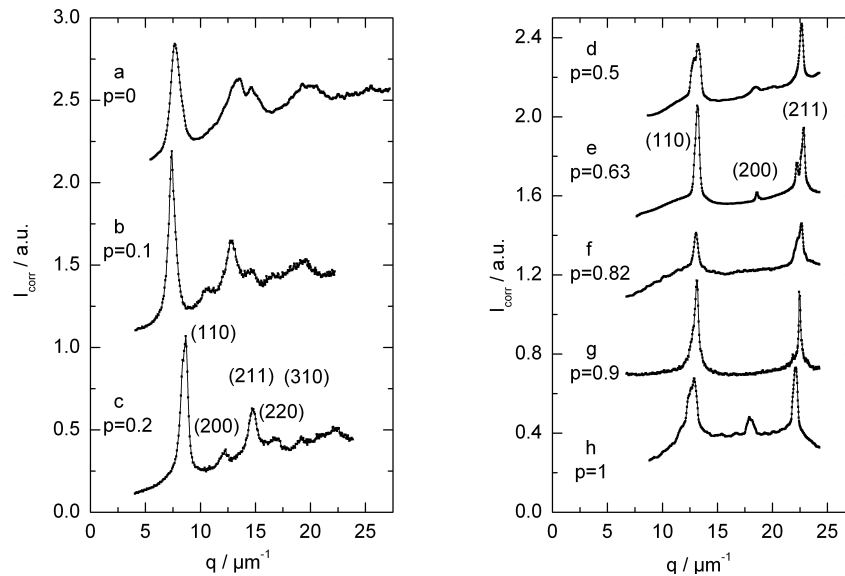


Abbildung 4.17: Statische Lichtstreuung kristalliner Proben der Mischung **PS100b/PnBAPS122**.
Links: a) $p = 0$, $n = 1.30 \mu\text{m}^{-3}$ (PnBAPS122Si1A), b) $p = 0,1$, $n = 1.16 \mu\text{m}^{-3}$ (b01D), c) $p = 0,2$, $n = 1.79 \mu\text{m}^{-3}$ (b02C, Photo: 4.18, links)
Rechts: d) $p = 0,5$, $n = 6,40 \mu\text{m}^{-3}$ (bH12), e) $p = 0,63$, $n = 6,55 \mu\text{m}^{-3}$ (bH7), f) $p = 0,82$, $n = 6,38 \mu\text{m}^{-3}$ (bH8), g) $p = 0,9$, $n = 6,36 \mu\text{m}^{-3}$ (bH2), h) $p = 1$, $n = 6,0 \mu\text{m}^{-3}$ (PS100bB). Photographien dieser Proben siehe 4.18. Alle kristallinen Bragg-Peaks lassen sich eindeutig einer bcc-Kristallstruktur zuordnen.

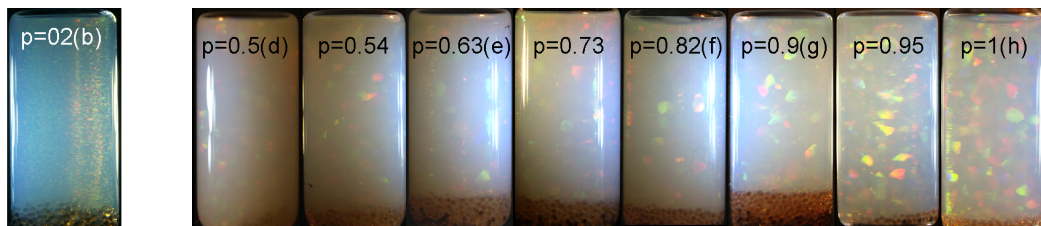


Abbildung 4.18: Photographien von 2ml-Proben der Mischung **PS100b/PnBAPS122** bei **(links)** $p = 0,2$, $n = 1.79 \mu\text{m}^{-3}$ (b02C), **(rechts)** $p = 0,5$ (bH12), $p = 0,54$ (bH11), $0,63$ (bH7), $0,73$ (bH5), $0,82$ (bH8), $0,9$ (bH2), $0,95$ (bH1), 1 (PS100bSt3A) um $n = (6,44 \pm 0,08) \mu\text{m}^{-3}$. Es ist zu erkennen, dass sich die Kristallitgröße nicht stark mit dem Mischungsverhältnis ändert und dass sich mit zunehmendem Anteil der Komponente PnBAPS122 die Turbidität verstärkt.

$6,44 \mu\text{m}^{-3}$ kann um $0,85 \leq p$ ein Schermodul schon nach (wenigen) Minuten nach der Scherschmelze, für $0,5 \leq p \leq 0,82$ dagegen erst nach (einigen) Stunden nachgewiesen werden. Dies ist graphisch in der Abbildung 4.29, rechts, dargestellt, die sich in Abschnitt 4.5 befindet. In den gezeigten Intensitätsverteilungen können alle kristallinen Bragg-Peaks einer bcc-Struktur zugeordnet werden. Die ausgewählten Spektren sind repräsentativ für andere

Anzahldichten und Mischungsverhältnisse. Analog zu der Mischung PS90/PS100b kann von einem ungeordneten Substitutionskristall ausgegangen werden.

4.4.3 Die Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 (eutektisch)

In der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 weicht die fluid-kristalline Phasengrenze bei $p = 0,82$ um 1,5 Größenordnungen von einem linearen Verlauf zu höheren Anzahldichten ab. In der Abbildung 4.19 sind Beispiele der mit statischer Lichtstreuung aufgenommenen, winkelkorrigierten Intensitäten gezeigt, die - mit einer Ausnahme (Abb.4.19, rechts unten) - repräsentativ sind für alle untersuchten Anzahldichten und Mischungsverhältnisse und einer bcc-Struktur zugeordnet werden können.

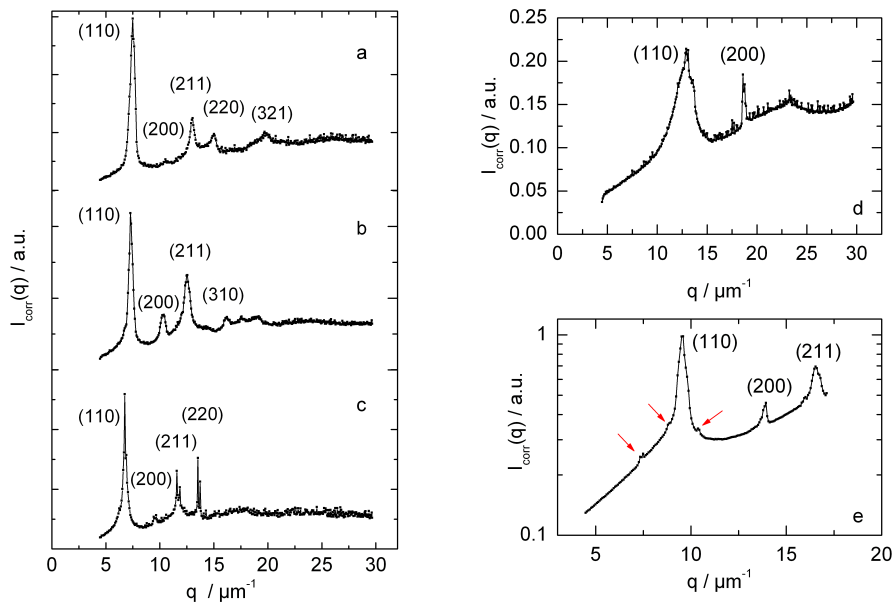


Abbildung 4.19: Winkelkorrigierte Streuintensität der statischen Lichtstreuung an Proben der Mischung **PnBAPS70/PnBAPS122**. Die Bragg-Reflexe konnten jeweils einer bcc-Struktur zugeordnet werden. **Links:** **a)** $p = 0,1$, $n = 1,2\mu\text{m}^{-3}$, **b)** $p = 0,2$, $n = 1,12\mu\text{m}^{-3}$, **c)** $p = 0,4$, $n = 0,89\mu\text{m}^{-3}$. **Rechts:** Die Probe **d)** $p = 0,9$, $n = 5,9\mu\text{m}^{-3}$ befindet sich in fluid/kristalliner Koexistenz. Die kristalline Probe **e)** $p = 0,4$, $n = 2,5\mu\text{m}^{-3}$ zeigt außer Bragg-Reflexen einer bcc-Struktur zusätzliche Strukturpeaks.

In Proben um das Solidusminimum erschwert sich die Strukturuntersuchung. Befinden sich die Proben einerseits im Zustand fluid/kristalliner Koexistenz, sind die Kristallite sehr groß und es liegt ein fluider Anteil dem Streusignal unter. Auch wenn zur Erhöhung der gemittelten Kristallanzahl die Probenküvette während der Messung gedreht wird, ergibt sich kein zufriedenstellendes Ergebnis. Andererseits ist bei höheren Anzahldichten die Turbidität in der Probe zu stark, um eine große Intensitätsausbeute zu erlangen. Es wurden jedoch keine Anhaltspunkte gefunden, die nicht mit einer einzigen, reinen bcc-Struktur vereinbar wären.

Nur bei einer einzigen Probe zeigt sich ein ungewöhnlicher Strukturfaktor der auf der rechten Seite der Abbildung 4.19 zu sehen ist. Es handelt sich um das Mischungsverhältnis von $p = 0,4$, das sich durch eine leicht geringere Phasenübergangszahldichte auszeichnet. Die Probe ist mit $n = 2,5\mu\text{m}^{-3}$ einen größeren Abstand vom Solidus. Das Streubild besteht aus kristallinen Bragg-Peaks einer bcc-Struktur und zusätzlichen Peaks, die in der Abbildung mit Pfeilen markiert sind. Sie wurden mit zu erwarteten Positionen von Überstrukturen der *Compounds* AB , AB_2 , AB_3 , A_2B_3 und AB_{13} verglichen, jedoch konnte keine Übereinstimmung gefunden werden. Um die mögliche Bildung von Überstrukturen zu untersuchen, wären weitere Proben und Untersuchungen nötig. Über das Auftreten von Überstrukturen geladener Mischsysteme bei höheren Dichten berichten andere Autoren ([241], [243], [246], [206]).

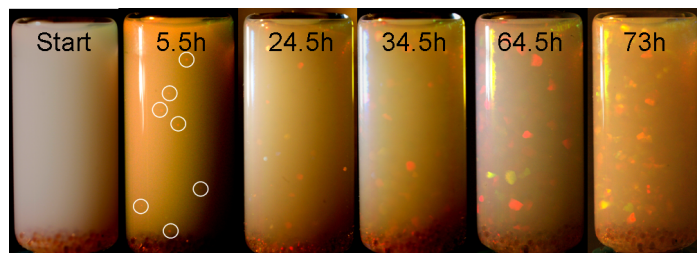


Abbildung 4.20: Photographien einer kristallinen **PnBAPS70/PnBAPS122** Mischung bei $p = 0,9$, $n = (32 \pm 1)\mu\text{m}^{-3}$. Der zeitliche Verlauf zeigt den Zustand der vorher schergeschmolzenen Probe nach 0, 5,5, 24,5, 34,5, 64,5 und 73 Stunden. In dem Bild der Probe nach 5,5Std. sind die schwach erkennbaren Kristalle durch Kreise markiert, der Kontrast der Photographie wurde nachträglich erhöht. Ein Schermodul ließ sich nach ca. 18,4Std. messen, nach ca. 60Std. erreichte es seinen Plateauwert (siehe Diskussion in Abschnitt 4.5.2).

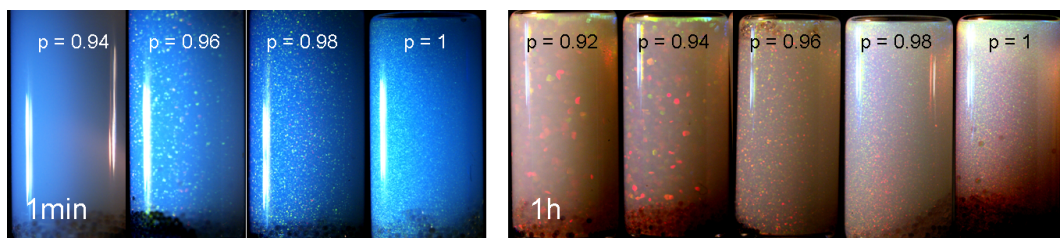


Abbildung 4.21: Photographien von deionisierten 2ml-Standpräparationen **PnBAPS70/PnBAPS122** $p = 0,92-1$ (PnBAPS70), $n = 37\mu\text{m}^{-3}$ nach einer Minute ($p = 0,92$ ist fluid) und nach einer Stunde nach dem Scherschmelzen. Man erkennt eine Abnahme der Kristallisationsgeschwindigkeit und eine Zunahme der mittleren Kristallgröße mit Zugabe der Komponente PnBAPS122.

Abhängig von ihrer Anzahldichte kristallisieren die reinen, deionisierten Komponenten oberhalb ihrer Schmelzanahldichte in binnen Sekunden vollständig aus (z.B. PnBAPS70 ca. 8s bei $n = 25\mu\text{m}^{-3}$, [90]). Im Gegensatz dazu ist die Kristallisation bei Mischungen des Bereiches $0,82 \leq p \leq 0,93$ stark verzögert, die Kristallisation kann Tage dauern (z.B. $p = 0,9$ ca. 2-3 Tage bei $n = 32\mu\text{m}^{-3}$, siehe Abb. 4.20). Aufgrund der Mehrfachstreuung ist der

Abschluss des Prozesses per Auge oder statischer Lichtstreuung schlecht einzuschätzen. Die Photographien in der Abbildung 4.20 verdeutlichen die Situation. Abgebildet ist eine kristalline Probe mit $p = 0,9$ bei $n = (32 \pm 1) \mu\text{m}^{-3}$ in einer zeitlichen Folge.

Die Abbildung 4.21 zeigt Photographien deionisierter Proben in 2ml-Standpräparation der konstanten Anzahldichte $n = 37\mu\text{m}^{-3}$, bei den Mischungsverhältnissen $p = 0,92 - 1$ auf der Seite der kleinen Komponente PnBAPS70. Sekunden nach der Scherschmelze sieht man erste Kristallite für $p = 1, 0,98$ und $0,96$. Die Photographien links zeigen die Proben nach einer Minute. Die drei vorher erwähnten sehen vollständig auskristallisiert aus, in der Probe $p = 0,94$ erscheinen nun erste Wandkristalle und $p = 0,92$ ist noch vollständig fluid. Nach sieben Minuten ist das Kristallwachstum auch für die Probe $p = 0,94$ abgeschlossen. Erste Kristallite sind für $p = 0,92$ erst nach wenigen Minuten zu sehen, abgeschlossen scheint die Kristallisation nach ca. einer Stunde, was in den Photographien rechts abgebildet ist. Man erkennt eine Zunahme der Kristallitgröße und Abnahme der Kristallisationsgeschwindigkeit mit Zugabe der Komponente PnBAPS122. Die Proben sind zu turbide, um Kristallitgrößen aus der statischen Lichtstreuung zu gewinnen.

4.4.4 Die Mischung PnBAPS70/PTFE180

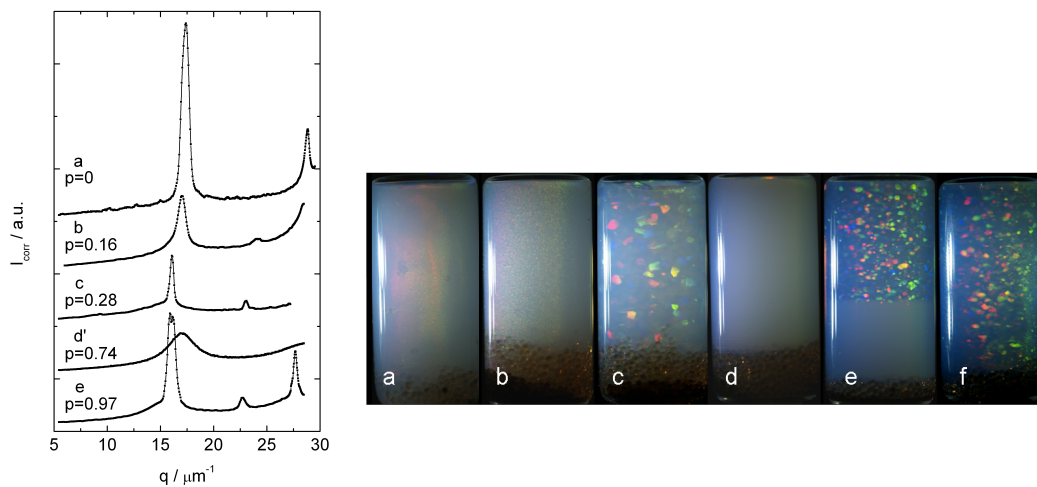


Abbildung 4.22: Die Mischung PnBAPS70/PTFE180.

Links: Statische Lichtstreuung unterschiedlicher p bei ähnlicher Anzahldichte: **a)** $p = 0$, $n = 15,0\mu\text{m}^{-3}$ (PTFE180St3), **b)** $p = 0,16$, $n = 14,1\mu\text{m}^{-3}$ (t016St), **c)** $p = 0,28$, $n = 12,0\mu\text{m}^{-3}$ (t028A), **d')** $p = 0,74$, $n = 15,9\mu\text{m}^{-3}$ (t074B), **e)** $p = 0,98$, $n = 12,0\mu\text{m}^{-3}$ (t097B). Eine Messung der reinen Komponente PnBAPS70 (f)) fehlt, aufgrund der schlechten Statistik durch sehr große Kristallite. Alle kristallinen Bragg-Peaks lassen sich eindeutig einer bcc-Kristallstruktur zuordnen.

Rechts: Photographien der Proben von links PTFE180 nach rechts PnBAPS70: **a), b), c), d)** $p = 0,74$, $n = 18,16\mu\text{m}^{-3}$ (t074A), **e)** und **f)** $p = 1$, $n = 13,1\mu\text{m}^{-3}$ (PnBAPS70n13).

Weiter ausgeprägt ist das Solidusminimum der Mischung PnBAPS70/PTFE180. Das Mate-

rial der großen Komponente, Polytetrafluorethylen, hat den Vorteil, dass ihr Brechungsindex dem des Dispersionsmedium Wasser ähnelt (siehe Abschnitt 3.2) und damit auch bei hohen Anzahldichten Mehrfachstreuung nicht zu Problemen führen kann. Die Abbildung 4.22 zeigt exemplarische winkelnormierte Intensitätsverteilungen der statischen Lichtstreuung für verschiedene Mischungsverhältnisse $p = 0,16, 0,28, 0,74, 0,97$ und der reinen Komponenten bei leicht unterschiedlichen Anzahldichten $n = 11,85 - 15,87 \mu\text{m}^{-3}$. In dem zugänglichen Anzahldichtebereich besitzen die Kristalle der reinen Komponenten eine bcc-Struktur. Die Messungen sind repräsentativ für alle anderen Mischungsverhältnisse und Anzahldichten. Photographien der gemessenen Proben sind in Abbildung 4.22, rechts zu sehen. Die Proben durchwandern das Phasendiagramm nahezu horizontal von links ($p = 0$, PTFE180) nach rechts ($p = 1$, PnBAPS70) und durchschneiden dabei ein Stabilitätsminimum der kristallinen Phase. Die reine Komponente PTFE180 ist von ihrer fluid-kristallinen Phasengrenze weit entfernt und besitzt sehr kleine Kristallite. Die Kristallitgröße hat sich bei $p = 0,16$ leicht vergrößert, bei $p = 0,28$ sind relativ große Kristallite zu sehen. Die Probe bei $p = 0,74$ ist, obwohl sie mit $n = 18,16 \mu\text{m}^{-3}$ die höchste Anzahldichte hat, fluid. In der Probe $p = 0,98$ befinden Kristalle im oberen Bereich der Küvette. Das Phänomen wird auch in der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 und PnBAPS70/PFA191 beobachtet. Eine ausführliche Diskussion dieses Phänomens wird in 4.6 anhand der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 gebracht. In dieser Mischung beobachtet man die aufschwimmenden kristalline Phase in Koexistenz mit einer fluiden Phase des Bereichs $0,74 \leq p \leq 0,98$.

4.4.5 Die Mischung PnBAPS70/PFA191

In der Mischung PnBAPS70/PFA191 erstreckt sich ein großes Gebiet glasartiger Struktur über das Phasendiagramm. Auch hier zeigen die Proben der Mischungen kaum Turbidität durch das Material großen Komponente, Perfluoralkoxylalkan. Das Aussehen der Proben ändert sich im Laufe der Standzeit. In Abbildung 4.23 sind Beispiele von Proben mit Standzeiten von wenigen Stunden zu sehen. Von der Seite der Komponente PFA191 her kommend sieht man feinkristalline Proben mit bcc-Struktur, die bei weiterer Zugabe der kleinen Komponente zu glasartigen Festkörpern werden. Die gezeigte Probe bei $p = 0,83$ ist fluid, die Komponente PnBAPS70 bei diesen Anzahldichten grobkristallin. Im Bereich des fluid-kristallinen Phasenübergangs entwickelt das erwähnte Phänomen der aufschwimmenden kristalline Phase bei Proben um $0,83 \leq p < 1$. Nach einer Standzeit von einigen Monaten nach der Scherschmelze kann man eine Trennung in zwei oder mehrere gut abgesetzte Schichten bei allen Mischungsverhältnissen (siehe Abb. B.35). Aufgrund des größeren Radius, Ladung und insbesondere der höheren Dichte der PFA191-Partikel ist anzunehmen, dass komponentenselektive Sedimentationseffekte bei den Phasentrennungen eine Rolle spielen. Zusätzlich baut sich im Laufe der Zeit ein Fremdionenkonzentrationsgradient auf. Die Bestimmung eines Gleichgewichtsphasendiagramm ist unter diesen Umständen problematisch. In das in Abbildung 4.7, links, gezeigte Phasendiagramm flossen nur Beobachtungen von ein bis zwei Wochen Standzeit mit ein. In diesem Zeitrahmen waren erste Veränderungen wie die Entstehung einer aufschwimmende kristallinen Phase in fluiden Koexistenz gebildet und veränderten sich nur noch in Bezug auf den kristallinen Anteil.

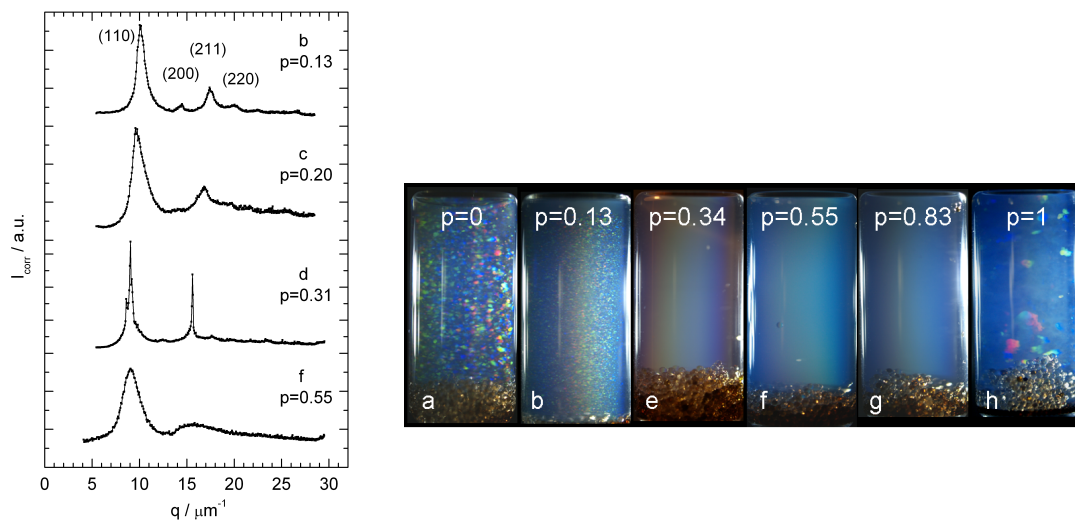


Abbildung 4.23: Proben der Mischung **PnBAPS70/PTFE180** für unterschiedliche p bei ähnlicher Anzahldichte.

Links: Winkelkorrigierte Intensitäten der statische Lichtstreuung. **b)** $p = 0,13$, $n = 2,99 \mu\text{m}^{-3}$ (f013B), **c)** $p = 0,2$, $n = 2,73 \mu\text{m}^{-3}$ (f02B), **d)** $p = 0,31$, $n = 2,16 \mu\text{m}^{-3}$ (f03C), **f)** $p = 0,55$, $n = 2,19 \mu\text{m}^{-3}$ (f055D). Alle kristallinen Bragg-Peaks lassen sich eindeutig einer bcc-Kristallstruktur zuordnen.

Rechts: Photographien der Proben **a)** PFA191 mit $n = 2,9 \mu\text{m}^{-3}$, **b)**, **e)** $p = 0,34$, $n = 2,64 \mu\text{m}^{-3}$ (f034B), **f)**, **g)** $p = 0,83$, $n = 2,71 \mu\text{m}^{-3}$ (f083D), **h)** PnBAPS70, $n = 2,8 \mu\text{m}^{-3}$.

4.4.6 Zusammenfassung und Diskussion

Zur Kristallstruktur

In dieser Arbeit wurden die Kristallstrukturen mehrerer Mischungen unterschiedlicher Phasendiagrammtypen bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und Anzahldichten untersucht. Die fluid-kristalline Phasengrenze der Mischung PS90/PS100b verläuft linear mit p , für PS100b/PnBAPS122 und PnBAPS70/PnBAPS122 weicht sie immer mehr von diesem Verhalten ab. Die Kristalle zeigen - mit einer Ausnahme - das Streusignal einer bcc-Struktur, deren Gitterkonstante mit der zu erwarteten Gesamtanzahldichte der Partikel übereinstimmt. Es ist davon auszugehen, dass sich die Komponenten ungeordnet und substitutionell ein gemeinsames bcc Kristallgitter teilen. Im Fall eines geordneten Einbaus der Komponenten wären zusätzliche Strukturreflexe zu erwarten, wie sie bei Okubo et al. für vergleichbare Partikelarten ähnlich hoher Γ und damit ähnlichem Streuvermögen nachgewiesen wurden ([241], [243]).

Bei der als einzige zusätzliche Strukturreflexe aufweisenden Probe der Mischung PnBAPS70/-PnBAPS122, $p = 0,4$, bei einer vom fluid-kristallinen Phasenübergang entfernten Anzahldichte konnte keine Überstruktur zugeordnet werden.

Um im Anzahldichtemaximum des Solidus der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 einen eutektischen Punkt zu verifizieren, müssten oberhalb zwei kristalline Streusignale entmischter Komponenten nachgewiesen werden. Um $p = 0,82$ ist jedoch oberhalb von $n \approx 35\mu\text{m}^{-3}$ aufgrund von zu hoher Mehrfachstreuung keine Strukturmessung möglich. Die Verifizierung des Eutektikums wird im Kapitel über Kristallmorphologie 4.7 durchgeführt.

Aus der Literatur sind Überstrukturen bei binären Hartkugel-Systemen bekannt, sie wurden bei bestimmten, geometrisch günstigen Radienverhältnissen Γ in sonst nicht mischbaren Systemen nachgewiesen. Wie aus Abbildung 2.13 erkennbar, findet man AB um $0,2 \leq \Gamma < 0,42$, AB_2 um $0,4 \leq \Gamma < 0,62$, NaZn_{13} bei $0,47 \leq \Gamma < 0,63$ und CsCl bei $\Gamma = 0,736$. Wie vorne erwähnt, fanden Okubo et al. und Liu et al. in binären ladungsstabilisierten Mischungen ähnliche Strukturen, jedoch ausschließlich bei sehr hohen Anzahldichten, wenn die Suspension aufgrund der geringeren Abstände an Hartkugel-Charakter gewinnt ([241]), [206]). Bei den Radienverhältnissen $\Gamma = 0,78$ wurde eine MgCu_2 oder CaCu_3 -, bei $\Gamma = 0,49$ eine MgCu_2 - und bei $\Gamma = 0,67$ eine ungenannte Struktur identifiziert. Wie zu erwarten war, lagen die untersuchten Phasendiagramme mit ihren systematisch variierten Radienverhältnisse in den Bereichen der für Hartkugel-Systeme ausgezeichneten Parameter, ohne das man entsprechende Überstrukturen finden konnte. Ausgehend von dem Ergebnis in 4.2.2, dass Radienverhältnisse auch in ladungsstabilisierten Mischungen das Phasenverhalten bestimmen, die langreichweitige Wechselwirkung jedoch die Mischbarkeit im Kristallinen zu weit niedrigeren Γ verschiebt, kann man zu einer spekulativen Vermutung kommen: Wird die erhöhte Mischbarkeit mit einem größeren aber unbekanntem effektiven Radius beschrieben, würden sich auch die aus den Hartkugel-Systemen bekannten, günstigen Radienverhältnisse der geordneten Substitutionskristalle verschieben und wären damit grob im bisher noch nicht untersuchten Bereich von Γ zwischen 0,06 und 0,37 zu erwarten.

Zur Kristallisationskinetik

In den untersuchten Mischungen wurde am Ort der Solidusminima im Phasendiagramm eine eindeutige Verlängerung des Kristallisationsprozesses relativ zu den anderen Mischungsverhältnissen und den reinen Komponenten beobachtet. Die Verlangsamung gewinnt mit abnehmender Mischbarkeit im Kristallinen an Ausprägung:

Im gut mischbaren System PS90/PS100b von in Radius und Ladung ähnlichen Komponenten lässt sich für Anzahldichten außerhalb des Koexistenzbereichs mit dem Auge keine Veränderung der Kristallisationszeit und Kristallitgröße erkennen. Diese Beobachtungen stimmen über ein mit früheren Untersuchungen der Kristallisationskinetik von P. Wette mit Hilfe von statischer Lichtstreuung und Mikroskopie. Dort folgert er die Anwendbarkeit der klassischen Nukleationstheorie und ein zum einkomponentigen Fall vergleichbares Nukleationsverhalten. In der Mischung PS100b/PnBAPS122 wurde im Kristallinen eine Verlängerung des Kristallisationsprozesses bei $n = 6,44\mu\text{m}^{-3}$ um das Solidusminimum um etwa einen Faktor 100 relativ zu den reinen Komponenten beobachtet. Eine Veränderung der Kristallitgröße ist oberhalb des Minimums mit dem Auge nicht zu erkennen. Im Phasendiagramm der azeotropen Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 weicht die fluid-kristalline Phasengrenze bis zu 1,5 Größenordnungen in der Anzahldichte von einem linearen Verhalten mit dem Mischungsverhältnis ab. Dies hat zur Folge, dass bei einer konstanter Anzahldichte in einem Bereich von $n = 1 - 10 \mu\text{m}^{-3}$ abhängig vom Mischungsverhältnis einerseits schnell kristallisierende, sehr feine Kristallite, andererseits 3-4 Größenordnungen langsamer kristallisierende, große Kristallite und auch fluide Proben zu finden sind.

In den hier besprochenen Mischungen ohne glasartige Strukturen findet man bei konstantem p eine Verkleinerung der Kristallitgröße und eine Beschleunigung des Kristallisationsprozesses mit steigender Unterkühlung durch Erhöhung der Anzahldichte. Dieses Verhalten wird auch bei einkomponentigen Systemen beobachtet.

Im verlangsamten Kristallisationsprozess bei Mischungsverhältnissen um die Solidusminima beobachtet man eine Verlängerung der Induktionszeit und größere Kristallite, auf eine Verringerung der Nukleationsereignisse weist.

Ein langsames Kristallwachstum deutet wiederum auf eine behindernde Kinetik hin: In einkomponentigen Systemen destabilisiert eine ausgeprägte Polydispersität die kristalline Phase, wie in Kapitel 2.3.7 dargelegt wird. Es wird beobachtet, dass sich während des Kristallwachstums die Polydispersität des Kristalls auf Kosten der Schmelze erniedrigt, was den Verfestigungsprozess stark verlangsamen kann ([313], [268], [73], [74], [42]). Eine in die einkomponentige Schmelze zugegebene zweite Komponente kann, abhängig von geometrischer Verträglichkeit der Größen und Ladungen und dem Mischungsverhältnis auf ähnliche Weise einen störenden Einfluss auf das sie umgebene Gitter und auf die Kinetik der Verfestigung haben. In der fluid-kristallinen Koexistenz weist der kristalline Anteil ein anderes, durch die Tie-Line vorgegebenes Mischungsverhältnis als die Schmelze auf. In eutektischen Systemen kommt es beim Kristallwachstum zu einer Entmischung in zwei feste Phasen unterschiedlicher Komposition. Bei einem komponentenselektiven Einbau kann sich vor der wachsenden Kristallfront eine Verarmungszone entwickeln, die mit der überschüssigen Komponente gefüllt ist, was die Kinetik verlangsamen kann. Eine Auslagerung der störenden Komponente in die Korngrenzen

kann durch eine relative Zunahme an Korngrenzenvolumen nachgewiesen werden. Den Auswirkungen auf die Morphologie speziell im eutektischen Fall wird sich das Kapitel 4.7 widmen.

Bezüglich Mischungen ladungsstabilisierter Partikel existieren noch wenige Untersuchungen bezüglich Kristallisation und Morphologie und nur in seltenen Fällen ist zusätzlich die Lage der fluid-kristallinen Phasengrenze der Mischung bekannt. Die früheren Arbeiten weisen einen ähnlichen Trend auf, zeigen jedoch auch die Komplexität des Themas auf. Die folgenden Mischungen sind grob nach ihrem Radienverhältnis geordnet:

In unserer Arbeitsgruppe wurde die Kristallwachstumsgeschwindigkeit v_{110} an einer Mischung der Parameter $\Gamma = 0,83$, $\Lambda = 0,69$ (PS100b/PS120) gemessen ([321]). Sie zeigt bei fester Anzahldichte $n = 0,36 \mu\text{m}^{-3}$ von $p = 0 - 0,21$ ungeordnete bcc-Substitutionskristalle. Bei einer sukzessiven Beimischung der kleinen Komponente wurde eine stetige Verkleinerung der Wachstumsgeschwindigkeiten ermittelt. Der Verlauf konnte mit einem p -gewichteten Wilson-Frenkel-Modell (siehe 2.7) beschrieben werden. Anhand der in Kapitel 4.2 erstellten Übersicht ist bei diesen Parameterverhältnissen ein Spindel- oder Azeotrop-typ wahrscheinlich.

Ein anderes Verhalten findet man bei einer Mischung mit stärker unterschiedlichen Parametern $\Gamma = 0,77$ und $\Lambda = 0,77$ (PS120/PS156). In der Abbildung 4.16 sind Messungen der Kristallitgröße und Nukleationsratendichte dieser Mischung bei der Anzahldichte $n = 0,9 \mu\text{m}^{-3}$ zu sehen. Um $p = 0,8$ erkennt man eine leichte mittlere Kristallitvergrößerung ([353]). In den v_{110} -Kristallwachstumsgeschwindigkeiten der ungeordneten bcc-Substitutionskristalle bei $n = 0,47 \mu\text{m}^{-3}$ beobachtete man einen steilen Abfall bei einer geringen Beimischung der großen Komponente ($0,85 \leq p < 1$). Bei $0,15 \leq p < 0,8$ verminderte sich das Gefälle und die Werte konnten mit dem oben erwähnten Modell unter Annahme einer Verminderung der Grenzschicht auf eine Monolagen beschrieben werden ([203], [323]).

Auch in den in 4.2 vorgestellten Mischungen von Okubo et al. wurde die Kristallitgröße beobachtet ([243]). In den Mischungen Si103/Si136 (4.4, rechts), PS85/PS91 (Abbildung 4.1, links) und PS85/PS109a,b (4.3) ermittelte man, wie bei einkomponentigen Systemen, eine deutliche Abnahme der Kristallitgröße mit der Anzahldichte. Vergleichbar mit den Mischungen dieser Arbeit zeigte die Mischung Si103/Si136, deren fluid-kristalline Phasengrenze beinahe linear mit dem Mischungsverhältnis verläuft, genauso wie das azeotropähnliche System PS85/PS109b besonders große Kristallite in einem breiten Dichte- und Kompositionsbereich um das Solidusminimum. In der Spindel-Typ-Mischung PS85/PS91 und der polydispersen, azeotropähnlichen Mischung PS85/PS109a hingegen wurde interessanterweise ein entgegengesetzter Trend erkannt.

Von einem Anstieg der Verfestigungszeiten berichten Liu et al. in einer Mischung des Radienverhältnisses $\Gamma = 0,67$ ([206]). Die kristallinen Proben unterschiedlicher Anzahldichte und Mischungsverhältnisse bilden ungeordnete bcc- und fcc-Substitutionskristalle; zusätzlich wird bei $p = 0,944$ eine Überstruktur vermutet. Wie in den aus den Daten der Veröffentlichung erstellten Graphen im Anhang B.27 zu sehen, dauert der Verfestigungsprozess um $p = 0,8$ elf Tage, was ein um fünf Größenordnungen höherer Wert ist als bei den reinen Komponenten. Ist die Kristallisation in höheren Anzahldichten zunächst schneller, bemerkt man um das genannte Mischungsverhältnis eine Verlangsamung der Kinetik mit steigender Dichte.

Das Phasendiagramm eines oberen Azeotrops der Mischung PnBAPS68/PS100b von unserer Arbeitsgruppe zeigt deutliche Abweichungen bei seinem Solidusmaximum um $p = 0,2$.

Die Wachstumsgeschwindigkeit und Nukleationsratendichte offenbaren eine im Vergleich mit anderen p andere Verläufe mit der Anzahldichte. Die Auswertungen deuten auf eine verminderte Nukleationsbarriere. Die Bildung einer Überstruktur wird aufgrund von Struktur- und Schermoduldaten ausgeschlossen ([357]).

Auch eine in unserer Arbeitsgruppe untersuchte Mischung der Parameter $\Gamma = 0,23$, $\Lambda = 0,61$ (PnBAPS70/PFA300) in Mischungsverhältnissen im Bereich von $0,983 \leq p < 1$ zeigte einerseits eine vergrößerte Induktionszeit, andererseits eine Verringerung der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten, was insgesamt zu einem stark verlängerten Kristallisationsprozess führte. Es wurde eine niedrigere Nukleationsratendichte errechnet, die über die gesamte Kristallisationszeit ständige neue Nukleationsereignisse aufwies. Die Zugabe der großen Komponente ließ die Kristallitgröße ansteigen und ihre Verteilung verbreitern und führte zusätzlich zu einer Vergrößerung des Korngrenzvolumens ([90]).

Bei einer weiteren Verringerung des Radienverhältnisses könnte ein anderes Verhalten dominieren: Die zu einer kleinen Komponente zugegebenen großen Partikel können als Keim zur heterogenen Nukleation der kleinen dienen. Für diesen Fall sagt die klassische Nukleationstheorie (siehe Abschnitt 2.3.5) eine Erniedrigung der Energiebarriere für die Kristallisation voraus, was das System bei geringeren Anzahldichten zur Kristallisation führt. Simulationen an Hartkugel-Systemen prognostizieren einen Rückgang der Nukleationsbarrierenhöhe mit dem ansteigenden Durchmesser des Keimpartikels ([49]), jedoch konnte die heterogene Nukleation in experimentellen Arbeiten bisher nur an flachen Keimoberflächen nachgewiesen werden ([339]). Aus diesen Gründen ist für die hier untersuchten Mischungen zu erwarten, dass die verwendeten Radienverhältnisse nicht unterschiedlich genug sind, dass die große Komponente als heterogener Keim dient. Hinweise auf heterogene Nukleation werden nicht beobachtet, sondern die oben erwähnten, entgegengesetzten Verhaltensweisen.

Die kompositionsabhängigen Untersuchung des Kristallisationsprozesses in Abhängigkeit von dem Phasendiagrammtyp geben bisher einen groben Überblick unter welchen Bedingungen und in welchem Ausmaß die Veränderungen stattfinden und wo weitere quantitative Messungen ansetzen sollten. Einen neuen Ansatz bietet die Verwendung des Schermoduls zur Untersuchung der Kinetik, die im Kapitel 4.5.3 vorgestellt wird. Diese ist auch im Bereich der Solidusminima bei aufgrund der hohen Anzahldichte stark turbiden Proben verwendet werden. Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit und der Nukleationsratendichten böten die Möglichkeit, Zugriff auf kinetische Vorfaktoren, die chemische Potentialdifferenzen und Oberflächenspannungen zu erhalten um die kinetische und thermodynamischen Hintergründe der Kristallisationskinetik der Mischungen zu beleuchten. Neben der Veränderung der Kristallisationskinetik nahe eines Solidusminimums sind besonders Unterschiede zwischen einer reinen Komponente zu einer Mischung mit einer kleinen Beimengung der zweiten Komponente von Interesse.

Zu glasartigen Strukturen

In mehreren in Abschnitt 4.2 vorgestellten, binären Phasendiagrammen sind glasartige Festkörper identifiziert worden. Die meisten Beobachtungen an glasartigen Festkörpern der Mi-

schungen PS85/PS109a,b, Si103/Si136 und MS2,3 sind bereits von anderen publiziert ([243], [227]) und werden hier zusammengefasst. Durch die Zusammentragung können die Mischungen in diesem Kapitel untereinander verglichen und, motiviert durch vorherigen Abschnitt der Kristallisationskinetik, bezüglich des Verlaufs ihres fluid-kristallinen Phasenübergangs analysiert werden.

Von einkomponentigen, ladungsstabilisierten Systemen ist bekannt, dass man glasartige Festkörper bei hohen Polydispersitäten oder hohen Unterkühlungen bei weit niedrigeren Volumenbrüchen in harten Kugeln beobachten kann (siehe Abbildung 3.9, rechts, [167], [309], [125], [29], [293]). In polydispersen Systemen kann die Bildung eines glasartigen Festkörpers damit begründet werden, dass aufgrund der Unterschiede in Größe und Wechselwirkung nur entmischte kristallisieren. Bei hohen Unterkühlungen ist das System weit von seinem Gleichgewichtszustand entfernt, was eine hohe treibende Kraft für die Kristallisation darstellt, andererseits beobachtet man eine langsamere Langzeitdynamik bei höherer Dichte. Der Glaszustand wurde in Hartkugelsystemen theoretisch (u. a. [110], [111]) und experimentell (u. a. [266], [268], [312], [131]) ausführlich untersucht. In Bezug auf die Nukleationsratendichten findet man experimentell, dass sie zunächst mit der Unterkühlung ansteigen und sich die Induktionszeiten verkürzen. Bei hohen Unterkühlungen jedoch fallen sie und die Induktionszeiten verlängern sich bis sich der kristalline Gleichgewichtszustand nicht mehr einstellen kann und ein Glaszustand vorliegt ([127], [293]).

Die Arbeiten von Schöpe et al. zeigen hingegen für ladungsstabilisierte Systeme in eine andere Richtung. Der Kristallisationsprozess ist in diesen Systemen sehr viel schneller. Man kann bis zum glasartigen Übergang eine mit der Unterkühlung ansteigende Nukleationsratendichte und sinkende Kristallitgröße messen, weswegen man einen nukleationsunterstützten Verglasungsprozess vermuten kann ([293], [295], [296]). In Hartkugel- wie in ladungsstabilisierten Systemen ist der Glaszustand noch nicht vollständig verstanden.

Metallsysteme besitzen einen sehr schnellen Verfestigungsprozess und ähneln damit eher ladungsstabilisierten als Hartkugel-Systemen. Im Gegensatz zu kolloidalen Systemen werden metallische Gläser mit einer relativ zum Verfestigungsprozess schnellen, tiefen Abkühlung hergestellt und sind in der Regel Mischungen. Tiefe eutektische Metallsysteme sind häufig gute Glasbildner, da sie einen niedrigen Schmelzpunkt und eine langsame Kristallisationsgeschwindigkeit verbinden ([331]).

In binären Mischungen spielt die Bidispersität als eine spezielle Art von Polydispersität eine Rolle. Sieht man von geordneten Substitutionskristallen und oberen Azeotropen als günstigen Mischsystemen ab, ist zu vermuten, dass ein steigender Anteil der zweiten Mischungskomponente und eine zunehmend schlechtere Mischbarkeit in der kristallinen Phase der Bildung eines glasartigen Festkörpers zuträglich sind. Dies findet man für binäre Hartkugel-Systemen bis zu Radienverhältnissen um $\Gamma \approx 0,7$, darunter jedoch zeigen sie eine Verschiebung des Glasübergangs zu höheren Volumenbrüchen ([362], [363], [112]). Im Gegensatz zu ladungsstabilisierten Systemen sind für diese Werte keine ungeordneten Substitutionskristalle mehr möglich. Auch bei den in der Arbeit untersuchten Mischungen konnte generell eine Erhöhung der Nukleationsratendichte über kleinere Induktionszeiten, abnehmende Kristallitgröße und eine Verkürzung der Verfestigungszeit mit ansteigender Anzahldichte beobachtet werden. Beobachtungen nahe des Bereichs glasartiger Festkörper liegen jedoch nicht vor. Auf gleiche

Weise wurde eine abnehmende Nukleationsratendichte bei Mischungen nahe ihrer Solidusminima und eine Verstärkung dieses Effekts mit bei Mischungen mit schlechterer Mischbarkeit im Kristallinen festgestellt, die im letzten Abschnitt besprochen wurde. Deswegen stellt sich die Frage, ob sich eine Abhängigkeit von dem Verlauf der Phasengrenze erkennen lässt.

Bei den Phasendiagrammen, in deren beobachteten Messbereich ein glasartiger Festkörper auftrat, PS85/PS109a,b, Si103/Si136 und MS2,3 anderer Autoren ([243], [227]) sowie PnBAPS70/PFA191 dieser Arbeit, handelt es sich ausschließlich um Mischungen mit verminderter Mischbarkeit in der kristallinen Phase. Zunächst fällt auf, dass man die glasartige Festkörper der Mischungen von Meller und Stavans MS2,3 (siehe Abb. 4.4 und 4.6, links) im Vergleich mit den anderen Mischungen bei niedrigen Anzahldichten vorfindet. Wie im Kapitel 4.2 erwähnt, liegen die fluid-kristallinen Phasenübergänge der Systeme von Meller und Stavans bei sehr hohen Dichten, was auf eine hohe, unterliegende Fremdionenkonzentration schließen lässt. Die kurzreichweitige Wechselwirkung verstärkte den Hartkugel-Charakter des Systems. Dieser wird die substitutionelle Mischbarkeit im Kristallinen verringern, was ein Argument für den frühen Übergang zum glasartigen Festkörper ist. Der Bereich glasartiger Festkörper mündet in diesem Phasendiagramm am Ort des Stabilitätsminimums bei höheren Anzahldichten wieder ins Kristalline. Dies stellt eine Besonderheit dar und weist auf in der Wirkung entgegengesetzte Einflüsse. Sieht man von letzterer Mischung ab, ist in den Phasendiagrammen 4.3 und 4.4, rechts, zu erkennen, dass die glasartigen Festkörper bei Zugabe der zweiten Komponente teilweise erst im untersuchten Bereich erscheint oder in ihrer Anzahldichte fällt. Das bedeutet, dass im Gegensatz zu Hartkugel-Systemen, nicht der Volumenbruch allein für den Übergang ins Glasartige verantwortlich ist. Dies ist eine bekannte Tatsache, die schon aus der unterschiedliche Lage der glasartigen Festkörper der reinen Komponenten ersichtlich ist. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Bidispersität dieser Mischungsparameter die Bildung eines glasartigen Festkörpers begünstigt ([243], [227]). In Okubo et al. ([243]) wird das Erscheinen von glasartigen Strukturen in seinen Daten mit einem effektiven Hartkugelradiusverhältnisses von $< 0,92$ in Verbindung gebracht. Dieser Wert eines Ansatzes, der Anzahldichte, Potentialreichweite und die binäre Natur des Systems berücksichtigt, ist auch für Stichproben der Mischung PnBAPS70/PFA191 erfüllt.

In der Abbildung 4.24 ist einerseits in durchgezogenen Linien der Abstand des glasartigen Übergangs zu der Verbindungslinie der fluid-kristallinen Phasenübergangspunkte der Komponenten aufgetragen. In gestrichelten Linien ist andererseits ihr Abstand zum tatsächlichen fluid-kristallinen Phasenübergang zu erkennen. Zur Auftragung der Mischung MS2 fehlen die fluid-kristallinen Phasenübergänge der Komponenten und in der Mischung MS3 der fluid-kristalline Phasenübergang. Aufgrund der erwähnten Problematik der Phasenbestimmung wird die Mischung PnBAPS70/PFA191 hier nicht mit berücksichtigt. Für die Mischung Si103/Si136 liegen die zwei Kurven in der Auftragung nicht unterscheidbar nebeneinander, was an ihrem ausgesprochen schwach ausgeprägten Solidusminimum liegt. Die Mischungsverhältnisse der Solidusminima der Mischungen sind mit Sternen gekennzeichnet.

Bei den Mischungen PS85/PS109a,b von identischen Radienverhältnissen kann der Einfluss einer zusätzlichen Polydispersität beobachtet werden. Glasartige Festkörper zeigen sich bei

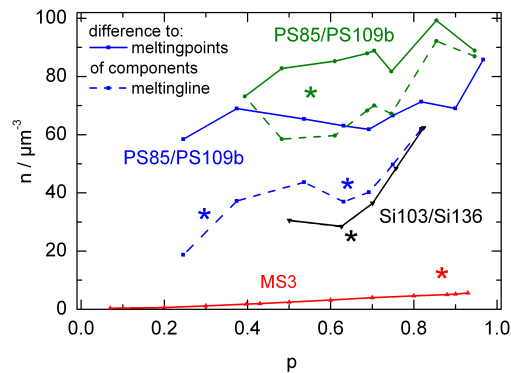


Abbildung 4.24: Die relative Lage des Übergangs zum glasartigen Festkörper über dem Mischungsverhältnis unterschiedlicher Mischungen. Die durchgezogenen Linien bezeichnen die Differenzen zwischen der Anzahldichten des Übergangs zum glasartigen Festkörper und der Verbindungslinie der fluid-kristallinen Phasenübergangspunkte der Komponenten (n_{ij} , die blauen, gestrichelten Kurven der $n^{-1}(p)$ -Phasendiagramme): $n_G - n_{ij}$. Die gestrichelten Linien stellen die Differenz zwischen der Anzahldichten des Übergangs zum glasartigen Festkörper und des fluid-kristallinen Phasenübergangs dar: $n_G - n_M$ (Daten unterscheiden nicht zwischen n_M und n_F). Sterne markieren die Mischungsverhältnisse der jeweiligen Solidusminima. Als Übergangsanzahldichte n_G wurde der Mittelwert zwischen der ersten glasartigen und der letzten kristallinen (fluiden) Anzahldichte verwendet.

niedrigeren Anzahldichten, wenn die Komponente PS109b durch die polydispersere Komponente PS109a (26% gegenüber 3%) ersetzt wird ([243]).

Es lässt sich bei allen Mischungen erkennen, dass sich der Übergang zum glasartigen Festkörper nicht parallel zum Verlauf des fluid-kristallinen Phasenübergangs orientiert. Im Gegenteil, bei Mischungsverhältnissen um die Solidusminima lassen sich glasartige Festkörper den meisten Mischungen in kleinerem Abstand zur fluid-kristallinen Phasengrenze beobachten. Damit kann ein Zusammenhang mit der dort vorliegenden schlechten Mischbarkeit im Kristallinen und starken Verlangsamung des Kristallisationsprozesses von letztem Abschnitt vermutet werden.

4.5 Elastizität in Mischungen

Die Elastizität eines Festkörpers ist abhängig von seiner Struktur und Wechselwirkung, weswegen der Schermodul als Indikator für derartige Veränderungen in Mischungen verwendet werden kann.

In diesem Kapitel werden Schermoduln verschiedener Mischungen Größenverhältnisse $\Gamma = 0,9, 0,82$ und $0,57$ (und $0,39$) zunächst in ihrem maximal erreichbaren Betrag (Abschnitt 4.5.1), dann in ihrem zeitlichen Verhalten (Abschnitt 4.5.2) in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und der Anzahldichte gezeigt und besprochen. Darüber hinaus wurde für die Mischung $\Gamma = 0,9$ (PS90/PS100b) zusätzlich auf zeitunabhängige Untersuchungen von Patrick Wette zurückgegriffen. Von Lindsay und Chaikin ([201]), die bisher einzig bekannte Arbeit die den Schermodul von Mischungen geladener kolloidaler Partikel zum Thema hat, wurde ein einfaches Modell zur Berechnung des Schermoduls ungeordneter Substitutionskristalle entwickelt. Dieses Modell wird zum Vergleich mit den Messdaten verwendet. Die Schermodulmessung fand stets in mittlerer Höhe der Küvette statt, so dass mögliche (komponentenspezifische) Sedimentationseffekte einen nebensächlichen Faktor darstellen. Zur besseren Orientierung werden bei der Erwähnung der verschiedenen Mischungen ihr zugeordneter Phasendiagrammtyp als Stichwort erwähnt.

4.5.1 Das kompositionsabhängige Elastizitätsverhalten

In diesem Abschnitt werden Untersuchungen bezüglich der Abhängigkeit des Schermoduls vom Mischungsverhältnis und der Anzahldichte der Mischungen PS90/PS100b, PS100b/PnBAPS122 und PnBAPS70/PnBAPS122 präsentiert. Dabei wurde bei den einen Zeitverlauf aufweisenden Proben jeweils der Schermodulplateauwert verwendet (siehe nächster Abschnitt 4.5.2). Für jeden Messpunkt wurde jeweils über mehr als 5 Messwerte von deionisierten Proben gemittelt.

Das Elastizitätsverhalten der Mischung PS90/PS100b (spindelförmig)

Der Schermodul von ungeordneten Substitutionskristallen wurden von P. Wette in unserer Arbeitsgruppe an drei Mischungen untersucht. Die Abbildung 4.25, links, zeigt Messungen in einer Kreislaufpräparation bei konstanter Anzahldichte, für die Mischungen PS90/PS100b mit dem Radienverhältnis $\Gamma = 0,90$ und dem Ladungsverhältnis $\Lambda = 0,96$ bei $n = (20,0 \pm 0,4)\mu\text{m}^{-3}$ (schwarze), für PS85/PS100a mit $\Gamma = 0,85$ und $\Lambda = 1,00$ bei $n = (10,0 \pm 0,4)\mu\text{m}^{-3}$ (blau) und für PS120/PS156 mit $\Gamma = 0,77$ und $\Lambda = 0,77$ bei $n = 0,9\mu\text{m}^{-3}$ (rot) ([353], [347]). Für die Mischung PS90/PS100b wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Phasendiagramm ermittelt (siehe Abb. 4.1, rechts). Die Anzahldichte ihrer fluid-kristallinen Phasengrenze läuft im Mittel linear mit dem Mischungsverhältnis und der Koexistenzbereich ist spindelförmig. Die Proben liegen vom Phasenübergang aus gesehen tief in der kristallinen Phase. Für die anderen beiden Mischungen ist der Verlauf der Phasengrenze nicht bekannt.

Für alle drei Mischungen findet man einen grob linearen Verlauf des Schermoduls mit dem

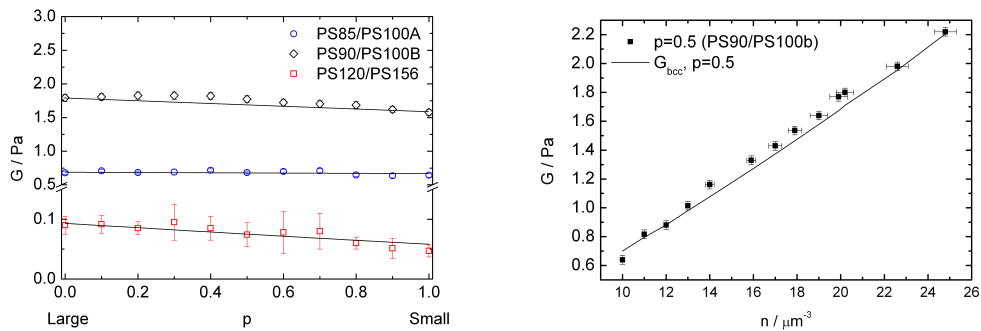


Abbildung 4.25: Links: Schermoduln der Mischungen PS90/PS100b (schwarze \diamond , $n = (20,0 \pm 0,4)\mu\text{m}^{-3}$), PS85/PS100a (blaue \circ , $n = (10,0 \pm 0,4)\mu\text{m}^{-3}$) und PS120/PS156 (rote \square , $n = 0,9\mu\text{m}^{-3}$). **Rechts:** Schermodul der Mischung PS90/PS100b des Mischungsverhältnisses $p = 0,5$ in Abhängigkeit von der Anzahldichte. Die im vollentsalzten Zustand in Kreislaufpräparation gemessene Schermoduln (Symbole) von bcc-Kristallen können mit dem Modell von Lindsay und Chaikin (Formel 3.24) beschrieben werden (Linie). Messungen von P. Wette et al. aus [353], [347].

Mischungsverhältnis. Für eine bcc-Struktur ausgewertet, sieht man für PS90/PS100b leichte Abweichungen von berechneten Werten nach dem Modell von Lindsay und Chaikin für ungeordnete Substitutionskristalle, welche jedoch zu schwach ausgeprägt sind um für eine Überstruktur (bei $p = 0,5$ der Stöchiometrie AB) zu sprechen. In [347] wurde zusätzlich für ein Mischungsverhältnis von $p = 0,5$ die Abhängigkeit des Schermoduls von der Partikelanzahldichte ($10\text{-}25\mu\text{m}^{-3}$) untersucht. Die Daten konnten unter kleinen Abweichungen mit dem genannten Modell beschrieben werden. Die Mischung ist in Abbildung 4.25, rechts, abgebildet.

Das Elastizitätsverhalten der Mischung PS100b/PnBAPS122 (azeotrop)

Zur Untersuchung der Mischung bezüglich seines Schermoduls der kristallinen Phase wurden Proben der Mischungsverhältnisse $p = 0,5\text{-}1$ bei einer konstanten Anzahldichte von $n = (6,44 \pm 0,08)\mu\text{m}^{-3}$ in Standpräparation untersucht. Die Anzahldichte ist so gewählt, dass sie nicht zu nah an der fluid-kristallinen Phasengrenze liegt, jedoch niedrig genug, damit Mischungsverhältnisse das Solidusminimum des Phasendiagramms um $p = 0,8$ (siehe Abbildung 4.2, rechts) überspannen. Bei kleineren p verhindert die stark ansteigende Turbidität der Proben Messungen des Schermoduls und der statische Lichtstreuung. In der Abbildung 4.26 sind die Plateau-Schermodulwerte von Proben der Mischungsverhältnisse $p = 0,5\text{-}1$ bei konstanter Anzahldichte $n = (6,44 \pm 0,08)\mu\text{m}^{-3}$ aufgetragen. Zunächst fällt ein starker Abfall des Schermoduls mit steigendem Mischungsverhältnis auf. Dieser ist nach dem Modell von Lindsay und Chaikin 3.24 zu erwarten. Die von dem Modell vorausgesagten Kurven sind zum Vergleich in der Abbildung 4.26 unter der Annahme einer Fremdionenkonzentration von $c_s = 0,2 \mu\text{M}$ bzw. der theoretisch minimalen Fremdionenkonzentration (siehe 3.3) als rote bzw.

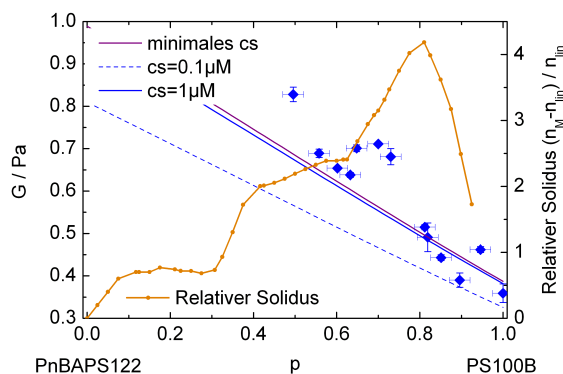


Abbildung 4.26: Der Schermodul der PS100b/PnBAPS122-Mischungen über dem Mischungsverhältnis bei konstanter Anzahldichte $n = 6,44 \mu\text{m}^{-3}$. Photographien der Proben sind in 4.18 zu sehen. Die Gerade ist der nach Lindsay und Chaikin 3.24 errechnete Schermodul unter der Annahme einer Fremdionenkonzentration von $0,2 \mu\text{M}$. Die relative Form des Solidus (aus Abb. 4.9) ist als orangene Punktlinie eingezeichnet.

violette Linie eingetragen. Bei diesem direkten Vergleich ist zu erkennen, dass die Daten mit ihrer relativ starken Streuung für $p \leq 0,81$ tendenziell nach oben, bei $0,81 \leq p \leq 1$ nach unten abweichen. Dieser Verlauf folgt nicht direkt der relativen Form des Solidus, die in Orange mit in die Graphik eingetragen ist, deren Solidusmaximum jedoch bei $p = 0,8$ liegt (aus Abb. 4.9). Ein ähnlicher, stufenförmiger Verlauf des Schermoduls wurde in früheren, unveröffentlichten Untersuchungen an einer Mischung PS109''/PS109' aus Partikeln gleichen Radius aber mit einem Ladungsverhältnis $\Lambda = 0,76$ und einer Mischung, PS109''/PS137', mit fast identischem Ladungsverhältnis $\Lambda = 0,99$, jedoch unterschiedlichen Größen $\Gamma = 0,80$ beobachtet ([95]). Das im Abbildungsanhang B.33 abgebildete Schermodul zeigt ein bei beiden Mischungen ähnliches, leicht stufenförmiges Verhalten um $p = 0,6 \pm 0,1$. Anhand der in Kapitel 4.2 erstellten Übersicht kann für die letztere Mischung ein Phasendiagramm in Form eines oberen oder unteren azeotropen Typs als wahrscheinlich angesehen werden. Wie auch dort sind diese Abweichung unter der Annahme ungeordneter Substitutionskristalle nicht zu erklären. Eine mögliche Erklärung des Effekts wäre eine Seigerung während der Verfestigung, durch die die Kristallite seitlich des Solidus-Extremwerts jeweils lokal mit der kleineren bzw. größeren Komponente angereichert wären. Seigerungen zuträglich sind ein breiter Koexistenzbereich, der seitlich des Solidusminimums hier auch vorliegt, und eine geringe Partikeldiffusion. Die Verfestigungszeiten der Mischung werden weiter unten besprochen (Abbildung 4.29, rechts). Auch sie weisen ein stufenförmiges Verhalten um $p = 0,8$ auf.

Das Elastizitätsverhalten der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 (eutektisch)

Der Schermodul kristalliner Proben der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 wurde bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen p und Anzahldichten n gemessen. Aufgrund des lang-

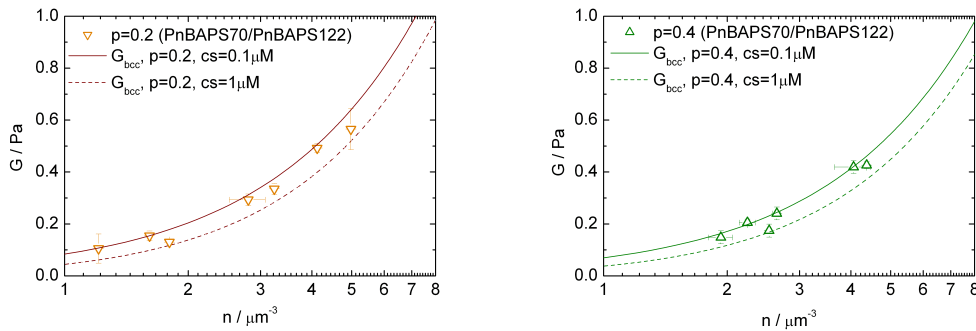


Abbildung 4.27: Schermodul der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 in Abhängigkeit von der Anzahldichte n für die Mischungsverhältnisse $p = 0,2$ (links) und $p = 0,4$ (rechts). Die Symbole sind Messwerte von Standproben, die Linien theoretische Kurven nach dem Modell 3.24 für ungeordnete bcc-Substitutionskristalle. Durchgezogene Linien sind mit einer Fremddionenkonzentration von $c_S = 0,1\mu\text{M}$, gestrichelte Linien mit $c_S = 1\mu\text{M}$ errechnet. Die Messungen der Mischungen $p = 0,2$ und $0,4$ sind mit einer theoretische Kurve um $c_S = 0,1\mu\text{M}$ anpassbar.

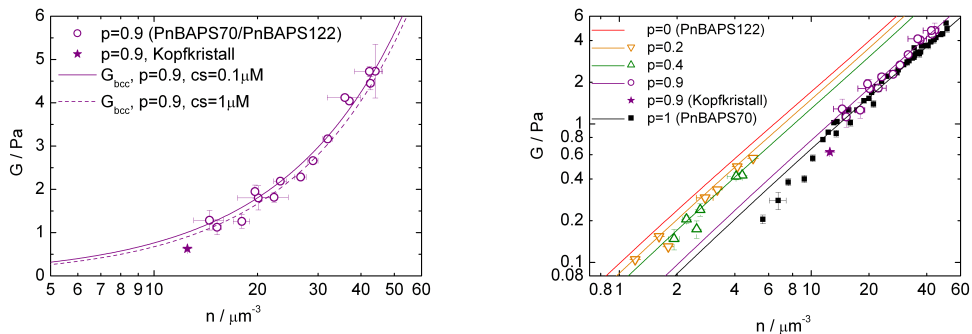


Abbildung 4.28: Schermodul der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 in Abhängigkeit von der Anzahldichte n , links für $p = 0,9$, rechts als eine Übersicht für verschiedene Mischungsverhältnisse p . Die Symbole sind Messwerte, die Linien sind theoretische Kurven nach dem Modell 3.24 für ungeordnete bcc-Substitutionskristalle. Durchgezogene Linien sind mit einer Fremddionenkonzentration von $c_S = 0,1\mu\text{M}$, gestrichelte Linien mit $c_S = 1\mu\text{M}$ errechnet. Die Komponente PnBAPS70 wurde sowohl in Stand- als auch in Kreislaufpräparation gemessen und ist gesondert in Abbildung 3.14, links, zu finden.

samen Kristallisationsprozesses der Mischung $p = 0,9$ musste die Wahl der Präparation auf deionisierte Standproben (2ml) fallen. Wie in 3.14 gezeigt, unterscheiden sich die Fremddionenkonzentrationen der verschiedenen Präparationsmethoden wenig von einander, im Bezug auf die Schermodulmessung weist die Kreislaufpräparation jedoch weniger individuelle Abweichungen auf.

Die Abbildungen 4.27 und die linke Seite von 4.28 zeigen anzahl-dichteabhängige Schermodulmessungen der Mischungsverhältnisse $p = 0,2$ (orange), $0,4$ (grün) und $0,9$ (violett). Die

Symbole stellen gemessene Schermodulplateauwerte dar, die jeweils über mehr als 5 Messwerte gemittelt wurden. Die Linien sind theoretische Kurven unter Verwendung des Modells der Paarwechselwirkungsenergien (nach 3.24) für bcc-Substitutionskristalle. Es wurde dazu der Radius und die effektive Schermodulladung der Komponenten, das Mischungsverhältnis und eine Fremdionenkonzentration von $c_S = 0,1\mu\text{M}$ (durchgezogene Linien) bzw. $c_S = 1\mu\text{M}$ (gestrichelte Linien) verwendet. Man bemerkt, dass die theoretischen Kurven den Schermodulverlauf der Mischung gut wiedergeben. Für alle drei Mischungen gelingt eine Anpassung unter Verwendung einer Fremdionenkonzentration um $c_S = 0,1\mu\text{M}$. Mögliche Überstrukturen, für die sich in Kapitel 4.4 in der Lichtstreuung einer Probe $p = 0,4$, $n = 2,5\mu\text{m}^{-3}$ (siehe Abb. 4.19, rechts) Hinweise finden, sollten sich im Schermodul niederschlagen, worauf es keine Anhaltspunkte gibt.

Die Abbildung 4.28, rechts, zeigt eine Übersicht der Schermoduln der Mischungen und reinen Komponenten. Alle theoretische Linien sind unter der Annahme von $c_S = 0,1\mu\text{M}$ berechnet. Die Messungen der Komponente PnBAPS70 (schwarz) war schon in der Abbildung 3.14, links, zu sehen. Bei kleinen Anzahldichten weicht sie leicht zu kleineren, bei hohen zu größeren Schermoduln ab (logarithmische Skala), was mit morphologischen Unterschieden begründet wurde. Die Proben wurden sowohl in Stand- als auch in Kreislaufpräparation gemessen. Bei kleinen Anzahldichten findet man einen zu kleineren Werten neigenden Schermodul (logarithmische Auftragung), was möglicherweise an der Nähe der Phasengrenze liegt ([302]). Für die Komponente PnBAPS122 lag eine Messreihe von P. Wette in Kreislaufpräparation vor, die nur mit Hilfe einer Annahme von $c_S = 1\mu\text{M}$ mit einer theoretischen Kurve angepasst werden kann. Sie ist im Anhang in Abbildung B.13 dargestellt und wurde nicht mit in die Übersicht genommen. Die Komponente PnBAPS122 wird in der Übersicht von einer theoretischen Kurve (rot) repräsentiert.

Der als violetter Stern eingetragene Messpunkt bezieht sich auf eine bei $p = 0,9$ in Koexistenz auftretende, aufschwimmende kristalline Phase, die in Kapitel 4.6 untersucht wird. Die aus dem kristallinen Bereich entnommene Probe der sich fluid/kristalliner Koexistenz befindlichen Suspension $p = 0,9$ und $n = 12\mu\text{m}^{-3}$ besitzt damit nachweislich einen Schermodul. Dieser ist im Vergleich zu dem Verlauf der anderen Proben des Mischungsverhältnisses $p = 0,9$ zu kleineren Werten und damit zu Werten der Komponente PnBAPS70 hin verschoben. Eine ausführliche Diskussion folgt im Abschnitt 4.6.

4.5.2 Das zeitabhängige Elastizitätsverhalten

Wie im Abschnitt 3.5 anhand von Abbildung 3.13 besprochen, besitzen die untersuchten deionisierten reinen Komponenten nach einer kurzen Kristallisationszeit einen über Tage konstanten Schermodul. Messungen des Schermoduls im fluid/kristallinen Koexistenzbereich bereiten Schwierigkeiten, da sich die Kristalle unter Scherung bewegen und leicht zu schmelzen sind. Was bisher keine Aufmerksamkeit auf sich zog, ist der kaum erkennbare Anstieg des Schermoduls gegen Anfang der Messzeit. Im Gegensatz zu den einkomponentigen Systemen ist dieses zeitabhängige Verhalten in Proben der Mischungen PS100b/PnBAPS122, PnBAPS70/PnBAPS122 und PnBAPS70/PTFE180 sehr viel stärker ausgeprägt. Die Mischung PS90/PS100b mit einem spindelförmigen Phasendiagramm ohne ausgeprägtes Solidusminimum und kein zeitlich ansteigender Schermodul konnte in Stichproben ($p = 0,6$ $n =$

2,7 und $3,46\mu\text{m}^{-3}$, $p = 0,4$ $n = 1,72\mu\text{m}^{-3}$) beobachtet werden.

Für die in diesem Abschnitt präsentierten zeitabhängigen Schermoduluntersuchungen wurde der Schermodul eines repräsentativen Kristalliten nach der Scherschmelze einige Tage lang ermittelt. Dies wurde teilweise mehrmals zeitversetzt wiederholt. Während der genannten Zeit sollten Sedimentationsvorgänge, sieht man von der Probe PTFE180 ab, vernachlässigbar sein. Im vorherigen Abschnitt 4.5.1 wurde jeweils die maximal erreichte Höhe des Schermoduls verwendet.

Die Mischung PS100b/PnBAPS122 (azeotrop)

Das Phasendiagramm der Mischung PS100b/PnBAPS122 zeigt eine Abweichung der fluidkristallinen Phasengrenze zu höheren Anzahlichten (siehe Abb. 4.2, rechts). Der zeitliche Verlauf des Schermoduls wurde bei konstanter Anzahlichte $n = 6,44\mu\text{m}^{-3}$ für unterschiedliche Mischungsverhältnisse, die das Solidusminimum um $p = 0,8$ einschließen, untersucht. Alle Proben waren zum Zeitpunkt des ersten gemessenen Schermoduls dem Augenschein nach vollständig kristallin. In der Abbildung 4.29, links, ist die Entwicklung des Schermoduls über der Standzeit nach der Scherschmelze aufgetragen.

Die Probe $p = 0,95$, die hier repräsentativ für die Mischungsverhältnisse von $0,85 \leq p \leq 1$ steht, besitzt einen schnellen Kristallisationsprozess. Minuten nach der Scherschmelze ist der Schermodul messbar. Er bleibt konstant in der Zeit, ein Verhalten, dass von früheren Messungen einkomponentiger Proben bekannt ist.

Im Gegensatz dazu ist der Kristallisationsprozess der Proben von $p = 0,6, 0,7, 0,75$ (repräsentativ für $0,5 < p < 0,85$) länger (siehe Kapitel 4.4). Ein Schermodul ist erst nach einigen Stunden zu ermitteln. Der Schermodul steigt im Laufe der Zeit an und mündet in einem Plateaubereich. Es werden 1 - 2 Stunden zum Erreichen des Plateauswerts G_∞ benötigt und Werte von $\Delta G_{rel} = (G_\infty - G_{min})/G_\infty \approx 0,08$ überstrichen, wobei dieser Wert aufgrund eines großen systematischen Fehlers in G_{min} nicht sehr genau ist. Der Datenverlauf kann u.a. mit einer exponentielle Annäherung beschrieben werden (weiter unten dazu mehr). Wenn die Datenverläufe unterschiedlicher p auf ihren Plateauwert normiert und in der Zeit verschoben werden, sind sie deckungsgleich. Dies ist im Anhang in Abbildung B.28 dokumentiert, in der zusätzlich auch Messungen von $p = 0,5$ und $p = 0,82$ enthalten sind. Dies bedeutet, dass innerhalb des Bereichs $0,5 < p < 0,85$ keine Unterschiede in der Form des Schermodulanstiegs erkannt werden können.

Die Mischungsverhältnisse des zeitabhängigen Schermoduls können mit der Dauer des Kristallisationsprozesses und dem Solidusminimums in der Abbildung 4.29, rechts, verglichen werden. Einerseits wurde die Zeitdauer nach der Scherschmelze bis zum Erscheinen erster Kristallite (Induktionszeit, rote Dreiecke) und der anscheinend vollständigen Kristallisation (violette Quadrate) visuell abgeschätzt. Andererseits ist die Dauer bis zum Erreichen des Schermodulplateaus durch schwarze Rauten eingetragen oder, wenn kein Anstieg im Messbereich vorlag, die Zeit bis zur ersten Messung mit schwarzen Pfeilen markiert. Es muss davon ausgegangen werden, dass die Induktionszeit tendenziell leicht überschätzt wird, jedoch lassen sich erste Kristallite besonders in langsamer kristallisierenden Suspensionen gut identifizieren. Wie schon erwähnt wurde, ist es schwer abzuschätzen, wann die zylindrischen Küvetten keinen fluid geordneten Anteil mehr enthalten. Die Zeit bis zum Erreichen von G_∞ kann als

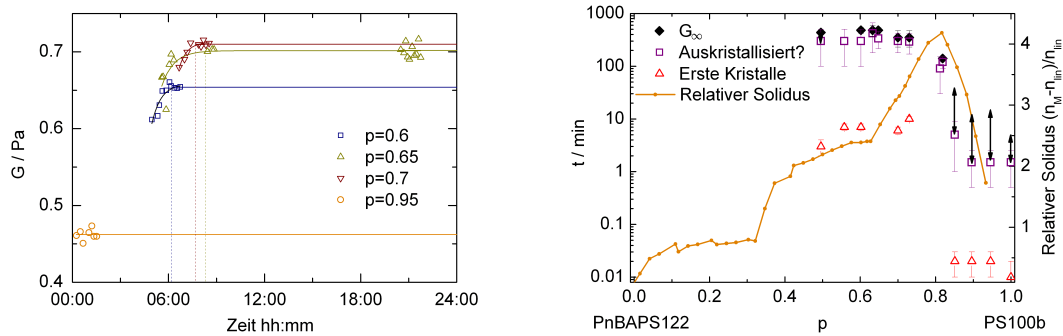


Abbildung 4.29: Links: Die Entwicklung des Schermoduls der PS100b/PnBAPS122-Mischung über der Standzeit ab Scherschmelze deionisierter 2ml-Proben mit $n = 6,44\mu\text{m}^{-3}$ und unterschiedlichen Mischungsverhältnissen. Hier muss der erste abgebildete Messwert nicht unbedingt mit dem ersten messbaren Schermodul zusammen fallen. Der Plateauwert des Schermoduls fällt mit steigendem p , siehe hierzu Abschnitt 4.5.1. Bei den durchgezogenen Kurven handelt es sich um eine Anpassung der Daten mit der Formel $G = G_\infty + A_1 \exp(-t/t_G)$. Vertikale gestrichelte Linien markieren den Anfang des Plateaus. **Rechts:** Die Zeitspanne bis zum Erscheinen erster Kristalle (Induktionszeit, rote Δ) und zur anscheinend abgeschlossenen Kristallisation (violette \square), abhängig vom Mischungsverhältnis, wurden über visuelle Beobachtungen erhalten. Das Erreichen des maximalen Schermoduls zeigen schwarze \blacklozenge bzw. Bereiche \downarrow an. Die relative Form des Solidus (aus Abb. 4.9) ist als orangene Punktlinie eingezeichnet.

Fehlerbereich des Zeitpunktes der vollständigen Kristallisation dienen. Die Graphik kann nur eine Einschätzung der Größenordnung leisten.

Es ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Phänomen des zeitabhängigen Schermoduls und den Mischungsverhältnissen mit verlangsamten Verfestigungsprozess zu erkennen. Zum weiteren Vergleich ist die relative Form des Solidus (aus Abb. 4.9) in Orange mit in die Graphik 4.29, rechts, eingetragen. Das Mischungsverhältnis des Solidus-Extremwerts, $p = 0,8$, fällt mit dem des Anstieg der Verfestigungszeit zusammen ($p < 0,8$). Wie weiter oben besprochen zeigte auch der Plateauwert des Schermoduls einen stufenartigen Verlauf um diesen Wert (siehe 4.26), weswegen eine Seigerung während der Verfestigung vermutet wurde.

Die Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 (eutektisch)

Auch bei der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122, die in der Verfestigungsdauer noch stärkere Unterschiede mit dem Mischungsverhältnis zeigt und ein ausgeprägtes Stabilitätsminimum der kristallinen Phase besitzt, fiel besagtes Phänomen beim Messen des Schermoduls auf. In der Abbildung 4.30 sind Datenreihen des Schermoduls über der Standzeit nach einer Scherschmelze für die reinen Komponenten und unterschiedliche Mischungen verschiedener Anzahlichten zu sehen.

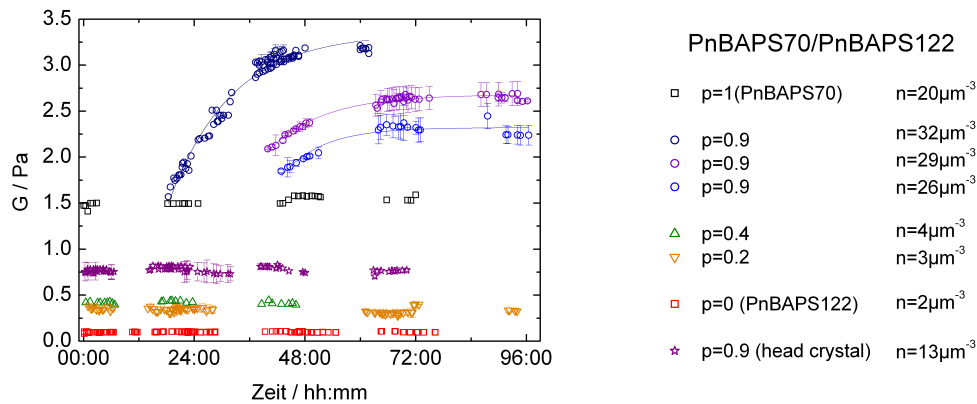


Abbildung 4.30: Entwicklung des Schermoduls über der Zeit der reinen Komponenten und Mischungen von PnBAPS70/PnBAPS122 sowie die Messung des abseparierten *Kopfkristalls* der koexistenten Probe $p = 0,9$, $n = 12 \mu\text{m}^{-3}$, auf die in Kapitel 4.6.3 eingegangen wird. An die Daten ist eine exponentielle Annäherung $G = G_{\infty} - A_{G1} \cdot e^{-(t/t_G)}$ angepasst (Linien).

Ein schneller Kristallisationsprozess und daran anschließender, über Tage konstanter Schermodul findet man bei Mischungen fern des Solidusminimums, hier repräsentiert durch die Proben $p = 0,2$, $n = 3 \mu\text{m}^{-3}$ und $p = 0,4$, $n = 4 \mu\text{m}^{-3}$.

Im Gegensatz dazu steht das Verhalten der Mischung $p = 0,9$ unterschiedlicher Anzahldichte nahe des Solidusminimums, es zeigt einen ansteigenden und sättigenden Schermodulverlauf. Um quantitative Aussagen über den Verlauf des Schermoduls mit der Zeit zu machen, wurden an die experimentellen Daten dieser Mischung (wie auch für PS100b/PnBAPS122 und PnBAPS70/PTFE180) eine exponentielle Annäherung $G = G_{\infty} - A_{G1} \cdot e^{-(t/t_G)}$ angepasst. In der Abbildung 4.31 sieht man jedoch, dass die Beschreibung der Kurvenform nicht eindeutig ist, denn alternativ kann auch ein Potenzgesetz $G(t) = -A_{G2} \cdot |t - t_C|^V + G_0$ an die Kurve angepasst werden. t_C bezeichnet die Zeit nach der das Plateau erreicht ist. Die Potenz v nimmt Werte um 2-3 ein. Aufgrund der langsamen Verfestigung lässt sich der Schermodul erst nach etwa 43h, 40h bzw. 18h Standzeit messen (für $n = 26, 29$ und $32 \mu\text{m}^{-3}$). Man sieht also, dass wie in einkomponentigen Systemen der Kristallisationsprozess bei einer höheren Unterkühlung schneller verläuft. Daraufhin wächst der Schermodul über etwa 30h, 46h bzw. 45h lang an, bis er einen Plateauwert G_{∞} erreicht. Er überstreicht dabei Schermodulwerte von $\Delta G_{rel} = (G_{\infty} - G_{min})/G_{\infty} \approx 0,20, 0,21$ bzw. $0,54$, wobei dieser Wert aufgrund eines großen systematischen Fehlers in G_{min} , das zu Anfang steil ansteigt, nicht sehr genau ist. Mit wachsender Anzahldichte ergibt sich ein höherer Plateauwert, der dem Modell von Lindsay und Chaikin folgt (siehe oben). Damit ist der Schermodulanstieg der höher konzentrierten Suspension in Länge und Höhe ausgeprägter und insgesamt steiler (siehe auch Abbildungsanhang B.29). Alle Zahlenangaben zur Kurvenform sind mit hohem Fehler behaftet. Aus der Abbildung 4.31 ist jedoch auch ersichtlich, dass wiederholte Messungen an verschiedenen Kristalliten eine Reproduzierbarkeit des Vorgangs bestätigen.

Die Abbildung 4.32, links, zeigt Schermodulmessungen bei konstanter, hoher Anzahldichte

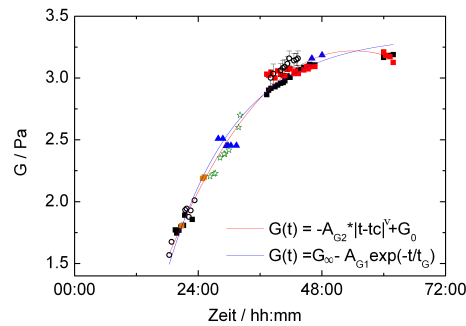


Abbildung 4.31: Entwicklung des Schermoduls über der Zeit. Probe $p = 0,9$, $n = 32\mu\text{m}^{-3}$ aufgeschlüsselt in die unterschiedlichen Messungen an verschiedenen Kristalliten. Man erkennt, dass die Messung reproduzierbar ist. Die Linien sind Kurvenanpassung mit einem Potenzgesetz mit Potenzen v um 2-3 (rot) und einem exponentiellen Anstieg (blau).

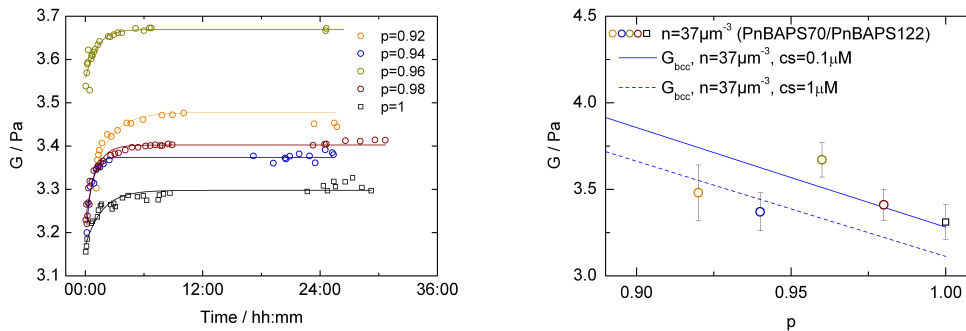


Abbildung 4.32: Schermodulmessung der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 bei $n = 37\mu\text{m}^{-3}$ für verschiedene Mischungsverhältnisse $p = 0,92-1$ in deionisierten 2ml-Standpräparationen. **Links:** Entwicklung des Schermoduls über der Standzeit nach der Scherschmelze. An die Daten ist eine exponentielle Annäherung angepasst (Linien). **Rechts:** Die Plateauwerte G_{∞} des Schermoduls des linken Diagramms (Symbole) über p im Vergleich mit dem Modell von Lindsay und Chaikin (3.24) bei verschiedenen Fremdkonzentrationen (Linien). Die Symbole richten sich in Farbe und Form nach dem linken Diagramm.

von $n = 37\mu\text{m}^{-3}$ der Mischungsverhältnisse $p = 1 - 0,92$, die sich von der kleinen Komponente her dem Solidusminimum nähern. Die visuell feststellbaren Unterschiede in der Dauer des Kristallisationsprozesses, wie in den Abbildungen 4.21 dokumentiert, bilden sich auch hier in der Zeitpunkt des ersten, messbaren Schermoduls ab (von Minuten zu einer Stunde). Es folgt ein kurzer, klar erkennbarer Anstieg des Schermoduls, auch für die einkomponentige Suspension. Er ist jedoch nur von 1-3 Stunden Dauer und nur von $\Delta G_{rel} \approx 0,04-0,05$ Höhe (siehe auch Anhang B.30). Die erreichten Plateauwerte G_{∞} weichen von den nach dem Modell von Lindsay und Chaikin zu erwartenden Werten nicht stark ab, wie in Abbildung 4.32 zu erkennen ist. Als zusätzliche systematische Fehler können individuelle Abweichungen in der

unterschiedlich unebenen Ionenaustauscherbefüllung und Unterschiede zwischen den einzelnen Kristalliten vermutet werden.

Die Mischung PnBAPS70/PTFE180

Die Mischung PnBAPS70/PTFE180 hat im Vergleich zu den vorherigen Mischungen in ihrem Phasendiagramm ein sehr viel ausgeprägteres Stabilitätsminimum der kristallinen Phase als die vorherigen Mischung (siehe Abb. 4.6, rechts). In der Abbildung 4.33 sind stichprobenartige Messungen an Mischungsverhältnissen $p = 0,28$ und $0,98$, links und rechts vom Minimum bei ähnlichen Anzahldichten zu sehen. Darüber hinaus ist der Schermodul von $p = 0,98$ zusätzlich bei einer dreifach höheren Anzahldichte gemessen worden.

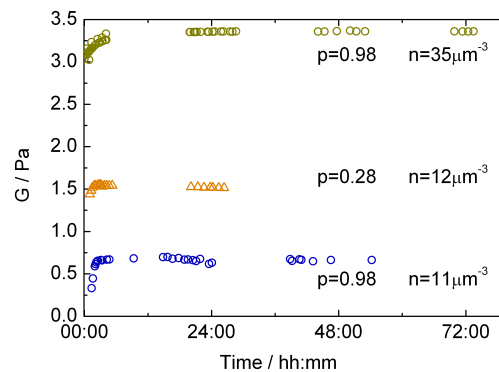


Abbildung 4.33: Entwicklung des Schermoduls über der Zeit der Mischung PnBAPS70/PTFE180 von $p = 0,98$, $n = 11\mu\text{m}^{-3}$ und $n = 35\mu\text{m}^{-3}$ mit $G_\infty = (0,67\pm 0,08)\text{Pa}$ bzw. $(3,36\pm 0,07)\text{Pa}$ (f097S,B) sowie $p = 0,28$, $n = 12\mu\text{m}^{-3}$ mit $G_\infty = (1,53\pm 0,02)\text{Pa}$ (f028A). Pro Kurve liegen Daten von 2-3 Messungen übereinander.

In der Probe mit der hohen Anzahldichte konnte ein Schermodul nach Minuten gemessen werden, bei den anderen erst nach ca. 1 Stunde. Die Beurteilung der Kurvenform ist aufgrund der wenigen Daten problematisch. Die Probe $p = 0,98$, $n = 35\mu\text{m}^{-3}$ zeigt den flachsten aber ausgeprägtesten Anstieg von 4h und über 1Pa mit $\Delta G_{rel} = 0,25$. Der Anstieg der geringer konzentrierten Proben dauert 50min bzw. 100min über 0,1Pa bzw. 0,3Pa mit $\Delta G_{rel} = 0,06$ bzw. 0,5 für $p = 0,28$ und $0,97$. Die erreichten Plateauwerte sind innerhalb der Fehlergrenzen für c_S zwischen $1\mu\text{M}$ und der theoretisch minimalen Fremdionenkonzentration (3.3) mit dem Modell von Lindsay und Chaikin vereinbar.

4.5.3 Zusammenfassung und Diskussion

Der Schermodul mehrerer Mischungen wurde abhängig von der Standzeit nach der Scherschmelze für unterschiedliche Mischungsverhältnisse und Anzahldichten gemessen. Die untersuchten Mischungen gehören unterschiedlichen Phasendiagrammtypen an: Die Mischung PS90/PS100b zeigt eine fluid-kristalline Phasengrenze, deren Anzahldichte linear mit p verläuft, für PS100b/PnBAPS122, PnBAPS70/PnBAPS122 und PnBAPS70/PTFE180 weicht sie immer mehr von diesem Verhalten zu höheren Anzahldichten ab.

Eine Besonderheit stellt eine Abweichung von dem bisher beobachteten zeitlichen Verlauf des Schermoduls dar. Nach der auf die Scherschmelze folgenden Kristallisation beobachtete man bisher einen zeitlich konstanten Schermodul, wenn Sedimentation und Änderung der Fremdionenkonzentration ausgeschlossen werden konnten. Im Gegensatz dazu zeigen manche der untersuchten Mischungen einen mit der Zeit ansteigenden Schermodul, der auf einem Plateauwert mündet.

Der erste Unterabschnitt präsentiert die Resultate des Plateauwerts in Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis und Vergleichen mit dem Modell von Lindsay und Chaikin für einen ungeordneten Substitutionskristall. Der zweite Unterabschnitt widmet sich dem Zeitverhalten des Schermoduls.

Der kompositionsabhängige Schermodul

Zunächst wurde der Wert des konstanten Schermoduls beziehungsweise der erreichbare Plateauwert abhängig von der Anzahldichte, dem Mischungsverhältnis und, wenn vorhanden, in Bezug auf den Ort des Solidusminimums untersucht. Unabhängig von der Ausprägung eines Solidusminimums findet man für die verschiedenen Mischungen ein übereinstimmendes Verhalten: Der Schermodul kann im beobachteten Anzahldichtebereich mit dem Modell von Lindsay und Chaikin ([201]) beschrieben werden, das unter Verwendung der kompositionsabhängigen Paarwechselwirkungsenergie (3.24) für ungeordnete Substitutionskristalle entwickelt wurde.

Noch nicht verstanden sind nach oben und unten abweichende Schermodulwerte der Mischung PS100b/PnBAPS122 auf der groß- bzw. kleinkomponentigen Seite des Solidusminimums. Ein ähnlicher, stufenförmiger Verlauf des Schermoduls wurde schon einmal in früheren, unveröffentlichten Untersuchungen beobachtet (siehe B.33, [95]). Als mögliche Erklärung kämen Segregationseffekte in Frage.

Für alle hier untersuchten Mischungen gilt, dass sich der Schermodul der Komponenten im Rahmen der Fehler nicht stark unterscheidet, so dass kleine Abweichungen möglicherweise unbemerkt bleiben.

Auch die von Lindsay und Chaikin ([201]) gemessene Mischung $\Gamma = 0,50$ und $\Lambda = 0,44$, die bei $n = 14\mu\text{m}^{-3}$ bis auf Mischungsverhältnisse nahe der reinen Komponenten eine glasartige Struktur (siehe Abbildung B.31) zeigt, konnte grob mit dem erwähnten, von ihnen entwickelten Modell angepasst werden. Abweichungen ergeben sich nur auf der Seite der großen Komponente hin zu kleineren Schermoduln im Bereich glasartiger Phase und zu größeren für kristalline Proben. In diesem Zusammenhang fehlt die Kenntnis der fluid-kristallinen Phasengrenze um die Abweichungen zu interpretieren.

Von deutlichen Abweichungen von diesem Modell berichtet P. Wette ([353], [357]) für die Mischung PnBAPS68/PS100b. Sie weist in ihrem Phasendiagramm bei $p = 0,2$ ein scharfes Solidusmaximum auf (Phasendiagramm 4.5, links). Um diesen Wert besitzen die Mischungen bei hohen Anzahldichten ein erhöhtes Schermodul (siehe Anhang B.32). Eine mögliche Erklärung ist eine Erhöhung des Korngrenzenvolumens, was schon von anderen Autoren beobachtet wurde ([249], [250], [296]), eine andere argumentiert mit einer Entstehung eines geordneten Substitutionskristalls, wobei darauf hin gewiesen wird, dass dafür größere Abweichungen zu erwarten wären ([143], [206]).

Eine erfolgreiche Beschreibung der Daten mit dem Modell von Lindsay und Chaikin legt den Schluss nahe, dass es sich bei den Kristallen (nach Erreichen des Schermodulplateauwerts) um ungeordnete Substitutionskristalle handelt. Dies ist mit den Resultaten der Kristallstrukturuntersuchungen des Kapitels 4.4 vereinbar, sieht man von möglichen zusätzlichen Strukturreflexen der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122, $p = 0,4$ (siehe 4.19, rechts) ab, die sich nicht im Schermodul widergespiegelt haben.

Der zeitabhängige Schermodul

Die Messungen des Schermoduls in Abhängigkeit von der Standzeit für unterschiedliche Mischungen, Mischungsverhältnisse und Anzahldichten ergab folgendes Bild:

Die Probenstandzeit zu der ein erster Schermodul messbar ist zeigt eine deutliche Verlängerung (Stunden bis Tage statt Minuten) für Mischungen nahe eines Solidusminimums. Im selben Zusammenhang wurde im Abschnitt 4.4.6 eine Verlängerung der Induktionszeit und des Kristallisationsprozesses insgesamt dokumentiert. Des weiteren beobachtet man für konstante Mischungsverhältnisse eine Verkürzung dieser minimalen Standzeit zur Schermodulmessung bei Erhöhung der Anzahldichte, übereinstimmend mit der bekannten Beschleunigung des Kristallisationsprozess in Induktionszeit und Kristallwachstum mit steigender Unterkühlung für einkomponentige (z.B. [356]) und binäre Systeme ([354]).

Bei langsam kristallisierenden Proben nahe eines Solidusminimums zeigt sich ein nach der Scherschmelze zeitlich ansteigender Schermodul. Die Kurvenform des Schermodulverlaufs ist reproduzierbar. Dennoch erwies sich die Untersuchung eines Zusammenhangs zwischen der Form des Schermodulanstiegs mit n und p relativ zum Solidusminimum als schwierig. Dies beruht zum einen auf der Zeitauflösung von schnelleren Proben. Darüber hinaus sind kommen individuelle Abweichungen der Kristallite innerhalb einer Probe und von Ionentauscherebenen in Frage, da hier im Gegensatz zur anzahlrichteabhängigen Messung keine Mittlung unterschiedlicher Kristallite stattfinden konnte.

Die Mischung PS90/PS100b besitzt kein ausgeprägtes Solidusminimum und keine relativ zu ihren Komponenten verlängerten Verfestigungszeiten. In Stichproben konnte kein zeitlich ansteigender Schermodul beobachtet werden.

In der Mischung PS100b/PnBAPS122, die oben als Azeotrop eingeordnet wurde, zeigen die Proben gleicher Anzahldichte Verfestigungszeiten mit einem stufenförmigen Verlauf über dem Mischungsverhältnis. Zur Erinnerung, Unterschiede in der Kristallitgröße sind in diesen Proben nicht erkannt worden. Das Mischungsverhältnis der Stufe stimmt mit dem des relativen Solidusextremwerts überein. Die Proben mit langsamer Verfestigung weisen einen kurzen aber

deutlichen Schermodulanstieg auf. Innerhalb der Mischungsverhältnisse mit zeitabhängigen Schermodul sind für gleiche Anzahldichte sind jedoch keine Unterschiede in der Kurvenform des Schermodulanstiegs zu erkennen.

Proben der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 die sich bei konstanter, hoher Anzahldichte von der kleinen Komponente her dem ausgeprägten Solidusminimum nähern, besitzen visuell bestimmte, von $p = 1$ nach 0,92 zunehmende Kristallitgrößen und wachsende Verfestigungszeiten. Diese Mischungen zeigen alle einen kurzen zeitlichen Anstieg des Schermoduls. Die Kurvenformen sind ähnlich und ihre Abweichungen untereinander skalieren nicht mit dem Mischungsverhältnis. Direkt neben dem Solidusminimum ($p = 0,9$), bei Mischungen mit Verfestigungszeiten von Tagen ist der Effekt stark ausgeprägt. Dort zeigte sich bei der Erhöhung der Anzahldichte ein Trend zur Verstärkung des Effekts. Auch in der Mischung PnBAPS70-PTFE180 wurde diese Tendenz bei Mischungsverhältnissen nahe der kleinen Komponente bestätigt. Mit höherer Anzahldichte dauert der Anstieg länger und die Differenz im Wert ist größer. Die resultierende Kurvenform ist jedoch damit in PnBAPS70/PnBAPS122 steiler und in PnBAPS70/PTFE180 flacher. Darüber hinaus wurde auch in der einkomponentigen Probe PnBAPS70 bei hohen Dichten ein sehr kurzer, schwacher Anstieg des Schermoduls beobachtet, der mit der Anzahldichte an Ausprägung gewinnt. Zur Parametrisierung der Kurvenform des Schermodulanstiegs kann eine exponentielle Annäherung oder auch ein Potenzgesetz verwendet werden.

Die Veränderungen im Schermodul können unter anderem auf Änderungen in der Kristallstruktur und Morphologie, Zusammensetzung oder Wechselwirkung hinweisen:

Eine zeitliche Änderung der Kristallstruktur kann ausgeschlossen werden, da darauf keine Hinweise in der statischen Lichtstreuung gefunden wurden.

Während des Schermodulanstiegs ist in den Photographien 4.20 eine eindeutige Kristallitvergrößerung zu erkennen. Bei einer Kristallreifung steigt die Kristallitgröße bei fallendem Korn-grenzenvolumen während die Kristallinität der Probe näherungsweise erhalten bleibt. Reifung wurde in einkomponentigen, ladungsstabilisierten Partikeln beobachtet, bei stark unterkühlten Systemen waren Veränderungen in der Morphologie nach einer Zeitspanne von Tagen oder Wochen zu erkennen ([303]). Gegen diese Vermutung sprechen Messungen, die bei einer Morphologieveränderung von kleinen Kristallitgrößen zu großen auch unter Berücksichtigung der Anzahldichte und Fremdionenkonzentration eine Abnahme des Schermoduls beobachten ([250], [249]).

Begründen ließe sich dieser Anstieg nahe des Solidusminimums mit einem noch nicht abgeschlossenen Kristallwachstum, denn auch in einem akkumulierten Netzwerk von Kristallen wäre ein Schermodul messbar. In den Küvetten können minimale Mengen fluiden Materials unerkant bleiben, und ohne systematische Untersuchungen wären sie auch der statischen Lichtstreuung verborgen. Die Photographien einer kristallisierenden Probe mit $p = 0,9$ und $n = (32 \pm 1)\mu\text{m}^{-3}$, 4.20, schließen die Möglichkeit eines Kristallnetzwerks nicht aus. Auch wäre ein Kristallit nahe der fluid-kristallinen Phasengrenze leichter von Scherbewegungen der Messung zu destabilisieren, womit anfangs ein geringerer Schermodul gemessen würde.

Die Kristallinität einer Probe zeigt ein sättigendes Zeitverhalten (siehe Abschnitt 2.3.5). Den Modellen nach wächst sie nach einer Induktionszeit aufgrund von hoher Nukleationsrate und Kristallwachstum steil an. Danach geht sie in einen abgeflachten Bereich über, in dem Reifungsprozesse auftreten können. Im Abschnitt 4.4.6 wurde die nahe der Solidusminima auftretende Verlängerung des Kristallisationsprozesses besprochen. Als mögliche Faktoren

wurde eine erhöhte Nukleationsbarriere vermutet, die die Nukleationsratendichte erniedrigt und ein diffusionslimitierter (im eutektischen Fall zusätzlich komponentenselektiver) Einbau als kinetischer Grund für ein verlangsamtes Kristallwachstum genannt.

In Systemen des Spindel-Typs und mit azeotropen Punkten nukleiert und wächst im kristallinen Bereich des Phasendiagramms ein ungeordneter Substitutionskristall der Komposition der unterkühlten Ausgangsschmelze, was mit den experimentellen Befunden übereinstimmt. Bei eutektischen Systemen kommt es während der Kristallisation zu einer Entmischung in zwei feste Phasen unterschiedlicher Komposition. Es kann bezweifelt werden, ob ein polykristallines Gemisch von Kristallen unterschiedlicher Schermoduln im Mittel den selben Schermodul zeigt wie ein homogenes, polykristallines Material ([143]). Möglicherweise sind die Abweichungen nicht groß genug, um aufgelöst zu werden.

Die Erhöhung der Anzahldichte in ein- und zweikomponentigen Systemen würde durch die höhere Unterkühlung die Nukleationsbarriere erniedrigen, wie oben in der Argumentation verwendet. Gleichzeitig kann die höhere Dichte und Wechselwirkung das Kristallwachstum kinetisch behindern, womit sich die stärkere Ausprägung des Schermodulanstiegs mit der Anzahldichte begründen lässt.

Zur näheren Untersuchung des Phänomens könnten Torsionsresonanzspektroskopie, statische Lichtstreuung und Mikroskopie kombiniert werden, so dass zeitgleich die Struktur und Morphologie, die Kristallisationskinetik und der Schermodul zeitaufgelöst beobachtet werden könnten. Die vorliegenden Mischungen wären für solche Untersuchungen aufgrund der hohen Turbidität (PnBAPS70/PnBAPS122), möglicher Sedimentation (PnBAPS70/-PTFE180) oder zu schwacher Ausprägung des Phänomens (PS100b/PnBAPS122) nicht geeignet. Da gezeigt wurde, dass es sich um ein allgemeines Phänomen handelt, müsste es in einem den Messungen besser zugänglicheren System reproduzierbar sein.

Dies ist das erste Mal, dass ein mit der Zeit anwachsender Schermodul in kolloidalen Systemen festgestellt wurde. Die Beobachtung eines zeitabhängigen Schermoduls ist ein Ausdruck struktureller, morphologischer oder kompositorischer Vorgänge im Festkörper und steht damit als eine neue Herangehensweise zur Untersuchung kinetischer Vorgänge zur Verfügung. Ein besonderer Vorteil ist dabei die Anwendbarkeit der Methode bei stark turbiden Proben. Damit ist die Methode besonders für Untersuchungen von Proben am Solidusminimums geeignet, in dem sich hohe Anzahldichten und damit meist hohe Turbiditäten mit einer langsamen Verfestigungszeit verbinden.

4.6 Sedimentation und Komposition

4.6.1 Einleitung

Anlass für dieses Kapitel ist die in drei der untersuchten Mischungen (PnBAPS70/PnBAPS122, PnBAPS70/PTFE180 und PnBAPS70/PFA191) am fluid-kristallinen Phasenübergang auftretende, aufschwimmende kristalline Phase. In allen drei Fällen handelt es sich um Mischungen mit einem großen Radienunterschied der Komponenten und besonders stark ausgeprägtem Solidusminimum. Die statische Lichtstreuung an einkomponentigen Suspensionen zeigt, dass der kristalline Anteil in fluid-kristalliner Koexistenz eine leicht höhere Dichte als das Fluid aufweist ([252]). Dieser Dichteunterschied schließt ein Aufschwimmen aus und es wird auch nicht beobachtet. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel die Anzahldichte- und Komponentenverteilung in den Proben mit statischer und dynamischer Lichtstreuung sowie mit Torsionsresonanzspektroskopie untersucht. Zunächst wird das Phänomen in den unterschiedlichen Mischungen vorgestellt und danach anhand systematischer Messungen der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 interpretiert.

Das Phänomen des Kopfkristalls in der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122

Beobachtet man die Proben im Bereich der fluid/kristallinen Koexistenz der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122, fallen zwei unterschiedliche Szenarien auf. Die Proben der Mischungen $p \leq 0,7$ und $p > 0,93$ verhalten sich in Koexistenz wie die reinen Komponenten: der Kristall nukleiert überwiegend heterogen an Wänden und Ionentauscher, mit höherer Anzahldichte auch homogen im Zellvolumen. Die Kristalle besitzen die Tendenz, sich nach langer Standzeit (einigen Monaten) am Boden der Küvette zu befinden. Das Verhalten kann auf einen sich mit der Zeit ausgebildeten Ionengradient und auf die Sedimentation der relativ zur fluiden Phase dichteren Kristallite zurückgeführt werden. Eine typische Photographie einer einkomponentigen Probe in Koexistenz im Zeitverlauf ist in Abbildung 3.5, rechts, zu sehen. Im Bereich von $0,82 \leq p \leq 0,93$ hingegen lässt sich ein interessantes Phänomen beobachten. Die Kristallisation ist stark verzögert, so dass erste Kristalle erst nach Stunden oder Tagen erscheinen. Überwiegend treten sie als Wandkristalle und verstärkt im oberen Bereich der Zelle auf. Die Kristallinität der Probe nimmt im Laufe der Zeit insgesamt zu, gleichzeitig beschränkt sich der Aufenthaltsort der Kristalle stärker auf das obere Küvettenende. Innerhalb einiger Tage entwickelt sich ein klar abgetrennter Bereich (ein sogenannte *Kopfkristall*), der über einige Monate in seiner Ausdehnung relativ unverändert bleibt (siehe Abbildungen 4.34). Der Effekt ist unabhängig von der Größe, Geometrie und Füllstand des Gefäßes, wie im Abbildungsanhang B.34 dokumentiert ist. Das Phänomen ist eine der Fehlerquellen bei der Bestimmung des Solidus im Phasendiagramm. Alle ermittelten kristallinen Bragg-Peaks können einer bcc-Struktur zugeordnet werden.

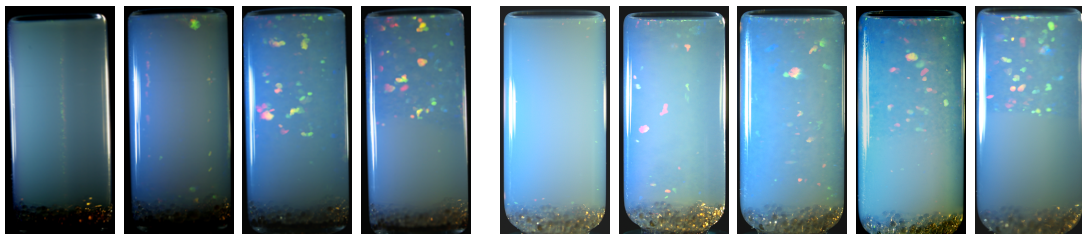


Abbildung 4.34: Photographien deionisierter PnBAPS70/PnBAPS122-Mischungen in fluid/kristalliner Koexistenz in zylindrischen 2ml-Küvetten. **Links:** bei $p = 0,93$, $n = 10,4\mu\text{m}^{-3}$ nach <1, 7, 1,9, 5,5, und 15 Tagen. **Rechts:** bei $p = 0,9$, $n = 8,6\mu\text{m}^{-3}$ nach 1, 4, 5, 7 und 14 Tagen. Der zeitliche Verlauf zeigt das Entstehen eines sog. *Kopfkristalls*.

Das Phänomen des Kopfkristalls in der Mischung PnBAPS70/PTFE180

In der Mischung PnBAPS70/PTFE180 unterscheiden sich die Komponenten mit einem Größenverhältnis von $\Gamma = 0,39$ stark voneinander, sie besitzen mit $\Lambda = 0,93$ jedoch sehr ähnliche Ladungen. Zusätzlich weichen die Komponenten in Material und Herstellungsprozess voneinander ab. Die Partikelsorte PTFE180 besitzt eine höhere Massendichte (3.2). Sie ist relativ schwach geladen und hat, nach der Abbildung 3.15 zu urteilen, ihre Sättigungsladung nicht erreicht. Die Komponenten unterscheiden sich weiterhin in ihrem Brechungsindex, so dass Mehrfachstreuung bei höheren Anzahldichten nicht zu Problemen führen kann. Rechts von dem Solidusminimum des Phasendiagramms (4.6, rechts), $p \geq 0,91$, beobachtet man im gesamten Koexistenzbereich Kristalle im oberen Bereich der Küvette, wie in der Abbildung 4.22 zu sehen.

Das Phänomen Kopfkristall in der Mischung PnBAPS70/PFA191

Die Mischung PnBAPS70/PFA191 hat mit $\Gamma = 0,37$ und $\Lambda = 0,50$ stark unterschiedliche Radien und Ladungen. Die Materialien der Komponenten besitzen den selben Dichteunterschied wie die vorangegangene Mischung PnBAPS70/PTFE180. Im binären Phasendiagramm erstreckt sich ein breiter Bereich von glasartiger Struktur (siehe Abbildung 4.7, links). Auf der Seite der kleinen Komponente um $p > 0,82$ findet man in fluid/kristalliner Koexistenz wiederum das Phänomen des *Kopfkristalls*. In der Abbildung 4.35 sind repräsentative Beispiele von Proben in Koexistenz abgebildet. Nach längerer Standzeit können sich weitere gut abgesetzte Schichten bilden, wie im Anhang in Abbildung B.35 zu sehen. Sie resultieren aus einem Zusammenspiel von Radien, Dichten und Ladungen der beteiligten Komponenten und der zugegebenen Fremdionenkonzentration und der daraus resultierenden Phasen. Von komplexer Schichtbildung in diesem Zusammenhang wurde schon in der Literatur berichtet ([37], [75], [329]).

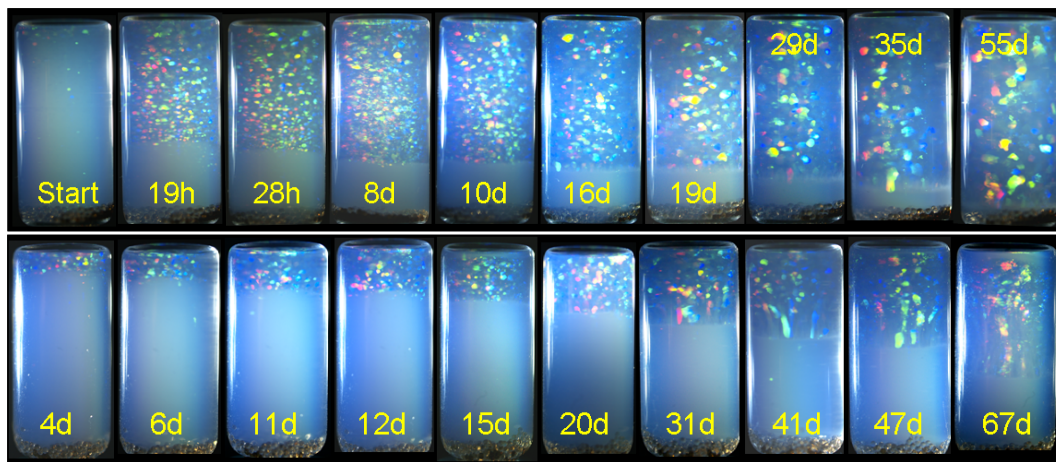


Abbildung 4.35: Photographien von PnBAPS70/PFA191-Standproben in zeitlicher Abfolge. **Oben:** $p = 0,97$ und $n = 8,2\mu\text{m}^{-3}$ (f097A) in fluid/kristalliner Koexistenz. In einer Zeit von ca. 2 Monaten wächst die 2ml-Küvette von oben her stetig mit polykristallinem Material zu. Die Kristallitgröße steigt deutlich an. An der kristallin-fluiden Grenzfläche lässt sich ein turbider Bereich erkennen. **Unten:** $p = 0,95$ und $n = 7,1\mu\text{m}^{-3}$ (f095B) in fluid/kristalliner Koexistenz zeigt die selbe Situation wie oben. Die Kristalle wachsen jedoch sehr viel langsamer und münden in säulenartigem Wachstum. Im Vergleich zu oben befindet sich die Probe näher am Liquidus.

4.6.2 Sedimentationsuntersuchungen (PnBAPS70/PnBAPS122)

Die Untersuchungen in diesem und dem folgenden Abschnitt betreffen nur die Mischung PnBAPS70/PnBAPS122. Nach 1-2 Monaten Standzeit der 2ml-Proben an Ionentauscher sind die Veränderungen in den koexistenten Proben - das Absinken des Kristalls als auch das Ausbilden des aufschwimmenden Kristalls - abgeschlossen. Diese Proben wurde in verschiedenen Höhen der Zelle mit statischer Lichtstreuung untersucht. In der Abbildung 4.36 sieht man die küvettenhöhenabhängigen, winkelkorrigierten Intensitätsverteilungen über dem Streuwinkel. Links (a) findet sich ein Beispiel einer Probe mit einem Kristall, der sich am Boden niedergelassen hat. Die Probe mit $p = 0,15$, $n = 0,7\mu\text{m}^{-3}$ ist typisch für die Mischungsverhältnisse $p \leq 0,7\mu\text{m}^{-3}$ und $p > 0,93$. Die Abbildung 4.37, links (a) zeigt die selbe Messung aufgetragen über den entsprechenden Anzahldichten, wobei das erste Strukturfaktormaximum der fluiden Proben unter Annahme einer bcc-Struktur ausgewertet wurde. Die kristallinen Bragg-Peaks im koexistenten Bereich fallen in ihrem Streuvektor beinahe mit dem fluiden Strukturfaktormaximum zusammen, was im Einklang mit der Vorgehensweise steht. Des Weiteren ist zu erkennen, dass sich die kristallinen Peaks bei niedrigeren Küvettenhöhen zu höheren Streuvektoren und damit zu höheren Anzahldichten bewegen, was auf eine Sedimentation schließen lässt. Der Streuvektor bzw. die entsprechende Anzahldichte des ersten Strukturfaktormaximums der frisch schergeschmolzenen Probe ist durch eine horizontale, gestrichelte Linie eingetragen.

Jeweils mittig und auf der rechten Seite der Abbildungen 4.36 und 4.37 befinden sich Proben mit $p = 0,9$ und verschiedenen Anzahldichten die *Kopfkristalle* ausgebildet haben. Die Proben verhalten sich qualitativ gleich und sollen repräsentativ für andere Proben von $0,82 \leq p \leq$

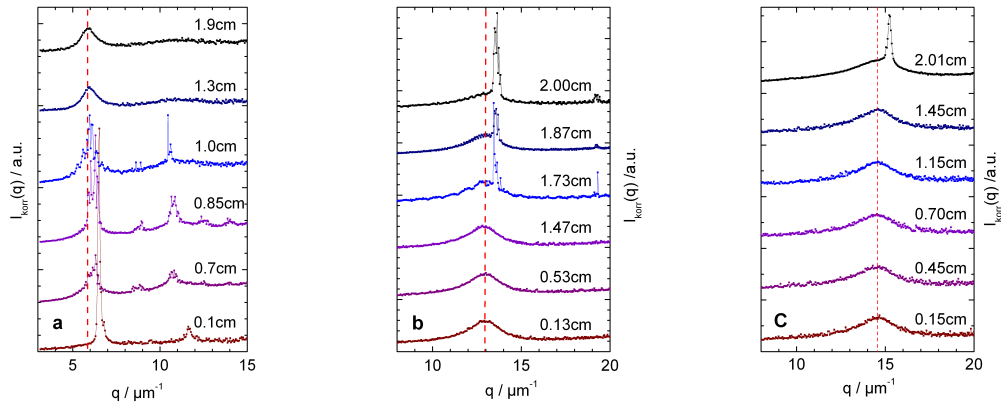


Abbildung 4.36: Höhenabhängige statische Lichtstreuung an koexistenten Proben der Mischung PnBAPS68/PnBAPS122 mit Kristalliten am Boden **a)** ($p = 0,15$, $n = 0,7\mu\text{m}^{-3}$ (p015D)) und aufschwimmenden Kristallen **b)** $p = 0,9$, $n = 6,2$ (p09H) und **c)** $9,2\mu\text{m}^{-3}$ (p09AA). Die kristallinen Bragg-Peaks aller Proben können einer bcc-Struktur zugeordnet werden. Die rote, gestrichelte Linie markiert das erste Strukturformmaximum der frisch schergeschmolzenen Probe.

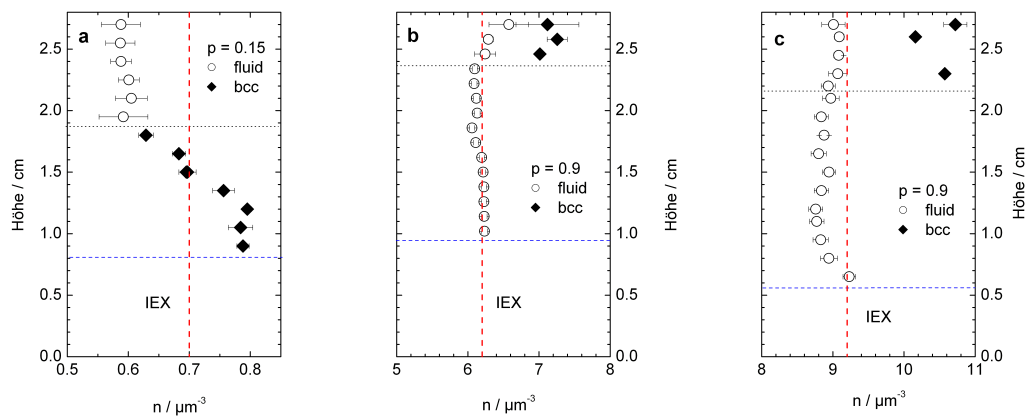


Abbildung 4.37: Höhenabhängige statische Lichtstreuung von koexistenten Proben der Mischung PnBAPS68/PnBAPS122. **a)** $p = 0,15$, $n = 0,7\mu\text{m}^{-3}$ (p015D), **b)** $p = 0,9$, $n = 6,2\mu\text{m}^{-3}$ (p09H) und **c)** $9,2\mu\text{m}^{-3}$ (p09AA). Schwarze Rauten bezeichnen Anzahllichkeiten aus bcc-Kristallpeaks, offene Kreise die Auswertung des ersten Strukturformmaximums der Nahordnung nach bcc-Struktur. Die rote, gestrichelte Linie markiert das Ergebnis der frisch schergeschmolzenen Probe.

0,93 stehen, die das selbe Verhalten aufwiesen. Auf niedrigen Höhen zeigt sich ein fluider Strukturformfaktor. In der Region des aufschwimmenden Kristalls ist im Bereich des kristallinen Bragg-Peaks zusätzlich eine Nahordnung zu erkennen. Die Bragg-Peaks sind im Streuvektor

weiter von dem koexistierenden Strukturfaktormaximum entfernt als bei der Probe a) auf der linken Seite. Von der Mitte der Zelle an steigt die Anzahldichte im Fluiden. Aus den errechneten Anzahldichten ergibt sich, dass der obere Bereich mehr Partikel enthält als die Ausgangskonzentration. Mögliche Abweichungen der totalen Anzahldichte der Probe vom schergeschmolzenen Wert lassen sich über den unbekannteten Anzahldichteverlauf im Ionenaustauscherbereich erklären. Die Probe c) mit $n = 9,2\mu\text{m}^{-3}$ zeigt kurz über ihrem (im Vergleich zu den anderen weniger hohen) Ionenaustauscherfüllstand zusätzlich einen Anstieg in der Anzahldichte.

4.6.3 Kompositionsuntersuchungen (PnBAPS70/PnBAPS122)

Das Mischungsverhältnis der aufschwimmenden kristallinen oder koexistenten Phase und in der darunter liegenden fluiden Region wurde für eine Probe mit $p = 0,9$ und $n = 12\mu\text{m}^{-3}$ untersucht. Dafür wurden 50ml der am Solidus lokalisierten Suspension deionisiert. Nach einer Standzeit der Probe von 1,5 Monaten auf Ionenaustauscher an Luft wurde aus dem *Kopfkristall* und kurz oberhalb des Ionenaustauschers vorsichtig Suspension mit einer Spritze abgezogen. Die Abbildung 4.38 zeigt Photographien (von links nach rechts) der ursprünglichen Suspension als 50ml und 2ml-Probe und die abseparierten Teilsuspensionen in 2ml-Küvetten. Die abgezogene *Kopfkristall*probe kristallisierte nach der Deionisation im Vergleich zur Stammsuspension sehr schnell (in binnen von Minuten) vollständig aus. Ihre relativ großen Kristalle ergeben in der statischen Lichtstreuung eine schlechte Statistik und aufgrund von verspannten Kristalliten einen größeren Fehler in der Bestimmung der Anzahldichte, weshalb die Probe zusätzlich schergeschmolzen gemessen wurde. In der unten abgezogenen, leicht turbideren Suspension entwickelten sich nur vereinzelt Kristalle an der Wand und auf dem Ionenaustauscher. Mit der statischen Lichtstreuung wurden folgende Anzahldichten der abseparierten Proben ermittelt:

$$\begin{aligned} \text{oben (Kopfkristall): } n &= 12,5\mu\text{m}^{-3} \text{ (kristallin)} \\ n &= 11,0\mu\text{m}^{-3} \text{ (schergeschmolzen fluid)} \\ \text{unten (fluid): } n &= 9,8\mu\text{m}^{-3}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

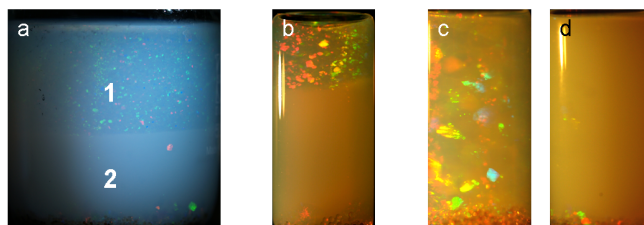


Abbildung 4.38: Photographien der Probe PnBAPS70/PnBAPS122 $p = 0,9$, $n = 12\mu\text{m}^{-3}$ als **a)** 50ml und **b)** 2ml Probe sowie 2ml-Proben des von ihr **c)** abseparierten *Kopfkristalls* (von Bereich 1) und **d)** Suspension am Probenboden (von Bereich 2).

Um das Mischungsverhältnis zu ermitteln, wurde zunächst versucht mit Hilfe von AFM und

SEM in den eingetrockneten und im Fall des SEM mit Gold beschichteten Proben (siehe Kapitel 3.10.1) die unterschiedlichen Komponenten zu erkennen und das Mischungsverhältnis auszuzählen. Leider war dies nicht möglich, da die Radien der Partikel aufgrund einer verfilmenden Eintrocknung nicht genügend unterscheidbar waren. Einige AFM-Aufnahmen sind im Anhang B.36 zu sehen.

Erfolgreich konnte das Mischungsverhältnis unter Verwendung der dynamischen Lichtstreuung (3.7.2) über eine Messung des (effektiven) hydrodynamischen Radius ermittelt werden. Dafür wurden die ab-separierten Proben auf $n = 0,025\mu\text{m}^{-3}$ verdünnt und an der Luft mit CO_2 gesättigt, damit sie einen nicht-wechselwirkenden Zustand erreichen. Unter diesen Umständen kann der hydrodynamische Radius über den Stokes-Einstein-Selbstdiffusionskoeffizienten D_0 (A.40) der Partikel aus der gemessenen, normierten Intensitätsautokorrelationsfunktion $g^{(2)}(\vec{q}, \tau)$ (3.32) errechnet werden. Eine kurze Herleitung bietet das Kapitel 3.7.2, das auf eine Einführung in die Brownsche Dynamik eines Kapitels im Anhang A.4 zurückgreift. Die Abbildung 4.39, links, zeigt Messungen des Korrelationsverlusts der Struktur mit der Zeit τ wechselwirkungsfreier reiner Komponenten und ihrer Mischungen in einer Auftragung $g^{(2)} - 1$ über $q^2\tau$. Im Fall einer monodispersen Mischung folgt der Verlauf einer Exponentialfunktion. Die Kurvenauswertung wurde einerseits mit einer im kommerziell erworbenen Messprogramm ALV5000E vorhandenen Fitfunktion 3.34 für monodisperse Suspensionen unter Berücksichtigung kleiner Polydispersitäten und zusätzlich im Programm *Origin* mit einer Fitfunktion 3.33 für monodisperse Partikel vorgenommen. Die über diese zwei Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind vergleichbar in Betrag und Fehler. Im Fall einer binären Mischung die Korrelationsfunktion nicht mehr durch eine einzelne Exponentialfunktion dargestellt werden, man kann sie jedoch durch gewichtete Exponentialfunktionen beschreiben. Die *Origin*-Fitfunktion wurde entsprechend erweitert, was für Suspensionen mit unbekanntem Mischungsverhältnis zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis führte. Statt dessen führte eine Probenreihe bekannter Mischungsverhältnisse zu einer Eichkurve aus effektiven hydrodynamischen Radien, die in 4.39 rechts zu sehen ist. Es wurden jeweils 5-10 Messungen mit 20runs à 100s bei einer Laserleistung von 2,2W und dem für die Intensitätsausbeute eher ungünstigen Winkel von 90° gemittelt. Der Fehler wurde unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Fits und Fitbereiche abgeschätzt. Er ist für die größere Komponente aufgrund der höheren Streuintensität kleiner (2% gegenüber 7%). Der vom Hersteller via Ultrazentrifuge ermittelte geometrische Radius der Komponenten ist um ganze 20-25 % kleiner als der hydrodynamische (siehe auch 3.7).

Über die Eichkurve konnte aus den gemessenen effektiven hydrodynamischen Radien die Mischungsverhältnisse der unbekannteren abseparierten Suspensionen ermittelt werden. Für die oben im *Kopfkristall* und die unten im Fluiden der Zelle abgezogenen Proben ergab sich:

$$\begin{aligned} \text{oben (Kopfkristall)} \quad \text{eff.}a_{hyd} &= (60,6 \pm 4,8)nm \rightarrow p = 0,93 \pm 0,05 \\ \text{unten (fluid)} \quad \text{eff.}a_{hyd} &= (68,7 \pm 1,6)nm \rightarrow p = 0,79 \pm 0,05 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Die sich ergebenden Werte unterscheiden sich signifikant, weshalb man schließen kann, dass sich die Komposition im aufschwimmenden Kristall in Richtung der kleineren Komponente PnBAPS70 bewegt hat und im unteren Bereich der Zelle in Richtung der großen Komponente PnBAPS122. Unter Berücksichtigung der gemessenen totalen Anzahldichten wäre damit interessanterweise die Anzahldichte der kleinen Komponente oben in der Zelle höher als unten. Obwohl auch die totale Anzahldichte im oberen Bereich der Zelle größer ist, bleibt

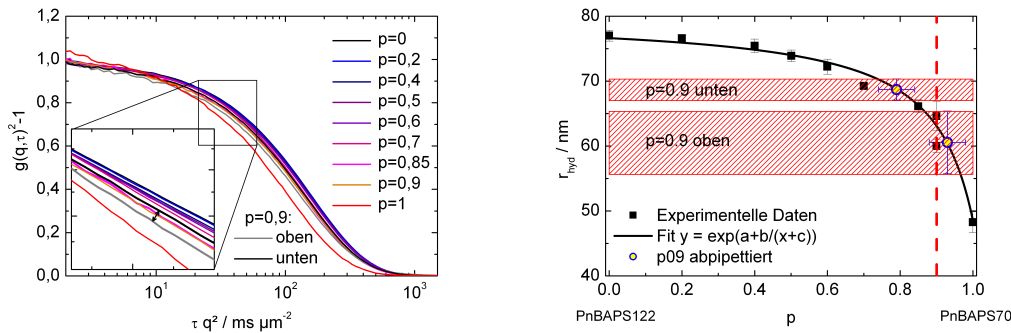


Abbildung 4.39: Dynamische Lichtstreuung zur Messung des effektiven hydrodynamischen Radius und des Mischungsverhältnisses im Falle der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122. **Links:** Die Korrelationsfunktion $g^{(2)} - 1$ der reinen Partikel und ihrer Mischungen im nicht-wechselwirkenden Fall. **Rechts:** Die aus der Selbstdiffusion errechneten hydrodynamischen Radien mit einer Ausgleichskurve durch die Proben mit bekanntem Mischungsverhältnis. Aus dem effektiven hydrodynamischen Radius der abseparierten Proben lässt sich das vorher unbekannte Mischungsverhältnis ermitteln. Die Probe mit Ausgangswert $p = 0,9$ entmischt in einen aufschwimmenden Kristall mit $p = 0,93 \pm 0,05$ und $p = 0,75 \pm 0,05$ im unteren Bereich.

der totale Volumenbruch und damit auch die lokale Massendichte unten höher als oben und erzeugt eine unter der Gravitation stabile Situation. Die Massendichte der Suspension ρ setzt sich den Partikeln ρ_P und dem des Dispersionsmedium ρ_L zusammen.

$$\text{Der Volumenbruch der Partikel ist } \Phi = \frac{4\pi}{3} \cdot (p a_{kl}^3 + (1 - p) a_{gr}^3) \cdot n.$$

$$\text{Die Massendichte der Suspension ist } \rho = \Phi \rho_P + (1 - \Phi) \rho_L.$$

$$\begin{aligned} \text{Oben in der Zelle: } n_{kl} &= 11,62 \mu\text{m}^{-3}, n_{gr} = 0,88 \mu\text{m}^{-3}, \Phi_o = 0,0026, \rho_o = 1000,1 \text{kg/m}^3 \\ \text{Unten in der Zelle: } n_{kl} &= 7,74 \mu\text{m}^{-3}, n_{gr} = 2,06 \mu\text{m}^{-3}, \Phi_u = 0,0027, \rho_u = 1000,2 \text{kg/m}^3 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Der höhere Anteil der größeren Komponente erklärt auch die höhere Turbidität der aus dem unteren Bereich gezogenen Probe mit kleinerer Anzahldichte.

Kompositionsabhängige Schermoduluntersuchung

Im Kapitel 4.5 wurden Messungen des Schermoduls von Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 mit Hilfe der Torsionsresonanzspektroskopie vorgestellt. Die Untersuchungen erfolgten abhängig vom Mischungsverhältnis, der Anzahldichte und der Standzeit nach der Scherschmelze. Auch der aufschwimmende, kristalline Anteil der Probe $p = 0,9$, $n = 12 \mu\text{m}^{-3}$ (p09 4Z) wurde bezüglich seines Schermoduls untersucht. In der ursprünglichen Probe ist aufgrund ihres fluiden Anteils kein Schermodul messbar. Eine abseparierte Probe ihres aufschwimmenden Kristalls hingegen ist in einigen Minuten nach der Scherschmelze auskristallisiert und

besitzt einen konstanten Schermodul (Zeitpunkt des ersten Messpunkts liegt bei 19min, siehe Abbildung 4.30, violetter ☆). Der schnelle Kristallisationsprozess wie auch das konstante Schermodul entsprechen nicht dem zeitlichen Verlauf kristalliner Proben von $p = 0.9$, sondern sind mit Proben dieser Anzahldichte jenseits des Solidusminimums vergleichbar. Der Wert des Schermoduls ist im Vergleich mit anderen Messungen der Mischung für ein Mischungsverhältnis von $p = 0,9$ zu klein (siehe Abbildung 4.28, violetter ★). Da es keinen Grund gibt, eine Erhöhung der Fremdionenkonzentration anzunehmen, weist auch dieser Sachverhalt auf einen höheren Anteil der kleinen Komponente. Die Streuung der Daten ist jedoch zu hoch um aus dem Schermodul präzise auf ein Mischungsverhältnis zu schließen. Zusammenfassend stehen alle Beobachtungen im Einklang mit der ermittelten, veränderten Zusammensetzung $p = 0,93 \pm 0,05$ und Anzahldichte $n = 12,5\mu\text{m}^{-3}$.

4.6.4 Zusammenfassung und Diskussion

Untersucht wurde das Phänomen der aufschwimmenden kristallinen (oder fluid-kristallin-koexistenten) Phase an der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122. Es tritt in fluid/kristalliner Koexistenz an der der kleinen Komponente zugewandten Seite des Solidusminimums um $0,82 \leq p \leq 0,93$ auf. Kombiniert man die Ergebnisse der visuellen Beobachtung, des höhenabhängigen Anzahldichteverlaufs, des Schermoduls und der ermittelten Komposition, kann folgendes Modell als eine Erklärung für die Entstehung des *Kopfkristalls* dienen:

Die Resultate der höhenabhängigen Struktur- und Kompositionsmessungen weisen darauf hin, dass sich nach einiger Zeit ein Anzahldichteprofil und eine höhenabhängige Entmischung der Komponenten innerhalb der Zelle einstellt.

Dass die Kristallisation überwiegend oben in der Zelle erfolgt, ist ein Argument dafür, dass die Entmischung bis zu einem gewissen Grad schon während der ersten 1-2 Tage stattfindet. Um dies mit einer gravitativ unterstützten Entmischung zu begründen, wurden im Kapitel 3.9 die Sedimentation der Einzelkomponenten untersucht. Die Resultate zeigen, dass die kleinere Komponente PnBAPS70 innerhalb von 2 Monaten unwesentlich sedimentiert. Für die große Komponente PnBAPS122 ist eine starke Sedimentation innerhalb von zwei Wochen klar erkennbar, jedoch wurde diese Messung möglicherweise durch einen Ionengradienten verfälscht. Während sich im unteren Teil der Zelle der Anteil und die Anzahldichte der großen Komponente erhöht und damit auch die Massendichte, reichert sich oben in der Zelle die kleine Komponente an, in Kombination mit einer Erhöhung der Anzahldichte aber einer Erniedrigung der Massendichte.

Dieses Verhalten ist vereinbar mit Untersuchungen an binären, geladenen Mischungen, die auf ein komplexes Sedimentationsverhalten abhängig von den Radien, Dichten und Ladungen der beteiligten Komponenten weisen (siehe Abschnitt 3.9.1). Für einkomponentige, geladene Partikel wird eine abgeschwächte Sedimentation beobachtet, die mit der Existenz eines makroskopischen, elektrischen Feld begründet wird ([277], [280]). Beobachtete Phänomene binärer Mischungen beinhalten Entmischung der Komponenten und das Ausformen von Schichten ([37], [75], [329]).

Trägt man die für den oberen und unteren Teil der Küvette erhaltenen Mischungsverhältnisse und Anzahldichten in das Phasendiagramm 4.40 ein, ist ihre Position mit dem Erscheinungs-

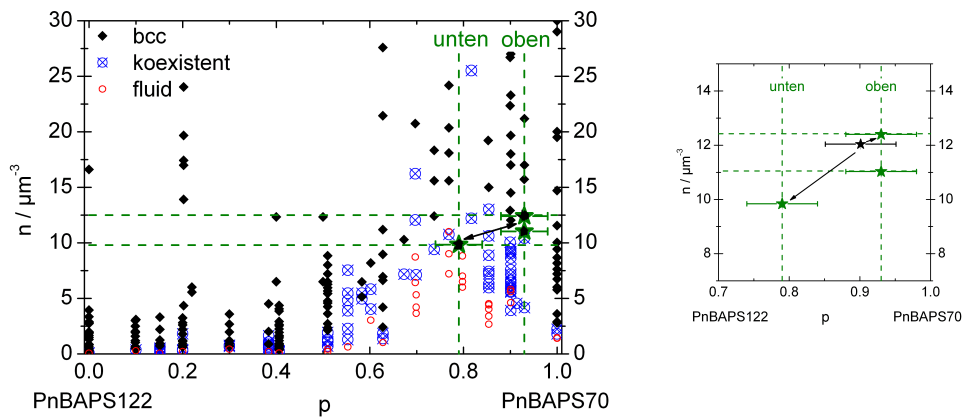


Abbildung 4.40: Das Phasendiagramm der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 in der Auftragung Anzahlichte gegen Mischungsverhältnis. Zusätzlich als grüne Sterne eingetragen sind die Ergebnisse der abseparierten Anteile der Probe $p = 0,9$, $n = 12\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4Z). Für ihren aufschwimmenden Anteil ergab sich $p = 0,93\pm 0,05$, $n = 12,5\mu\text{m}^{-3}$ (kristallin) bzw. $11,0\mu\text{m}^{-3}$ (schergeschmolzen), für den fluiden Anteil im unteren Bereich der Zelle $p = 0,79\pm 0,05$, $n = 12,5\mu\text{m}^{-3}$. **Links:** Überblick, **rechts:** Ausschnitt.

bild der Proben konsistent: Die Suspension im oberen Teil der Küvette verlagert sich im Phasendiagramm zu höheren n und p nach rechts oben in einen kristallinen Bereich. Wenn die Entmischung in der Probe genügend weit fortgeschritten ist, wird die Suspension kristallisieren. Der untere Teil der Küvette verschiebt sich im Phasendiagramm nach links unten in die fluide Phase des Phasendiagrammmimums.

Zusätzlich zu der Gravitation wird die Anreicherung der kleinen Partikeln durch Thermodynamik geführt. Bilden sich in einer Mischung Kristallite in fluid/kristalliner Koexistenz auf einer kleinkomponentigen Seite eines Solidusminimums, wird der Kristall einen höheren Anteil der kleinen Komponente besitzen. Die gravitativ unterstützte Erhöhung von p in seiner Umgebung lässt lokal eine vollständige Kristallisation zu, ohne dass sich das Mischungsverhältnis ausgleichen muss (im Fall eines resultierenden Substitutionskristalls) oder Nachbarkristalle anderer Komposition entstehen (eutektischer Fall). In den höhenabhängigen Strukturmessungen weiter oben befanden sich viele aufschwimmende Kristalle im Koexistenzbereich, was sich durch eine niedrigere Anzahlichte und kürzere Standzeit begründen lässt. Es ist jedoch anzunehmen, dass diese fluide Phase ein anderes Mischungsverhältnis hat als das darunterliegende Fluid.

In diesem Zusammenhang sind auch die Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Phasendiagramms zu erkennen. Die Gravitation verhilft der Probe bei diesen Mischungsverhältnissen durch die Separation der Komponenten zur Kristallisation und damit zu einem Liquidus niedrigerer Anzahlichte. Verbindet man die Punkte in der Abbildung ist diese keine Tie-Line im ursprünglichen Sinn, da die koexistierenden kristallinen und fluiden Phasen ohne Einfluss der Gravitation kaum in der Anzahlichte und sich auch weniger in der Komposition unterscheiden würden, der Koexistenzbereich wäre somit schmaler.

Das Phänomen des aufschwimmenden Kristalls in Proben fluid/kristalliner Koexistenz wird auch in den Mischungen PnBAPS70/PTFE180 und PnBAPS70/PFA191 beobachtet, ebenfalls im Phasendiagramm auf der kleinkomponentigen Seite des Solidusminimums. Die höhere Massendichte der größeren Komponente (3.2) und der große Radienunterschied begünstigen eine kompositionselektive Sedimentation. Die auf den Untersuchungen der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 basierenden Schlussfolgerungen, die die Sedimentation als eine treibende Kraft der Phasenseparation sehen, können aus diesen Gründen auf den extremeren Fall der anderen beiden Mischungen übertragen werden.

4.7 Morphologie und Mischbarkeit

4.7.1 Einleitung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Untersuchung der Kristallmorphologie der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122. In dieser Mischung weicht die fluid-kristalline Phasengrenze relativ zu einem mit p linearen Verlauf bei $p = 0,82$ um 1,5 Größenordnungen zu höheren Anzahl-dichten ab. Das Ausmaß des Solidusminimums zeugt von schlechter Mischbarkeit im Kristallinen und lässt einen eutektischen Punkt vermuten. Atomare eutektische Systeme zweier Komponenten zeigen oberhalb der eutektischen Temperatur eine Entmischung in zwei kristalline Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung. Der Nachweis zweier kristalliner Phasen über die statische Lichtstreuung ist aufgrund der hohen Turbidität der Proben bei diesen Anzahl-dichten nicht möglich. Aus diesem Grund wurden Proben zur Untersuchung ihrer Kristallmorphologie mit Bragg- und Polarisationsmikroskopie in flachen Zellen präpariert um die Existenz eines heterogenen Gefüges zweier Kristallphasen zu überprüfen. Wegen der zeitlich parallelen Erstarrung der zwei festen Phasen oberhalb der eutektischen Temperatur entstehen in atomaren eutektischen Systemen typischerweise lamellenförmige Morphologien, Dendriten sowie sphärische, plättchen- und knotenartige oder nadelförmige Kristallite (siehe Kapitel 2.4.1). Die kristalline Phase einer phasenindifferent mischbaren oder azeotropen Mischung hingegen weisen vollständige Mischbarkeit auf.

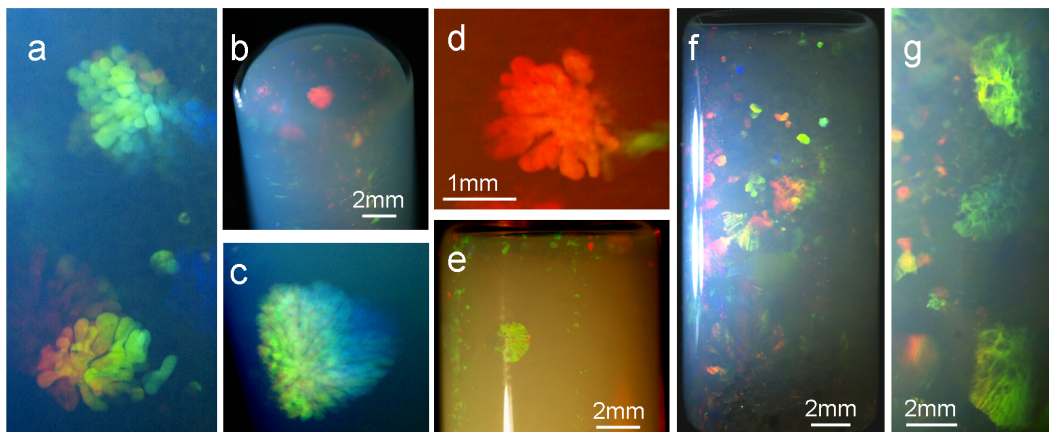


Abbildung 4.41: Photographien von dendritischen (a-d), facettierten (e) und schwammartigen Kristallen (f) der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 um $0,82 \leq p \leq 0,93$ in zylindrischen 2ml-Küvetten von 1cm Durchmesser. Größe der Kristallite beträgt 1-2mm. **a), b), c)** $p = 0,93$, $n = 10,4 \mu\text{m}^{-3}$ (p093B), **d)** $p = 0,85$, $n = 15,0 \mu\text{m}^{-3}$ (p085St), **e)** $p = 0,9$, $n = 12,0 \mu\text{m}^{-3}$ (p09 4ZR) **f), g)** $p = 0,9$, $n = 15,3 \mu\text{m}^{-3}$ (p09 4K),

Einen weiteren Anlass zur näheren Untersuchung bot die Beobachtung interessanter Morphologien in zylindrischen 2ml-Standsuspensionen. In den Photographien a), b), c) und d) zeigen sich dendritische Kristallite. Bei dem Beispiel e) handelt es sich um einen facettierten Kristalliten mit innerer, zentralsymmetrischer Struktur. Die Kristallite in f) und g) erscheinen

netz- oder schwammartig. Die Proben besitzen Kompositionen auf der kleinkomponentigen Seite des Solidusminimums in fluid/kristalliner Koexistenz (für $p = 0,9$: $5-11 \mu\text{m}^{-3}$) oder bei leicht höheren Anzahlichten, für die eine aufschwimmende kristalline Phase beobachtet wurde.

Im ersten Abschnitt 4.7.2 dieses Kapitels werden die unterschiedlichen beobachteten Morphologien vorgestellt. Aufgrund der Beobachtungen in den 2ml-Standsuspensionen unterteilt sich der Abschnitt in Bereiche des Phasendiagramms jenseits und um den vermuteten eutektischen Punkt. Im zweiten Abschnitt 4.7.3 folgt eine Interpretation der Morphologien unter Diskussion der physikalischen Hintergründe und die abschließende Diskussion des Phasendiagramms, die die Mischung als Eutektikum einordnen wird.

4.7.2 Untersuchung der Morphologie

In den vorherigen Kapiteln ermöglichte die Beobachtung der Proben in 2ml-Küvetten eine Untersuchung des Phasenverhaltens und eine Abschätzung der mittleren Kristallitgröße. Die Wölbung der Küvetten und die Turbidität der Suspensionen schränken jedoch die Untersuchung der Morphologie ein. Die Verwendung von *Micro Life*-Zellen (Photographie siehe 3.27) erlaubt eine Beobachtung der Kristalle mit Bragg- und Polarisationsmikroskopie. Eine Präparation im Pumpkreislauf mit einer Quarzglas-Flachzelle wie in Abbildung B.8, rechts, abgebildet, kam aufgrund des stark verlangsamten Kristallisationsprozesses nicht in Frage. In *Micro Life*-Zellen kann der Ionentauscher in das Probenvolumen eingebracht werden. Nachteil der Zellen ist der umständliche Mischungsprozess, weswegen sich die Ausgangsdeionisation der Zellen unterscheidet, sowie der schlecht kontrollierbare Anstieg der Fremdionenkonzentration in der Flachkapillare während der Standzeit. Aus diesem Grund wurden Suspensionen gewählt, die sich im deionisierten Zustand im kristallinen Bereich des Phasendiagramms befinden. Über die Fremdionenkonzentration bewegt sich die Probe in der Flachkapillare in die fluid/kristalline Koexistenz, wohingegen die Suspension in den seitlichen zylindrischen Zellen mit Ionentauscherkontakt deionisiert bleibt. Mit Hilfe von unsymmetrischer Ionentauscherbefüllung lässt sich ein Fremdionengradient entlang der Flachkapillare etablieren. Die geringe Zellhöhe von 0,25mm könnte möglicherweise das Wachstum der nahe der fluid-kristallinen Phasengrenze relativ großen Kristalle behindern. Zur Charakterisierung der Zelle und zum Morphologievergleich wurden Studien der Einzelkomponenten angesetzt die in Kapitel 3.10.2 besprochen wurden. Eine Übersicht der in *Micro Life*-Zellen untersuchten Proben findet sich im Abbildungsanhang B.37.

Morphologien jenseits des Solidusminimums

In den Abbildungen 4.42, 4.43 und B.38 (im Anhang) sind Bilder von *Micro Life*-Zellen mit Mischungsverhältnissen auf der großkomponentigen Seite des Phasendiagramms fern des Solidusminimums ($p \approx 0,82$) zu sehen. Die Proben $p = 0,22$, $n = 5,6 \mu\text{m}^{-3}$, $p = 0,4$, $n = 12 \mu\text{m}^{-3}$ und $p = 0,5$, $n = 12 \mu\text{m}^{-3}$ besitzen im deionisierten Zustand ein kleinkristallines Erscheinungsbild. Die ähnlichen Farben der Kristallite unter dem Polarisationsmikroskop weisen auf eine einheitliche Orientierung möglicherweise unter Einfluss der Zellwand hin. Kleinkristal-

line Proben der einkomponentigen Suspensionen ließen ein vergleichbares Verhalten beobachten. Wie auch dort erkennt man bei höheren Fremdionenkonzentrationen größere Kristallite deren Kristallorientierungen (oder Gitterkonstanten) voneinander abweichen. Im Zustand fluid/kristalliner Koexistenz entsteht ein verzwilligter Wandkristall, zusätzlich können einzelne runde, homogen nukleierte Kristallite erscheinen (Abb. 4.43, d). Die Bilder 4.42, b) und c) zeigen den Schmelzprozess einer vorher kristallinen Probe.

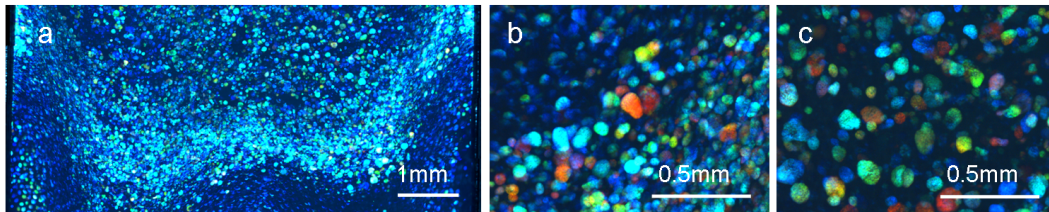


Abbildung 4.42: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer *Micro Life*-Zelle mit PnBAPS70/PnBAPS122-Kristallen von $p = 0,22$, $n = 5,6\mu\text{m}^{-3}$. In **a)** sieht man einen Zellenabschnitt nach 19 Tagen Standzeit. **b)** und **c)** zeigen Ausschnitte unterschiedlicher Fremdionenkonzentration der selben Probe nach einem Jahr Standzeit.

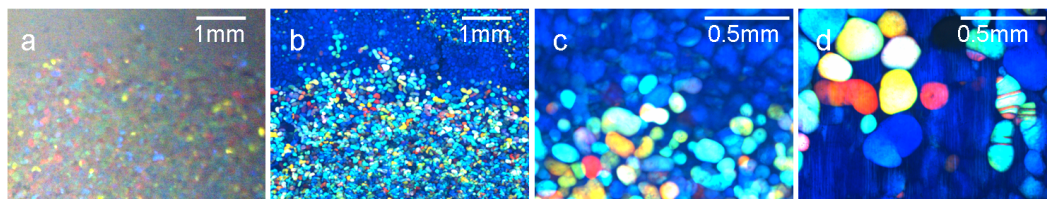


Abbildung 4.43: Abbildungen einer *Micro Life*-Zelle mit PnBAPS70/PnBAPS122-Kristallen von $p = 0,4$, $n = 12\mu\text{m}^{-3}$. In **a)** sieht man die Photographie und in **b)** eine polarisationsmikroskopische Aufnahme eines Zellenabschnitts nach einer Standzeit von 4 Tagen. **c)** ist ein Ausschnitt von **b)**. Nach 2 Monaten **d)** befindet sich die selbe Probe in fluid/kristalliner Koexistenz aufgrund von erhöhter Fremdionenkonzentration. Man kann den verzwilligten Wandkristall von den darüber liegenden, bunten Kristalliten gut unterscheiden.

Morphologien in der Nähe des Solidusminimums

Unterschiedliche, interessante Morphologien zeigten sich bei den Untersuchungen von Proben diverser Anzahldichte deren Mischungsverhältnisse zwischen dem Solidusminimum um $p = 0,82$ und der reinen, kleinen Komponente liegen. Die individuellen Proben in den *Micro Life*-Zellen unterscheiden sich in der zeitlichen und räumlichen Entwicklung der Fremdionenkonzentration teilweise stark voneinander, was an der jeweiligen Zelle, dem Einfüllungs- und Mischungsprozess liegen kann. Dennoch treten die gleichen Phänomene wiederholt auf, die hier an Beispielen vorgestellt und danach besprochen werden.

Im Gegensatz zu Proben anderer Mischungsverhältnisse und reiner Komponenten findet sich

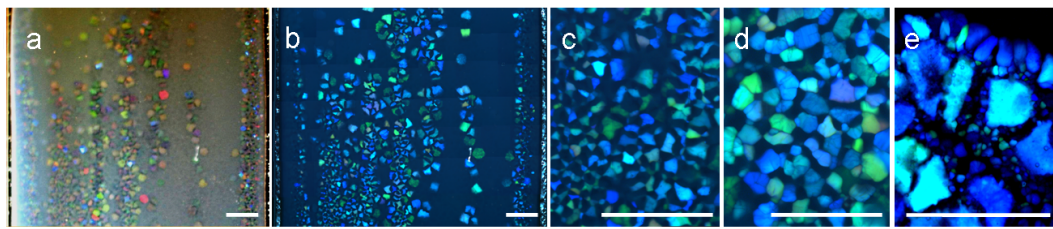


Abbildung 4.44: Kristalle der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122, $p = 0,9$ und $n = 43\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4HB) in einer *Micro Life*-Zelle in fluid/kristalliner Koexistenz. **a)** Photographie unter ca. 90° zur Weißlichtbeleuchtung (Methode siehe 4.47, a)), 4 Tage nach dem Scherschmelzen, **b)** Polarisationsmikroskopie nach 6 Tagen, **c)** Ausschnitt von b), **d)** anderer Bereich, **e)** anderer Bereich nach 12 Tagen. Der weiße Balken steht für eine Länge von 1mm. Es ist eine Mikrostruktur aus aneinander grenzenden bunten Kristalliten (Typ 1) und schwarzen Bereichen (Typ 2) zu erkennen. Sie ist hier in parallelen Linien angeordnet, was wahrscheinlich auf die Scherung beim Einfüllen und Mischen zurückzuführen ist (weitere Beispiele der Linienbildung siehe Abbildungsanhang B.19).

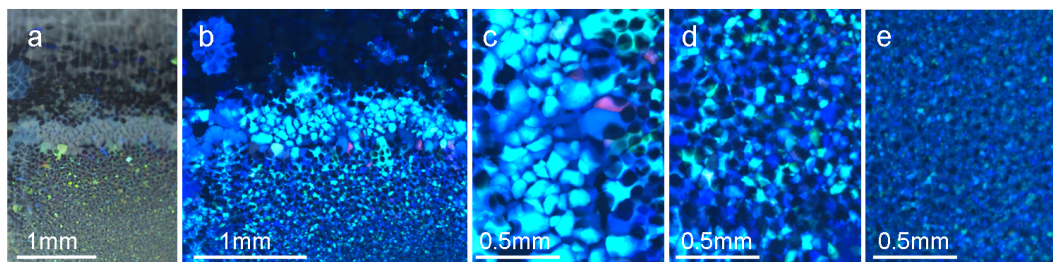


Abbildung 4.45: Kristalle der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122, $p = 0,9$ und $n = 20\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4G) in einer *Micro Life*-Zelle mit fluid/kristalliner Grenze durch einen Fremdionengradienten. **a)** zeigt eine Photographie unter ca. 90° zur Weißlichtbeleuchtung, **b)** eine Polarisationsmikroskopie, **c), d), e)** um 90° gedrehte Ausschnitte von b). Es ist eine Mikrostruktur aus aneinander grenzenden bunten Kristalliten (Typ 1) und schwarzen Bereichen (Typ 2) zu erkennen. Wie auch für einkomponentige Systeme beobachtet man kleiner werdende Kristallite bei geringerer Fremdionenkonzentration (Iontauscher unterhalb der Bilder a,b).

hier bei höheren Anzahlichten eine mosaikartige Mikrostruktur aus zwei aneinander grenzenden Kristallitsorten. Als Beispiele sind dazu die Abbildungen 4.44 und 4.45 zu sehen. Die eine Sorte, die zum besseren Verweisen Typ 1 genannt wird, zeigt in der Photographie und in Bragg- und polarisationsmikroskopischen Aufnahmen verschieden bunte Kristalle, was auf unterschiedliche Orientierungen (und/oder Gitterkonstanten) hinweist. Die als Typ 2 bezeichneten Kristallite erscheinen in der Polarisationsmikroskopie schwarz. Wird der Braggwinkel in der Photographie und Bragg-Mikroskopie nicht getroffen, heben sich die Kristallite des Typs 2 dunkel gegenüber der Schmelze ab. Der Nachweis eines kristallinen Bragg-Winkels ist weiter unten dokumentiert. Beide Kristalltypen erscheinen im Kristallisationsprozess etwa zeitgleich. Bei einem Zusammentreffen der Typen 1 und 2 treten gerade Kanten auf. Erhöht sich die Konzentration von Fremdionen in der Zelle, kann man beobachten, dass die Kristallite des Typs 1 länger bestehen bleiben als die des Typs 2. Man beobachtet sogar die

Nukleation neuer Kristallite in den Zwischenräumen, in denen sich die nun verschwundenen Kristalle vom Typ 2 befanden (siehe Abb. 4.44, e).

Auch bei niedrigeren Unterkühlungen lassen sich zwei Sorten mit oben beschriebener Charakteristik finden, weswegen die Bezeichnungen Typ 1 und Typ 2 beibehalten werden. Typ 1 zeichnet sich dadurch aus, dass er unterschiedliche Orientierungen zum eingestrahlten Licht einnimmt (unterschiedliche Gitterkonstanten wären auch möglich). Die Kristallite vom Typ 2 wachsen ausschließlich parallel zur Zellwand orientiert, weswegen angenommen werden kann, dass sie dort heterogen nukleieren. Bei niedrigeren Unterkühlungen bilden sich jedoch verschiedene, andere Mikrostrukturen aus.

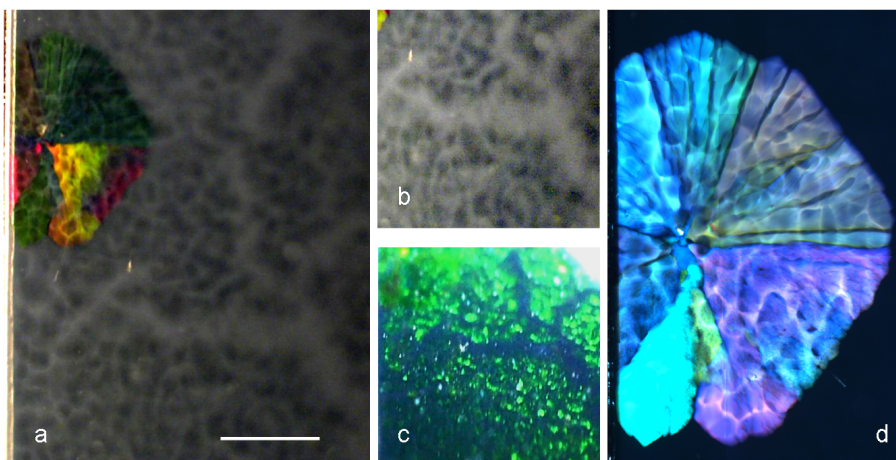


Abbildung 4.46: Abbildungen der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122, $p = 0,93$ und $n = 17\mu\text{m}^{-3}$ (p093D) in einer *Micro Life*-Zelle in fluid/kristalliner Koexistenz aufgrund von erhöhter Fremdionenkonzentration. Wie in Abbildung 4.47, a) dargestellt, wurde **a)** unter ca. 90° zu der Weißlichtbeleuchtung photographiert, **b)** ist ein Ausschnitt von a) und **c)** wurde im Braggwinkel $< 90^\circ$ photographiert (4.47, b). Ein grün erscheinender Kristall angegebener Anzahldichte ist unter einem Braggwinkel von 70° ((110), bcc) oder 10° ((111), fcc) zu erwarten, weshalb der Wandkristall wahrscheinlich eine bcc-Struktur hat. **d)** Polarisationsmikroskopie. Der weiße Balken steht für eine Länge von 1mm. Das Wachstum des facettierte Kristalls ist im Abbildungsanhang B.40 dokumentiert.

In der Photographie 4.46, a), einer Probe nahe am Gefrierpunkt mit erhöhter Fremdionenkonzentration, lassen sich wahrscheinlich heterogen an einer Verschmutzung gekeimte bunt erscheinende, facettierte Kristallite vom Typ 1 und dunkel aussehende Kristallite vom Typ 2 beobachten. Das Photo c) ist im kristallinen Braggwinkel der Kristallite vom Typ 2 aufgenommen. Dadurch lässt sich erkennen, dass es sich bei Typ 2 um runde Bereiche kleiner Kristallite gleicher Orientierung und Gitterkonstante handelt. Dass sie in der Polarisationsmikroskopie nicht zu sehen sind und die gleiche Orientierung aufweisen, lässt schließen, dass die Kristallite mit ihrer dichtest besetzten (110)-Ebene (für bcc) parallel zur Wand liegen. Über einen durch die Zelle gefahrenen Fokus wurde mehrfach bestätigt, dass sie sich neben oder unter den Kristallen des ersten Typs befinden, was auf eine Nukleation an der unteren Wand schließen lässt. Die Muster in Typ 1 lassen sich auf die darunter liegenden Strukturen der Kristalle vom Typ 2 zurückführen.

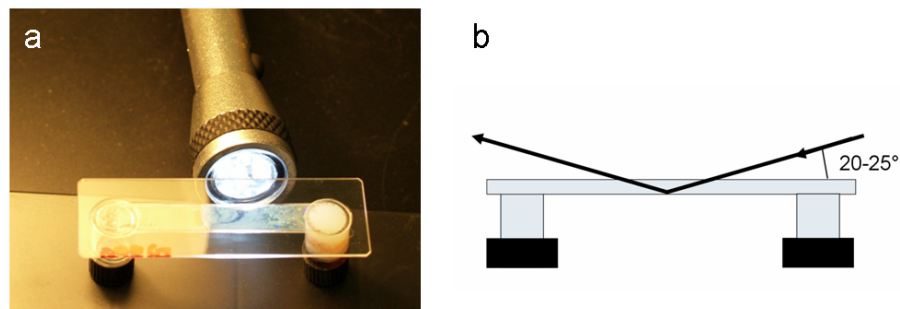


Abbildung 4.47: Beleuchtung der *Micro Life*-Zellen zur Bragg-Photographie. **a)** Photographie unter ca. 90° zu der Weißlichtbeleuchtung. Die Beleuchtung erfolgt in bzw. von unterhalb der Zellenebene. **b)** Schema zur Beleuchtung der Zelle zur photographischen Erfassung der Bragg-Winkel der dunkel erscheinenden Wandkristalle. Für die präparierten Suspensionen der Anzahldichten $n = 15\text{-}40\mu\text{m}^{-3}$ hat sich eine Beleuchtung und Beobachtung Längs der Zelle unter einem kleinen Winkel als günstig ergeben.

Die Abbildung 4.48 zeigt Bilder eines Zellbereichs in fluid/kristalliner Koexistenz einer Zelle mit Ionengradient die jeweils oberhalb der Bildausschnitte kristallin und unterhalb nur noch fluid ist. Wieder findet man Kristallite des Typs 1, die in Photographie (a,c) und Polarisationsmikroskopie (b) bunt erscheinen. Sie sind facettiert und zeigen dendritenähnliche Strukturen. Zwischen den Kristalliten liegt ein netzartiges Muster das in der Polarisationsmikroskopie nicht (b) zu sehen ist, weswegen es, in Anlehnung an Abbildung 4.46 dem Typ 2 zugeordnet wird. Die Dendritenäste (Typ 1) und die dunklen Bereiche (Typ 2) verhalten sich gegenläufig, die Dendritenarme wachsen um die dunklen Flächen entlang der hellen Netze (siehe Abb. 4.48, a).

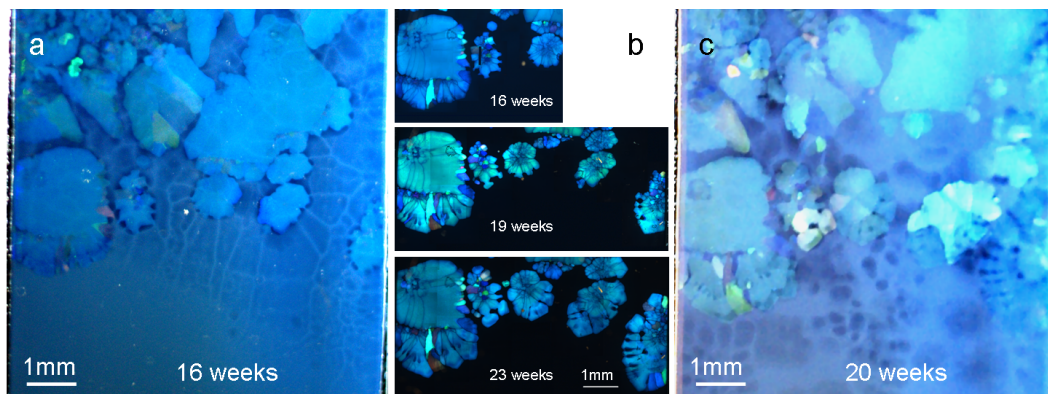


Abbildung 4.48: Abbildungen der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122, $p = 0,9$ und $n = 20\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4G) in einer *Micro Life*-Zelle mit fluid/kristallinem Übergang aufgrund eines Fremdionengradienten. **a):** Photographie unter ca. 90° zur Weißlichtbeleuchtung nach 16 Wochen, **b):** Polarisationsmikroskopie nach 16, 19 und 23 Wochen, **c)** Photographie nach 20 Wochen.

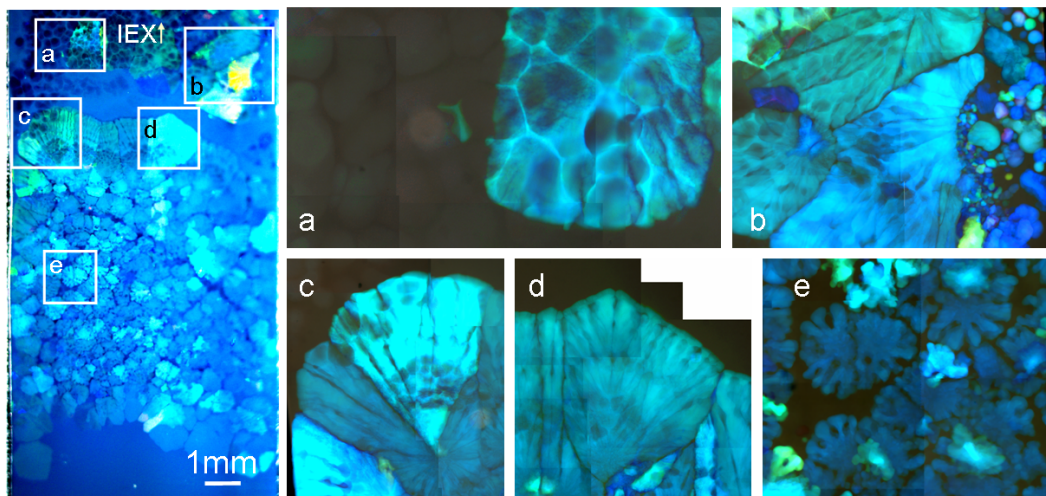


Abbildung 4.49: *Micro Life*-Zelle mit PnBAPS70/PnBAPS122-Kristallen von $p = 0,9$, $n = 20\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4G) nach 6 Wochen Standzeit. In der **linken** Photographie sieht man einen Großteil der Flachkapillare. Nur eine Seite der Zelle wurde mit Ionenaustauscher (IEX) gefüllt (oben außerhalb des Bildes) um einen Fremdionengradienten zu erhalten, unterhalb des Ausschnitts ist nur noch fluide Suspension zu finden. **Rechts a-e** Ausschnitte aus der Polarisationsmikroskopie. Die verschiedenen Farben der Kristallite stehen für unterschiedliche Orientierungen (oder Gitterkonstanten).

In der Abbildung 4.49 ist links die Photographie eines breiten Bereich großer Kristallite in einer Zelle zu sehen. Die Kristalle zeigen weitere interessante Morphologien, wie rechts (a-e) in verschiedenen, polarisationsmikroskopisch untersuchten Ausschnitten zu sehen ist. Die Kristallite von Typ 1 zeigen eine Facettenbildung (Ausschnitt d) und schwammartige Formen (a, b, c), wie sie schon in den 2ml-Küvetten zu sehen waren (Bild 4.41, f, g). Darüber hinaus sind dendritenähnliche Formen (e) zu erkennen. Mit Hilfe der Photographie und Bild a), für das die Polarisatoren nicht vollständig senkrecht zueinander standen, lässt sich die Herkunft der zusätzlichen Formen vermuten: In der direkten Nachbarschaft der Kristallite vom Typ 1 mit dendritenähnlichem bis netzartigem Muster sind runde, dunkle Bereiche vom Typ 2 zu erkennen. Die dunklen Bereiche passen in Größe und Position zu den Mustern im Kristall. Mit der Bezeichnung dendritenähnlich, die sich rein auf das Aussehen bezieht, soll die Struktur von den vorher erwähnten, frei wachsenden Dendriten unterschieden werden.

Die Abbildung 4.50 zeigt Beispiele von kollumnaem Wachstum längs der Zelle das eine lamellenförmige Struktur aufweist.

Nur an Kristalliten vom Typ 1 lassen sich Facetten beobachten. Sehr häufig zeigen sich am fluid-kristallinen Grenzbereich facettierte Kristallite einer sechsfaltigen Symmetrie mit einer deutlichen, zentralsymmetrischen Binnenstruktur. Ein schönes Beispiel sind die polarisationsmikroskopischen Abbildungen in 4.51. Entlang eines Fremdionengradienten, der im Bild a) von unten nach oben verläuft (Ionenaustauscher unten, außerhalb des Bildes), erniedrigt sich die Unterkühlung. Wie auch in einer einkomponentigen Suspensionen zu erwarten wäre, vergrößert sich die Kristallitgröße im Bild von unten nach oben bis sie in eine fluide Struktur übergeht. Die ähnliche Farbe der Kristallite weist auf eine ähnliche Orientierung und

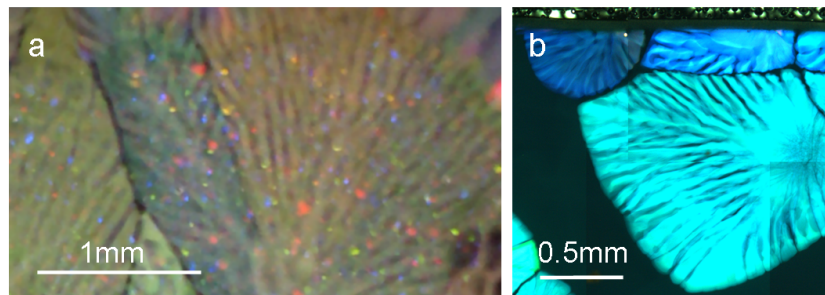


Abbildung 4.50: *Micro Life*-Zelle mit PnBAPS70/PnBAPS122-Kristallen von $p = 0,9$ mit lamellenförmigen Strukturen. **a)** zeigt eine Photographie einer Suspension mit $n = 20\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4G) nach 5 Monaten Standzeit. **b)** ist eine polarisationsmikroskopische Aufnahme einer nach 2 Jahren Standzeit durch Verdunstung aufkonzentrierten Suspension von ehemals $n = 32\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4F).

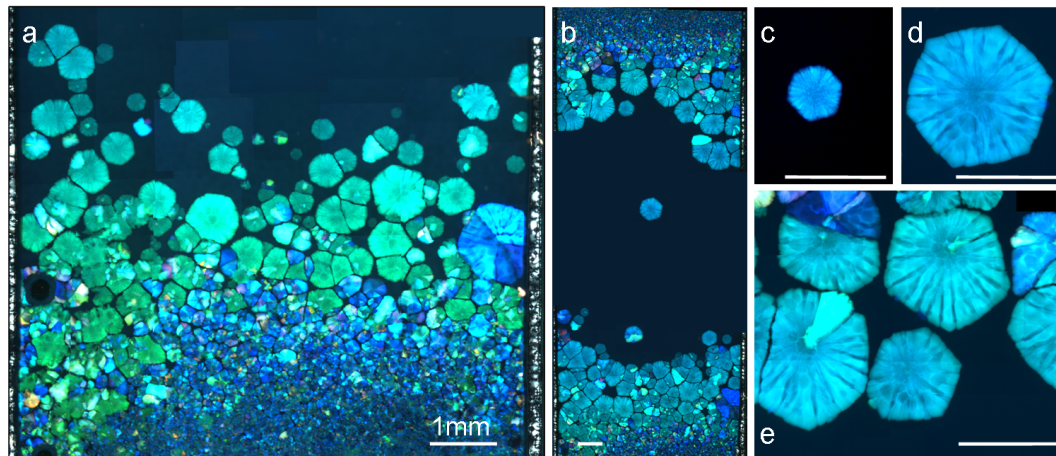


Abbildung 4.51: Polarisationsmikroskopische Aufnahme einer *Micro Life*-Zelle mit PnBAPS70/PnBAPS122-Kristallen von $p = 0,9$ und $n = 15\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4p). **a):** fluid/kristallines Übergangsgebiet mit Kristalliten sechsfaltiger Symmetrie nach einmonatiger Standzeit. **b):** Komplette Zelle nach 1,3 Monaten. **c), d):** Wachstum des mittleren, einzelnen Hexagons nach 1 bzw. 1,3 Monaten **e):** Ausschnitt von b) +4 Tage. Alle weißen Balken stehen für eine Länge von 1mm.

Gitterkonstante hin. Weitere Beispiele facettierter Kristallite sind in Abbildung 4.52 und im Abbildungsanhang B.39 zu sehen, die neben hexagonalen Formen die seltener aufzufindenden, rechteckigen Kristallite und ein beinahe quadratisches Beispiel zeigt.

Darüber hinaus wurden Proben untersucht, die sich bei einer festen, hohen Anzahldichte $n = 37\mu\text{m}^{-3}$ in Mischungsverhältnissen von der kleinen Komponente her dem Solidusminimum nähern: $p = 1 - 0,92$. Es handelt sich um die gleiche Probenreihe der vorherigen Kapitel (4.21, 4.32). Die im Anhang B.43 abgebildeten Kristalle sind feinkristallin, ohne eine eindeutige Abhängigkeit mit p zu zeigen, die sie in ausführlich deionisierte 2ml-Proben aufweisen (siehe 4.21). Dies kann mit den individuellen Unterschieden der *Micro Life*-Zellen in der Fremdionenkonzentration begründet werden. Die Proben um $p = 1 - 0,92$ zeigen keinen An-

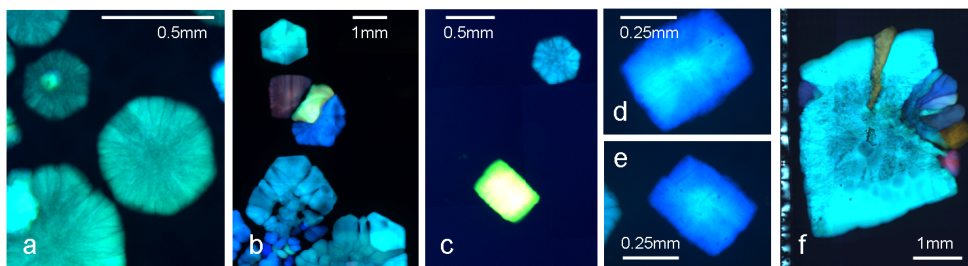


Abbildung 4.52: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von *Micro Life*-Zelle mit PnBAPS70/PnBAPS122-Kristallen mit unterschiedlicher Form bei $p = 0,9$ **a),c)** $n = 15\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4p), **b)** $n = 20\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4G), **d), e)** $n = 43\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4HB) und **f)** $p = 0,93$ $n = 17\mu\text{m}^{-3}$ (p093 D).

satz einer mosaikartige Mikrostruktur aus zwei aneinander grenzenden Kristallitsorten. Nach langer Standzeit in fluid/kristalliner Koexistenz verhielten sich die Mischungen unscheinbar, nur in $p = 0,94$ und $0,96$ wurden oben erwähnte schwammartige, facettierte Kristallite beobachtet (Anhang, B.44).

Weitere Bilder mit den genannten Phänomenen finden sich im Abbildungsanhang in B.41 und B.42. Die in dieser Arbeit gezeigten Abbildungen sind nur eine kleine Auswahl am gesammelten Bildmaterial.

4.7.3 Diskussion der morphologischen Phänomene

Einordnung des Phasendiagramms

Untersucht wurde die Kristallmorphologie der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122, deren Ausmaß des Solidusminimums im Phasendiagramm (siehe 4.5, rechts) von schlechter Mischbarkeit im Kristallinen zeugt und einen eutektischen Punkt um $p = 0,82$ vermuten lässt. Anhand der Beobachtungen der Kristallmorphologie sollte die Existenz eines heterogenen Gefüges zweier kristalliner Phasen überprüft werden.

Kristalline Proben der Mischungsverhältnisse $p = 0,22$, $0,4$ und $0,5$ (siehe 4.42, 4.43 und B.38) zeigten keine morphologischen Unterschiede zu Proben der reinen Komponenten und damit keine Hinweise auf eine Koexistenz zweier kristalliner Phasen, über die Proben der Mischungsverhältnisse $p = 0,98 - 1$ lässt sich das Selbe sagen. Die Morphologie der kristallinen Proben um das Mischungsverhältnis $p = 0,9$ setzt sich abwechselnd aus zwei sich ausschließenden Kristallsorten, die vorher als Typ 1 und 2 benannt wurden, zusammen und unterscheidet sich damit klar von den vorhergehenden Beobachtungen (siehe Abb. 4.44, 4.45). Senkrecht zur Beobachtungsrichtung wachsende Kristalle lassen lamellenförmiges Wachstum 4.50 beobachten. Die Morphologie kann als die eines heterogenen Gefüges zweier koexistierender kristalliner Phasen interpretiert werden. Aufgrund dieser Beobachtung wird das Phasendiagramm der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 als eutektisch eingeordnet. Noch zu untersuchen ist die genaue Ausdehnung des Zweiphasengebietes in der kristallinen Phase,

was über Morphologieuntersuchungen weiterer Proben oder die Ermittlung der Komposition der festen Phasen geschehen kann.

In einer festen eutektischen Mischung besitzen die koexistierenden kristallinen Phasen unterschiedliche Anteile der Komponenten. Für eine Anreicherung der großen Komponente an der unteren Wand, also in Typ 2, spricht der Nachweis der gravitativ unterstützten Entmischung der Komponenten in fluid/kristalliner Koexistenz innerhalb von 2ml-Standproben in Kapitel 4.6. Das Wachstum der Phase Richtung Zellmitte erscheint eingeschränkt, was mit dem kleinen Anteil großer Komponente im Ausgangsmischungsverhältnis begründet werden kann. Für eine verstärkte Nukleation der großen Komponente an der Wand sprechen zusätzlich Gründe entropischer Natur, da die Wand das Ausschlußvolumen um die große Komponente effektiver einnehmen kann. Dieses geometrische Argument muss für die hier vorliegende, geladene Mischungen aufgrund des größeren Radienverhältnisses und besonders aufgrund ihrer langreichweitigen Wechselwirkung jedoch stark abgemildert werden. Unter Annahme der Anreicherung der großen Komponente an der unteren Wand wäre demnach die facettierte, kristalline Phase 1 mit der kleinen Komponente angereichert.

Um- und Überwachungsformen

Um die Mischungsverhältnisse $p = 0,9 - 0,96$ wurden viele neue, unterschiedliche Morphologien beobachtet die sich grundsätzlich von den anderer Mischungsverhältnisse und reinen Komponenten unterscheiden. Die meisten lassen sich auf ein Zusammenspiel zweier Kristallitsorten (Typ 1 und Typ 2) zurückführen. Die Kristalle vom Typ 1 zeichnen sich dadurch aus, dass sie unterschiedliche Orientierungen zum eingestrahlten Licht einnimmt (unterschiedliche Gitterkonstanten wären auch möglich). Die Kristallite vom Typ 2 wachsen ausschließlich parallel zur Zellwand orientiert, weswegen angenommen werden kann, dass sie dort heterogen nukleieren. Die Kristalle vom Typ 2 befinden sich neben oder unterhalb von Typ 1-Kristallen.

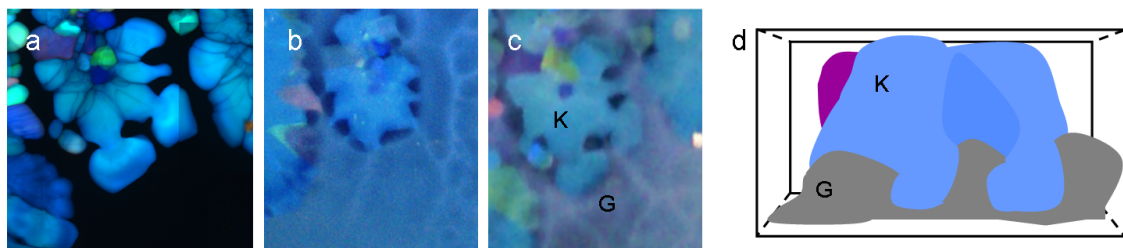


Abbildung 4.53: Schema zur Erklärung der Entwicklung einer dendritenähnlichen Form (K) in einer *Micro Life*-Zelle durch das Umwachsen der Wandkristalle am Zellenboden (G, wahrscheinlich aus vielen kleinen Kristalliten bestehend) anhand der Probe PnBAPS70/PnBAPS122, $p = 0,9$ und $n = 20\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4G). **a)** Polarisationsmikroskopie nach 23 Wochen **b)** und **c)** Photographien nach 16 und 21 Wochen Standzeit, **d)** Schema. Weitere Bilder der gleichen Zelle siehe 4.48.

Das schwammartige, dendritenartige und lamellenartige Aussehen der Typ 1-Kristalle kann

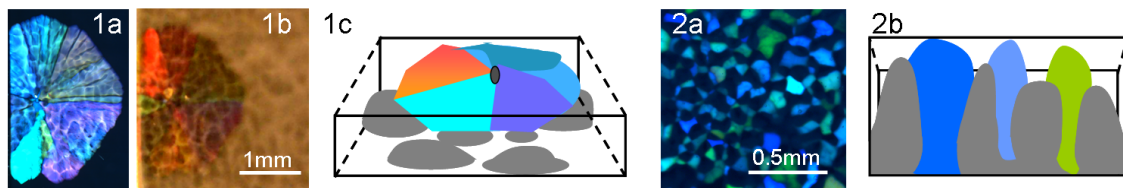


Abbildung 4.54: Schema zur Erklärung der beobachteten Morphologien in Kristallen der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 in einer *Micro Life*-Zelle. **1)** Binnenstrukturen durch die Überwachung von Formationen wandorientierter Kristallite am Zellenboden (grau), die selbst aus vielen kleinen Kristalliten bestehen (Probe $p = 0,93$ und $n = 17 \mu\text{m}^{-3}$ (p093D)) **a)** Polarisationsmikroskopie, **b)** Photographie, beides Ausschnitte aus 4.46). **c)** Schema. **2)** Zwei nebeneinander liegende, sich umwachsende feste Phasen ergeben mosaikartige Einschlussfacetten (Probe $p = 0,9$ und $n = 43 \mu\text{m}^{-3}$ (p09 4HB)). **a)** Polarisationsmikroskopie, Ausschnitt aus 4.44. **b)** Schema.

über das Über- und Umwachsen der zwei Kristallitsorten erklärt werden. Das Schema 4.54, 1a - 1c, schlägt vor, wie über eine Überwachung der Wandkristalle (Typ 2) das netzartige Muster in den überliegenden Kristallite sichtbar wird. Werden Kristallitbereiche oder Kristallkappen vom Typ 2 umwachsen, erklärt dies das Erscheinen von fjord- dann dendritenähnlicher Arme, wie das Schema 4.53 andeutet. Eine Kombination von Um- und Überwachung kann auch die beobachteten schwammähnlichen Formen erklären (siehe Abbildungsanhang B.45), die auch in den 2ml-Standsuspensionen beobachtet werden (Abb. 4.41, f), g)). Man kann eine Kontinuität in den Morphologien von fluid/kristalliner Koexistenz zu der im oberen Abschnitt als eutektisch interpretierten kristallinen Morphologie erkennen. Dies wird in den polarisationsmikroskopischen Aufnahmen in 4.55 bildlich untermauert: Neben dem hexagonalen Kristallit 4.55, a), ist keine zweite Phase zu sehen. Die Kristallite in 4.55, b), sind durch dunkle Linien strukturiert, die als Korngrenzen gedeutet werden können. In manchen Fällen wie 4.51 fügen sich die Kristallanteile zu einem exakten hexagonalen Kristalliten, dass die Bildung eines Einkristalls nicht ausgeschlossen werden kann. Immer breitere Korngrenzen sind in den Bildern 4.55, c) - f), zu sehen, durch die die Kristallite eine dendritenähnliche Struktur erhalten. Die breiten Korngrenzen lassen sich als eine Ausscheidung der störenden Komponente während des Wachstums interpretieren. Im Abbildungsanhang in B.42 ist ein Übergang von Binnenstrukturen zu einem lamellaren Wachstum zu sehen. In den Bildern 4.55, g) - i), erklären sich die dendritenähnliche Arme als Umwachsung eines rundlichen, in der Polarisationsmikroskopie nicht sichtbaren Gebietes des Typs 2. In den Bildern 4.55 i) und j) höherer Unterkühlung liegen die festen Phasen Typ 1 und Typ 2 nebeneinander, was zu dem mosaikartigen Muster führt. Ein Schema des vermutlichen Aufbaus zeigt die Abbildung 4.54, 2a - b. Wie gezeigt ändert sich das Erscheinungsbild von Korngrenzen zu Umwachsungen mit variablem Anteil von Typ 2. Durch die unbekanntere Fremdionenkonzentration ist eine quantitative Analyse bezüglich der Unterkühlung nicht möglich. Auf der kleinkomponentigen Seite von einer eutektischen Komposition in fluid/kristalliner Koexistenz ist die kristalline Phase mit der kleinen Komponente und der fluide Anteil mit der größeren Komponente angereichert. Durch die für die Wandnukleation herabgesetzte Nukleationsbarriere ist es weiterhin möglich, zu erklären, weshalb zwei Phasen auch schon in fluid/kristalliner Koexistenz erscheinen. Es muss davon ausgegangen werden, dass sich die Mischungsverhältnisse p in den zwei Typen

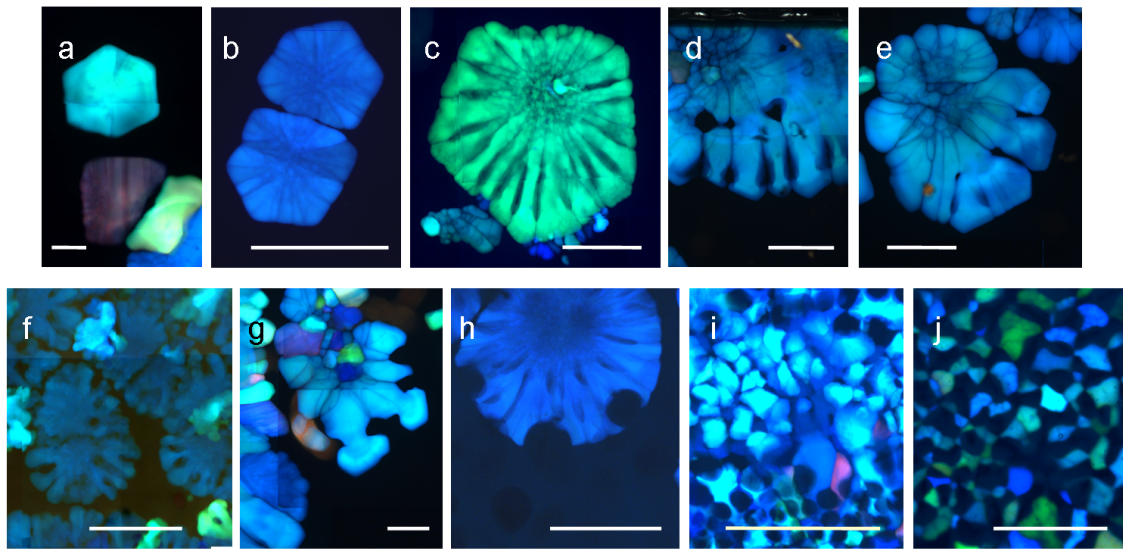


Abbildung 4.55: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von PnBAPS70/PnBAPS122-Kristalliten in *Micro Life*-Zellen. Proben der Bilder **a**), **b**), **d**) - **i**) bei $p = 0,9$ $n = 20\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4G), **c**) bei $n = 15\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4p), Bild **j**) bei $n = 43\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4HB). Alle Bilder stammen aus Proben unterschiedlichen Alters und wurden an verschiedenen Orten ihrer Zellen aufgenommen. Die weißen Balken stehen für eine Länge von 0,5mm.

für verschiedene Unterkühlungen unterscheiden.

In den folgenden Abschnitten werden die anderen beobachteten Morphologien besprochen die nicht auf dem Zusammenspiel zweier Kristallsorten basieren. In 2ml-Standpräparationen beobachtet man dendritische Kristallite die ihre Form anscheinend nicht über die Beeinflussung einer weiteren kristallinen Sorte erhalten. Diese Oberflächenmorphologie wird im Abschnitt 4.7.3 behandelt. Des weiteren müssen Morphologien herausgestellt werden, die beim Schmelzen der Kristalle entstehen. Beobachtungen während des Schmelzens dokumentiert der Abschnitt 4.7.3. Nur bei Kristallen des Typs 1 wurde bei kleinen Unterkühlungen und ungestörtem Wachstum eine Facettierung der Oberfläche beobachtet. Die Facettenbildung wird im Abschnitt 4.7.3 besprochen.

Dendritisches Wachstum

Isolierte, dendritische Kristallite beobachtet man nur in 2ml-Standpräparationen, nicht in den flachen *Micro Life*-Zellen (Abbildung 4.41, a - d). Dies ist das erste Mal, dass über Dendriten in Mischungen kolloidaler Partikel berichtet wird. Sie entstehen in fluid/kristalliner Koexistenz, wo sie sehr langsam wachsen (in Zeitspannen von Tagen bis Wochen). Man findet sie überwiegend in der Nähe der Wand, jedoch sind sie nicht flach sondern meist sphäroider Form. Da sie sich in den oberen Bereichen der Küvette aufhalten, kann man nach den Untersuchungen des Kapitels 4.6 annehmen, dass die dendritischen Kristallite mit der kleineren

Partikelkomponente angereichert sind.

Im Abschnitt 2.3.6 wurde zur dendritischen Erstarrung das Modell der Mullins-Sekerka-Instabilität vorgestellt, das von einem diffusionslimitierten Wachstum ausgeht ([233], [234], [10]). Eine fluid/kristallinen Grenzfläche wird durch einen negativen Temperatur- oder Konzentrationsgradienten in der Schmelze destabilisiert. Da die kolloidalen Partikel vom Dispersionsmedium umgeben sind, das als ein Wärmebad wirkt, kann sich kein Temperaturgradient ausbilden der die Wachstumsinstabilitäten hervorrufen und verstärken könnte. Ein Modell diffusionslimitierten Wachstums aus zweikomponentigen Schmelzen hingegen kann verwendet werden. Nach der Theorie können sich Störungen der Grenzfläche behaupten, wenn sie typischen Längenskalen $\lambda_d = 2 \pi \sqrt{l d_l / 2}$ entsprechen. Dabei beschreibt d_l die fluid-kristalline Grenzflächendicke und $l = 2D/\bar{v}$ die Diffusionslänge mit der Grenzflächengeschwindigkeit \bar{v} ([183]). Die beobachteten Kristallite sind um 2mm groß, die Dendritenäste ohne weitere Verzweigung maximal ca. 1mm lang und haben Abstände um ca. $250\mu\text{m}$ (4.41, z.B. Bild d). Um die Verwendung des Modells zu bestätigen, fehlt die Erfahrung in diesem ungewöhnlichen binären System um eine Abschätzung bezüglich D und d_l vornehmen zu können. Für ein reaktionslimitiertes System für das im Rahmen des Wilson-Frenkel-Modells erfolgreich eine Monolagen-Grenzfläche d_l und für $l \approx 1-5 d_{mean}$ angenommen wurde, ergäben sich λ_d von wenigen μm , was begründen kann, weswegen unter diesen Umständen keine Dendriten beobachtet werden. Die in einkomponentigen, ladungsstabilisierten Systemen von Gast und Monovoukas beobachteten Dendriten zeigten ähnlich große Dendritenarme ($70-150\mu\text{m}$ Breite). Auch dort ([104]) entstanden sie bei kleinen Unterkühlungen, in fluid/kristalliner Koexistenz hervorgerufen durch zusätzliche Zugabe von Fremdionen ($c_s = 3 \cdot 10^{-5}\text{M}$) in höhere Anzahlichten $n \approx 25 - 32\mu\text{m}^{-3}$. Die Partikel haben Durchmesser von 134nm. Sie verwenden zur Abschätzung $d_l = \gamma / ((\delta\Phi)^2 \partial\mu / \partial\Phi) = 15 - 30a$ und einen mit dem zweiten Virialkoeffizienten volumenbruchkorrigierten Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten D_0 unter Verwendung eines effektiven Hartkugel-Radius für die ladungsstabilisierten Partikel. Über diese Analyse gelangten sie zu den beobachteten Längenskalen.

Um zusammenzufassen, es wurde erstmals dendritisches Wachstum in binären ladungsstabilisierten Systemen beobachtet. Abschätzungen eines ähnlichen, jedoch einkomponentigen Systems lassen legen nahe, dass es sich um einen diffusionslimitierten Instabilitätsmechanismus handelt. Zur Überprüfung dieses Sachverhalts fehlen jedoch genauere Einschätzungen, wofür sich weitere Studien der Wachstumskinetik zur Klärung der Oberflächenspannung und Transportmechanismen anschließen sollten.

Schmelzmorphologie und -phänomene

Die durch das Zusammenspiel der zwei festen Phasen entstehenden Morphologien müssen von Formen unterschieden werden, die durch das Schmelzen der Kristalle entstehen. Vergleichbar mit einkomponentigen Suspensionen verläuft der Schmelzprozess eines einzelnen Kristallits der facettierten festen Phase während einer langsamen Zunahme der Fremdionenkonzen-

tration. Wie auch dort schmilzt der Kristall einerseits von außen nach innen, andererseits wird auch das Phänomen der sich allmählich im Kristalliten bildenden sphärischen Löcher beobachtet (einkomponentig siehe Abb. 3.31; Mischung siehe Abbildungsanhang B.47). Sie wachsen im Laufe der Zeit auf Kosten des Kristallits während dieser von außen schmilzt. In einem Schmelz- oder Reifungsprozess ordnen sich die netzartigen Formationen kleiner Kristallite, vermutlich angereichert mit der großen Komponente, zu runden Gebieten (siehe 4.48). Teilweise ist zu beobachten, dass ihr Raum im Gegensatz zu ihrer koexistierenden Phase im Laufe der Zeit von neuen, homogen nukleierten Kristalliten eingenommen wird (4.44, e) oder B.46). Dies weist auf eine im Vergleich geringere Stabilität gegenüber einem Anstieg von Fremdionen.

In der Abbildung B.48 sind besonders stabile Kristalle in einem fluid-kristallinen Übergangsbereich zu beobachten. Die Suspension kristallisiert vom Ionentauscher her mit kleinen, homogen nukleierten, unterschiedlich orientierten Kristalliten. In der Mitte der Flachkapillare bleibt die Suspension wegen höherer Fremdionenkonzentration fluid. Am fluid/kristallinen Übergangsbereich beobachtet man entscheidend langsamer wachsende, größere, facettierte Kristallite. Im Laufe der Zeit nimmt der Einfluss der Fremdionen zu. Von der Mitte der Flachkapillare ausgehend schmelzen die Kristalle, jedoch zunächst nur die schnell kristallisierten, kleinen Kristallite. Dies kann nicht mit ihrem ungünstigeren Volumen-Oberflächen-Verhältnis oder Reifung erklärt werden, da die großen Kristallite weiteres Wachstum in Richtung stärkerer Versalzung zeigen.

Die Kristallite im fluid/kristallinen Übergangsbereich könnten durch ihre langsame Wachstumsgeschwindigkeit in hoher Fremdionenkonzentration und im Kontakt mit der Schmelze ein verändertes Mischungsverhältnis und damit eine höhere Stabilität erreicht haben. Bei einem langsamen Kristallwachstum können störende Komponenten in der Schmelze vor der Kristallfront zurückgelassen werden (siehe Abschnitt 2.3.7). Dieses Phänomen wird in der Industrie zur Reduzierung von Verunreinigungen in Einkristallen verwendet, indem über einen Temperaturgradienten eine Schmelzzone langsam durch die Substanz geführt wird (Zonenschmelzverfahren). Das könnte erklären, weshalb sie weiteres Wachstum zeigen, wenn die Kristallite unveränderter Komposition längst geschmolzen sind.

Facettenbildung

In der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 wurden für die Mischungsverhältnisse $p = 0,9 - 0,96$ Kristallite mit einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Facettierung beobachtet. Wie in Abschnitt 4.7.3 besprochen, betrifft die Facettierung nur die Kristallsorte 1, die vermutlich mit der kleinen Komponente angereichert ist.

Um zunächst auf die Form einzugehen, die facettierte Kristallite besitzen überwiegend eine sechsfaltige Symmetrie (siehe Abbildung 4.56). Der Winkel zwischen benachbarten Facetten beträgt 60° (3% Fehler für das genannte Beispiel). Die Länge aller Kanten und Abstände Mitte-Ecke sind gleich. Die Außenflächen von Kristallen liegen parallel zu den Netzebenen ihrer Kristallstruktur. Des Weiteren findet man kastenförmige Kristallite, deren Breite zu Länge ein mittleres Verhältnis von $ca. 0,74 \pm 0,03$ hat (Mittelung über 3 Objekte).

Über die Mischung ist aus der statischen Lichtstreuung bekannt, dass sie in ausführlich deionisierten, zylindrischen 2ml-Küvetten eine bcc-Struktur zeigt (siehe Abschnitt 4.4.3). In der

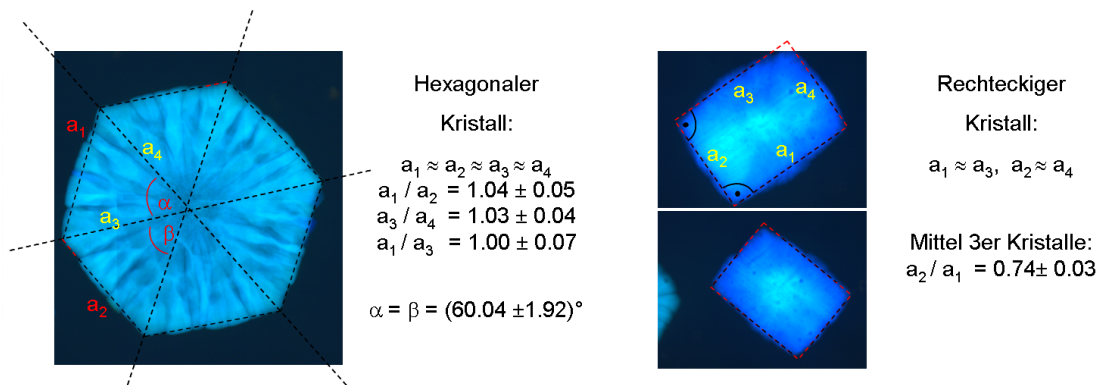


Abbildung 4.56: Links: Die Winkel und Seitenlängen des einzeln gewachsenen, hexagonalen Kristalls der Probe PnBAPS70/PnBAPS122, $p = 0,9$ und $n = 15 \mu\text{m}^{-3}$ (p09 4p). Rechts: Rechteckige Kristallite der Probe $n = 43 \mu\text{m}^{-3}$ (p09 4HB), Mittelwert unter Verwendung der Probe $n = 15 \mu\text{m}^{-3}$ (p09 4p) (siehe 4.52, c).

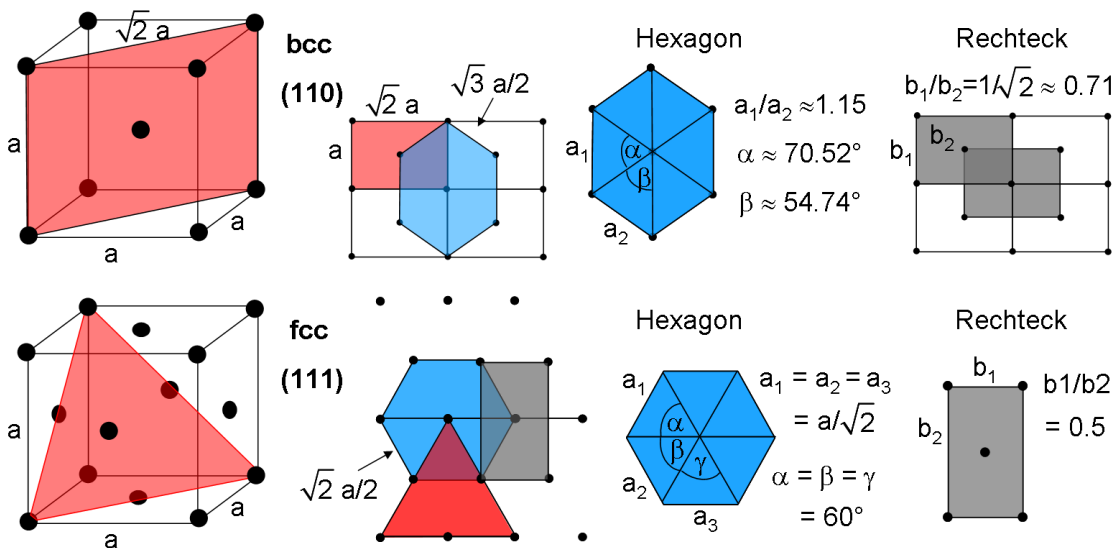


Abbildung 4.57: Eine hexagonale Struktur und Rechteckformen in der $\{110\}$ -Ebene eines bcc-Kristalls bzw. in der $\{111\}$ -Ebene in einer fcc-Struktur.

bcc-Struktur existiert keine Ebene, die eine sechsfaltige Symmetrie aufweisen würde, mit der rechteckigen Kristallitform hingegen ist die bcc-Struktur verträglich. Die Seitenverhältnisse stimmen mit einer $\{110\}$ -Ebene, die sich als dichteste Ebene parallel zur Wand orientieren würde ($[217]$), überein, wie man in der Abbildung 4.57 sehen kann. Die Winkel und Seitenverhältnisse der hexagonalen Kristallite sind wiederum mit der dichtesten Ebene der fcc-Struktur, $\{111\}$, wie in Abbildung 4.57 dargestellt, oder der $\{0001\}$ -Ebene in der hcp-Struktur vereinbar. In deionisierten Proben in zylindrischen 2ml-Küvetten wurden für diese Strukturen in den reinen Komponenten wie in den Mischungen jedoch keine Hinweise gefun-

den. Grundsätzlich ist eine Koexistenz von bcc- und fcc- Kristallstrukturen und der Schmelze verträglich mit dem Phasendiagramm ladungsstabiler Systeme bei erhöhter Fremdionenkonzentration (siehe 2.3). Die lokal vorliegende Anzahldichte, Komposition und Fremdionenkonzentration ist jedoch nicht bestimmbar.

Die mikroskopische Untersuchung der Oberflächenglattheit und Facettenbildung im Rahmen der Arbeit bezieht sich auf Längen von einigen $10\mu\text{m}$, was etwa 100 Partikelabständen entspricht. Die Partikel dieser Spezies sind aufgrund ihrer Größe von ca. 100nm nicht mit den verwendeten Methoden auflösbar, weswegen eine Glattheit sich nicht auf die Partikelskala bezieht.

Im Abschnitt 2.3.6 wurde das Phänomen des Rauigkeitsübergangs eingeführt. Im Gleichgewicht ist der Rauigkeitsübergang durch die Temperatur $T_R = 2 \tilde{\gamma}_R d_{hkl}^2 / \pi$ gegeben. Ist der Kristallit im Wachstum begriffen, verschiebt sich der dynamische Rauigkeitsübergang zu höheren Temperaturen, wie im Grundlagenkapitel in Abbildung 2.9, rechts, illustriert ist.

In den vorliegenden Mischungen wurden facettierte Kristallite ausschließlich nahe der fluidkristallinen Phasengrenze, also bei kleinen Unterkühlungen beobachtet, bei relativ hohen Anzahldichten und erhöhten Fremdionenkonzentrationen. Die Kristallite wachsen sehr langsam und von Nachbarkristalliten ungestört, was auf niedrige Nukleationsratendichten schließen lässt. Aufgrund der sehr langen Wachstums- und Standzeit von Monaten, kann angenommen werden, dass sich das System in der Nähe seines Gleichgewichtszustands befindet. Eine stärkere Unterkühlung über eine Erhöhung der Anzahldichte sollte der Facettierung zuträglich sein ($T_R \propto n^{1/3}$)¹. Sie wird jedoch nicht mehr beobachtet, was mit dem fallenden dynamischen Rauigkeitsübergangstemperaturen bei höheren Wachstumsgeschwindigkeiten begründet werden kann. Gleichzeitig steigt die Nukleationsratendichte, weshalb die Kristallite von den Nachbarkristalliten in ihrem Wachstum gestört werden können, was der Beobachtbarkeit von Facetten abträglich ist.

Im Gegensatz dazu zeigte sich in ausgiebigen Experimenten mit den reinen Komponenten bei sehr niedrigen Unterkühlungen für langsam und frei wachsende Kristallite nach einer langen Standzeit keine ausgeprägte Facettierung der Kristallite (siehe 3.30, d), Abschnitt 3.10.2, [337], [338]). Daraus ist zu vermuten, dass der Rauigkeitsübergang bei den reinen Komponenten bei höheren Unterkühlungen liegt.

Um die selbe Unterkühlung bei gleichem Fremdioneneintrag bei der reinen Komponente und der Mischung, deren lokales Mischungsverhältnis zwischen $0,9 \leq p \leq 1$ liegen muss, einzustellen, benötigt letztere tendenziell eine höhere Anzahldichte, was die Facettierung unterstützt. Im deionisierten Fall lässt sich der Unterschied mit maximal einem Faktor 3 in der Anzahldichte abschätzen, was einer Erhöhung der Rauigkeitsübergangstemperatur der Mischung um einen Faktor von ca. 1,4 entspricht. Ein weiterer Grund wäre ein fundamentaler Unterschied in den Oberflächenspannungen der Mischungen und der reinen Komponente. Bisher errechnete Oberflächenspannungen zeigten für das phasenindifferent mischbare System PS90/PS100b (Phasendiagramm siehe 4.1) in der Mischung ($p = 0,5$) um 8 - 30% kleinere Werte relativ zu den reinen Komponenten für alle untersuchten Anzahldichten ([354]). Die Zugabe kleiner Mengen großer Partikel ($0,983 \leq p < 1$) von Radien- und Ladungsverhältnissen

¹Dabei wurde $\tilde{\gamma}_R$ mit der Oberflächenspannung abgeschätzt: $\gamma \propto n$ (deionisierte PnBAPS68, [353]). Die Ebenenabstände sind proportional zu der Gitterkonstante $d_{hkl} \propto n^{-1/3}$.

$\Gamma = 0,23$ und $\Lambda = 0,61$, hingegen erhöhte die Oberflächenspannung um 1-2% relativ zur der kleineren Komponente. In Übereinstimmung mit der Erhöhung der Nukleationsbarriere wurde eine erhöhte Kristallitgröße und ein insgesamt zeitlich ausgedehnterer Kristallisationsprozess gemessen, wie er auch in diesem Fall vorliegt ([90]). Besitzt die Mischung eine höhere Oberflächenspannung, würde sich die Rauigkeitsübergangstemperatur zu niedrigeren Unterkühlungen und langsamerem Kristallwachstum verschieben, was die beobachtete Facettierung der Kristalle begründen kann.

Eine Begründung der Facettierung über eine effektiv attraktive *Depletion*-Wechselwirkung wie in [164] ist aufgrund der langreichweitigen Wechselwirkung, des schwächeren Radienunterschieds und der Dominanz der kleinen Komponente im Kristall auszuschließen.

Um zusammenzufassen, nahe des Liquidus und unter erhöhter Fremdionenkonzentration wurden in den Mischungen mit $p = 0,9 - 0,96$ facettierte Kristallite beobachtet, die vermutlich zusätzlich mit der kleinen Komponente angereichert sind. Die Kristallitformen lassen auf eine Koexistenz von bcc und fcc schließen, wobei die fcc-Struktur in der deionisierten Mischung und den Komponenten nicht nachgewiesen wurde. Als Grund für die Facettierung, die bisher noch nicht beobachtet wurde, kann mit einer Erniedrigung des Rauigkeitsübergangs aufgrund des steilen Verlaufs der Phasengrenze $n_F(p)$ nahe der kleinen Komponente und eine relativ zu den anderen Proben erhöhte Oberflächenspannung vermutet werden.

Um die Bedingungen für das Erscheinen facettierter Kristallite näher zu untersuchen, müsste eine Mischung bei einer bekannten Anzahldichte und Fremdionenkonzentration - zum Beispiel mit einer Leitfähigkeitsmessung innerhalb der Zelle ([337]) - und einem - zum Beispiel durch Farbstoff ([306], [284]) - bestimmbarem Mischungsverhältnis präpariert werden. Über eine Messung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit und der Nukleationsratendichte könnte man Zugang zu den kinetischen Vorfaktoren und der Oberflächenspannung erhalten.

Kapitel 5

Resümee und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit sind elektrostatisch stabilisierte, sphärische kolloidale Partikel in wässriger Suspension. Ihr Ziel war es, die Untersuchung des Phasenverhaltens ihrer binären Mischungen, deren Komponenten sich in Radius und Ladung unterschieden. Darüber hinaus sollten damit in Verbindung stehenden Eigenschaften beobachtet werden. Aufbauend auf den Resultaten sollten Parallelen und Unterschiede zu kolloidalen Hartkugel- sowie Metallsystemen diskutiert werden.

Für dieses Ziel mussten zunächst einkomponentige Suspensionen stabil und auf eine reproduzierbare Weise präpariert und präzise charakterisiert werden. Neben dem mittleren Partikelradius und ihrer effektiven Partikelladung, die für die Wechselwirkung zwischen den Partikeln von Bedeutung sind, lassen sich über die Partikelanzahldichte und Fremdionenkonzentration Stärke und Reichweite des repulsiven Potentials variieren. Die sich daraus ergebende Phasenübergänge wurden beobachtet, die Struktur und Morphologie entstehender Kristalle ermittelt und deren Schermodul bestimmt. Von Interesse waren darüber hinaus die Polydispersität der Partikel und Sedimentation, die einen Einfluss auf das Phasenverhalten ausüben können. Alle diese angesprochenen Faktoren wurden über die Verwendung der statischen und dynamischen Lichtstreuung, der Konduktometrie, der Torsionsresonanzspektroskopie sowie der Bragg- und Polarisationsmikroskopie untersucht. Bei der Erweiterung des Systems auf zwei Komponenten konnten viele Modelle und darauf fußende Untersuchungsmethoden erfolgreich übertragen werden.

Aus den sorgsam ermittelten Parametern der einkomponentigen Suspensionen wurden interessante Mischungen sich gleichender bis stark unterschiedlicher Komponenten der Größenverhältnisse $\Gamma = 0,9, 0,82, 0,57, 0,39$ und $0,37$ ausgewählt. Die Proben wurden ausschließlich im Zustand maximal langreichweitiger Wechselwirkung unter sehr geringer Fremdionenkonzentration präpariert. Aus der Beobachtung ihres Phasenverhaltens ergaben sich fünf Phasendiagramme unterschiedlichen Erscheinungsbilds, die Ähnlichkeit zu aus atomaren Systemen bekannten Typen zeigen. Es konnten Phasendiagramme vollständiger Mischbarkeit mit spindelförmigem fluid/kristallinen Koexistenzbereich und azeotropem Verhalten sowie ein eutektisches System identifiziert werden.

Im Gegensatz zu früheren Veröffentlichungen wurde in dieser Arbeit der fluid/kristalline Koexistenzbereich der Mischungen genau bestimmt, so dass Solidus und Liquidus ermittelt werden konnten. Anhand eines im Fluiden wie im Kristallinen indifferent mischbaren Systems von $\Gamma = 0,9$ mit einem etwa horizontalen, spindelförmigem Koexistenzbereich wurde das Phasendiagramm in verschiedenen Auftragungsweisen dargestellt. Um von einer Darstellung der Anzahldichte oder des Volumenbruchs zu einer effektiven Temperatur zu gelangen, wurde ein Modell der Paarwechselwirkung von Lindsay und Chaikin ([201]) verwendet, das von einem ungeordneten Substitutionskristall ausgeht. In der Auftragung über dem Mischungsverhältnis bleibt die Form des Koexistenzbereichs erhalten. Im Vergleich mit Hartkugel-, Metallsystemen sowie Simulationsrechnungen für geladene Mischungen ist die maximale Breite des Koexistenzbereichs ungewöhnlich hoch. Vergleiche mit der für monodisperse Systeme entwickelten universellen Schmelzkurve, die in Ermangelung theoretischer Voraussagen für binäre Systeme verwendet wurde, zeigen, wie zu erwarten, eine Inkompatibilität mit der Form des Solidus. Die quantitativen Abweichungen hingegen sind vergleichbar mit denen einkomponentiger Systeme, so dass eine Abschätzung der fluid-kristallinen Phasengrenze für Mischungen ähnlicher Komponenten darüber möglich ist.

Die Resultate aus der statischen Lichtstreuung und den Schermodulmessungen stehen überwiegend im Einklang mit der Bildung ungeordneter, stöchiometrischer Substitutionskristalle, was die Verwendung des oben erwähnten Modells rechtfertigt. Wie die einkomponentigen Suspensionen kristallisieren alle Mischungen in einer kubischen Struktur. Die Struktur oberhalb eines möglichen eutektischen Punkts entzog sich aufgrund der Proben-turbidität den Untersuchungen und fehlende Hinweise im Schermodul ließen keine dementsprechende Interpretation zu. Bestätigt wurde die Vermutung jedoch über die Morphologie der Kristalle, die ein heterogenes Gefüge zweier fester Phasen erkennen lässt.

Der gesamte Kristallisationsprozess, bestehend aus Induktionszeit und Wachstum der nukleierten Kristalle bis zur Beendigung der Kristallisation, verlangsamt sich in Systemen mit verminderter Mischbarkeit im Kristallinen nahe des Minimums der Soliduskurve relativ zu den reinen Komponenten und anderen Mischungsverhältnissen. Es ist ein direkter Zusammenhang zwischen einer stärkeren Ausprägung des Solidusminimums im Phasendiagramm und der Verlangsamung zu erkennen: Die über visuelle Beobachtung und über Schermodulmessungen veranschlagte Dauer des Kristallisationsprozesses ändert sich in Phasendiagrammen mit spindelförmigem fluid/kristallinem Koexistenzbereich nicht messbar mit der Komposition. Dieses Resultat stimmt mit systematischen Untersuchungen der Kristallisationskinetik von P. Wette überein ([348]). Dagegen wurde als größter beobachteter Wert eine - relativ zu den reinen Komponenten - um drei Größenordnungen längere Verfestigungszeit bei einer eutektischen Mischungen ermittelt.

Die Beobachtung eines zeitlich ansteigenden Schermoduls von nach einer Scherschmelze wiederentstandenen polykristallinen Materials ist auch in diesem Kontext zu sehen. Das Phänomen wurde bisher noch nicht beobachtet und war auch hier bei moderaten Anzahl-dichten in einkomponentigen Systemen und in Mischungen jenseits von Solidusminima nicht zu erkennen. Bei der Mischung eutektischen Typs von $\Gamma = 0,57$ kann sich der Schermodul während zwei Tagen auf einen mehr als doppelt so hohen Plateauwert steigern. In Mischungen azeotropen Typs mit relativ zu den Komponenten nur schwach verlangsamer Verfestigung zeigt sich der Effekt in kleinerem Umfang. Das zeitlich ansteigende Schermodul wird mit einem akkumulierten Netzwerk von Kristallen und seiner asymptotischen Auskristallisation

begründet. Mit steigender Anzahldichte gewinnt das Phänomen an Ausprägung. Diese Beobachtung ist vereinbar mit einer verlangsamten, das Kristallwachstum verzögernden Dynamik. Diese Vermutung steht im Einklang mit der beobachteten geringeren Anzahldichte für glasartige Festkörper in Mischungen anderer Autoren, die mit der Ausprägung des Solidusminimums im Zusammenhang steht. Das zeitabhängige Schermodul wurde bei hohen Dichten auch in einkomponentigen Systemen in geringen Maße sichtbar. Die Beobachtungen wurden als neuer Ansatz zur Untersuchung der Kinetik vorgeschlagen.

Darüber hinaus beobachtet man bei Mischungsverhältnissen um die Solidusminima zum Einen größere Kristallite, zum Anderen eine Verlängerung der Induktionszeit, was auf eine Verringerung der Nukleationsratendichte weist.

Unter die kolloidspezifischen Eigenschaften gehört die Brownsche Bewegung, die der Sedimentation der dispergierten Partikel entgegenwirkt. In den verwendeten einkomponentigen Suspensionen näherungsweise angepasster Dichte liegt der Verfestigungsprozess und damit das Phasenverhalten zeitlich außerhalb des Einflusses der Sedimentation. Im Bereich fluidkristalliner Koexistenz der eutektischen Mischung mit ausgesprochen langsamem Kristallisationsprozesses führte eine aufschwimmende kristalline Phase zu ausführlichen Studien. Die zeitliche Beobachtung des Prozesses, höhenabhängige Messungen der Struktur, Anzahldichte und Komposition sowie Resultate der Schermodulmessungen weisen darauf hin, dass sich, gravitativ unterstützt, nach einiger Zeit ein Anzahldichteprofil und eine höhenabhängige Entmischung der Komponenten innerhalb der Zelle einstellt. Der aufschwimmende Kristall ist mit der kleinen Komponente angereichert und hat eine höhere Anzahldichte, es entsteht jedoch eine stabile Situation aufgrund niedrigerer Gesamtdichte. In Mischungen stärker unterschiedlicher Radien, Ladungen aber auch unterschiedlicher Dichte der Partikelmaterialien wurden ähnliche und komplexere Lagenbildungen beobachtet.

In der aufschwimmenden kristallinen Phase traten bei sehr geringen Unterkühlungen einzeln und sehr langsam wachsende, dendritische Kristallite auf. Ausgehend von den oben genannten Untersuchungen sind sie mit der kleinen Komponente angereichert. Zur näheren Untersuchung der Morphologie wurde eine Präparation der Mischungen in einer flachen Zelle in Kombination mit Photographie, Bragg- und Polarisationsmikroskopie eingesetzt, über die kristalline und fluide Phasen erkannt und die Orientierung der Kristalle relativ zum eingestrahlten Licht unterschieden werden konnten. Beobachtet wurden lamellare eutektische Morphologien, nicht unähnlich denen atomarer Systeme. Über das Zusammenspiel der beobachteten zwei festen Anteile entsteht in den flachen Zellen ein Reichtum an ungewöhnlichen Morphologien von Um- und Überwachungsformen. Im Gegensatz zu den reinen Komponenten und anderen Mischungen zeigten sich in der eutektischen Mischung unter bestimmten Mischungsverhältnissen und langsamem, freiem Wachstum facettierte Kristallite.

Unter Verwendung weiterer Mischungsdaten unserer Arbeitsgruppe und anderer Autoren ([227], [243], [357], [272]) konnte ein erster, systematischer Überblick über das Phasenverhalten deionisierter Mischungen ladungsstabilisierter, sphärischer Partikel erstellt werden. Die Phasendiagramme wurden in ihrer Darstellung angeglichen und bezüglich ihres Erscheinungsbilds und ihrer Mischungsparameter geordnet. Die Übersicht deckt einen weiten Parameterbereich von Radien- und Ladungsverhältnisse der Komponenten ab und schließt auch ein System mit oberem azeotropen Punkt und eines mit fluid-fluider Phasenseparation mit ein.

Damit konnten die meisten metallspezifischen Phasendiagrammtypen reproduziert werden. Wie aus Hartkugel- und Metallsystemen zu erwarten, wurde eine Tendenz fallender substitutiver Mischbarkeit im Kristallinen mit zunehmend unterschiedlichen Komponenten beobachtet. Analog zu binären Hartkugel-Mischungen erkennt man eine eindeutige Abhängigkeit der Mischbarkeit im Kristallinen von dem Radienverhältnis der Komponenten Γ : Phasendiagramme mit einem spindelförmigen fluid/kristallinen Koexistenzbereich beobachtet man bei ähnlichen Komponenten bis $\Gamma \approx 0,85$. Mit unterschiedlicheren Radien weicht die fluid-kristalline Phasengrenze immer mehr von einem zum Mischungsverhältnis linearen Verlauf zu höheren Dichten ab, so dass die Phasendiagramme Ähnlichkeit zu azeotropen (bis $\Gamma \approx 0,65$) und schließlich eutektischen Diagrammen atomarer Systeme zeigen. Auch eine Mischung erhöhter Kristallstabilität wurde innerhalb dieser Reihe beobachtet. Die einzige Mischung außerhalb der Mischbarkeit mit extrem unterschiedlichen Größen entmischt schon im Fluiden, was vereinbar ist mit einem attraktiven Term der *Depletion*-Wechselwirkung. Die dominante Rolle der Radien trotz einer langreichweitigen Wechselwirkung, mit inversen Abschirmmlängen von mehreren Partikelradien und damit größer als der mittlere Partikelabstand, ist überraschend. Die Rolle des Ladungsverhältnisses ist noch nicht verstanden. Für ihr Verhältnis konnte keine eindeutigen Korrelation mit dem Phasendiagrammtyp erkannt werden. Dasselbe gilt für die Verhältnisse der Wechselwirkungsenergien und der effektiven Hartkugel-Radienverhältnisse, letztere stellen um die Abschirmmlänge erweiterte Partikelradien dar. Eindeutig hingegen ist, dass sich die substitutionelle Mischbarkeit im Kristallinen durch die langreichweitige Wechselwirkung der geladenen Partikel im Vergleich zu Hartkugel-Mischungen stark erhöht. Noch um Radienverhältnisse von $\Gamma \approx 0,37$ gibt es Hinweise auf ungeordnete Substitutionskristalle, ein Wert, der das für Hartkugel-Mischungen und Metalllegierungen wichtige Hume-Rothery-Verhältnis von 0,85 weit unterschreitet. Anzeichen für Überstrukturen zeigen sich vereinzelt mit zunehmenden Hartkugel-Charakter bei höheren Dichten ([241], [243]).

Ausblick

Die Untersuchungen des Phasenverhaltens und der damit in Verbindung stehenden Eigenschaften binärer Mischungen sollten in mehrere Richtungen fortgeführt und vertieft werden. Die Aufstellung der Phasendiagrammtypen in Abhängigkeit von den Mischungsparametern lässt sich auf Regionen von im Kristallinen vollständig entmischenden Phasendiagrammen erweitern. Basierend auf der gewonnenen Übersicht sind sie bei Radienverhältnissen um $\Gamma < 0,37$ zu erwarten. In diesem Bereich könnten bei günstigen Parameterverhältnissen auch in moderaten Anzahldichten geordnete Substitutionskristalle auftreten, analog zu den Hartkugel-Mischungen. Durch die langreichweitige Wechselwirkung wären sie bei entsprechend kleineren Γ zu vermuten.

Besonders für weitere Untersuchungen von Kristallinen vermindert mischbaren Systemen ist die Verwendung von Komponenten mit guter Brechungsindex-Übereinstimmung mit dem Dispersionsmedium zu empfehlen, damit auch hohe Anzahldichten über die verwendeten Lichtstreuungsmethoden zugänglich bleiben. Gleichzeitig ist auf eine Dichteanpassung der Komponenten zur Reduzierung von komponentenselektiven Sedimentationseffekten zu achten. Alternativ wäre die Struktur und Gitterkonstanten hochkonzentrierter, stark mehrfachstreuender

Proben auch über die Methode der Kossellinienanalyse ([176], [374]) oder die mehrfachstreuungsfreie Messung über eine Kreuzkorrelation zweier identischer Lichtstreuexperimente zugänglich ([260], [269], [195]). Die Herstellung von fluorierter Latex-Partikeln mit einem dem Dispersionsmedium ähnlichen Brechungsindex von 1,37 und fluoreszierender Eigenschaften ([284]) oder mit Farbstoffmolekülen gefärbte Polystyrol-Partikel (z.B. 6-Nitro-BIPS, [306]) könnten zusätzlich zur Unterscheidung der Komponenten in der Mischung beitragen.

Um die bisher noch nicht verstandene Rolle des Ladungsverhältnisses zu untersuchen, bieten sich ladungsveränderliche Silica Systeme an ([358], [209], [360]). Über die Zugabe von Natriumhydroxid (NaOH) in das Dispersionsmedium Wasser wird über eine Reaktion mit den Silanol-Oberflächengruppen die Ladung zunächst erhöht, nach vollständiger Dissoziation dieser Gruppen führt eine weitere Zugabe von NaOH zu einer Ladungsabschirmung und damit zu einer Verringerung der Wechselwirkung zwischen den Partikel (siehe Abbildung B.17).

Ein interessantes Resultat ist der unvermutet große fluid/kristalline Koexistenzbereich in den binären Phasendiagrammen, eine Beobachtung die im Widerspruch zu den theoretischen Vorhersagen steht ([114]). Systematische Messungen bei einer Zugabe kleiner Mengen der zweiten Komponente unter Variation der Salzionenkonzentration könnten einen neuen Anstoß zur theoretischen Klärung dieses interessanten Sachverhalts liefern.

In dem Zusammenhang wären auch Untersuchungen der Kristallisationskinetik von Interesse. Erste Arbeiten zeigen, dass geringe Beimengungen einer zweiten Komponente starke Auswirkungen auf den Kristallisationsprozess zeigen ([321], [323], [90]). Es fehlen auch theoretische Arbeiten über den Einfluss von Bi- und Polydispersität auf den Kristallisationsprozess in ladungsstabilisierten Systemen. Eine starke Erhöhung des Radienunterschieds sollte zu einer Verwendung der zugegebenen großen Komponente als Keim zur heterogenen Nukleation führen, was als starke Veränderungen in der Kristallisationskinetik sichtbar würde. Von Interesse ist eine Übertragbarkeit der Bedingungen auf atomare Systeme zur Steuerung der Mikrostruktur über die Zugabe eines künstlichen Nukleationskeims. Kontinuität in diesem Aspekt ermöglichen erste erfolgreiche Experimente unserer Arbeitsgruppe im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP1296 *Heterogene Keim- und Mikrostrukturbildung* der Deutschen Forschungsgemeinschaft ([90]).

Auf den erhaltenen Überblick der stark unterschiedlichen Dauer des Kristallisationsprozesses innerhalb und zwischen den Mischungen sollten systematische Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit und der Nukleationsratendichten aufbauen. So wie sie schon für ein System mit Spindeltyp-Phasendiagramm und ein oberes Azeotrop existieren ([354], [357]), könnten kompositionsabhängige Messungen von Mischungen ausgeprägter Solidusminima zum erweiterten Verständnis beitragen. Über sie würde man einen Zugriff auf kinetische Vorfaktoren, die chemische Potentialdifferenzen und Oberflächenspannungen erhalten um die kinetische und thermodynamischen Hintergründe der Kristallisationskinetik der Mischungen zu beleuchten.

Das erstmalige Erscheinen facettierter Kristallite in einer kolloidalen Mischung führt zu weiterführenden Fragen. Bei geringer Unterkühlung findet man bei der reinen Komponente PnBAPS70 wachsende runde Kristallite, bei einer Zugabe der großen Komponente PnBAPS122 wurden ab $p = 0,96$ facettierte Kristallite beobachtet. Von Interesse ist der Übergang von rau zu facettiert bei genauer Kenntnis der Parameter Anzahldichte, Fremdionenkonzentration und Komposition und unter Verwendung der aus der oben genannten Kristallisationskinetik erhaltenen Oberflächenspannungen. Darüber hinaus können Mischungen anderer Γ und Λ auf

facettierte Kristallite hin untersucht werden. Ein Weg zu den Oberflächenspannungen ohne vorherige Annahmen über den Wachstumsprozess zu verwenden, basiert auf der Beobachtung der Gleichgewichtsform einer Korngrenze an einer Grenzfläche Kristall/Schmelze. Die in atomaren System gut etablierte Methode misst die Tiefe und den Winkel der die Oberflächenspannungen ausgleichenden Kerbe aus. Für die Errechnung der Oberflächenspannung muss entweder die Grenzflächenspannung zwischen den benachbarten Körner oder der stabilisierende Temperaturgradient und die Mischungsentropie bekannt sein. ([160], [238], [287], [126]). Eine in Anzahldichte und Fremdionenkonzentration definierten Präparation sowie die Etablierung einer sich im Gleichgewicht befindlichen, fluid-kristallinen Grenzfläche durch einen stabilen, bekannten Fremdionengradienten in einer Zelle wird in der Diplomarbeit von E. Vilanova Vidal ([337], [338]) beschrieben.

Anhang A

Anhang

A.1 Die Wechselwirkung elektrostatisch stabilisierter Systeme

In dieser Arbeit werden ausschließlich wässrige Suspensionen elektrostatisch stabilisierter, sphärischer Partikel verwendet. Es können relativ monodisperse Kugeln mit einer Oberflächenladung hergestellt werden (siehe Kapitel 3.2), die mit einer langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Partikeln eine Koagulation verhindert. Aufgrund ihrer Herstellung sind die Partikel von Gegenionen umgeben, deren Ladung insgesamt der der Partikeloberfläche entspricht. Die Gegenionen und mögliche zusätzliche Ionen schirmen die Ladung des Partikels ab.

Ein einfaches Modell des Aufbaus einer elektrochemischen Doppelschicht an einer planaren, geladenen Wand stammt von Quincke (1861) und Helmholtz (1879), die die Schichten mit einem Plattenkondensator verglichen. Die Oberflächenladung wird von fest gebundenen, hydratisierten Gegenionen vollständig kompensiert. Das Potential fällt linear mit dem Abstand. Daraus entwickelte sich das Gouy-Chapman-Modell (1910-1913, [113], [53]), das die thermische Energie des Systems mitberücksichtigt. Es ergibt sich ein exponentieller Verlauf des Potentials aus einer weiterreichenden sogenannten diffusen Schicht nicht fest gebundener Gegenionen, die als punktförmig angenommen werden. Bei der Herleitung des Potentials geht man zunächst von einem symmetrischen Gemisch positiver und negativer Punktionen in einem Medium aus ([231], [83], [145], [197]):

Ein kugelsymmetrisches Potential U in Abhängigkeit vom Abstand r eines Partikels in einem dielektrischen Medium der Dielektrizitätskonstante ϵ_r wird mit der Poisson-Gleichung

$$\Delta U(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dU(r)}{dr} \right) = \frac{-\rho(r)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (\text{A.1})$$

beschrieben (SI Einheiten). Dabei ist ϵ_0 die Permittivität des Vakuums und $\rho(r)$ die mittlere Ladungsdichte. Die Ladungsdichte besteht aus den unterschiedlichen Ionen i mit den

Anzahldichteverteilungen $n_i(r)$ und ihrer Ladungszahl Z_i

$$\rho(r) = e \sum_i n_i(r) Z_i. \quad (\text{A.2})$$

Die entgegengesetzt geladenen Ionen ziehen sich an, besitzen aber aufgrund der Temperatur des Systems eine thermische Energie $k_B T$. Im thermodynamischen Gleichgewicht folgt die Verteilung der Ionen (um ein entgegengesetzt geladenes Ion mit dem Potential $U(r)$) einer Boltzmann-Verteilung

$$n_i(r) = n_{i0} e^{-\frac{Z_i e U(r)}{k_B T}}. \quad (\text{A.3})$$

Dabei ist n_i die Anzahldichte der Ionensorte i mit einer Ladungszahl von Z_i . In großer Entfernung vom Partikel ist ihre Anzahldichte auf n_{i0} gefallen und das Potential geht gegen null. Setzt man die Gleichungen A.2 und A.3 in A.1, erhält man die *Poisson-Boltzmann-Gleichung*

$$\Delta U(r) = -\frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0} \left(\underbrace{\sum_i Z_i e n_{i0} e^{-\frac{Z_i e U(r)}{k_B T}}}_{\text{positive und}} - \underbrace{\sum_i Z_i e n_{i0} e^{\frac{Z_i e U(r)}{k_B T}}}_{\text{negative Ionen}} \right). \quad (\text{A.4})$$

Eine analytische Lösung kann man durch eine Linearisierung erhalten, die unter der Annahme schwacher Wechselwirkung $Z_i e U(r) \ll k_B T$ mit $e^x \approx 1 + x$ nähert.

$$\Delta U(r) = \sum_i \frac{(Z_i e)^2 \cdot 2 n_{i0}}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} U(r) = \kappa^2 U(r) \quad (\text{A.5})$$

κ nennt man den Debyeschen Abschirmparameter bzw. die inverse Abschirmlänge, denn löst man die Gleichung, bekommt κ im Potential eine Bedeutung als Maß der Potentialreichweite. Die Lösung der Gleichung hat die folgende Form

$$U(r) = U_0 \frac{1}{r} e^{-\kappa r} + U_{02} \frac{1}{r} e^{\kappa r} \stackrel{(1)}{=} U_0 \frac{1}{r} e^{-\kappa r} \quad (\text{A.6})$$

mit $U_{02} = 0$ unter Verwendung der Bedingung (1), dass das Potential im Unendlichen verschwinden muss. Vorheriges galt für ein symmetrisches Gemisch positiver und negativer Punktionen, das für Ionen mit endlichem Radius die *Debye-Hückel-Linearisierung* (1923, [68]) genannt wird, womit das Modell auf kolloidale Suspension erweiterbar ist. Dabei betrachtet man sphärische, mit der Oberflächenladung $Z e$ geladene kolloidale Partikel der Anzahldichte n und ihre entgegengesetzt geladenen Gegenionen und möglichen anderen Mikroionen. Aufgrund der Ladungsneutralität ist die Anzahl monovalenter Gegenionen (GI) $n_{GI} = Z n$.

Das kolloidale Partikel besitzt einen Radius a , in den keine Mikroionen eindringen können. Mit Hilfe der Bedingungen, dass das an der Kugeloberfläche stetige Potential den Wert $U(a) = \frac{Z e}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 a} + C$ annimmt (Coulomb-Potential einer Punktladung plus ein konstanter Beitrag C durch die Ionenwolke) und auch die 1. Ableitung rechtsseitig stetig ist, erhält man das Debye-Hückel-Potential

$$U(r) = \frac{Z e}{\epsilon_r \epsilon_0} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (\text{A.7})$$

Dabei ist $Z = \int_a^\infty 4\pi\rho(r)dr$ die Ladungszahl des Partikels. Der mittlere Term des Potentials stammt von dem nicht durchdringbaren Kugelvolumen (Volumenausschlusssterm). Das Potential besteht weiterhin aus einer $1/r$ -Abhängigkeit des Coulomb-Potentials der Ladung, abgeschirmt durch Gegenionen und mögliche zusätzliche Ionen, was sich in einem exponentiellen Abfall äußert. Im Abstand $r = 1/\kappa$ ist das Potential auf $1/e$ abgefallen. Ein Potential dieser Art (ohne Volumenausschlusssterm) wird auch Yukawa-Potential genannt. Der japanischen Physiker Hideki Yukawa beschrieb mit diesem Potential die Starke Kraft zwischen den Nukleonen (1935).

Das abgeschirmte Coulomb-Potential mit Volumenausschlusssterm kombiniert mit der attraktiven Van-der Waals-Wechselwirkung wird nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeck als DLVO-Potential bezeichnet (1941-1948, [342], [70]).

Das numerisch berechenbare Potential kann als langreichweitig repulsiv wie auch durch eine sehr starke Abschirmung der Partikelladung über zusätzliche Fremdionen als extrem kurzreichweitig realisiert werden. Letzteres kann als eine Näherung eines Hartkugel-Systems verwendet werden. Bei sehr kleiner repulsiver Komponente kann das Potential über die Van-der Waals-Wechselwirkung zwei Minima erhalten, weswegen die kolloidalen Partikel irreversible (1. Minimum) oder reversible (2. Minimum) Koagulate bilden können.

A.1.1 Die effektive Ladung

Die Bedingung der schwachen Wechselwirkung $eZ_iU(r) \ll k_B T$ ist in vielen Fällen nicht gegeben, besonders nicht nahe der Oberfläche, wo das Potential am größten ist. Das unlinearisierte Poisson-Boltzmann-Potential (A.4) kann numerisch gelöst werden, z.B. von Alexander et al. (1984, [7]) und unabhängig davon von Belloni (1985, [31]) in einer Wigner-Seitz Zelle, die hier vereinfacht als sphärisch angenommen wird. Diese Methode nennt sich das *Poisson-Boltzmann-Zellmodell* (PBC). Das gesamte, aus Wigner-Seitz Zellen bestehende System muss nach außen hin ladungsneutral sein, damit ist es auch die Zelle selbst ist. Da das elektrische Feld an ihrem Rand damit null sein muss (Gaußsches Gesetz), kann mit Hilfe einer anpassbaren Konstante das Potential am Rand null gesetzt werden. Um dennoch die Form des Debye-Hückel-Potentials verwenden zu können, wurde der Kurvenverlauf am Wigner-Seitz Zellenrand an das Debye-Hückel-Potential angepasst und eine andere effektive (oder renormalisierte) Ladungszahl Z^* und ein -Abschirmparameter κ^* erhalten. Da im PBC-Modell die punktförmigen Gegenionen beliebig nahe an die Partikeloberfläche gelangen können, kann das Potential dort nach oben von einem exponentiellen Verlauf abweichen, weshalb Z^* kleiner ist als die Partikelladung. Diese Ladungsdiskrepanz wird als *Gegenionenkondensation* interpretiert.

Dies folgt der Vorstellung eines von Otto Stern (1924, [318]) verfeinerten Modells der Doppelschicht. Es stellt eine Kombination der vorangegangenen Modelle von Helmholtz und Gouy/Chapman dar. Die sogenannte Sternschicht erstreckt sich bis zum Radius adsorbierter Gegenionen des Helmholtz-Modells, die die Oberflächenladung jedoch nicht kompensieren. Daran schließt sich die diffuse Schicht des Gouy/Chapman-Modells an. Ein Schema der elektrochemischen Doppelschicht ist in Abbildung A.1 zu sehen. Um experimentell ermittelte effektive Ladungszahlen Z^{eff} im Potential zu verwenden, kann die Modifizierte Debye-Hückel

Approximation (MDA)

$$U_{MDA}(r) = \frac{Z^{eff} e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{e^{\kappa^{eff} a}}{1 + \kappa^{eff} a} \frac{e^{-\kappa^{eff} r}}{r} \quad (\text{A.8})$$

mit $\kappa^{eff} = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_r\epsilon_0 k_B T} (n Z^{eff} + 2000 N_A c_s)}$

verwendet werden ([169]). Hierbei wurde außer den Gegenionen des Partikels eine abschirmende Wirkung zusätzlicher Fremdionen der Konzentration c_s in Mol/l als aus zwei monovalenten Komponenten bestehend angenommen. Eine ausführliche Betrachtung zusätzlicher Ionen findet sich in Abschnitt 3.5.1. Vergleiche zwischen dem über das PBC-Modell definierte und dem MDA-Abschirmparameter zeigen für elektrokinetischen Experimente wie der Bestimmung der effektiven Ladung über Leitfähigkeitsmessungen, Z_σ^{eff} (siehe Abschnitt 3.5.2) eine gute Übereinstimmung bei kleinen Volumenbrüchen um 0,003, wie sie in den Suspensionen dieser Arbeit vorliegen ([353]).

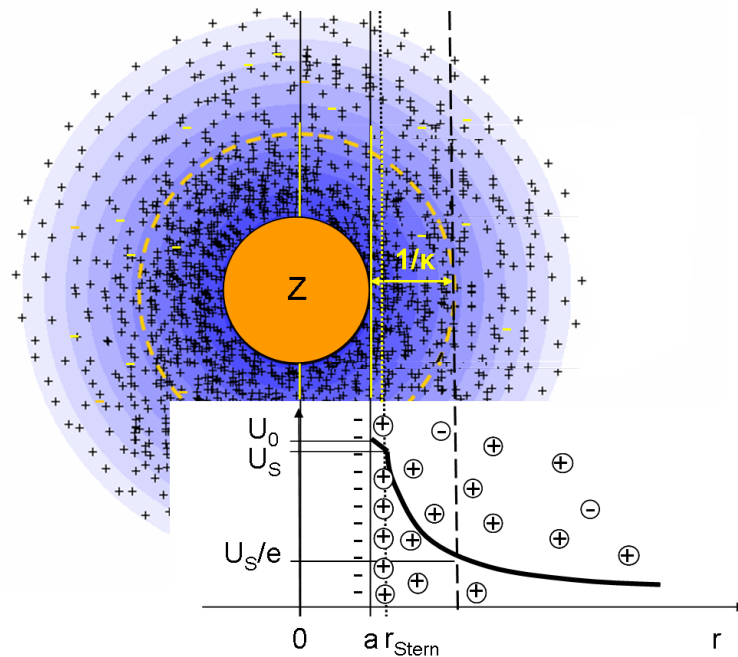


Abbildung A.1: Schema einer Doppelschicht eines geladenen kolloidalen Partikels mit ausgedehnten Gegenionen und Fremdionen. Um das geladene kolloidale Partikel der Ladungszahl Z und dem Radius a befindet sich die sog. Sternschicht in der Größe des Radius adsorbierter Gegenionen (auch Helmholtzschicht genannt). Darauf folgt die sog. diffuse Schicht (Gouy-Chapman-Schicht). Das Potential, bis zu dem sich Gegenionen mit dem kolloidalen Partikel mitbewegen (shear plane), wird ζ -Potential genannt und ist experimentell etwa über die Elektrophorese zugänglich. Aufgrund der kondensierten und sich mitbewegenden Ionen wird ein größerer hydrodynamischen Radius $a_{hyd} > a$ und eine geringere effektive Ladung $Z_\sigma^{eff} \leq Z$ gemessen. Die Reichweite des Potentials wird mit der Abschirmlänge $1/\kappa$ charakterisiert; an diesem Abstand ist das Potential auf $1/e$ abgefallen.

Das über das PBC-Modell vorausgesagte Verhalten, dass die effektive Ladungszahl Z^* bei genügend hoher Ladung Z sättigt, steht in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden ([47], [251]). Die sich in Sättigung befindliche effektive Ladung verhält sich nach Stevens et al. und Bocquet et al. $Z^* = A_Z a / \lambda_B$ ([320], [41]), wobei A_Z ein Proportionalitätsfaktor und $\lambda_B = e^2 / (4\pi\epsilon_r\epsilon_0 k_B T)$ die Bjerrumlänge bezeichnen. Diese Proportionalität wurde anhand experimentell bestimmter effektiver Ladungen bestätigt ([349]). Eine Volumenbruch- und Fremdionenkonzentrationsabhängigkeit von A_Z ([41]), die auch experimentell beobachtet wurde ([301]), wird dabei unter Verwendung der *Gegenionenkondensation* begründet: Bei sehr kleinen Mikroionenkonzentrationen ist es für die Gegenionen entropisch günstiger die Oberfläche zu verlassen und damit die effektive Ladung zu erhöhen, wohingegen sie bei hohen Mikroionenkonzentrationen vermehrt nahe der Oberfläche bleiben. Eine Abnahme des Oberflächenpotentials mit zunehmender Partikelanzahldichte konnte in Elektrophoreseexperimenten experimentell gezeigt ([223]) und in Simulationen bestätigt werden ([207]).

Auch aus der Partikelanzahldichten abhängigen inversen Abschirmlänge ist eine mit der Partikelanzahldichte steigende Abschirmung der Gegenionen zu erwarten, deren Konzentration ebenfalls mit n ansteigt (*Selbstabschirmung*). Experimentell beobachtetes, ungewöhnliches Phasenverhalten wird teilweise unter Zuhilfenahme dieser Effekte erklärt (*reentrant phase behaviour*, siehe Phasendiagramm in Abbildung B.17; [371], [278], [360]).

Betrachtet man die Wechselwirkung zwischen zwei kolloidalen Partikeln, werden sich ihre Felder überlagern. Unter der Voraussetzung langreichweitiger Potentiale $\kappa a > 2,5$ und konstanter Partikelladungen verwenden Lindsay und Chaikin [201] eine aus dem Potential hergeleitete Paarwechselwirkungsenergie

$$V(r) = \frac{(Z^{eff} e)^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \left(\frac{e^{\kappa^{eff} a}}{1 + \kappa^{eff} a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa^{eff} r}}{r}. \quad (\text{A.9})$$

Mehrteilchenwechselwirkungen wie etwa das sogenannte *Macroion-shielding* können die Partikelwechselwirkung beeinflussen ([171], [333]). Dabei wird das Potential durch die nächsten Nachbarpartikel abgeschirmt. Wegen ihrer hohen Valenz ist diese zusätzliche Abschirmung sehr effektiv und höhere Koordinationssphären tragen nur wenig zur Gesamtwechselwirkung bei. Wird bei einem gesamtwechselwirkungssensitiven Experiment wie der Elastizitätsmessung die Auswertung unter Annahme einer Paarwechselwirkung nach A.9 interpretiert, erhält man eine gegenüber der Ladung aus der Leitfähigkeitsmessung Z_σ^{eff} kleinere Ladung, Z_G^{eff} . Experimentell konnte gezeigt werden, dass sich unter Verwendung von Z_G^{eff} das Phasenverhalten einkomponentiger Systeme korrekt vorhersagen lassen kann ([355], siehe dazu Abschnitt 3.8.2). Brunner et al. konnten in Laser-Tweezer Experimenten zeigen, dass das hierfür verantwortlich gemachte *Macroion-shielding* sich bereits bei einem isolierten Partikeltripel bemerkbar macht ([48]), was in Simulationen bestätigt werden konnte ([180]). Bei sehr hohen Partikelanzahldichten und damit verbundenen starken Abschirmung konnte experimentell gezeigt werden, dass der Effekt am nächsten Nachbarabstand bereits so klein, dass er an Bedeutung verliert ($Z_G^{eff} \rightarrow Z_\sigma^{eff}$, [302]).

Für die in der Arbeit verwendeten einkomponentigen Suspensionen wird einerseits die über

die Leitfähigkeit messbare effektive Ladung Z_{σ}^{eff} als auch die über Schermodulmessungen ermittelbare effektive Ladung Z_G^{eff} bestimmt bzw. auf Messungen der Arbeitsgruppe zurückgegriffen (siehe Kapitel 3.5.2 und 3.5.4). Über die Messungen wird sichergestellt, dass die Partikelsorten im verwendeten Anzahldichtebereich eine mit n konstante und strukturenabhängige Ladung aufweisen. In Abschnitt 3.5.5 werden die experimentell ermittelten Ladungen verglichen und die Proportionalität zwischen effektiver Ladung und Partikelradius für die in der Arbeit verwendeten Partikel überprüft. Darüber hinaus ist zu zeigen, dass sich unter Verwendung der experimentell bestimmten effektiven Schermodulladung quantitative Beschreibung der Wechselwirkung mittels A.9 gelingt (siehe Abschnitt 3.8.2). Ein wichtiger Nebenaspekt dieser Arbeit wird sein, zu zeigen inwieweit das Modell der Paarwechselwirkungsenergie über einen Ansatz für binäre Systeme (3.24) auch auf Mischungen übertragbar ist (siehe Kapitel 4.3).

A.2 Die Streuung elektromagnetischer Strahlung

Trifft elektromagnetische Strahlung auf Materie, können durch das oszillierende, elektromagnetische Feld elektrische und magnetische Multipole induziert werden. Die lokal beschleunigten Elektronen der Atome strahlen wieder elektromagnetische Strahlung ab, deren Verteilung von der kohärenten Überlagerung der induzierten Multipolfelder abhängt. Ist die Wellenlänge der einfallenden Strahlung groß gegen das streuende System, dominieren induzierte Dipole und höhere Ordnungen können vernachlässigt werden.

Wäre das Medium, durch das die elektromagnetische Welle dringt, makroskopisch und vollständig homogen, würde sie, von den Grenzflächen abgesehen, ungestört hindurch treten. Im Fall der kolloidalen Partikel im Dispersionsmedium stellen diese räumliche (und zeitliche, siehe Kapitel 3.7.2) Fluktuationen des reellen Brechungsindex dar. Ist die Störung nur klein, kann Störungstheorie verwendet werden. Das Medium habe die mittlere Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r = \nu_L^2$. Die Partikel sind als Fluktuationen des dielektrischen Tensors $\delta\epsilon(\vec{r}, t)$ beschreibbar, woraus lokale Dielektrizitätskonstante als $\bar{\epsilon}(\vec{r}, t) = \epsilon \mathbb{1} + \delta\epsilon(\vec{r}, t)$ ergibt, dabei bezeichnet $\mathbb{1}$ einen Einheitstensor. Des Weiteren wird angenommen, dass das streuende Medium unmagnetisch, nicht leitend oder absorbierend und makroskopisch isotrop ist. Es wird nur elastische Streuung behandelt und angenommen, dass die gestreute Welle nicht mit der einfallenden Welle interferiert (1. Bornschen Näherung) ([155], [34], [141], [92], [307]). Die einfallende elektromagnetische Welle

$$\vec{E}_i = E_0 \hat{n}_i e^{i(\vec{k}_i \vec{r} - \omega t)} \quad (\text{A.10})$$

sei eben, monochromatisch und linear polarisiert (Einheitsvektor der Polarisationsrichtung \hat{n}_i) und von einer Amplitude E_0 , dem einfallendem Wellenvektor $|\vec{k}_i| = k_i = 2\pi\nu/\lambda$, dem Brechungsindex ν und dem Ortsvektor der Streuzentren \vec{r} . Ist der Streuprozess quasielastisch, bleibt der Betrag des Wellenvektors von einfallender (i initial) und gestreuter Strahlung (f final) gleich. Jedoch ändert sich durch den Impulsübertrag seine Richtung. Dies wird durch den *Streuvektor*

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i, \quad |\vec{q}| = (4\pi\nu/\lambda) \sin(\theta/2) \quad (\text{A.11})$$

beschrieben. Das Licht wird gestreut und erreicht einen Detektor im Abstand $\vec{R} \gg \vec{r}$ (Fernfeldnäherung):

$$\vec{E}_f(\vec{R}, t) = \underbrace{\frac{E_0}{(4\pi\epsilon R)} e^{i(\vec{k}_f \vec{R} - \omega t)}}_{E_{0,f}} \hat{n}_f \hat{n}_i k_f^2 \int_V e^{i\vec{q}\vec{r}} \delta\epsilon(\vec{r}, t) d\vec{r} \quad (\text{A.12})$$

Die ersten zwei Terme beschreiben die Ausbreitung zum Detektor. Die darauf folgenden zwei Polarisations-Einheitsvektoren \hat{n}_f und \hat{n}_i sind in einem Aufbau mit VV-Geometrie parallel zueinander. Da sie beide apparate- und nicht partikelabhängig sind, können sie zu $E_{0,f}$ zusammengefasst werden. Das Integral über das Streuvolumen V beinhaltet die Winkelabhängigkeit und Stärke der Streuung. Im Streuvolumen V befinden sich N Partikel j an den Orten \vec{r}_j . Wenn ihre Größe in den Bereich der Wellenlänge der Strahlung liegt, können sie nicht mehr als punktförmige Streuer angesehen werden sondern enthalten wiederum Streuzentren. Des

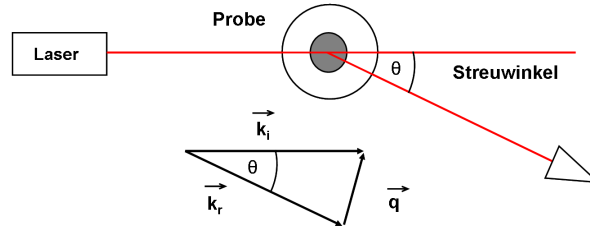


Abbildung A.2: Schematischer Messaufbau der statischen Lichtstreuung mit eingetragenem Streuwinkel und Darstellung des Streuvektors

Weiteren sei die Messung zeitunabhängig. Das elektromagnetische Feld nach der Probe ist

$$\begin{aligned}\vec{E}_f(\vec{R}) &= E_{0,f} k_f^2 \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \int_{V_j} e^{i\vec{q}\vec{r}} \delta\vec{\epsilon}(\vec{r}) d^3r \\ &= E_{0,f} k_f^2 \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q}\vec{r}_j} b_j(q),\end{aligned}\tag{A.13}$$

wobei der Exponent die interpartikuläre Streuung und $b_j(q)$ das Streuvermögen des einzelnen Teilchens bezeichnet. Im Experiment wird im Streuvolumen die zeitlich gemittelte Intensität gemessen:

$$\begin{aligned}I(\vec{q}) &= \langle E_f E_f^* \rangle \\ &= E_{0,f}^2 k_f^4 \left\langle \sum_j^N \sum_k^N b_j(\vec{q}) b_k(\vec{q}) e^{i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \right\rangle \\ &\stackrel{(1)}{=} I_{0,f} b^2(q) \left\langle \sum_j^N \sum_k^N e^{i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \right\rangle \\ &\stackrel{(2)}{=} I_{0,f} N b^2(q) S(\vec{q}) = I_{0,f} N b^2(0) P(q) S(\vec{q}).\end{aligned}\tag{A.14}$$

Dabei wurde bei (1) angenommen, die Partikel seien sphärisch und hätten das gleiche Streuvermögen $b(q)$. In Schritt (2) wurde der Strukturfaktor $S(\vec{q})$ für den hinteren Ausdruck eingeführt, er ist von den Partikelpositionen abhängig. Auf den Strukturfaktor wird in Abschnitt 3.4 näher eingegangen. In (3) bezeichnet $P(q) = b^2(q)/b^2(0)$ den Formfaktor, der die Streuung innerhalb des Partikels beschreibt.

A.2.1 Der Formfaktor

Der Formfaktor $P(q)$ resultiert aus der Interferenz der innerhalb des Partikel gestreuten, elektromagnetischen Strahlung. Er lässt sich durch

$$P(q) = \left(\frac{b(q)}{b(0)} \right)^2 \quad (\text{A.15})$$

ausdrücken, wobei $b(q)$ das Streuvermögen bezeichnet. Ist der Gangunterschied der Wellen innerhalb des Partikels vernachlässigbar, also die Partikelgröße viel kleiner als die verwendete Wellenlänge $2a \leq \lambda/10$, liegt der Fall der Rayleigh-Streuung vor. Das Partikel kann als ein einziges Streuzentrum betrachtet werden. Das Strahlungsfeld einer von ihm ausgesandten Dipolstrahlung steht senkrecht zur Polarisationsrichtung (VV-Geometrie) und ist unabhängig vom Winkel. Der Formfaktor ist in diesem Fall aufgrund seiner Normierung $P(q) = 1$. Mit wachsender Partikelgröße nimmt der Gangunterschied zu und es entstehen Beugungseffekte, Intensitätsmaxima und -minima, abhängig von der Größe und Form des Partikels.

Unter der Verwendung der Mie-Theorie kann der Formfaktor numerisch bestimmt werden. Sie wurde für sphärische Partikel jeglicher Größe und Brechungsindex entwickelt und verwendet eine Entwicklung der Felder in Kugelflächenfunktionen ([166], [141]). Wenn der Gangunterschied innerhalb des Partikels klein ist ($\frac{4\pi a(\nu_P - \nu_L)}{\lambda} \ll 1$), also das Partikel kleiner als die Wellenlänge oder der Brechungsindexunterschied des Partikels ν_P zum umgebenden Medium ν_L nicht groß ist, lässt sich die Rayleigh-Debye-Gans-Näherung (RDG) verwenden. Für Polystyrolpartikel in Wasser liegt die Anwendbarkeit bei einer maximalen Größe von $a = 150 - 200\text{nm}$, je nach verwendeter Wellenlänge. Für ein homogenes, sphärisches Partikel des Radius a gilt:

$$b(0) = (\nu_P - \nu_L) \frac{4}{3} \pi a^3 \quad (\text{A.16})$$

$$b(q) = \int_0^a (\nu_P - \nu_L) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d^3r = (\nu_P - \nu_L) \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{3}{(qa)^3} (\sin(qa) - qa \cos(qa)) \quad (\text{A.17})$$

$$P(q) = \left(\frac{3}{(qa)^3} (\sin(qa) - qa \cos(qa)) \right)^2 \quad (\text{A.18})$$

Durch das Streuvermögen des Partikels in Vorwärtsrichtung $b(0)$ ist der Partikelformfaktor auf $P(q = 0) = 1$ normiert. Es ergeben sich für die Größe der Sphäre charakteristische, scharfe Nullstellen. Unter Einfluss der Polydispersität verwaschen die Minima; sie verlieren an Tiefe und Schärfe. Für das Streuvermögen des Teilchens muss die Interferenz aller N Streuzentren im Teilchen betrachtet werden. Über die Messung des Formfaktors kann mit Kurvenanpassungen geeigneter Modelle der Partikelradius und die Partikelform ermittelt werden. Um den Formfaktor isoliert vom Strukturfaktor zu messen muss die Suspension durch Verdünnen und/oder Ionenzugabe einen nicht-wechselwirkenden Zustand erreichen ($S(q) = 1$). Polydisperse oder anisotrope Partikel zeigen Abweichungen von den einfachen Modellen, die mit Größen- und Teilchenformgewichtung erweitert werden können ([236], [136]). In der Abbildung 3.20, rechts ist eine Messung an Silica-Partikeln der Größe 250nm zu sehen.

A.3 Grundlagen der Torsionsresonanzspektroskopie (TRS)

Dieses Kapitel führt in die Grundlagen der Torsionsresonanzspektroskopie ein. Diese ermöglicht es, den Schermodul kolloidaler Festkörper zu messen. Der erste Abschnitt A.3.1 beschäftigt sich mit der Elastizität von Festkörpern im Allgemeinen und in Suspensionen geladener kolloidaler Partikel im Besonderen. Es wird ein Ausdruck hergeleitet, der den Schermodul mit dem Modell der Paarwechselwirkungsenergie verknüpft. Der zweiten Abschnitt A.3.2 behandelt Scherwellen in zylindrischen Geometrien. Er führt zu einem Ausdruck der den Zusammenhang zwischen dem Schermodul und den Resonanzmoden in zylindrischen Küvetten beschreibt.

A.3.1 Elastische Eigenschaften kolloidaler Festkörper

Feste Körper reagieren auf erzwungene Formänderungen (Stauchung, Streckung, Scherung, Torsion) elastisch, plastisch oder mit Fließen. Beschränkt man sich auf elastische Fälle, bedeutet das, die Formänderung nach dem Einwirken von endlichen Kräften auch endlich bleibt (kein Fließen) und nach der Krafteinwirkung wieder vollständig in den Ausgangszustand zurückgeht (keine plastische Verformung). Des Weiteren ermöglicht eine Beschränkung auf kleine Auslenkungen weitere Vereinfachungen durch Linearisierungen, die jeweils mit * gekennzeichnet sind ([182], [196]).

Um Veränderungen am Körper in Form und Volumen quantitativ zu beschreiben, verfolgt man die Punktpositionen eines Körpers in einem Koordinatensystem. Hat ein Punkt im Gleichgewicht die Koordinaten \vec{r} und wird er in eine neue Position \vec{r}' verschoben, drückt dies der *Verschiebungsvektor* $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$ aus. Im Allgemeinen ist dieser Vektor orts- und zeitabhängig. Die Verformung kann durch die partiellen Ableitungen der Komponenten von \vec{u} , $u_{i,k,l}$ nach den Komponenten von \vec{r} , $r_{i,k,l}$ beschrieben werden. Damit sind die Komponenten u_{ik} eines *Verzerrungstensors* (*strain tensor*)

$$u_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \underset{\text{mit } *}{=} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right). \quad (\text{A.19})$$

Der Verzerrungstensor ist eine symmetrische 3x3-Matrix mit zeit- und ortsabhängigen Komponenten u_{ik} , $u_{ik} = u_{ki}$.

Äußere Kräfte, der Anlass für die Verformung, führen zu Spannungen im Innern des Körpers, die mathematisch durch den *Spannungstensor* (*stress tensor*) σ_{ij} beschrieben werden. Der Spannungstensor besteht aus Kräften pro infinitesimalen Flächenelementen und auch er ist symmetrisch. Wenn die Deformation die Position eines Partikels (bzw. Moleküls oder Atoms) ändert, werden rücktreibende Kräfte aus der Wechselwirkung mit den anderen Partikeln den Anfangszustand wieder herstellen. Für kleine Auslenkungen (*) ist der Spannungstensor proportional zu dem Verzerrungstensor und lässt sich mit materialabhängigen Moduln beschreiben.

Das *Hooksche Gesetz* lautet

$$\sigma_{ik} = \sum_{l,m} C_{iklm} u_{lm}. \quad (\text{A.20})$$

Der *Elastizitätsmodultensor* C_{iklm} ist ein Tensor 4. Stufe, seine Komponenten sind die Elastizitätsmoduln. Bei der Verformung wird Arbeit geleistet. Pro Volumen und im thermischen Gleichgewicht bei linearer Näherung (*) ist die Freie Energiedichte

$$f = f_0 + \frac{1}{2} \sum_{l,m} \sigma_{ik} u_{ik} \stackrel{\text{mit A.20}}{=} f_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,k,l,m} C_{iklm} u_{lm} u_{ik}. \quad (\text{A.21})$$

Das Produkt $u_{lm} u_{ik}$ ist aufgrund seiner Symmetrie invariant gegen über Vertauschungen der Indizes i mit k , l mit m und des Paares i, k mit dem Paar l, m . Weil die Freie Energie bei diesen Vertauschungen auch gleich bleiben muss, ergibt sich $C_{iklm} = C_{kilm} = C_{ikml} = C_{lmik}$ und damit, dass der Elastizitätsmodultensor für vollständig anisotrope Systeme nur 21 unabhängige Komponenten hat. Ist das betrachtete System ein Kristall, verringert sich die Zahl der unabhängigen Komponenten aufgrund seiner Symmetrien. In einem elastisch isotropen, kubischen System unterscheidet man nur drei unterschiedliche Elastizitätsmoduln, deren Indizes man üblicherweise abkürzt ($C_{1122} \hat{=} C_{12}$):

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & 0 & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.22})$$

Bei einer *Scherung* handelt es sich um eine Verformung eines Körpers durch eine tangentielle Kraft; das Volumen bleibt erhalten. In einem isotropen, kubischen Körper wird eine Scherung der Ebene (100) entlang [100] mit dem Schermodul $G = C_{44}$ beschrieben.

Polykristallines Material aus hinreichend kleinen Kristallen kann als ein isotroper Körper angesehen werden. Dadurch können seine elastischen Eigenschaften mit einer Richtungsmittlung der Moduln des Einkristalls der selben Substanz beschrieben werden. Korngrenzen können Spannungen ausgleichen, jedoch bleibt die normale Spannungskomponente und die tangentielle Komponente der Verzerrung konstant. Voigt ([343]) schlug eine Mittlung der Spannungen über alle Orientierungen vor, unter Voraussetzung homogener Verzerrungen. Jedoch können die Kräfte zwischen den Kristalliten normalerweise nicht als im Gleichgewicht befindlich angenommen werden, so dass alle Körner die gleiche Deformation erfahren könnten. Ein kleinerer Schermodul ergibt sich bei Reuss ([274]), der homogene Spannungen annimmt, nicht aber, wie oben, gleiche Deformationen. Es ist jedoch auch nicht anzunehmen, dass sich unterschiedlich ausgelenkte Körner stets ineinanderfügen können. Die beiden Ansätze ergeben

$$G_{\text{Voigt}} = \frac{C_{11} - C_{12} + 3 \cdot C_{44}}{5}, \quad G_{\text{Reuss}} = \frac{5 \cdot (C_{11} - C_{12}) C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})}. \quad (\text{A.23})$$

Hill ([137]) zeigte, dass es sich bei den oberen Fällen um obere und untere Grenzen handelt und schlägt ein arithmetisches Mittel zwischen beiden Ergebnissen vor. Dies steht im Einklang mit experimentellen Resultaten (z.B. [181]). Empirisch konnte ein linearer Zusammenhang zwischen dem polykristallinen Schermodul und dem Schermodul C_{44} in Richtung [100] eines kubischen Einkristalls ermittelt werden ([275]):

$$G = f \cdot C_{44}, \quad f \approx 0,4, \dots, 0,7. \quad (\text{A.24})$$

Als Beispiel ist bei 295K in einkristallinem Kupfer $C_{11} = 169,6\text{GPa}$, $C_{12} = 122,4\text{GPa}$ und $C_{44} = 75,4\text{GPa}$, im Polykristallinen findet man $G = 47,9\text{GPa}$ ([194]). Es ergibt sich nach Voigt $f = 0,725$, nach Reuss $0,532$ und nach Hill $0,629$. Der gemessene Wert ergibt $f = 0,635$.

Der Schermodul lässt sich berechnen, indem man die Energie des Gitters im Grundzustand und mit Verzerrung bestimmt um aus der Ableitung nach den Verzerrungskordinaten die Spannungen zu erhalten. Zur Vereinfachung kann die Bindungsenergie als die Summe der Paarwechselwirkungsenergien an den Nachbarabständen angenommen werden. Für kleine Auslenkungen folgt unter der Verwendung einer Taylorentwicklung für ein C_{44} -Schermodul in [100]- Richtung eines kubischen Kristalls (bcc und fcc) ([96], [161]):

$$\begin{aligned} G_{bcc} &= \left(\frac{4}{9} \left[\frac{\partial V(r)^2}{\partial^2 r} \right]_{r=d_{NN}} d_{NN}^2 + \frac{8}{9} \left[\frac{\partial V(r)}{\partial r} \right]_{r=d_{NN}} d_{NN} \right) \cdot \frac{3\sqrt{3}}{4d_{NN}^3}, \\ G_{fcc} &= \left(\frac{1}{2} \left[\frac{\partial V(r)^2}{\partial^2 r} \right]_{r=d_{NN}} d_{NN}^2 + \frac{3}{2} \left[\frac{\partial V(r)}{\partial r} \right]_{r=d_{NN}} d_{NN} \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}d_{NN}^3}. \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Der hintere Term ist jeweiligen das Volumen der Elementarzelle ausgedrückt in nächsten Nachbarabständen.

Kolloidale Festkörper besitzen Elastizitäts- und Schermoduln analog zu atomaren Systemen ([64]). Die Wechselwirkungsenergie ist in beiden Systemen in ihrer Größenordnung vergleichbar (einige eV^1). Da jedoch die Anzahldichte von z.B. geladenen kolloidalen Partikeln um zehn Größenordnungen kleiner ist als in atomaren Systemen, kommt es zu einer etwa proportionalen Verringerung des Schermoduls. Typische Schermoduln liegen für Kolloide um wenige Pa ([158], [80], [157]), in atomaren Systemen, z.B. αFe $G \approx 82\text{GPa}$ ([139]). Für Kristalle geladener Kolloide verwendet man in den oberen Gleichungen die Paarwechselwirkungsenergie (2.2) am nächsten Nachbarabstand d_{NN}

$$\begin{aligned} G_{bcc} &= \frac{4}{9} f n(V(r))_{r=d_{NN}} \kappa^2 d_{NN}^2, \\ G_{fcc} &= \frac{1}{2} f n(V(r))_{r=d_{NN}} (\kappa^2 d_{NN}^2 - \kappa d_{NN} - 1). \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Um experimentelle Messungen mit der Theorie zu vergleichen, ist eine genaue Kenntnis der in die Wechselwirkungsenergie eingehenden Parameter wie die Partikelanzahldichte, der Partikelradius, die effektive Ladungszahl und die Fremdionenkonzentration eine Voraussetzung.

¹Errechnet für Partikel von $Z^{eff} = 1000$ und $d_{mean} = 1\mu\text{m}$. Wert für metallische Bindung aus [174].

Experimentelle Untersuchungen des Schermoduls von Kristallen geladener kolloidaler Partikel finden sich in Veröffentlichungen von Dubois-Violette et al. ([80]), Chaikin et al. ([201]), Bergenholtz et al. ([32]) und unserer Arbeitsgruppe ([249], [292], [294]).

A.3.2 Scherschwingungen in kolloidalen Festkörpern

Um den Schermodul eines kolloidalen Festkörpers zu messen, muss das System zunächst geschert werden. Allgemein können auf Festkörper übermittelte Schwingungen longitudinaler und transversaler Natur sein. *Longitudinale Wellen* sind Kompressionswellen in Ausbreitungsrichtung und wären geeignet, Elastizitätsmoduln, jedoch kein Schermodul zu messen. Da man beim Dispersionsmedium Wasser von einer inkompressiblen Flüssigkeit ausgehen kann, wird die Bewegung der kolloidalen Partikel vom umgebenden Medium stark gedämpft ([261]). *Transversalwellen* scheren einen Festkörper ohne eine Änderung des lokalen Volumens, das Medium und das Gitter der Partikel können sich miteinander bewegen. Jedoch nimmt die Dämpfung mit kleiner werdenden Wellenlänge zu.

Das Schwingungsverhalten des Systems ist abhängig vom Dispersionsmedium, der Anzahl-dichte der Partikel n und dem Schermodul G des aus ihnen aufgebauten Festkörpers. Stimmt die Erregerfrequenz mit der Frequenz der Eigenschwingung des Festkörpers überein, kommt es zur Resonanz. Unter der Annahme eines homogenen und inkompressiblen Systems kann die Bewegungsgleichung der kolloidalen Partikel im Dispersionsmedium wie folgt beschrieben werden ([158], [80], [157]):

$$0 = n\zeta \left(\vec{v} - \frac{\partial \vec{s}}{\partial t} \right) + G\nabla^2 \vec{s}. \quad (\text{A.27})$$

Dabei bezeichnet \vec{s} die Auslenkung der Partikel und \vec{v} die Geschwindigkeit des Mediums. Der erste Term beschreibt die Reibung zwischen den Partikeln und dem Medium, der zweite die elastischen Kräfte des Kristallgitters. Mit dem Stokeschen Reibungskoeffizient $\zeta = 6\pi\eta a$ einer Kugel vom Radius a in einem Medium mit der Viskosität η lautet die *Navier-Stokes-Gleichung* des Dispersionsmediums

$$\rho_L \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = n\zeta \left(\frac{\partial \vec{s}}{\partial t} - \vec{v} \right) + \eta \nabla^2 \vec{v}. \quad (\text{A.28})$$

ρ_L bezeichnet die Dichte des Dispersionsmediums. Setzt man A.27 in A.28 ergibt sich

$$0 = \frac{\eta G}{n\zeta} \Delta^2 \vec{s} - G\nabla^2 \vec{s} - \left(\eta + \frac{\rho_L G}{n\zeta} \right) \nabla^2 \frac{\partial \vec{s}}{\partial t} + \rho_L \frac{\partial^2 \vec{s}}{\partial t^2}. \quad (\text{A.29})$$

Nimmt man an, dass sich die Partikel zusammen mit dem Medium bewegen, ist $\partial \vec{s} / \partial t \approx \vec{v}$. Da die Reibung groß ist im Vergleich mit dem Schermodul $\frac{\rho_L G}{n\zeta} \ll 1$ und unter Vernachlässigung des hinteren Terms, da er Schwingungen kleiner als der Partikelabstand beschreibt, lässt sich die Gleichung folgendermaßen vereinfachen:

$$0 = \rho_L \frac{\partial^2 \vec{s}}{\partial t^2} - \eta \Delta \frac{\partial \vec{s}}{\partial t} - G \Delta \vec{s}. \quad (\text{A.30})$$

Zur Darstellung bieten sich Zylinderkoordinaten (r, φ, z) an, denn die Probenküvette ist zylindrisch mit einem Radius $r = R$ und einer Füllhöhe $z = H$. Eine harmonische Scherschwingung in Richtung φ

$$\text{mit } \vec{s} = (0, s_\varphi, 0) \text{ und } s = s(r, z)e^{i\omega t} \quad (\text{A.31})$$

mit dem Laplace-Operator in Zylinderkoordinaten eingesetzt in A.30 ergibt

$$0 = \left(\frac{\rho_L \omega^2}{i\omega\eta + G} - \frac{1}{r^2} \right) s + \frac{\partial^2 s}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial s}{\partial r} + \frac{\partial^2 s}{\partial r^2}. \quad (\text{A.32})$$

Um die Gleichung zu lösen, verwendet man einen

$$\begin{aligned} \text{Separationsansatz } s(r, z) &= \tilde{s} \sin(k_z z) \\ \text{und substituiert } \tilde{r} &= r \sqrt{\frac{\rho_L \omega^2}{i\omega\eta + G} - k_z^2} = r \sqrt{c_1}. \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

Damit hat man eine *Bessel'sche Differentialgleichung erster Ordnung* erhalten:

$$0 = \left(1 - \frac{1}{\tilde{r}} \right) \tilde{s} + \frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial \tilde{s}}{\partial \tilde{r}} + \frac{\partial^2 \tilde{s}}{\partial \tilde{r}^2}. \text{ Deren bekannte Lösung ist } \tilde{s} = C J_1(\tilde{r}). \quad (\text{A.34})$$

Wieder eingesetzt in A.33 ergibt sich $s(\tilde{r}, z, t) = C J_1(\tilde{r}) \sin(k_z z) e^{i\omega t}$.

Die Randbedingungen werden vom Füllstand der Küvette beeinflusst. Bei einer teilweise

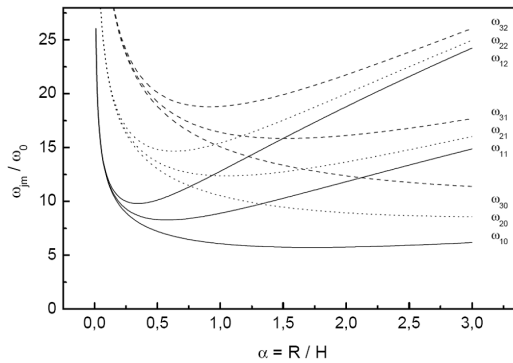


Abbildung A.3: Lage der Resonanzfrequenzen $\omega_{j,m}$ in Abhängigkeit vom Geometriefaktor der zylindrischen Probenküvette $\alpha = \frac{R}{H}$. Die Resonanzfrequenzen wurden mit $\omega_0 = (G/r)^{1/2}/V^{1/3}$ normiert, hierbei bezeichnet V das Küvettenvolumen. Abbildung aus [293].

gefüllte Küvette wird die Welle an Wand und Boden reflektiert und ein Schwingungsknoten entsteht: $s(r, 0, t) = s(R, z, t) = 0$. Die Grenzfläche Suspension-Luft stellt ein loses Ende dar: $(\partial s(r, z, t)/\partial z)_{z=H} = 0$. Für eine vollständig gefüllte Küvette gilt zusätzlich $s(r, H) = 0$. Diese Bedingungen führen zu den Lösungen von stehenden Wellen der Ordnung (j, m)

$$s_{j,m}(r, z, t) = J_1\left(\mu_j \frac{r}{R}\right) \sin\left(M\pi \frac{z}{H}\right) e^{i\omega_{j,m} t}. \quad (\text{A.35})$$

Diese besitzen die Kreisfrequenzen

$$\omega_{j,m} = \sqrt{\frac{G}{R\rho_L}(\mu_j^2 + M^2\pi^2\alpha^2)}. \quad (\text{A.36})$$

Für den Fall einer vollständig gefüllten Probenküvette gilt ($M = (m + 1)$), bei einer teilweise gefüllten Probenküvette ($M = (m + \frac{1}{2})$). μ_j bezeichnet die j te Nullstelle der Besselfunktion erster Ordnung ($\mu_1 = 3,83$, $\mu_2 = 7,01$, $\mu_3 = 10,17$, $\mu_4 = 13,22$). $\alpha = \frac{R}{H}$ ist der Geometriefaktor der Probenküvette vom Radius R und der Füllhöhe H , von dessen Größe, wie in Abbildung A.3 abgebildet, die Lage der Resonanzfrequenzen abhängt.

Stellt man die Gleichung um, ergibt sich der Zusammenhang zwischen dem Schermodul und den Resonanzfrequenzen in der Zylindergeometrie:

$$G = \frac{\omega_{j,m}^2 \rho_L R^2}{\mu_j^2 + M^2 \pi^2 \alpha^2}. \quad (\text{A.37})$$

A.4 Brownsche Dynamik

Die Bewegungen der Dispersionsmediumsmoleküle aufgrund der thermischen Energie führt zu Stößen der Moleküle untereinander. Es resultiert eine Bewegung mit stochastisch verteilten Richtungen, der *Brownschen Bewegung*. Die Moleküle geben über Stöße Energie an die kolloidalen Partikel weiter, was wiederum zur Brownschen Bewegung der Partikel führt (Robert Brown, 1827).

Trifft dabei ein Dispersionsmediumsmolekül ein Partikel resultiert zunächst eine ballistische Bewegung des Partikels $\vec{r}(t) - \vec{r}(0) = \vec{v}t$. Nach vielen Stößen ist nach einer Zeit $t > \tau_B$ die Geschwindigkeit $\vec{v}(t)$ mit der Anfangsgeschwindigkeit $\vec{v}(0)$ unkorreliert und die Bewegung ist diffusiv geworden. Die mittlere Stoßzeit zwischen den Dispersionsmediumsmolekülen und einem Partikel τ_S liegt bei ca. $1 \cdot 10^{-12}$ s ([293]). Bei einem Stoß wird eine stochastische Kraft $\vec{f}(t)$ übertragen, die im Mittel verschwindet $\langle \vec{f}(t) \rangle = 0$, da keine Vorzugsrichtung existiert. Ihre zeitliche Autokorrelationsfunktion (siehe 3.7.2) $\langle \vec{f}(t)\vec{f}(t + \tau) \rangle = F\delta(\tau)$ fällt nach sehr kurzer Zeit ab. Die durch die eckigen Klammern gekennzeichneten Mittelwerte sind als Mittel über viele Realisierungen eines einzelnen Teilchens zu verstehen. Die *Langevin-Gleichung* beschreibt die diffusive Bewegung eines Partikels der Masse m in einem Medium der Viskosität η . Wie hier vereinfacht dargestellt, ermöglicht eine Mittlung bei der Lösung der Langevin-Gleichung die Entfernung der stochastischen Kraft. Die Anfangsgeschwindigkeit v_0 klingt mit der sogenannten *Brownsche Relaxationszeit* ab, eine Zeitkonstante, die das Regime der ballistischen von dem der diffusiven (Brownschen) Bewegung trennt. Unter Verwendung der Stokeschen Reibung ² $\zeta = 6\pi\eta a$ ergibt sich ([335], [52], [281])

$$\text{die Langevin Gleichung } m \frac{d(\vec{v})}{dt} = -\zeta \vec{v}(t) + \vec{f}(t).$$

$$\text{Die Lösung lautet } \vec{v}(t) = \vec{v}_0 e^{-\frac{\zeta}{m}t} + \frac{1}{m} e^{-\frac{\zeta}{m}t} \int_0^t \vec{f}(t') e^{-\frac{\zeta}{m}t'} dt'.$$

$$\text{Bei Mittlung ergibt sich } m \frac{d}{dt} \langle \vec{v}(t) \rangle = -\zeta \langle \vec{v}(t) \rangle. \quad (\text{A.38})$$

$$\text{Damit ist die Lösung } \langle \vec{v}(t) \rangle = \vec{v}_0 e^{-\frac{\zeta}{m}t} = \vec{v}_0 e^{-\frac{t}{\tau_B}}.$$

$$\text{Setzt man } \zeta \text{ und eine Kugelmasse } m = \frac{4}{3}\pi a^3 \rho_P$$

$$\text{ein, ergibt sich } \tau_B = \frac{2\rho_P}{9\eta} a^2 \quad (\text{Brownsche Relaxationszeit}).$$

Dabei bezeichnet ρ_P die Dichte der Partikel. Für eine typische Suspensionen mit $a = 100$ nm Polystyrol-Partikeln ($\rho_P = 1060$ kg/m³) in Wasser ($\eta = 0,8910^{-3}$ Ns/m² (25°C)) beträgt $\tau_B \approx 3 \cdot 10^{-9}$ s. Das mittlere Verschiebungsquadrat einer diffusiven Bewegung verhält sich proportional zu der Zeit ([184])

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = \langle |\vec{r}(0) - \vec{r}(t)|^2 \rangle = 6Dt, \quad (\text{A.39})$$

wobei der Faktor 6 beachtet, dass sich das Partikel im 3-dimensionalen Raum bewegt. Die Proportionalitätskonstante D nennt man den Diffusionskoeffizienten. Betrachtet man die

²Die Verwendung setzt ein sphärisches Objekt in einer laminaren Strömung voraus

Bewegung eines einzelnen, nicht wechselwirkenden Partikels, spricht man vom *Stokes-Einstein-Selbstdiffusionskoeffizienten* ([84])

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}. \quad (\text{A.40})$$

Für den oben erwähnten Beispielfall wäre das $D_0 \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. In dieser Arbeit wird die Radiusabhängigkeit von D_0 verwendet, um mit der dynamischen Lichtstreuung Partikelradien zu messen. Dabei ist der in der Reibung verwendete hydrodynamische Radius ist nicht unbedingt der geometrische Radius, was in Kapitel 3.7 weiter ausgeführt wird.

Der Begriff Selbstdiffusion bezeichnet die diffusiven Bewegungen eines einzelnen Partikels. Er steht im Gegensatz zu dem Begriff der kollektiven Diffusion bei der die Bewegung einer Dichteschwankung, also vieler Partikel, betrachtet wird, worauf hier nicht eingegangen wird.

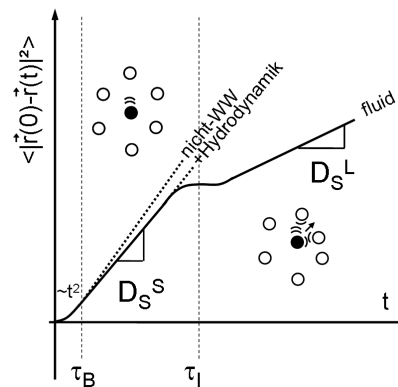


Abbildung A.4: Eine schematische Abbildung des Verlaufs des mittlerem Verschiebungsquadrat gegen die Zeit im Fall der Selbstdiffusion einer fluiden Suspension. Die Brownsche Relaxationszeit τ_B trennt die Zeitbereiche der ballistischen Bewegung und der durch den Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten D_S^S charakterisierten Diffusion. In nicht wechselwirkungsfreien Systemen markiert die Zeitkonstante τ_I das Regime der Partikelwechselwirkung mit den Nachbarn. Zu späteren Zeiten wird die Bewegung wieder diffusiv, beschrieben durch den Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten D_S^L . Bild nach G. Nägele.

Spielt im System die Wechselwirkung der Partikel untereinander und die Hydrodynamik eine Rolle, wird die Bewegung des Teilchens beeinflusst werden. Für kurze Zeiten $\tau_B < t \ll \tau_I$, in der das Partikel sich nur Bruchteile seines Partikelradius bewegt, ist es von seinen Nachbarpartikeln außer über die Hydrodynamik noch unbeeinflusst. Unter diesen Umständen gilt weiterhin die obere Beziehung, man bezeichnet den Diffusionskoeffizienten als Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten D_S^S (S wie *Self* und *Shorttime*). Die Zeitkonstante $\tau_I \approx a^2/D_S^S$ (I wie *Interaction*) beschreibt die Zeit in der das Partikel die Distanz seines Partikelradius zurückgelegt hat und eine Potentialveränderung spüren kann. Seine Bewegungen kann von den es umgebenden Partikeln behindert werden. τ_I liegt typischerweise zwischen 10^{-4} und 10^{-2} s ([293]). Man spricht in diesem Zusammenhang von einem sogenannten *Käfig*, der aus den nächsten Nachbarn des Partikels gebildet wird. In fluiden Systemen kann der Käfig aufgebrochen werden. Für Zeiten $t \ll \tau_I$ kann man aufgrund von Stößen der Partikel untereinander wieder einen linearen Verlauf finden, dem man einen Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten $D_S^L < D_S^S$ zuordnen

kann (S wie *Self*, L wie *Longtime*). Dieser ist abhängig von der Wechselwirkungsstärke und -reichweite des Systems ([40], [247], [236]). Das Verhältnis der Lang- und Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizienten ist in einer unterkühlten Schmelze kleiner als in der fluiden Phase und nimmt am Ort des fluid-kristallinen Phasenübergangs einen Wert von 0,098 an (Löwen-Palberg-Simon-Kriterium, siehe Kapitel 2.3.2).

Mit Erhöhung der Anzahldichte wird die Beweglichkeit des Partikels durch die näher rückenden nächsten Nachbarn immer weiter eingeschränkt. Oberhalb des Glasübergangs können die Partikel innerhalb ihrer nächsten Nachbarn diffundieren, das Entweichen aus dem Käfig ist jedoch nicht mehr möglich, die Langzeitdynamik des Systems ist eingefroren. In einem kristallinen System, bewegen sich die Partikel im Rahmen ihres Gitterplatzes, es kann jedoch Fehlstellendiffusion geben ([45], [306]).

Anhang B

Abbildungsanhang

B.1 Zu Kapitel 2: Grundlagen

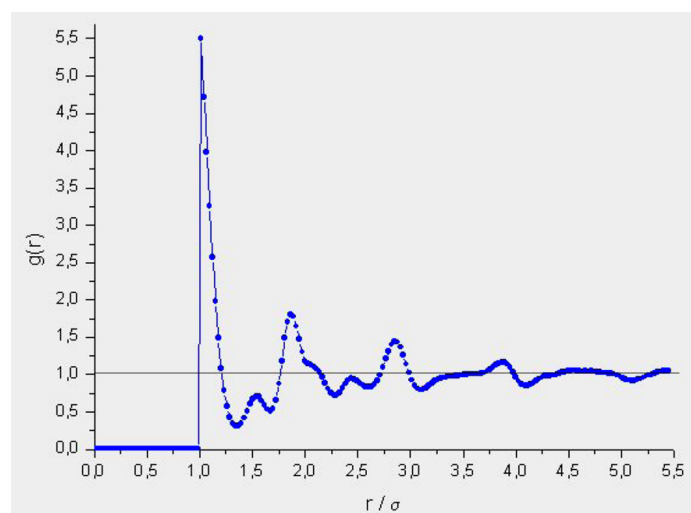


Abbildung B.1: Radiale Verteilungsfunktion. Im Gegensatz zu der Zeichnung 2.1 nähert sich der Verlauf der kristallinen radialen Verteilungsfunktionen schon nach wenigen nächsten Nachbar-Distanzen dem Wert 1 (isotrop). Das gezeigte Beispiel ist eine Monte-Carlo Simulation von harten Kugeln eines Volumenkristalls (Volumenbruch 0,55). σ bezeichnet in dieser Abbildung den Kugeldurchmesser ([121]).

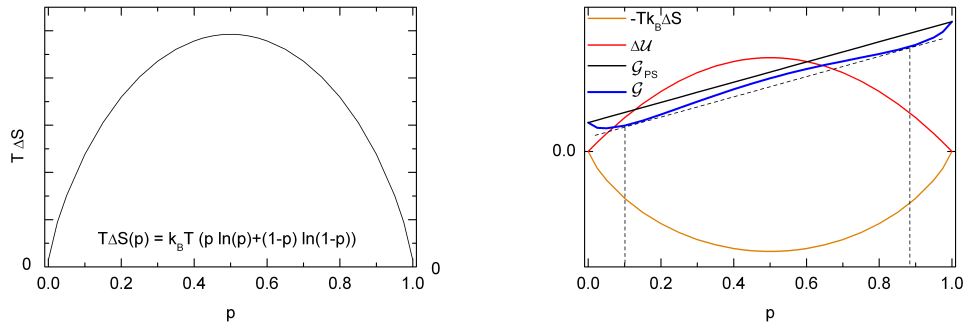


Abbildung B.2: Links: Schema der **Mischungsentropie** $\Delta S(p)$ über dem **Mischungsverhältnis** p . Der Übergang von einem einkomponentigen zu einem binären System geht immer mit einer Erhöhung der Entropie einher, denn über mögliche Permutationen der Komponenten erhöht sich die Zustandssumme. Die Vertauschungsmöglichkeiten in einem Gitter von N_A Partikel der Spezies A und N_B der Spezies B belaufen sich auf $(N_A + N_B)! / N_A! N_B!$. Mit $p = N_A / (N_A + N_B)$ und unter Verwendung der Stirling-Formel $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$ (für $N \gg 1$) ergibt die gewonnene Konfigurationsentropie pro Partikel im einfachsten Fall $\Delta S(p) = k_B \cdot ((1-p) \ln(1-p) + p \ln p)$.

Rechts: Die **Freie Enthalpie einer Mischung** $G(p)$ kann unter Vernachlässigung der mechanischen Arbeit sowie als zeitliche und räumliche Mittlung über die mittlere Freie Enthalpie aus den Komponenten G_{PS} , die Mischungsentropie $\Delta S(p)$ und die Mischungsenthalpie $\Delta U(p)$ ausgedrückt werden $G(p) = G_{PS} + \Delta U(p) - T\Delta S(p)$. Die Graphik zeigt als ein Schema fiktiver Zahlenwerte, wie eine positive Mischungsenthalpie zu einer Entmischung führen kann.

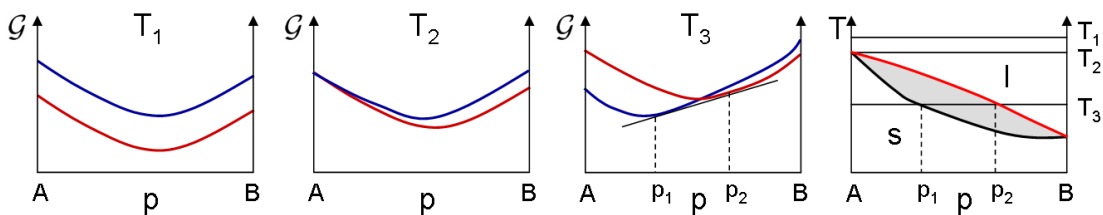


Abbildung B.3: Schema der **Freien Enthalpien-Kurven** G über dem **Mischungsverhältnis** p , die zu einem isobaren $T(p)$ -**Phasendiagramm** vollständiger Mischbarkeit mit spindelförmigem Zweiphasengebiet (grau) führen. Die Freie Enthalpien der flüssigen Phase (I) sind dunkelrot, die der festen Phase (s) dunkelblau eingezeichnet. Bei T_1 ist nur die flüssige Phase stabil, bei $T_2 < T_1$ liegt der Phasenübergang der Komponente A. Im Fall $T_3 < T_2$ koexistieren beide Phasen im Bereich der Mischungsverhältnisse $p_1 < p < p_2$, letztere lassen sich über die Konstruktion einer Doppeltangente ermitteln. Bei weiterer Absenkung der Temperatur wird schließlich die feste Phase die geringste Freie Enthalpie besitzen.

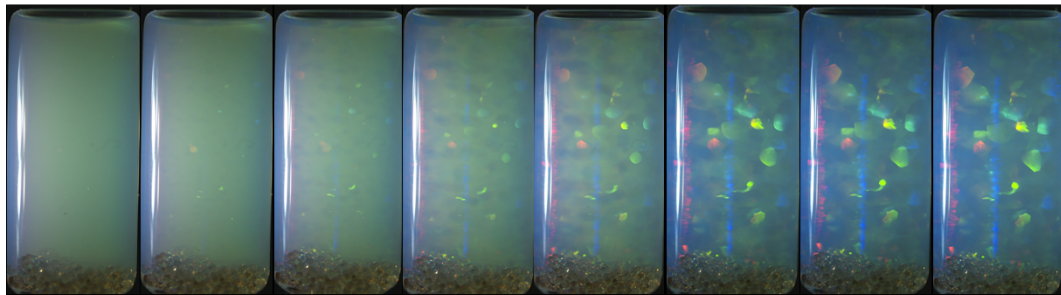


Abbildung B.4: Zeitliche Abfolge von **Photographien einer kristallisierenden PnBAPS70-Suspension** in einer 2ml-Küvette bei $n = 19\mu\text{m}^{-3}$, deionisiert. Die Nahordnung der durch Scherschmelzung unterkühlten Suspension lässt sich anhand eines Regenbogenschimmers erkennen. Homogen im Zellvolumen nukleierte Kristallite zeigen Bragg-Reflexe in unterschiedlichen Farben durch ihre unterschiedlichen Orientierungen. Kristallite, deren Orientierung keine Bragg-Reflexe in die Beobachtungsrichtung zulässt, erscheinen dunkler als der fluide Anteil. Kristalle, die heterogen an der Wand nukleieren sind wegen ihrer gleichen Orientierung als einfarbige Gebiete zu erkennen, die aufgrund der Küvettenform streifenförmig erscheinen. Die Reihe wurde innerhalb einiger Minuten aufgenommen, die ersten Bilder wenige Sekunden hintereinander.

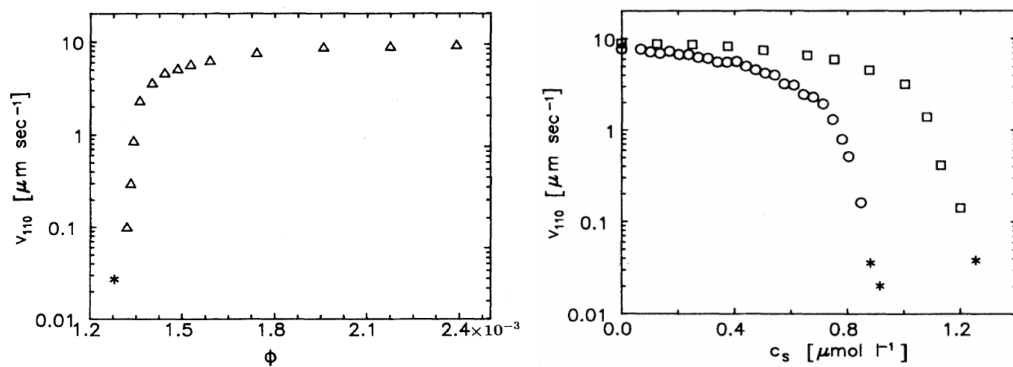


Abbildung B.5: Kristallwachstumsgeschwindigkeit einer (110)-Ebene eines bcc-Kristalls experimentell über Braggmikroskopie ermittelt, **links:** in Abhängigkeit vom Volumenbruch Φ der Partikelsorte PS109' im deionisierten Zustand, **rechts:** in Abhängigkeit von der zugegebenen Salzkonzentration. Dort sind Messungen zweier gleich großer, ladungsstabiler Partikel zu sehen, die der Partikelsorte PS109'' mit einer kleineren effektiven Ladung $Z_{\sigma}^{eff} = 395$ (\circ) und PS109' mit $Z_{\sigma}^{eff} = 450$ (\square) in den Volumenbrüchen $\Phi = 0,0022$ bzw. $\Phi = 0,003$. Die Geschwindigkeit der geringer konzentrierten und schwächer geladenen Sorte fällt bei kleineren Fremdionenkonzentrationen ab. Sterne bezeichnen Werte, die in der fluid/kristallinen Koexistenz gemessen wurden. Die Partikel sind nicht identisch mit den in der Arbeit erwähnten PS109a,b, jedoch mit denen der Graphik B.33. **Aus Würth et al. [368].**

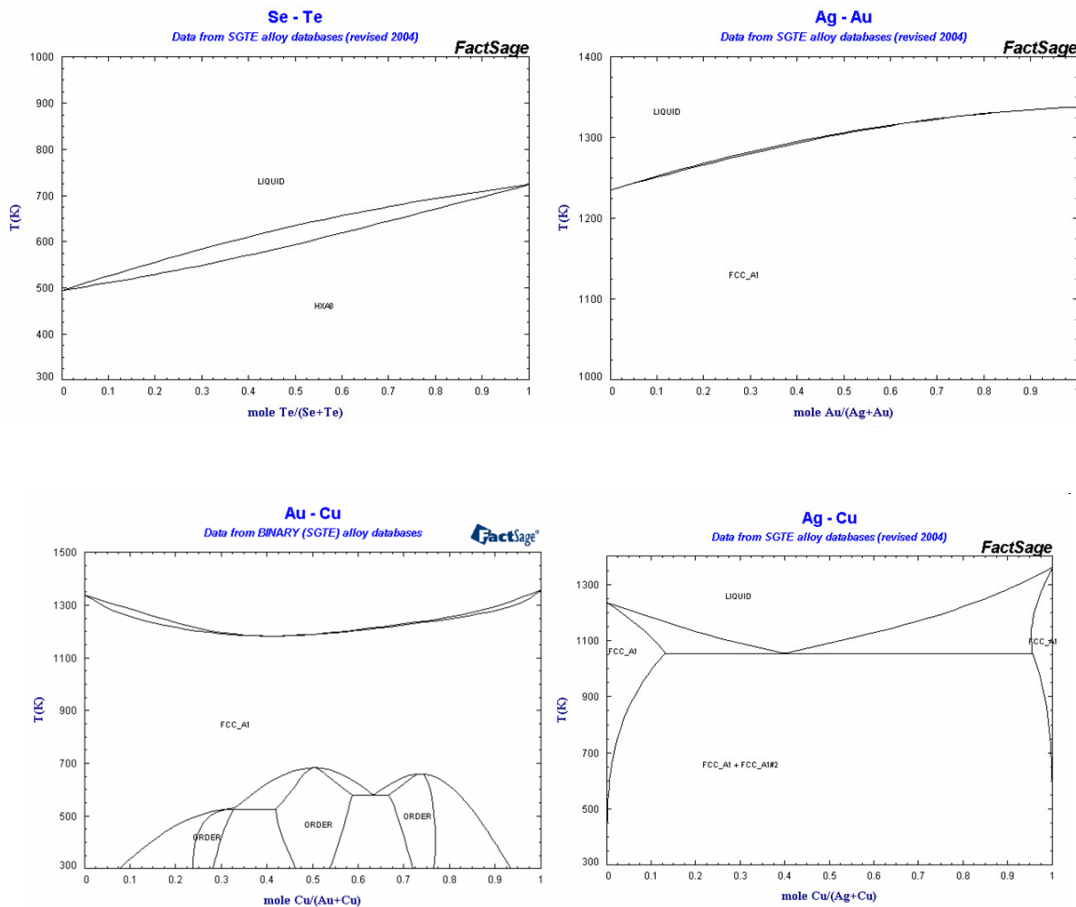


Abbildung B.6: Binäre Phasendiagramme in der Auftragung Temperatur über Molanteil A/(A+B) ([94]). **Oben links: Se-Te** besitzt ein Phasendiagramm, dessen Liquidus und Solidus ein spin-delförmiges Koexistenzbereichs umrahmen. Im flüssigen ist die Mischung vollständig mischbar, im Kristallinen findet man einen ungeordneten Substitutionskristall. **Rechts: Im Phasendiagramm von Ag-Au** mit vollständiger Mischbarkeit wölben sich Liquidus und Solidus zu höheren Temperaturen, treffen sich jedoch in keinem azeotropen Punkt. **Unten links: Das System Au-Cu** ist in der fluiden und kristallinen Phase nahe der Phasengrenze mit *azeotropen Punkt* vollständig mischbar. Bei sehr niedrigen Temperaturen entwickeln sich aus dem ungeordneten fcc-Substitutionskristall die *Überstrukturen* CuAu und Cu₃Au. Die Struktur ihrer geordneten Mischkristalle und deren Röntgenuntersuchungen sind in Abbildung 3.17 zu sehen. **Rechts: Ag-Cu** besitzt ein Phasendiagramm mit einem *eutektischen Punkt*. An diesem Punkt geht die vollständig mischbare flüssige Phase in zwei feste Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung über.

B.2 Zu Kapitel 3: Einführung der Messverfahren anhand der Charakterisierung einkomponentiger Systeme

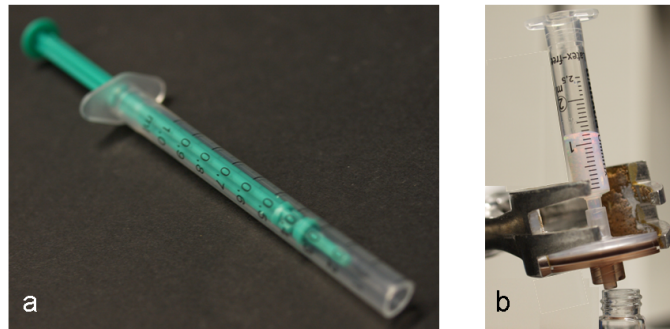


Abbildung B.7: Beim **Abmessen und Filtern von Suspensionen von PFA- und PTFE-Partikeln** müssen diese behutsam behandelt werden, denn einerseits führen Scherkräfte zur Koagulation, andererseits sind die Partikel hydrophob. **a)** zeigt die Photographie einer gekürzten 1ml-Spritze zum Ansaugen und Abmessen der Suspension. In **b)** ist ein Aufbau zum Filtern zu sehen. Die in eine kolbenlose 2ml-Spritze gefüllte Suspension rinnt durch einen vorher benetzten Filter von $5\mu\text{m}$ Porengröße unter Verwendung der Schwerkraft und ohne weitere Verwirbelung entlang der Wand in die Küvette.

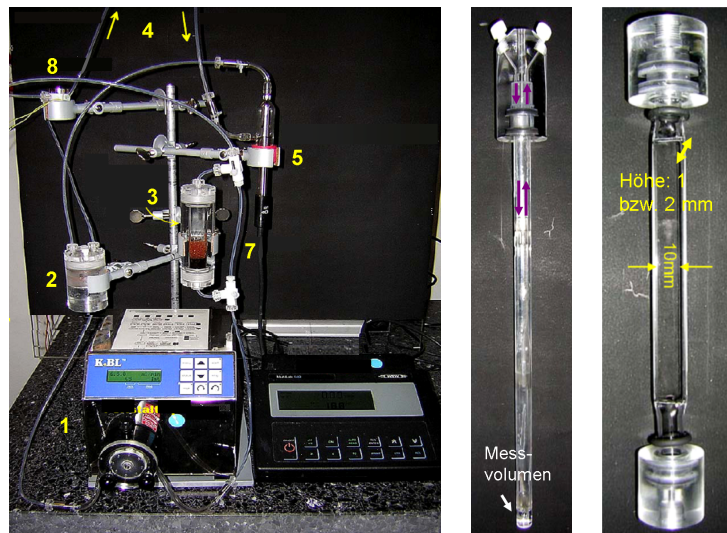


Abbildung B.8: Links: Photographie einer **Pumpkreislaufpräparation** bestehend aus Pumpe (1), Vorratsgefäß (2), Ionenaustauschgefäß (3) mit Bypass (7), Leitfähigkeitszelle (6) mit Leitfähigkeitsmessgerät und Messzelle (4, nicht im Bild) mit Bypass durch Magnetventil (8). **Mittig:** Messzellen für SLS, DLS, TRS und (**rechts**) mikroskopische Beobachtungen (nach [353]).

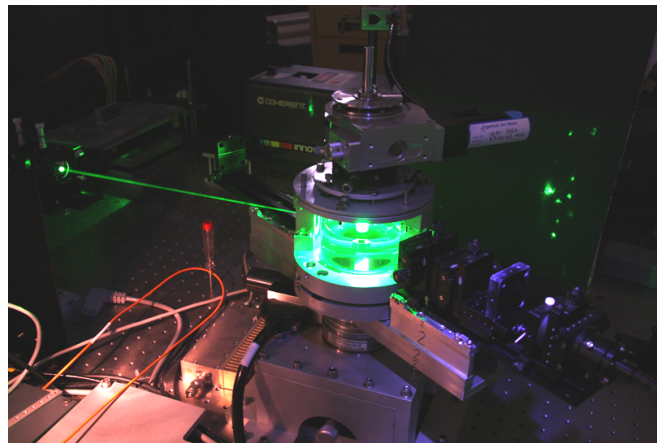
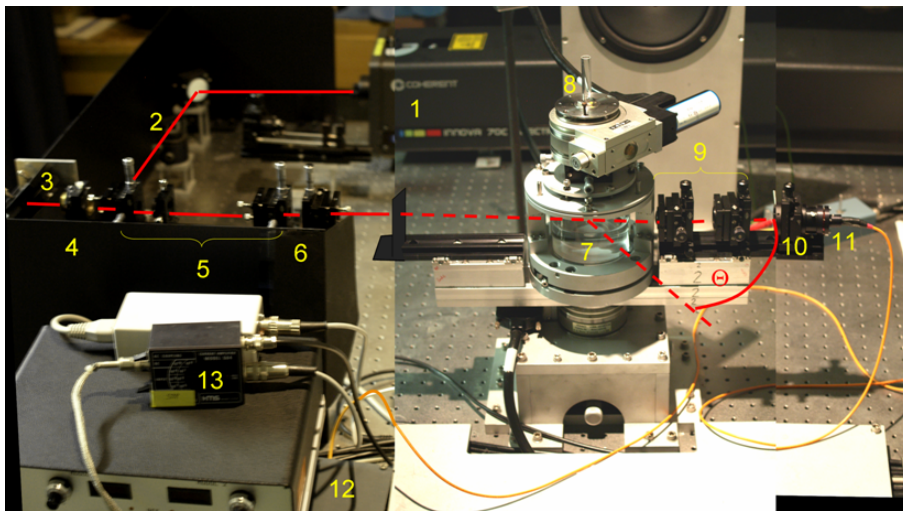


Abbildung B.9: Messaufbau der **statischen Lichtstreuung**. **Oberes** Bild ist aus drei Photographien zusammengesetzt. Die Nummerierung bezeichnet die im Text von Abschnitt 3.4.3 erläuterten Komponenten: (1) Kr-Ar-Laser, (2) Strahlteiler, (3) zwei Spiegel um auf die Probenebene zu gelangen, (4) Glan-Thompson-Prisma (4), (5) zwei Linsen mit Pinhole, (6) optionale Linse mit sehr großer Brennweite, (7) Indexmatchbad, (8) Probe in Probenhalterung, (9) zwei Linsen, (10) Analysator, (11) Einkoppler in eine optische Multimodefaser (orange), (12) Photomultiplier in lichtdichtem Kasten, (13) Strom-Spannungs-Wandler mit Verstärker. Der Weg des Laserstrahls ist rot eingezeichnet. In der Photographie **unten** ist vom Laserstrahl beleuchtete Probe im Indexmatchbad zu sehen, die in diesem Fall ein Streubild in Form von Bragg-Reflexen einzelner, großer Kristallite besitzt, was rechts im Bild zu sehen ist. Die Optik der Detektorseite mit Einkoppler in eine optische Multimodefaser (orange) befindet sich vorne rechts im Bild. Photographie von Denise Schach.

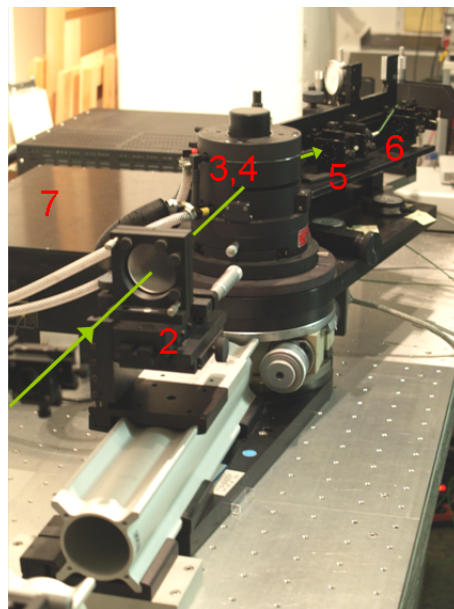
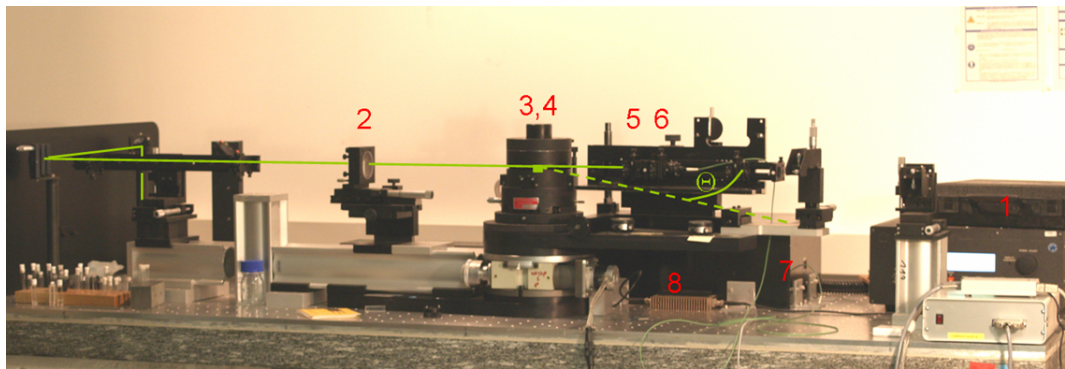


Abbildung B.10: Photographien des Messaufbaus der **dynamischen Lichtstreuung**. Die Nummerierung bezeichnet die im Text von Abschnitt 3.7.2 erläuterten Komponenten: (1) Nd:YVO₄-Laser (Elektronik), (2) Linse, (3)+(4) Indexmatchbad mit Küvetten in Halterung, (5) Linse, (6) Einkoppler in eine optische Singlemodefaser (grün), (7) Photomultiplier, (8) Verstärker mit Diskriminator (PMPD). Der Weg des Laserstrahls ist grün eingezeichnet. Die untere Photographie stammt von J. Wenzl ([346]).

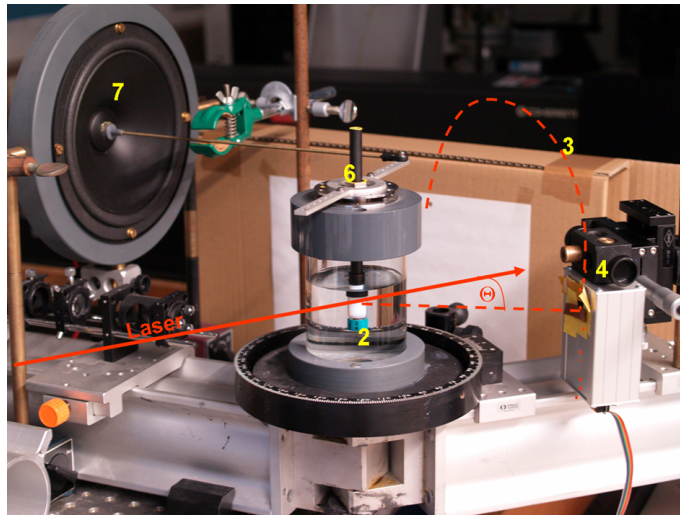


Abbildung B.11: Photographie des Messaufbaus der **Torsionsresoanzspektroskopie**, Teil 1. Messaufbau mit Lautsprecher (7), Probenhalterung (6), 2ml-Probenküvette (2), PSD und eingezeichnetem Laserstrahlverlauf und Streuwinkel. (3) visualisiert den Debye-Scherrer-Ring, (4) bezeichnet den Detektor (PSD).

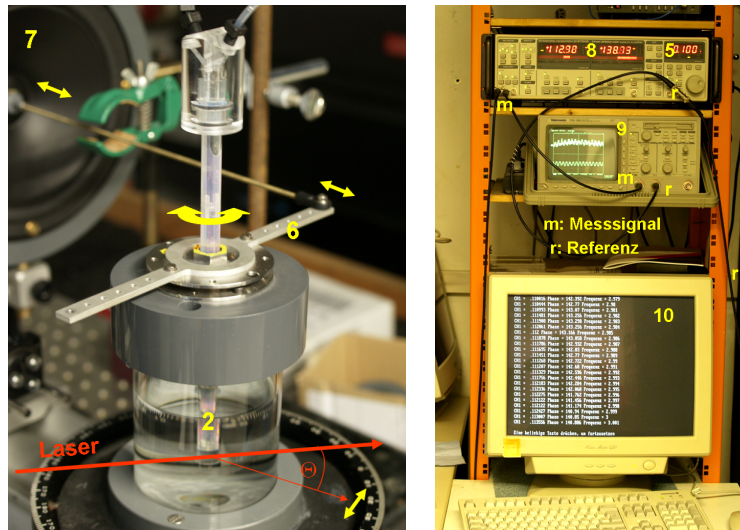


Abbildung B.12: Photographie des Messaufbaus der **Torsionsresoanzspektroskopie**, Teil 2. **Links:** Bild zur Erklärung der Mechanik zur Scherung des Küvetteninhalts, diesmal mit in der Werkstatt gebauter Küvette wie sie für Pumpkreisläufe verwendet wird. **Rechts:** Lock-In Verstärker (8) mit eingebautem Frequenzgenerator (5), Oszilloskop (9) und Computer (10). Das vom Frequenzgenerator stammende Signal (r) geht einerseits zum Lautsprecher um die Probe zu scheren als auch zum Oszilloskop zum visuellen Vergleich mit dem resultierenden Messsignal (m) und wird des Weiteren vom Lock-In (intern) als Referenz verwendet.

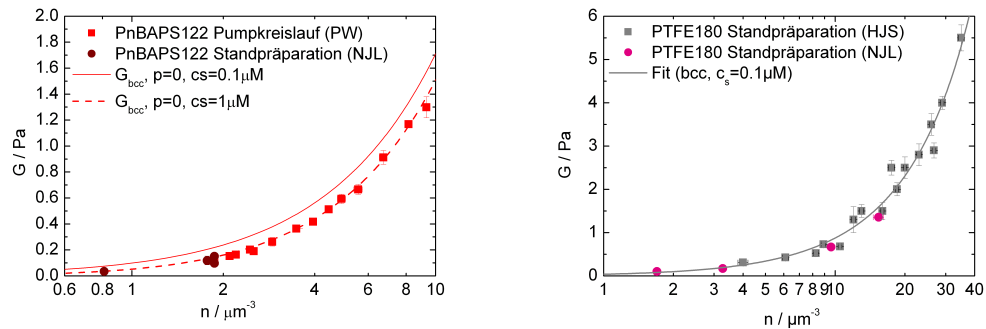


Abbildung B.13: Der Schermodul in Abhängigkeit von der Anzahldichte, links von der Spezies **PnBAPS122**. Die Symbole stellen jeweils Messwerte dar. Ein Zweiparameterfit nach 3.21 für bcc-Struktur ergab eine effektive Ladung von $Z_G^{eff} = 582 \pm 18$ und eine Fremdionenkonzentration von $c_s = 1 \cdot 10^{-6} M$ (gestrichelte Kurve). Eine Verringerung der Fremdionenkonzentration verschlechtert den Fit bei variabler effektiven Ladung. Die durchgezogene Kurve wurde unter Verwendung der ermittelten Ladung mit einer Fremdionenkonzentration von $c_s = 0,1 \mu M$ errechnet. **Rechts** sieht man Messungen der Spezies **PTFE180**, die in Standpräparation von H.J. Schöpe ([297]) und, mindestens sechs Jahre, von N.J. Lorenz ermittelt. Aufgrund ihrer Neigung zur Scherkoagulation und hydrophoben Natur sind nur Standpräparationen und eine Deionisation unter sanften mechanischen Bewegungen möglich. Die durchgezogene Kurve ist ein Fit der kristallinen Proben nach 3.21 für eine bcc-Struktur und $c_s = 0,1 \mu M$ worüber eine effektive Ladung von $Z_G^{eff} = 350 \pm 5$ ermittelt werden konnte.

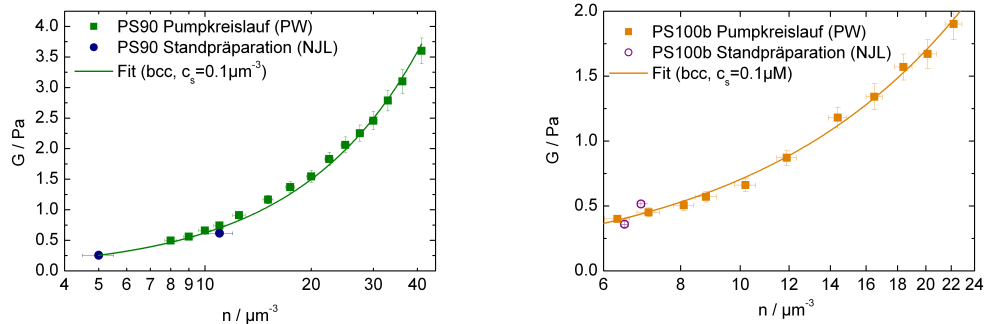


Abbildung B.14: Der Schermodul in Abhängigkeit von der Anzahldichte, im Pumpkreislauf von P. Wette ermittelt, und von 2ml-Standpräparation von N.J. Lorenz bestätigt. **Links** Messungen der Spezies **PS90** mit einem Fit nach 3.21 für bcc-Struktur und $c_s = 0,1 \mu M$, wonach sich $Z_G^{eff} = 310 \pm 2$ ergibt. Unter Variation der Fremdionenkonzentration liegt die Ladung um $Z_G^{eff} = 315 \pm 10$. **Rechts** ergibt sich für einen Fit der Messungen der Spezies **PS100b** für bcc-Struktur und $c_s = 0,1 \mu M$ eine Ladung von $Z_G^{eff} = 332 \pm 4$. Unter Variation der Fremdionenkonzentration kann $Z_G^{eff} = 327 \pm 10$ angenommen werden.

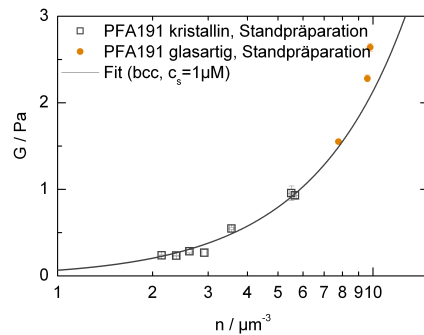


Abbildung B.15: Der Schermodul in Abhängigkeit von der Anzahldichte der Spezies PFA191 in 2ml-Standpräparation gemessen. Aufgrund ihrer Neigung zur Scherkoagulation und hydrophoben Natur sind nur Standpräparationen und eine Deionisation unter sanften mechanischen Bewegungen möglich. Die Suspension geht von einer kristallinen Phase (graue \square) bei Erhöhung der Anzahldichte in eine naheordnete Struktur (orangene \bullet) über, wie in in Photos 3.6 und im Strukturfaktor 3.9 zu sehen ist. Die durchgezogene Kurve ist ein Fit von ausschließlich kristallinen Proben nach 3.21 für eine bcc-Struktur und $c_s = 1\mu\text{M}$, worüber eine effektive Ladung von $Z_G^{eff} = 644 \pm 15$ ermittelt werden konnte. Eine Abweichung des Schermodul glasartiger Proben zu höheren Werten wurde auch bei Schöpe et al. [296] beobachtet.

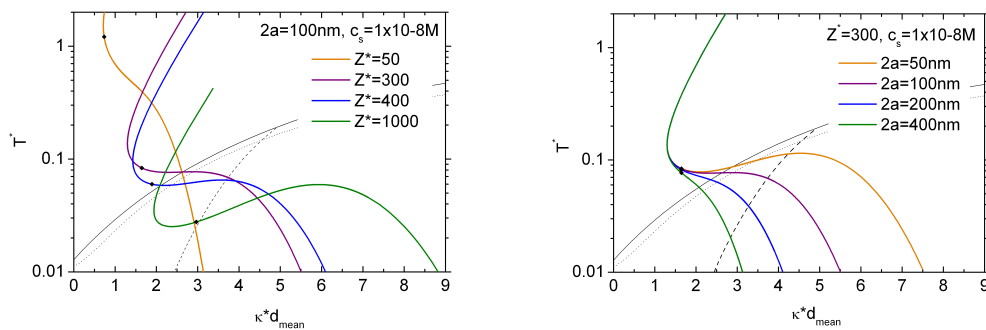


Abbildung B.16: Abgebildet sind beispielhafte **Zustandskurven im universellen Phasendiagramm** $T^* = k_B T / V(d_{mean})$ über κd_{mean} . **Links** wurde die effektive Ladung bei gleichem Partikelradius von $2a = 100\text{nm}$, **rechts** die Partikelradien bei gleicher effektiver Ladung $Z^* = 300$ variiert. In die bei einer Fremdionenkonzentration von $c_s = 1 \cdot 10^{-8}\text{M}$ errechneten Kurven wurde jeweils zur Orientierung eine schwarze Raute bei einer Anzahldichte von $n = 1\mu\text{m}^{-3}$ eingefügt.

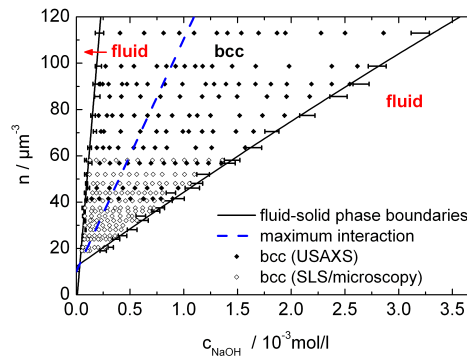


Abbildung B.17: Phasendiagramm von ladungsveränderlichen Silica-Partikel von 84nm (Si84) in Wasser in der Auftragung der Anzahlichte n über der Konzentration von zugegebenem Natriumhydroxid. Die Proben wurden mit Hilfe von Röntgen-Ultrakleinwinkelstreuung (\blacklozenge , USAXS), statischer Lichtstreuung (SLS) und Mikroskopie (\diamond) untersucht. Die schwarzen Linien heben die fluid-kristallinen Phasenübergänge heraus, deren Unsicherheit in ihrer Position mit Fehlerbalken gekennzeichnet ist. Zugegebenes NaOH reagiert mit den Silanol-Gruppen auf der Partikeloberfläche, was die Ladung erhöht. Nach vollständiger Dissoziation dieser Gruppen führt eine weitere Zugabe von NaOH zu einer Ladungsabschirmung und damit zu einer Verringerung der Wechselwirkung zwischen den Partikel. Die Region maximaler Wechselwirkung ist mit einer blauen, gestrichelten Linie markiert. Das Phasenverhalten wird *reentrant phase behaviour* genannt. Siehe auch 3.24. **Aus Wette et al. [360].**

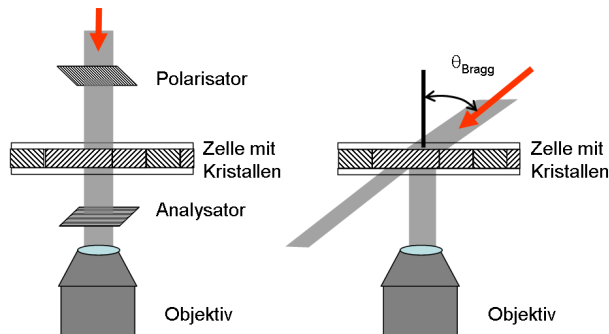


Abbildung B.18: Links: Schema zur Polarisationsmikroskopie: Durch die Beleuchtung mit polarisiertem Licht sind nach einem Analysator nur Bereiche der Probe zu erkennen die die Polarisationsrichtung des Lichts ändern. **Rechts: Schema zur Bragg-Mikroskopie:** Durch die Beleuchtung von der Seite in einem Winkel zur Mikroskopachse gelangt nur Licht von Kristallen in das Objektiv des Mikroskops die unter diesen Umständen die Bragg-Bedingung erfüllen (nach [353]). Genaue Beschreibungen der Verfahren finden sich in Kapitel 3.10.1.

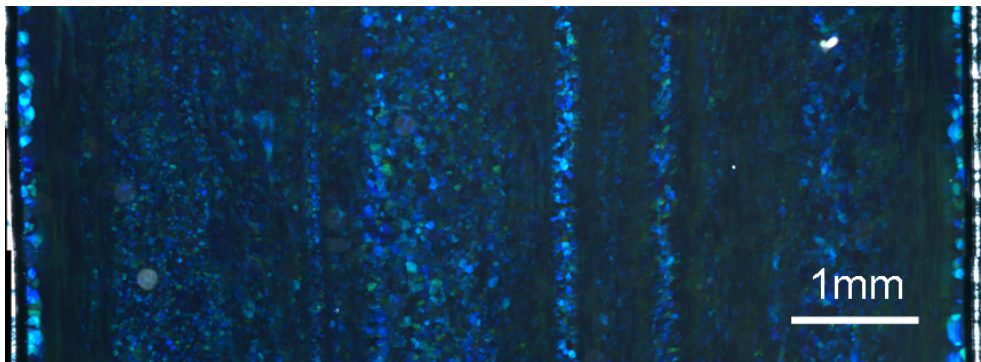


Abbildung B.19: Zu sehen ist eine **polarisationsmikroskopische Aufnahme** einer *Micro Life*-Zelle mit **PnBAPS70**-Kristallen von $n = 51\mu\text{m}^{-3}$. Die kleinkristalline Probe weist eine Streifenbildung in Einfüllrichtung auf. Diese Streifen könnten von den dichten Reihen von 0,5 - 1mm großen Ionentauscherkugeln an den Seiten verursacht worden sein, durch die die Suspension beim Einfüllen und Mischen hindurch fließt. Der Kontrast der Streifen nimmt mit der Qualität der Deionisation ab.

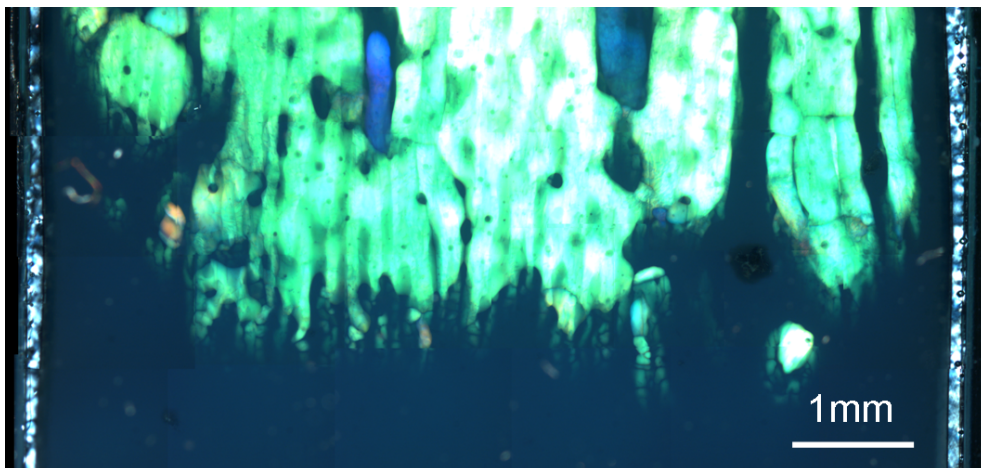


Abbildung B.20: Man sieht eine **polarisationsmikroskopische Aufnahme** einer *Micro Life*-Zelle mit **PnBAPS122**-Kristallen von $n = 7\mu\text{m}^{-3}$ mit einer Schmelzkante einer vormals kristallinen Probe. Der Kristall schmilzt einerseits entlang seiner Korngrenzen auf, andererseits entlang von Streifen, die vielleicht vom Einfüllprozess stammen (B.19). Des Weiteren sind sphärische Löcher in den Kristallen zu beobachten (3.31).

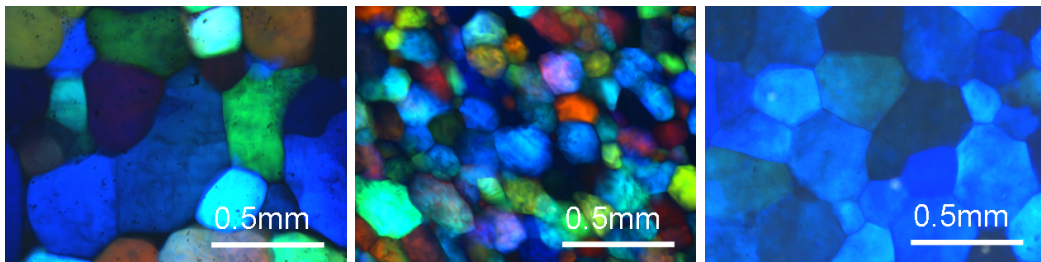


Abbildung B.21: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer *Micro Life*-Zelle mit **PnBAPS70**-Kristallen unterschiedlicher Orientierung von $n = 26$ bzw. $(2\times) 32\mu\text{m}^{-3}$ von unterschiedlicher, erhöhter Fremdionenkonzentration.

B.3 Zu Kapitel 4: Binäre Mischungen

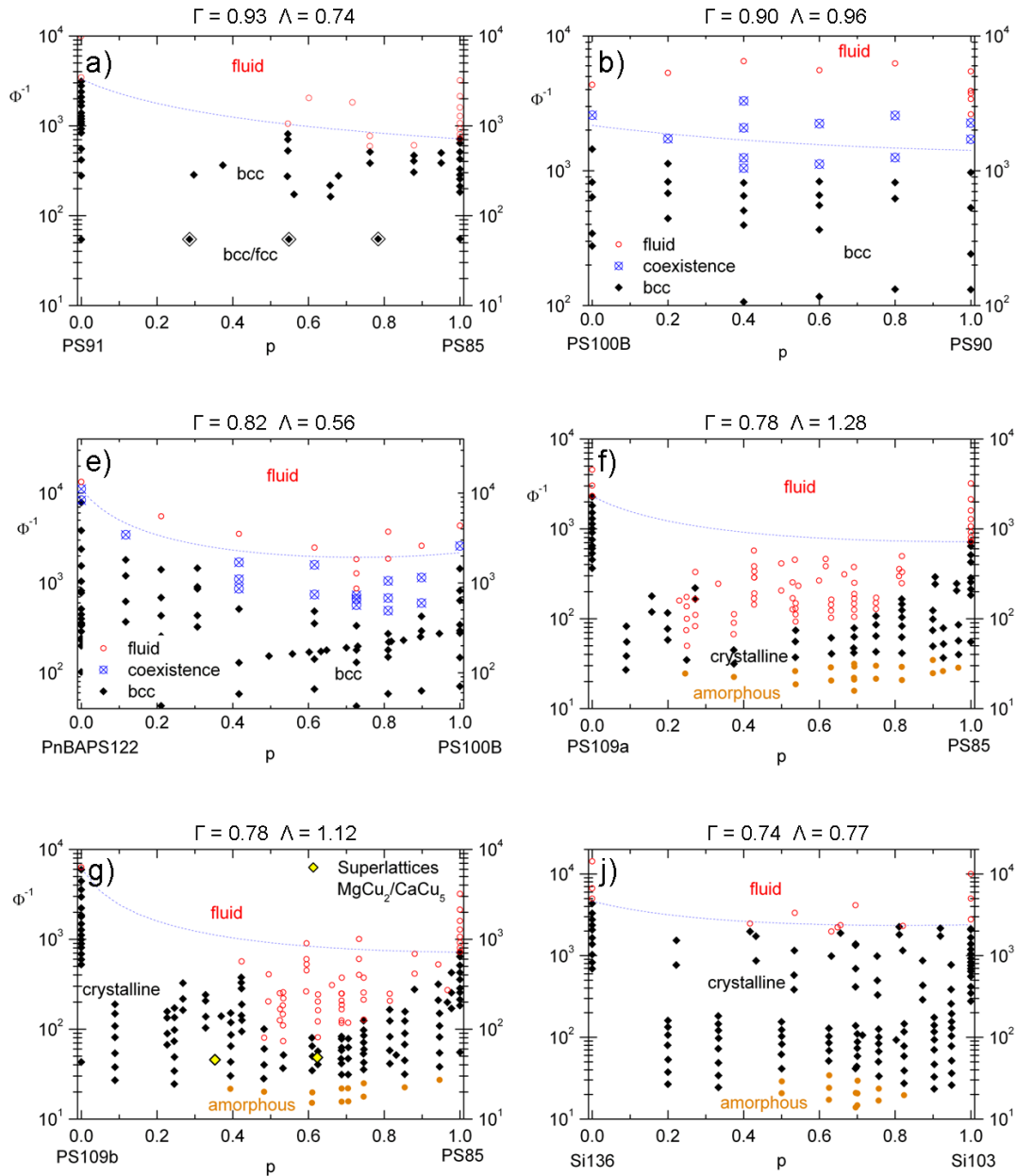


Abbildung B.22: Übersicht binärer Phasendiagramme in der $1/\text{Volumenbruch}$ über p -Auftragung. **a)** PS85/PS91: $\Gamma=0,93$, $\Lambda=0,74$ ([243]), **b)** PS90/PS100b: $\Gamma=0,9$, $\Lambda=0,96$, **e)** PS100a/PnBAPS122: $\Gamma=0,82$, $\Lambda=0,56$, **f)** PS85/PS109a: $\Gamma=0,78$, $\Lambda=1,28$ ([243]), **g)** PS85/PS109b: $\Gamma=0,78$, $\Lambda=1,12$ ([243]), **j)** Si103/Si136: $\Gamma=0,76$, $\Lambda=—$ ([243]).

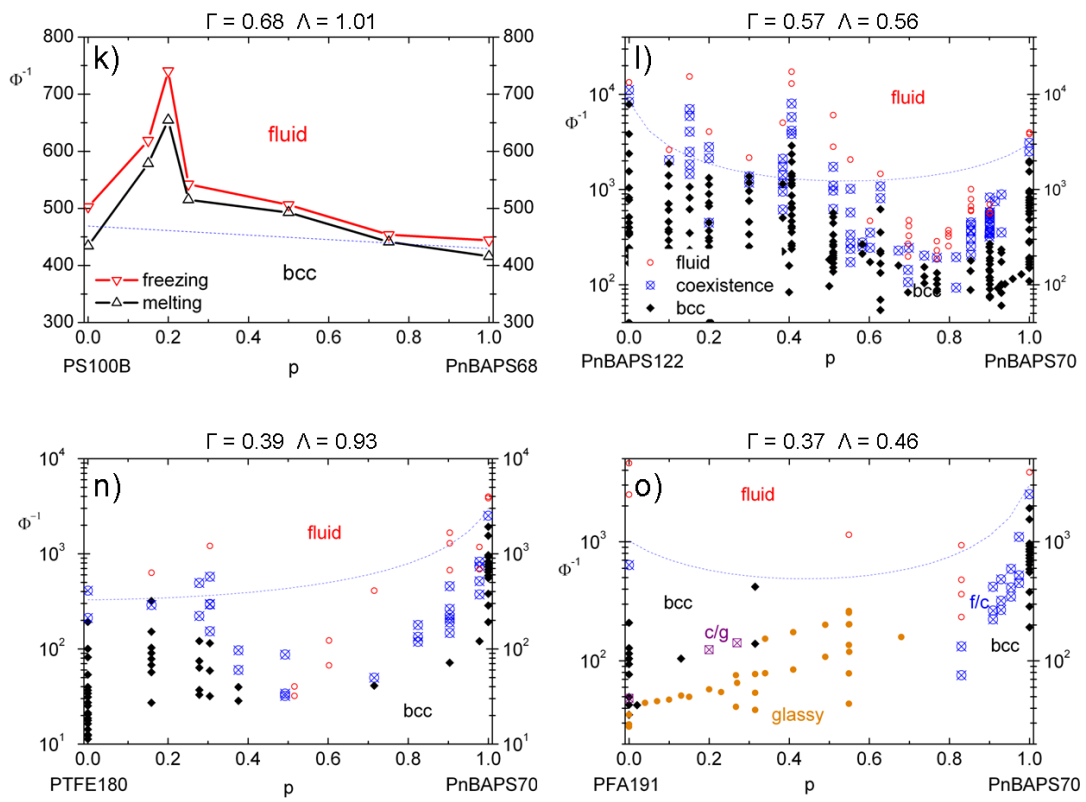


Abbildung B.23: Übersicht binärer Phasendiagramme in der $1/\text{Volumenbruch}$ über p -Auftragung.
k) PnBAPS68/PS100b: $\Gamma=0,68$, $\Lambda=1,01$ ([357]), **l) PnBAPS70/PnBAPS122:** $\Gamma=0,57$, $\Lambda=0,56$,
n) PnBAPS70/PTFE180: $\Gamma=0,39$, $\Lambda=0,93$, **o) PnBAPS70/PFA191:** $\Gamma=0,37$, $\Lambda=0,50$,

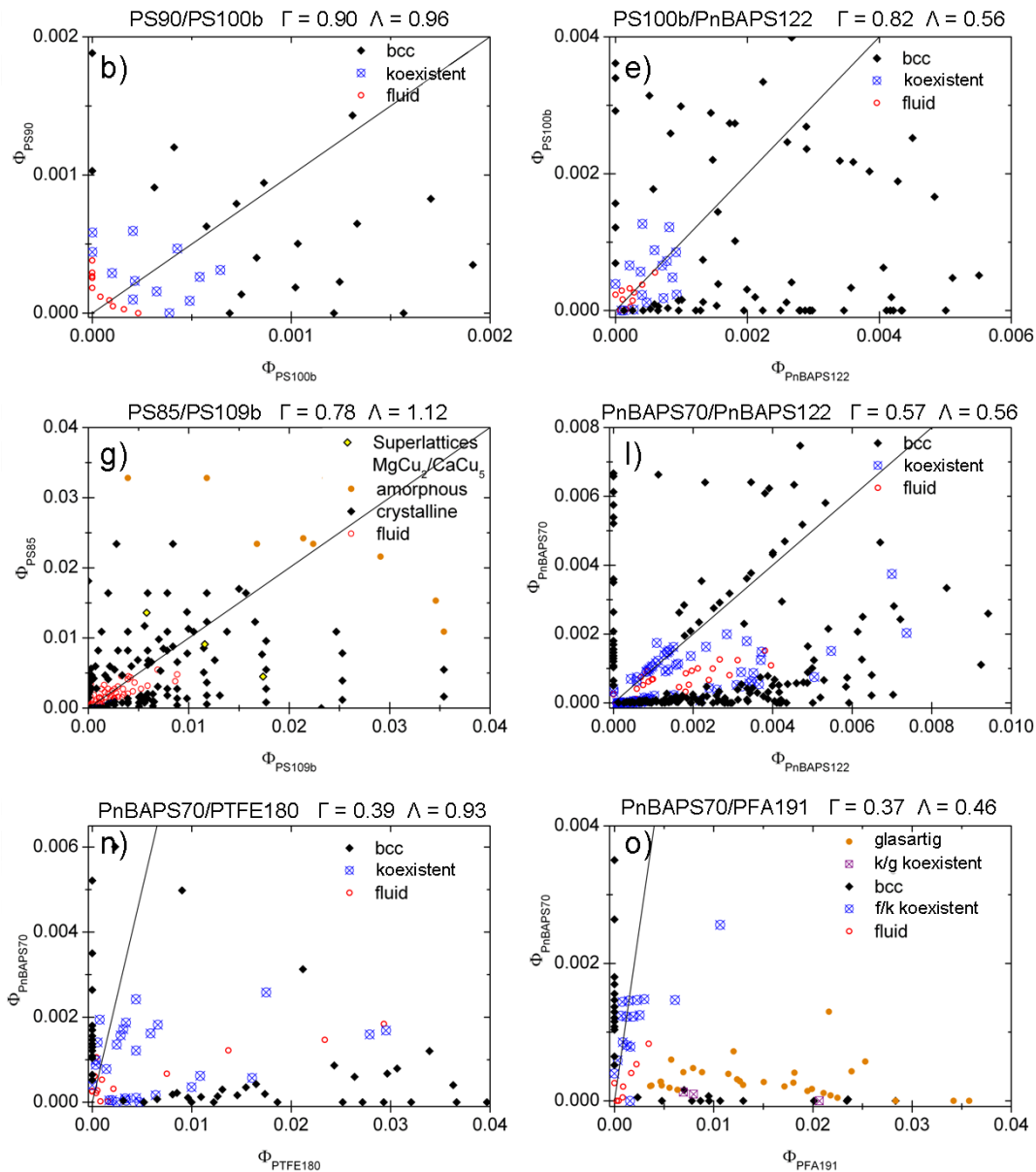


Abbildung B.24: Einige binäre Phasendiagramme in einer Auftragung des Volumenbruch der kleinen Komponente über dem Volumenbruch der großen Komponente. Die schwarze Linie entspricht der Steigung eins und soll der Orientierung dienen. Im Gegensatz zu der Auftragung über p liegen alle Solidusminima auf der großkomponentigen Seite.

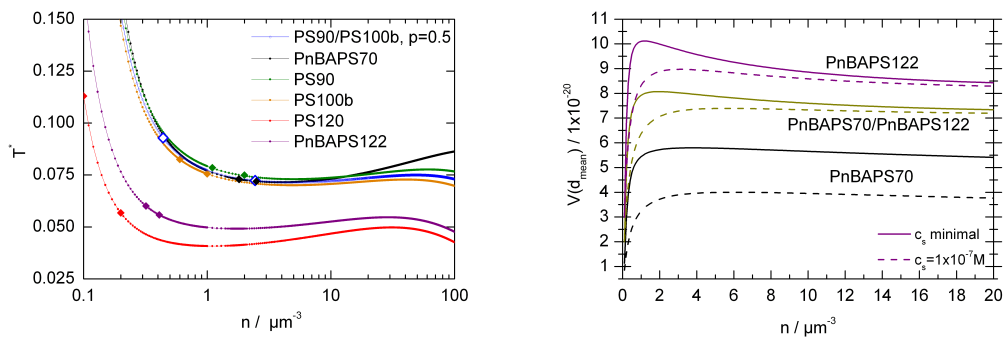


Abbildung B.25: Links: Die effektive Temperatur $T^* = k_B T / V(d_{\text{mean}})$ über der Anzahlichte für verschiedene einkomponentige Systeme und der Mischung PS90/PS100b, $p = 0,5$ (blau). Die jeweiligen Schmelz- und Gefrierpunkte sind mit Rauten markiert. Für die Berechnung wurde eine minimale Fremdionenkonzentration (3.3) angenommen. Die effektive Temperatur der Mischung läuft nach dem Modell von Lindsay und Chaikin ([201]) zwischen den Kurven der Komponenten. Der Verlauf der Kurven lässt sich analog zu den Zustandskurven der $T^*(\kappa d_{\text{mean}})$ begründen.

Rechts: Die Paarwechselwirkungsenergie am mittleren nächsten Nachbarabstand über der Anzahlichte für PnBAPS70, PnBAPS122 und nach Lindsay und Chaikin ([201]) zwischen PnBAPS70 und PnBAPS122 ($p = 0,5$).

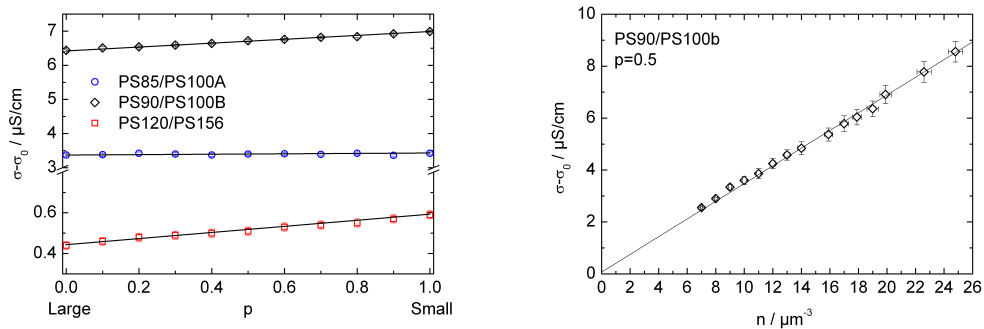


Abbildung B.26: Die untergrundkorrigierte elektrische Leitfähigkeit $\sigma - \sigma_0$, links abhängig von dem Mischungsverhältnis der Mischungen PS90/PS100b (schwarze \diamond , $n = (20,0 \pm 0,4) \mu\text{m}^{-3}$), PS85/PS100a (blaue \circ , $n = (10,0 \pm 0,4) \mu\text{m}^{-3}$) und PS120/PS156 (rote \square , $n = 0,9 \mu\text{m}^{-3}$), rechts der Mischung PS90/PS100b anzahlidichteabhängig für $p = 0,5$. Die Kurve ist ein Fit mit der Formel 3.23 aus [347]. Messungen von P. Wette et al. aus [353].

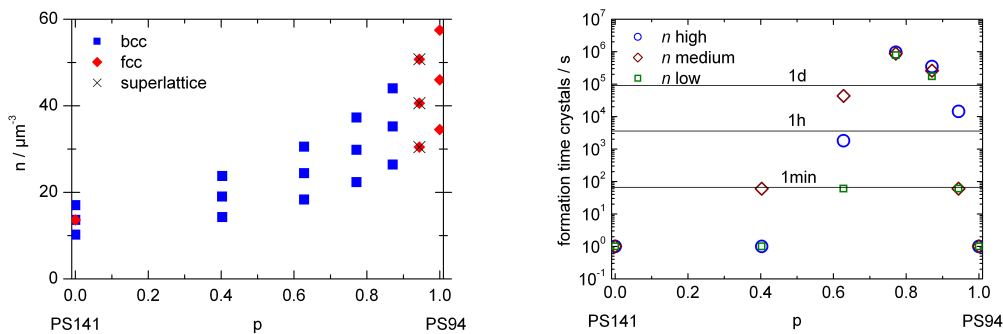


Abbildung B.27: Struktur und Kristallisationskinetik einer Suspension geladener Partikel des Radienverhältnisses $\Gamma = 0,67$. **Links** sind die in den kristallinen Mischungen verschiedener Anzahldichte n nachgewiesenen bcc- (blaue Quadrate) und fcc-Strukturen (rote Rauten) ungeordneten Substitutionskristalle dargestellt; bei dem Mischungsverhältnis $p = 0,944$ wurde eine Überstruktur vermutet. **Rechts** ist ein Überblick der Proben bezüglich der Dauer bis zur vollständigen Auskristallisation über dem Mischungsverhältnis zu sehen. Die unterschiedlichen Anzahldichten sind in Farbe und Form unterschieden. Die Grafiken entstanden aus den **Daten von Liu et al. aus [206]**.

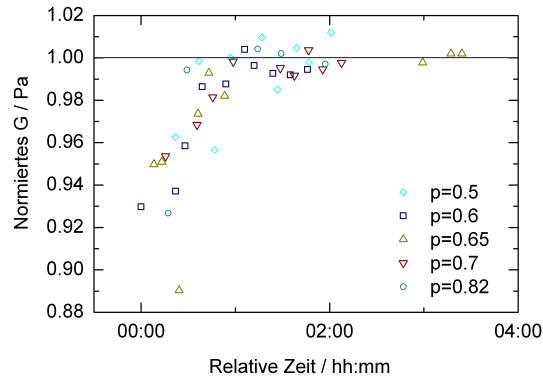


Abbildung B.28: Zeitabhängiges, normiertes Schermodul der Mischung **PS100b/PnBAPS122** bei $n = 6,44\mu\text{m}^{-3}$ und verschiedener Mischungsverhältnisse p . Um die Kurvenform des Schermodulverlaufs über der Standzeit ab Scherschmelze von Proben gleicher Anzahldichte zu vergleichen, ist der Schermodul mit seinem Plateauwert normiert und die Kurven zeitlich so verschoben, dass die ersten gemessenen Schermoduln zeitlich zusammenfallen. Bei den Proben handelt es sich um deionisierte 2ml-Standpräparationen.

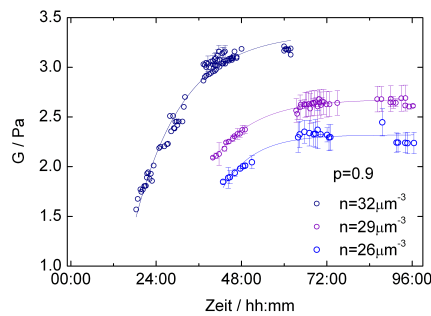


Abbildung B.29: Zeitabhängiges Schermodul deionisierter Proben der Mischung **Pn-BAPS70/PnBAPS122** des Mischungsverhältnisses $p = 0,9$ bei unterschiedlicher Anzahldichte. An die Daten ist eine exponentielle Annäherung $G = G_\infty - A_{G1} \cdot e^{-(t/t_G)}$ angepasst (Linien). Dabei ist G_∞ der Plateauwert, A_{G1} entspricht der Differenz zwischen G_∞ und einem hypothetischen Anfangswert. t_G ist die Zeitdauer, nach der der Wert nur noch $1/e$ von dem Plateauwert entfernt ist. Zusätzlich ist hier mit $\Delta G_{rel} = (G_\infty - G_{min})/G_\infty$ die relative Differenz zwischen Start- und Plateauwert angegeben.

- $n = 32\mu\text{m}^{-3}$ (p094F) : $A_{G1} = 7,19\text{Pa}$, $t_G = 13,6\text{Std.}$, $\Delta G_{rel} = 0,54$
- $n = 29\mu\text{m}^{-3}$ (p094D) : $A_{G1} = 20,60\text{Pa}$, $t_G = 11,4\text{Std.}$, $\Delta G_{rel} = 0,21$
- $n = 26\mu\text{m}^{-3}$ (p094E) : $A_{G1} = 68,58\text{Pa}$, $t_G = 8,8\text{Std.}$, $\Delta G_{rel} = 0,20$

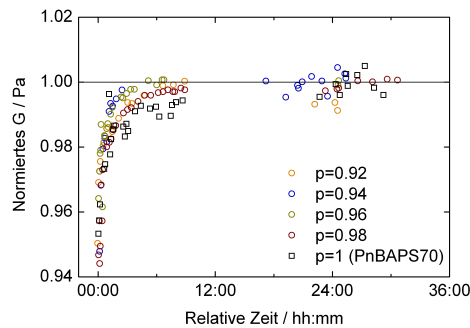


Abbildung B.30: Zeitabhängiges, normiertes Schermodul deionisierter Proben der Mischung **Pn-BAPS70/PnBAPS122** der Anzahldichte $n = 37\mu\text{m}^{-3}$ bei verschiedenen Mischungsverhältnissen p . Um die Kurvenform des Schermodulverlaufs über der Standzeit ab Scherschmelze von Proben zu vergleichen, ist der Schermodul mit seinem Plateauwert normiert und die Kurven zeitlich so verschoben, dass die ersten gemessenen Schermoduln zeitlich zusammenfallen.

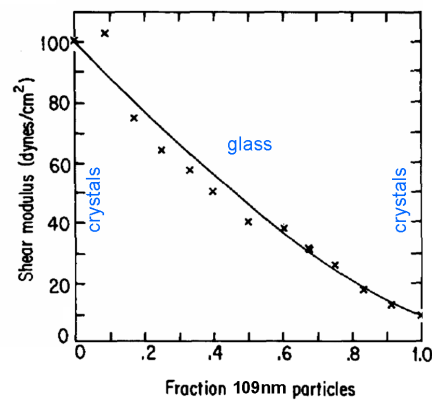


Abbildung B.31: Schermodul in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis p einer Mischung der Parameter $\Gamma = 0,50$, $\Lambda = 0,44$ bei einer festen Partikelanzahldichte von $n = 14\mu\text{m}^{-3}$. Die reinen Komponenten sind kristallin, die Mischungen zeigen eine glasartige Struktur. Die beschriebene Präparationsweise lässt auf eine hohe Fremdionenkonzentration schließen. Die Linie ist eine Fitkurve unter der Verwendung eines einfachen Modells für einen ungeordneten substitutionellen Mischkristall (siehe 3.24). **Abbildung aus [201]**, dabei wurde die Abszisse gespiegelt und neu beschriftet und die blaue Beschriftung hinzugefügt.

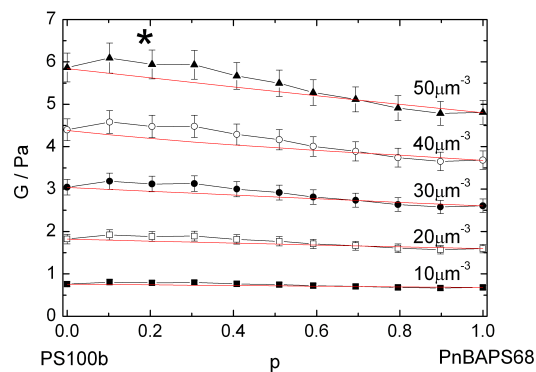


Abbildung B.32: Schermodul in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis p der Mischung **PnBAPS68/PS100b** mit $\Gamma = 0,68$, $\Lambda = 1,01$ bei festen Partikelanzahldichten $n = 10, 20, 30, 40$ und $50\mu\text{m}^{-3}$. Der Ort des im Phasendiagramm erscheinenden Solidusmaximum (siehe 4.5, links)) ist im Diagramm mit einem Stern markiert. Die roten Kurven sind Vorhersagen nach dem Modell von Lindsay und Chaikin für ungeordnete Substitutionskristalle. **Aus P. Wette [353]**.

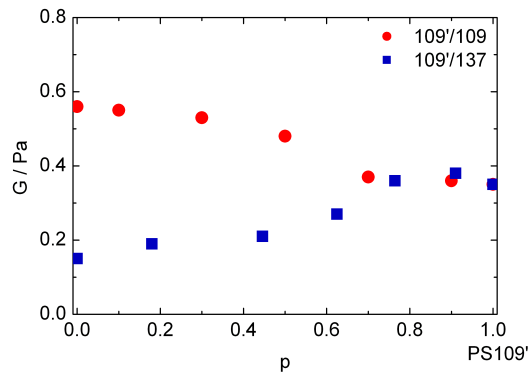


Abbildung B.33: Schermodul in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis p zweier ladungsstabilisierter binären Systeme, gemessen über Torsionsresonanzspektroskopie an deionisierten Standproben. Die Mischung **PS109''/PS109'** besteht aus Partikeln gleichen Radius aber mit einem Ladungsverhältnis $\Lambda = 0,76$ (rote Kreise). Ihr Schermodul zeigt ein leicht stufenförmiges Verhalten um $p = 0,6 \pm 0,1$. Die andere Mischung, **PS109''/PS137**, besitzt ein fast identisches Ladungsverhältnis $\Lambda = 0,99$, jedoch unterschiedliche Größen $\Gamma = 0,80$ (blaue Quadrate). Der p -abhängige Schermodulverlauf zeigt wiederum eine Stufe um das gleiche Mischungsverhältnis. Aufgrund der Stufen lassen sich die experimentellen Daten nicht mit dem Modell von Lindsay und Chaikin anpassen (siehe 3.24). **Daten von F. Falcoz aus [95].**

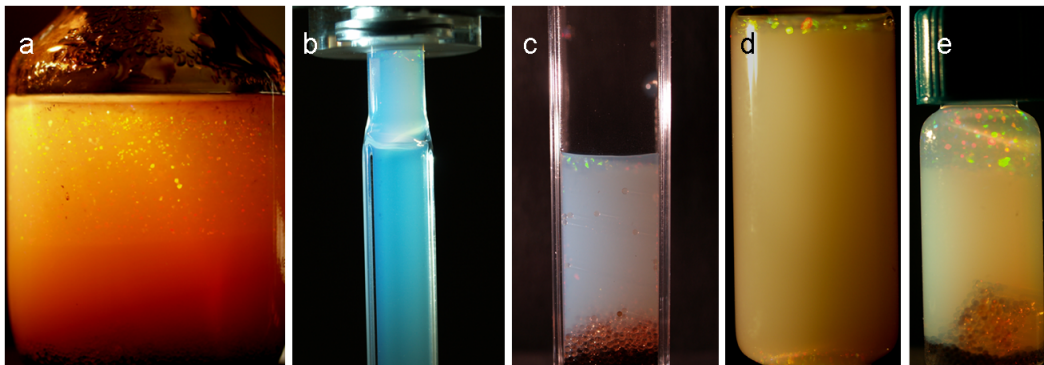


Abbildung B.34: Photographien der Mischung PnBAPS70/PnBAPS122 mit sogenannten Kopfkristall in verschiedener Küvettenarten und Präparationsweisen. **a)** $p = 0,9$, $n = 12,0 \mu\text{m}^{-3}$ (p09-4Z) in 100ml-Küvette, auf IEX, an Luft, nach einigen Monaten. Es befindet sich kein IEX auf der Flüssigkeitsoberfläche. **b)** $p = 0,9$, $n = 12,0 \mu\text{m}^{-3}$ (p09-4Z) vertikal hängende Quarzglas-Flachzelle, 100mmX10mmX2mm (Abb. B.8, rechts, jedoch als Standpräparation), auf IEX, nach 16Tagen. **c)** $p = 0,85$, $n = 10,6 \mu\text{m}^{-3}$ (p085B) ca. 2ml in Rechteckküvette aus Kunststoff, oben mit Glasplatte und Silikon verschlossen, auf IEX, unter Argon. **d)** $p = 0,9$, $n = 113 \mu\text{m}^{-3}$ (p09St4) 2ml-Küvette ohne IEX, nach 3Wochen. **e)** $p = 0,85$, $n = 10,6 \mu\text{m}^{-3}$ (p085B) 2ml-Küvette mit IEX, Deckel oben. Dies zeigt, dass das Phänomen des *Kopfkristalls* nicht von der Küvettengeometrie abhängt oder ob die Suspension oben an Glas, Deckel, Luft oder Argon angrenzt.

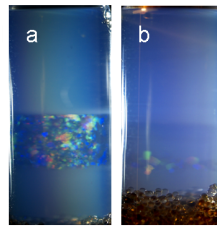


Abbildung B.35: Photographien von Schichtungsbildungen in 2ml-Standproben (siehe 3.1) der Mischung **PnBAPS70/PFA191** nach einer Standzeit von mehreren Monaten. Wahrscheinliche Ursachen sind eine komponentenselektive Sedimentation unterstützte Entmischung und ein leichter Fremdionenkonzentrationsgradient. **a)** $p = 0,55$ $n = 4,8\mu\text{m}^{-3}$ (f055A, bei einer Standzeit von Tagen glasartig), **b)** $p = 0,83$ $n = 3,6\mu\text{m}^{-3}$ (f08C, bei einer Standzeit von Tagen fluid).

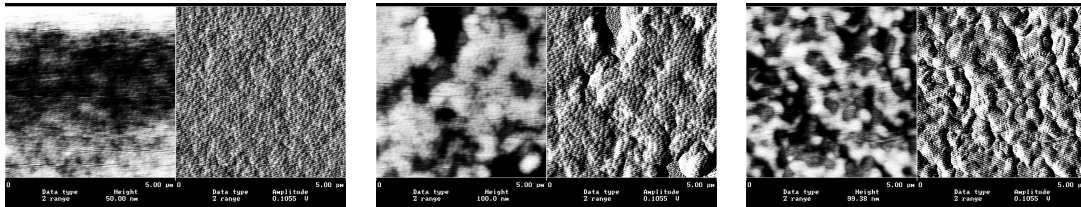


Abbildung B.36: AFM-Aufnahmen der Partikel **PnBAPS70**, **PnBAPS122** und einer Mischung mit p um 0,85. Die Messungen wurden im non-contact-mode aufgenommen. Die Ausschnitte haben eine Größe von $5\mu\text{m}$. Wie zu erkennen, ist das Verfahren nicht zur Messung des Mischungsverhältnisses verwendbar.

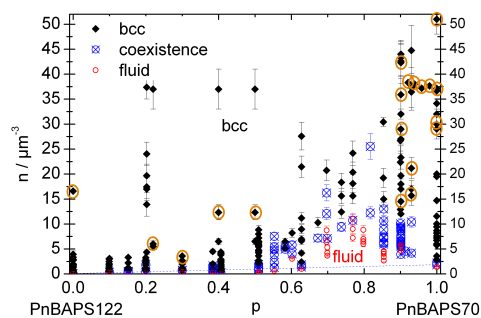


Abbildung B.37: PnBAPS70/PnBAPS122: Übersicht der Proben deren Kristallmorphologie in **Micro Life-Zellen** unter dem Mikroskop untersucht wurden (orange), zusätzlich zu ihrer Untersuchung als Standpräparation in zylindrischen 2ml-Küvetten. Die Ansicht zeigt die Anzahldichte n über dem Mischungsverhältnis p . Eine Präsentation der Morphologie der reinen Komponenten PnBAPS70 und PnBAPS122 befindet sich im Abschnitt 3.10.2, die der Mischungen im Kapitel 4.7.

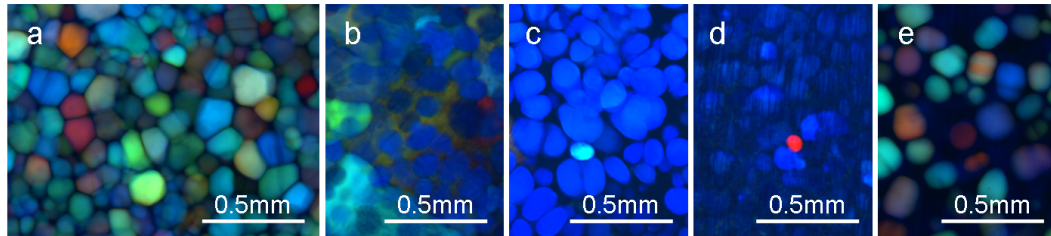


Abbildung B.38: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer *Micro Life*-Zelle mit **PnBAPS70/PnBAPS122-Kristallen** von $p = 0,5$, $n = 12\mu\text{m}^{-3}$. In **a**) sieht man polykristallines Material unterschiedlicher Kristallorientierung. Innerhalb der Zelle gab es Übergänge zwischen eher ähnlich orientierten Kristalliten (wahrscheinlich ein der Einfluss der Wand) und sehr unterschiedlichen Orientierungen, wie man in **b**) und **c**) sieht. In fluid/kristalliner Koexistenz erkennt man einzelne, runde Kristallite neben verzwilligtem Wandkristall (**d**)), in **e**) ist der Wandkristall wahrscheinlich zu dunkel, um ihn neben den Kristalliten zu sehen. Die Bilder sind Ausschnitte aus unterschiedlichen Positionen in der Zelle und wurden nach 4 Monaten (a,b), 19 Tagen (c,d) und 6 Tagen (e) Standzeit aufgenommen.

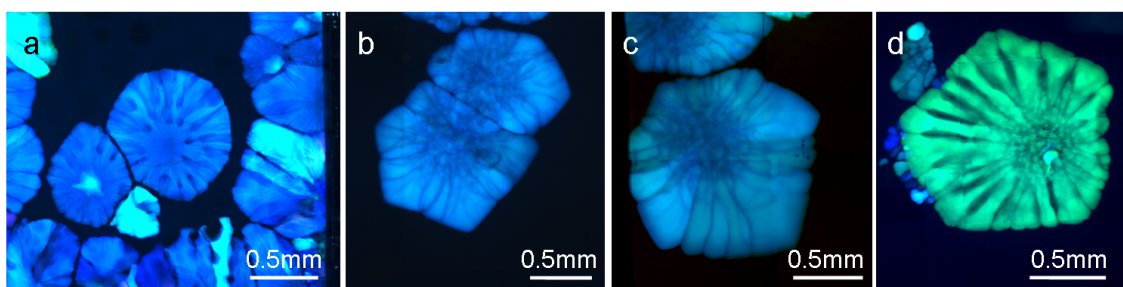


Abbildung B.39: Weitere polarisationsmikroskopische Bilder von Kristalliten der Mischung **PnBAPS70/PnBAPS122** vom Mischungsverhältnis $p=0,9$ in einer *Micro Life*-Zelle. **a) - c)** $n = 20\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4G). **d)** und $n = 15\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4p).

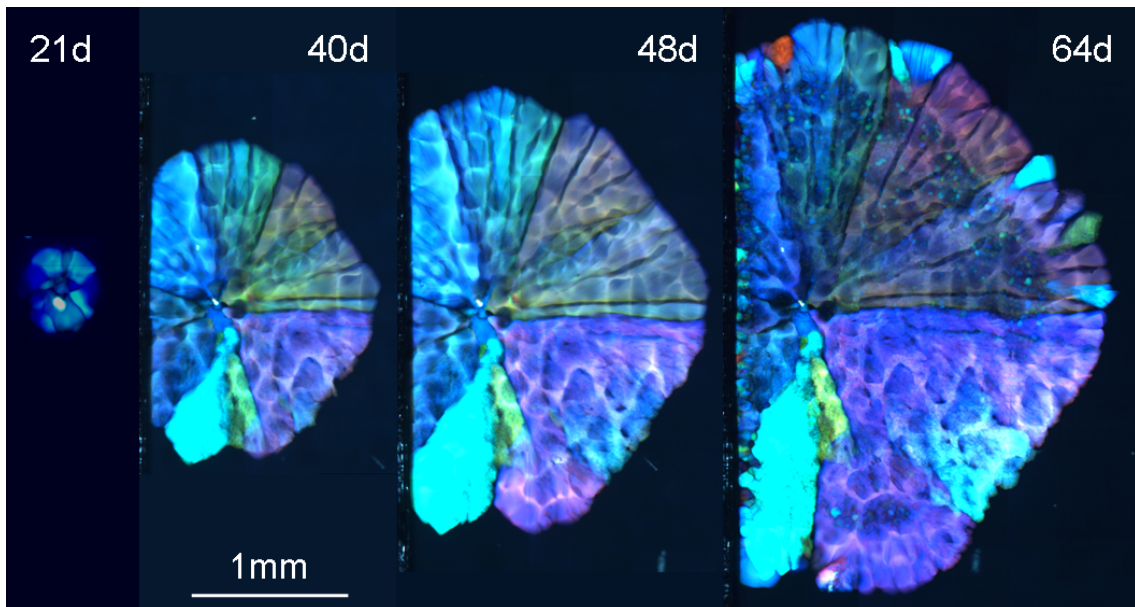


Abbildung B.40: Polarisationsmikroskopische Bilder der Mischung **PnBAPS70/PnBAPS122**, $\rho = 0,93$ und $n = 17\mu\text{m}^{-3}$ (p093D) in einer *Micro Life*-Zelle in fluid/kristalliner Koexistenz aufgrund von erhöhter Fremdionenkonzentration. Wachstum eines leicht facettierten Kristalls, der scheinbar an einer Verschmutzung nukleierte, nach 21, 40, 48 und 64 Tagen nach dem Scherschmelzen.

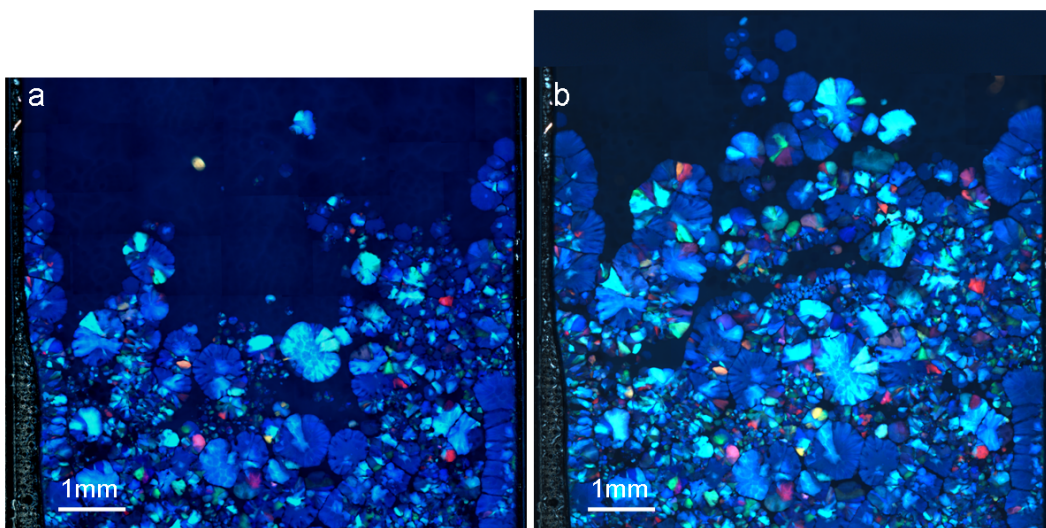


Abbildung B.41: Polarisationsmikroskopische Bilder der Mischung **PnBAPS70/PnBAPS122**, $\rho = 0,9$ und $n = 20\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4G) eines langsam wachsenden, breiten fluid/kristallinen Übergangsgebiets in einer *Micro Life*-Zelle. Bild **b**) wurde 8 Tage nach Bild **a**) aufgenommen. Durch einseitige Ionenaustauscherbefüllung (Ionenaustauscher unten, nicht im Bild) existiert ein Fremdionengradient. Man kann runde und facettierte Kristallite sowie Um- und Überwachungsstrukturen der zwei Kristallsorten erkennen.

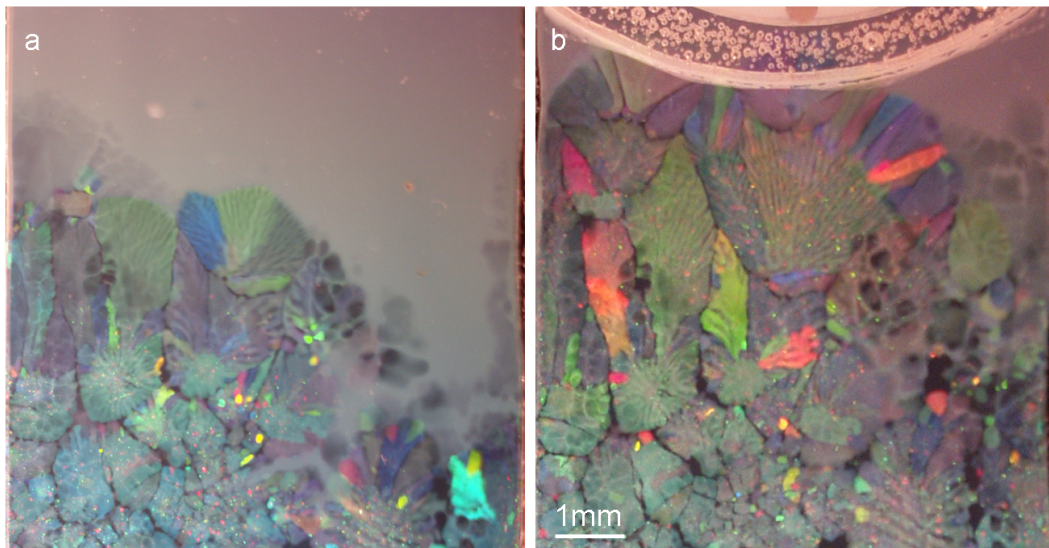


Abbildung B.42: Photographien der Mischung **PnBAPS70/PnBAPS122**, $p = 0,9$ und $n = 20\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4G) eines langsam wachsenden, breiten fluid/kristallinen Übergangsgebiets in einer *Micro Life*-Zelle. Bild **b**) wurde 6,6 Wochen nach Bild **a**) aufgenommen. Durch eine einseitige Befüllung der Zelle mit Ionentauscher existiert ein Fremdionengradient. Im Laufe des Kristallwachstums schiebt auf der Seite des Ionentauscher (unten, nicht im Bild) neu entstandenes Kristallmaterial die schon existierenden Kristallite in das Gebiet höherer Fremdionenkonzentration, gleichzeitig wachsen die Kristallite dort weiter. Man kann dunkel erscheinende, runde Wandkristalle und bunte, teilweise lamellar-kolumnar gewachsene Kristallite unterschiedlicher Orientierung erkennen.

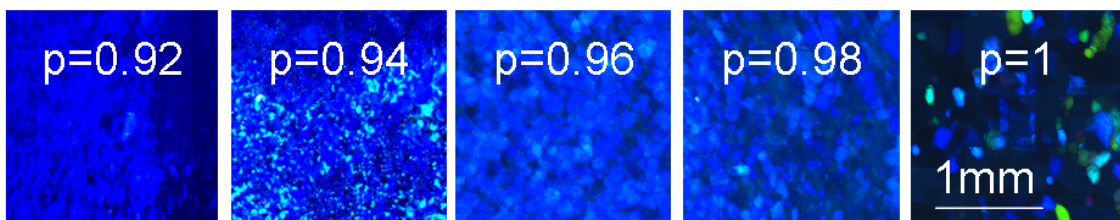


Abbildung B.43: Bilder von *Micro Life*-Zellen mit **PnBAPS70/PnBAPS122**-Kristallen von $n = 38\mu\text{m}^{-3}$ und variablem Mischungsverhältnis $p = 0,92-1$ nach 10Tagen Standzeit. Die Ausschnitte haben eine Größe von 2x2mm.

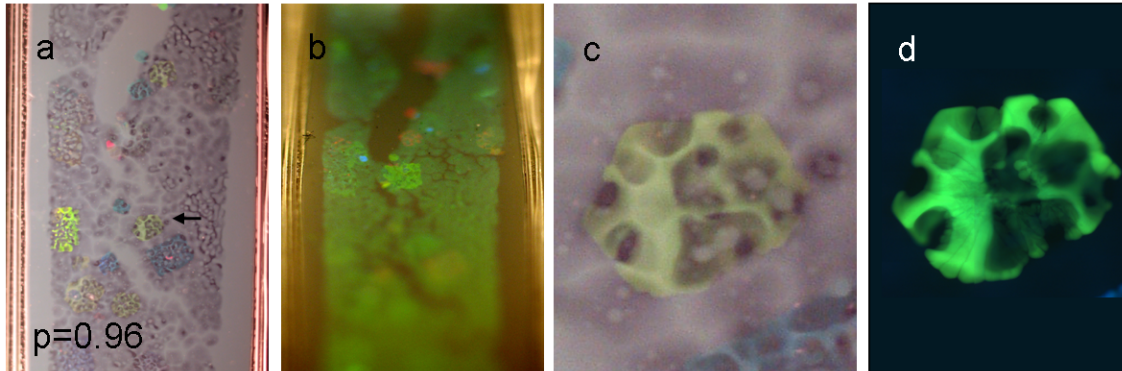


Abbildung B.44: Bilder von *Micro Life*-Zellen mit **PnBAPS70/PnBAPS122**-Kristallen von $n = 38\mu\text{m}^{-3}$ $p = 0,96$ nach 2 Monaten Standzeit. **a)** Photographie, **b)** Photographie im Braggwinkel der Wandkristalle, **c)** Photographie eines in a) mit Pfeil markierten Kristalliten, **d)** Polarisationsmikroskopische Aufnahme von c). Die Zelle hat eine Breite von 8mm.

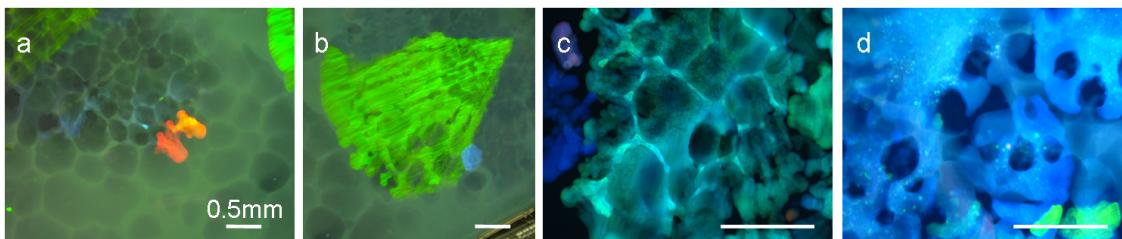


Abbildung B.45: Bilder von *Micro Life*-Zellen mit **PnBAPS70/PnBAPS122**-Kristallen von **schwammartiger Struktur**. Probe $p = 0,9$ und $n = 20\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4G) **a),b)** Micrographie, **c)** Polarisationsmikroskopische Aufnahme (9 Wochen Standzeit) nicht identischer aber nebeneinander liegender Strukturen **d)** Braggmikroskopie des Bereichs von Abb. B.46 nach 10 Wochen Standzeit. Für letztere Aufnahme wurde aus vielen unterschiedlichen Winkeln gleichzeitig beleuchtet. Unbeschriftete Balken beziehen sich auf eine Länge von 0,5mm. Die schwammartige Struktur ist mit dem Umwachsen einer nur in der Micrographie sichtbaren, parallel zur Wand orientierten Kristallsorte zu erklären.

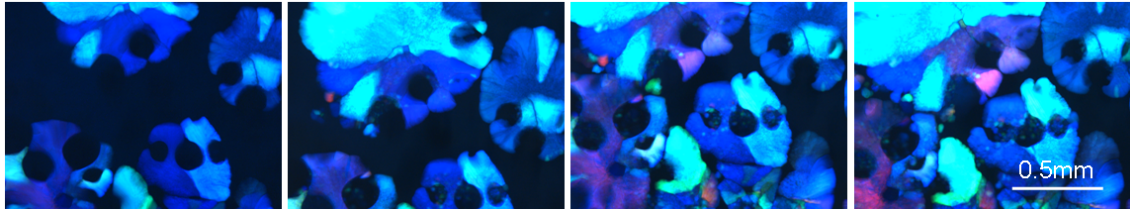


Abbildung B.46: Zeitverlauf von polarisationsmikroskopische Aufnahmen von *Micro Life*-Zellen mit PnBAPS70/PnBAPS122-Kristallen $p = 0,9$ und $n = 20\mu\text{m}^{-3}$ (p09 4G). Das Kristallwachstum wurde 21Tage lang verfolgt, die Position nachgeführt. Standzeit der Probe nach letztem Mischen von links nach rechts: 7,4Wochen, +4Tage, +11Tage, +21Tage. (siehe auch Braggmikroskopie B.45, c)) Die Lochstruktur ist mir dem Umwachsen einer nicht sichtbaren, parallel zur Wand orientierten Kristallsorte zu erklären. Man bemerkt eine Zunahme des sichtbaren, kristallinen Materials, eine Änderung der Kristallorientierungen zu unterschiedlicheren Orientierungen hin, eine Stagnation des Kristallwachstums und eine Nukleation neuer Kristallite am Ort der nicht sichtbaren zweiten Kristallsorte.

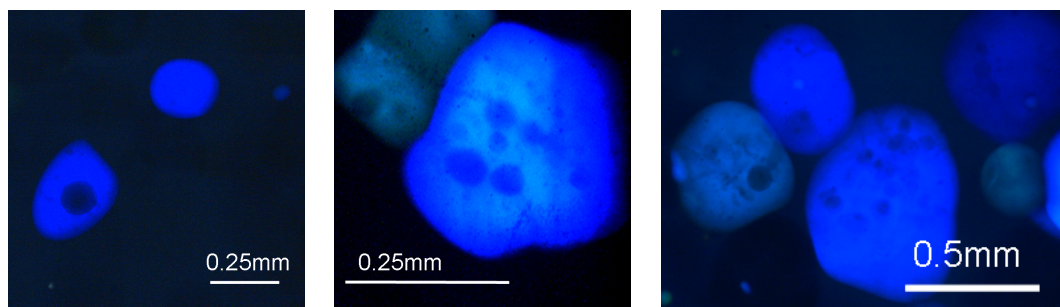


Abbildung B.47: Die Polarisationmikroskopische Aufnahmen von *Micro Life*-Zellen mit PnBAPS70/PnBAPS122-Kristallen von (links) $p = 0,96$ und (mitte, rechts) $p = 0,98$ bei $n = 38\mu\text{m}^{-3}$ (p096HorA,p098HorA),die das Phänomen der sphärischen Löcher während des **Schmelzprozesses** zeigen wie die einkomponentige Systeme 3.31.

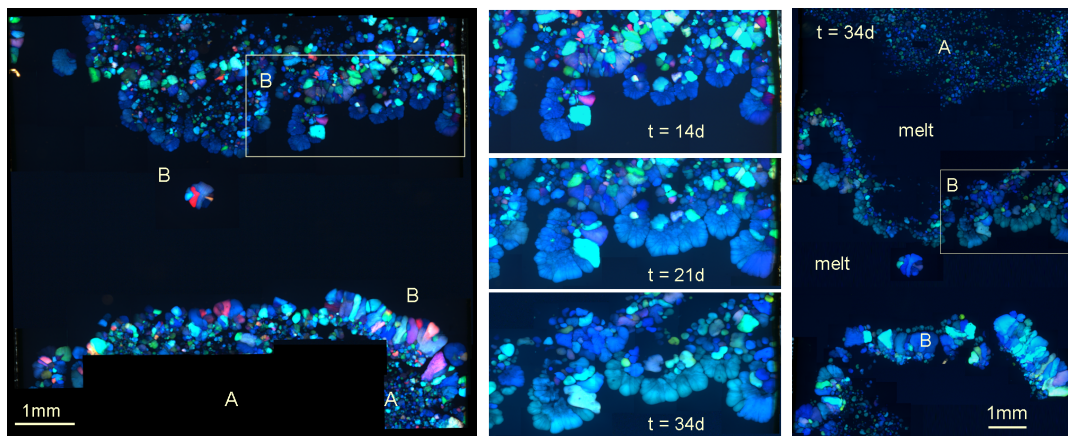


Abbildung B.48: Polarisationsmikroskopische Aufnahme des Schmelzverhaltens einer *Micro Life*-Zelle mit PnBAPS70/PnBAPS122-Kristallen von $p = 0,9$ und $n = 32\mu\text{m}^{-3}$ (p09 40) im Zeitverlauf. **Links:** Nach 14Tagen ist die Suspension bis auf einen Bereich in der Mitte der Zelle kristallin mit nur vereinzelt ausgeprägter Facettierung. Überwiegend findet sich kleinkristallines Material (A), im fluid/kristallinen Übergangsgebiet bilden sich langsam wachsende, große Kristalle (B). Im Laufe der Zeit schmilzt das Material A während B weiter wächst (**Mitte:** Ausschnitte im Zeitverlauf, **rechts:** nach 34 Tagen) Im fehlenden unteren Abschnitt des linken Bilds waren auch kleine Kristallite A zu sehen wie bezeichnet.

Literaturverzeichnis

- [1] D. J. W. Aastuen, N. A. Clark, L. K. Cotter, B. J. Ackerson: *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1733 (1986); **57**, 2772(E) (1986).
- [2] D. J. W. Aastuen, N. A. Clark, J. C. Swindal, C. D. Muzny: *Phase Transitions* **21**, 139 (1990).
- [3] F. F. Abraham: *J. Chem. Phys.* **72**, 359 (1980).
- [4] B. J. Ackerson, N. A. Clark: *Phys. Rev. A* **30**, 906 (1984).
- [5] B. J. Ackerson, K. Schätzel: *Phys. Rev. E* **52**, 6448 (1995).
- [6] B. J. Alder: *J. Chem. Phys.* **40**, 2724 (1964).
- [7] S. Alexander, P. M. Chaikin, P. Grant, G. J. Morales, P. Pincus: *J. Chem. Phys.* **80**, 5776 (1984).
- [8] S. M. Allen, J. W. Chan: *Acta Metall* **27**, 1085 (1979).
- [9] A. L. Allred, E. G. Rochow: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 264 (1958).
- [10] M. B. Amar, E. Brener: *Phys. Rev. Lett.* **71**, 589 und 3653 (1993).
- [11] V. J. Anderson, H. N. W. Lekkerkerker: *Nature* **416**, 811 (2002).
- [12] D. R. Askeland: *Materialwissenschaften, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, D (1996)*.
- [13] P. W. Atkins: *Physical Chemistry, Oxford University Press (1986)*.
- [14] S. Auer, D. Frenkel: *Nature* **413**, 711 (2001).
- [15] S. Auer, D. Frenkel: *Advances in Polymer Science* **173**, 130 (2005).
- [16] M. Avrami: *J. Chem. Phys.* **7**, 103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941).
- [17] A. E. Bailey, W. C. K. Poon, R. J. Christianson, A. B. Schofield, U. Gasser, V. Prasad, S. Manley, P. N. Segre, L. Cipelletti, W. V. Meyer, M. P. Doherty, S. Sankaran, A. L. Jankovsky, W. L. Shiley, J. P. Bowen, J. C. Eggers, C. Kurta, T. Lorik, Jr., P. N. Pusey, D. A. Weitz: *Phys. Rev. Lett.* **99**, 205701 (2007).

- [18] S. Balibar, P. Nozières: *Solid State Comm.* **92**, 19 (1994).
- [19] S. Balibar, F. Gallet, E. Rolley: *J. Cryst. Growth* **99**, 46 (1990).
- [20] S. Balibar, H. Alles, A. Y. Parshin: *Rev. Mod. Phys.* **77**, 317 (2005)
- [21] L. B. Bangs: *Uniform Latex Particles, Seradyn Inc., Indianapolis (1987)*.
- [22] J. L. Barrat, M. Baus, J. P. Hansen: *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1063 (1986).
- [23] J. L. Barrat, J. P. Hansen: *J. Phys. (Paris, F)* **47**, 1547 (1986).
- [24] P. Bartlett, R. H. Ottewill, P. N. Pusey: *J. Chem. Phys.* **93**, 1299 (1990).
- [25] P. Bartlett: *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 4979 (1990).
- [26] P. Bartlett, R. H. Ottewill, P. N. Pusey: *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3801 (1992).
- [27] P. Bartlett, P. N. Pusey: *Physica A* **194**, 415 (1993).
- [28] H. J. Bautsch, W. Kleber, J. Bohm: *Einführung in die Kristallographie, 18. Auflage, Oldenbourg Verlag, München, D (1998)*.
- [29] C. Beck, W. Härtl, R. Hempelmann: *J. Chem. Phys.* **111**, 8209 (1999).
- [30] R. Becker, W. Döring: *Ann. Phys.* **24**, 719 (1935).
- [31] L. Belloni: *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, R549 (2000).
- [32] J. Bergenholtz, N. Willenbacher, N. J. Wagner, B. Morrison, D. van den Ende, J. Mellema: *J. Colloid Interface Sci.* **202**, 430 (1998).
- [33] L. Bergmann, C. Schaefer, K. Kleinermanns: *Lehrbuch der Experimentalphysik 5: Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten, 2. Aufl., De Gruyter, Berlin, D (2006)*.
- [34] B. J. Berne, R. Pecora: *Dynamic Light Scattering, Wiley and Sons, New York, USA (1976)*.
- [35] T. Biben, J. P. Hansen: *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2215 (1991).
- [36] R. Biehl: *Optische Mikroskopie an kolloidalen Suspensionen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen Dissertation, Universität Mainz (2001)*.
- [37] P. M. Biesheuvel, J. Lyklema: *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 6337(2005).
- [38] P. M. Biesheuvel, S. Lindhoud, R. de Vries, M. A. Cohen Stuart: *Langmuir* **22**, 1291 (2006).
- [39] F. Bitzer, T. Palberg, H. Löwen, R. Simon, P. Leiderer: *Phys. Rev. E* **50**, 2821 (1994).
- [40] M. H. Blees, J. M. Geurts, J. C. Leyte: *Langmuir* **12**, 1947 (1996).
- [41] L. Bocquet, E. Trizac, M. Aubouy: *J. Chem. Phys.* **117**, 8138 (2003).

- [42] P. G. Bolhuis, D. A. Kofke: *Phys. Rev. E* **54**, 634 (1996).
- [43] J. Bourgoin, M. Lannoo: *Point Defects in Semiconductors II Vol. 35 of Solid-State Sciences, Springer Verlag, Berlin, D (1983)*.
- [44] J. Brandrup, E. H. Immergut: *Polymer Handbook, Wiley and Sons, New York, USA (1975)*.
- [45] A. Brands, H. Versmold, W. van Megen: *J. Chem. Phys.* **110**, 1283 (1999).
- [46] W. Brown (ed.): *Dynamic light scattering: the method and some applications, Clarendon Press, Oxford, UK (1993)*.
- [47] S. Bucci, C. Fagotti, V. Degiorgio, R. Piazza: *Langmuir* **7**, 824 (2005).
- [48] M. Brunner, J. Dobnikar, H. v. Grünberg, C. Bechinger: *Phys. Rev. Lett.* **92**, 078301 (2004).
- [49] A. Cacciuto, S. Auer, D. Frenkel: *Nature* **428**, 404 (2004).
- [50] R. W. Cahn, P. Haasen: *Physical metallurgy 1, Elsevier Sci. E.V., Amsterdam, NL (1996)*.
- [51] P. M. Chaikin, P. A. Pincus (unpublished).
- [52] S. Chandrasekhar: *Rev. Mod. Phys.* **15**, 1 (1943).
- [53] D. L. Chapman: *Phil. Mag.* **25**, 475 (1913).
- [54] H. S. Chen: *Rep. Prog. Phys.* **43**, 353 (1980).
- [55] Y. Chen: *Chinese. Phys. Lett.* **20**, 1626 (2003).
- [56] Z. Cheng, P. M. Chaikin, J. Zhu, W. B. Russel, W. V. Meyer: *Phys. Rev. Lett.* **88**, 015501 (2002).
- [57] F. C. Collins: *Z. Elektrochem.* **59**, 404 (1955).
- [58] L. K. Cotter, N. K. Clark: *J. Chem. Phys.* **86**, 6616 (1987).
- [59] X. Cottin, P. A. Monson: *J. Chem. Phys.* **99**, 8914 (1993).
- [60] X. Cottin, P. A. Monson: *J. Chem. Phys.* **102**, 3345 (1995).
- [61] X. Cottin: *PhD-Thesis, University of Massachusetts, (1996)*.
- [62] X. Cottin, P. A. Monson: *J. Chem. Phys.* **107**, 6855 (1997).
- [63] R. S. Crandall, R. Williams, P. J. Wojtowicz: *Phys. Rev. L.* **37**, 348 (1976).
- [64] R. S. Crandall, R. Williams: *Science* **198**, 293 (1977).
- [65] H. Z. Cummins, N. Knable, Y. Yeh: *Phys. Rev. Lett.* **12**, 150 (1964).

- [66] B. D'Aguanno, R. Krause, J. M. Méndez-Alcaraz, R. Klein: *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 3077 (1992).
- [67] M. S. Daw, M. Baskes: *Phys. Rev. B* **29**, 6443 (1984).
- [68] P. Debye, E. Hückel: *Physikalische Zeitschrift* **24**, 185 (1923).
- [69] A. R. Denton, N. W. Ashcroft: *Phys. Rev. A* **42**, 7312 (1990).
- [70] B. V. Derjaguin, L. D. Landau: *Acta Physicochimica USSR* **14**, 633 (1941).
- [71] M.-C. Desjonquères, D. Spanjaard: *Concepts in surface physics, 2nd Ed., Springer Verlag, Berlin, D (1998)*.
- [72] J. H. G. Dhont, C. Smits, H. N. W. Lekkerkerker: *J. Colloid Interface Sci.* **152**, 386 (1992).
- [73] E. Dickinson, R. Parker, M. Lal: *Chem. Phys. Lett.* **79**, 578 (1981).
- [74] E. Dickinson, R. Parker: *J. Phys. Lett. (Paris, F)* **46**, L229 (1985).
- [75] M. Dijkstra, J. Zwanikken, R. van Roij: *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 825 (2006).
- [76] J. Dobnikar, M. Brunner, H. H. von Grünberg, C. Bechinger: *Phys. Rev. E* **69**, 031402 (2004).
- [77] H.-D. Dörfler: *Grenzflächen und Kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie, Springer Verlag, Berlin, D (2002)*.
- [78] L. E. Drain: *Laser Doppler Technique, Wiley and Sons, New York, USA (1980)*.
- [79] M. Drechsler A. Müller: *J. Cryst. Growth* **3**, 518 (2002).
- [80] E. Dubois-Violette, P. Pieranski, F. Rothen, L. Strzelecki: *J. Physique* **41**, 369(1980).
- [81] W. A. Ducker, T. J. Senden, R. M. Parshley: *Nature* **353**, 239 (1991).
- [82] G. DuPont, S. Moulinasse, J. P. Ryckaert, M. Baus: *Mol. Phys.* **79**, 453 (1993).
- [83] H. Ehrenreich, D. Turnbull: *Solid State Physics Vol. 45, Academic Press, Inc, San Diego, USA (1991)*.
- [84] A. Einstein: *Annalen d. Phys.* **322**, 549 (1905).
- [85] M. D. Eldridge, P. A. Madden, D. Frenkel: *Mol. Phys.* **79**, 105 (1993).
- [86] M. D. Eldridge, P. A. Madden, D. Frenkel: *Mol. Phys.* **80**, 987 (1993).
- [87] M. D. Eldridge, P. A. Madden, D. Frenkel: *Nature* **365**, 35 (1993).
- [88] M. D. Eldridge, P. A. Madden, P. N. Pusey, P. Bartlett: *Mol. Phys.* **84**, 395 (1995).
- [89] M. D. Elliot, W. C. K. Poon: *Adv. Colloid Interface Sci.* **92**, 133 (2001).

- [90] A. Engelbrecht, H. J. Schöpe: *Crystal Growth & Design* **10**, 2258 (2010).
- [91] A. Eszermann, H. Löwen: *Europhys. Lett.* **68**, 120 (2004).
- [92] D. H. Everett: *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, D (1992).
- [93] M. Evers, N. Garbow, D. Hessinger, T. Palberg: *Phys. Rev. E* **57**, 6774 (1998).
- [94] FACT Elements- and Phasediagram-Database 6.0 (www.factsage.com).
- [95] F. Falcoz: *Etude des Systemes bidisperses, Arbeit im Rahmen des europäischen ERASMUS-Austauschprogramms in der Arbeitsgruppe von Prof. P. Leiderer, Konstanz (1991).*
- [96] S. Flügge: *Handbuch der Physik VII, Kristallphysik Bd.1*, Springer Verlag, Berlin, D (1955).
- [97] P. S. Francis, S. Martin, G. Bryant, W. van Meegen, P. A. Wilksch: *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3878 (2002).
- [98] F. C. Frank: *Proc. R. Soc. Lond.* **A 201**, 586 (1950).
- [99] J. Frenkel: *Phys. Z. Sowjetunion* **1**, 498 (1932).
- [100] F. Gallet, S. Balibar, E. Rolley: *J. Phys. (Paris, F)* **48**, 369 (1987).
- [101] N. Garbow, M. Evers, T. Palberg, T. Okubo: *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 3825 (2004).
- [102] U. Gasser, E. Weeks, A. Schofield, P. N. Pusey, D. A. Weitz: *Science* **292**, 258 (2001).
- [103] U. Gasser: *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 203101 (2009).
- [104] A. Gast, Y. Monovoukas: *Nature* **351**, 553 (1991).
- [105] G. H. Gelinck: *Nature Mater.* **3**, 106 (2004).
- [106] T. Gisler, S. F. Schulz, M. Borkovec, H. Sticher, P. Schurtenberger, B. D'Aguzzo, R. Klein: *J. Chem. Phys.* **101**, 9924 (1994).
- [107] B. Golding, B. G. Bagley, F. S. L. Hsu: *Phys. Rev. Lett.* **29**, 68 (1972).
- [108] D. L. Goodstein: *States of Matter*, Dover, New York, USA (1985).
- [109] G. Gottstein: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde, 3.Aufl.*, Springer Verlag, Berlin, D (2007).
- [110] W. Götze, L. Lücke: *Phys. Rev. A* **11**, 2173 (1975).
- [111] W. Götze, L. Sjörger: *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241 (1992).
- [112] W. Götze, T. Voigtman: *Phys. Rev. E* **67**, 021502 (2003).

- [113] G. Gouy: *J. Phys.* **9**, 457 (1910).
- [114] H. Graf, H. Löwen: *Phys. Rev. E* **57**, 5744 (1998).
- [115] H. H. von Grünberg: *J. Coll. Int. Sci.* **219**, 339 (1999).
- [116] P. Haasen: *Physikalische Metallkunde, 3. Aufl. Springer Verlag, Berlin, D (1994).*
- [117] S. Hamaguchi, R. T. Farouki, D. H. E. Dubin: *Phys. Rev. E* **56**, 4671 (1997).
- [118] H. C. Hamaker: *Physica IV* **10**, 1058 (1937).
- [119] J. P. Hansen, L. Verlet: *Phys. Rev.* **184** 151 (1969).
- [120] J. P. Hansen, I. R. McDonald: *Theory of Simple Liquids, Academic Press, London, UK (1990).*
- [121] A. Härtel: http://www2.thphy.uni-duesseldorf.de/files/harte_kugel_haertel.pdf, (2007).
- [122] W. Härtl: *Untersuchungen der statischen und dynamischen Eigenschaften von kolloidalen Dispersionen durch statische Lichtstreuung und Photonenkorrelationsspektroskopie, Dissertation, Dortmund (1984).*
- [123] W. Härtl, H. Verstmold: *J. Chem. Phys.* **88**, 7157 (1988).
- [124] W. Härtl, R. Klemp, H. Versmold: *Phase Transitions* **21**, 229, (1990).
- [125] W. Härtl, H. Versmold, X. Zhang-Heider: *J. Chem. Phys.* **102**, 6613 (1995).
- [126] S. C. Hardy: *Phil. Mag.* **35**, 471 (1977).
- [127] J. L. Harland, W. van Megen: *Phys. Rev. E* **55**, 3054 (1997).
- [128] M. Hasaka, H. Nakashima, K. Oki: *Trans. Japan Inst. Met.* **25**, 65 (1984).
- [129] Y. He, B. Olivier, B. J. Ackerson: *Langmuir* **13**, 1408 (1997).
- [130] J. Hearn, M. C. Wilkinson, A. R. Goodall: *Adv. Colloid Interface Sci.* **14**, 173 (1981).
- [131] S. I. Henderson, T. C. Mortensen, S. M. Underwood, W. van Megen: *Physica A* **233**, 102 (1996).
- [132] S. I. Henderson, W. van Megen: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 877 (1998).
- [133] M. Hendrix, A. Leipertz: *Physik in unserer Zeit* **15**, 68 (1984).
- [134] D. M. Herlach, I. Klassen, P. Wette, D. Holland-Moritz: *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 153101 (2010).
- [135] D. Hessinger, M. Evers, T. Palberg: *Phys. Rev. E* **61**, 5493 (2000).
- [136] A. Heymann: *Statische Lichtstreuung zur Untersuchung von kristallisierenden Hartkugel-Kolloiden, Dissertation, Universität Kiel (1997).*

- [137] R. Hill: *Proc. Phys. Soc.* **b65**, 349 (1952).
- [138] E. Hornbogen, H. Warlimont: *Metalle: Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen, 5.Aufl. Springer Verlag, Berlin, D (2006).*
- [139] E. Hornbogen, G. Eggeler, E. Werner: *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen, 9.Aufl., Springer Verlag, Berlin, D (2008).*
- [140] H. J. van den Hul, J. W. Vanderhoff: *Brit. Polym. J.* **2**, 121 (1970).
- [141] H. C. van den Hulst: *Light scattering by small particles, Dover Publications, Inc., New York, USA (1981).*
- [142] W. Hume-Rothery, R. E. Smallman, C. W. Haworth: *Structure of metals and alloys, 2nd Ed., Institute of metals, London, UK (1947).*
- [143] W. J. Hunt, C. F. Zukoski: *J. Colloid Interface Sci.* **210**,332 (1999).
- [144] W. J. Hunt, R. Jardine, P. Bartlett: *Phys. Rev. E* **62**, 900 (2000).
- [145] R. J. Hunter: *Foundations of Colloid Science, 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford, UK (2001).*
- [146] A. P. Hynninen, M. Dijkstra: *Phys. Rev. E* **68**, 021407 (2003).
- [147] A. P. Hynninen, M. E. Leunissen, A. van Blaaderen, M. Dijkstra: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 018303 (2006).
- [148] A. P. Hynninen, C. G. Christova, R. van Roij, A. van Blaaderen, M. Dijkstra: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 138308 (2006).
- [149] A. P. Hynninen, J. H. J. Thijssen, E. C. M. Vermolen, M. Dijkstra, A. van Blaaderen: *Nature Materials* **6**, 202 (2007).
- [150] H. Ibach, H. Lüth: *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen, 7. Aufl., Springer Verlag, Berli, D (2009).*
- [151] A. Imhof, J. K. G. Dhont: *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1662 (1995).
- [152] M. Ishikawa, T. Okubo: *J. Cryst. Growth* **233**, 408 (2001).
- [153] J. N. Israelachvili: *Contemp. Phys.* **15**, 159 (1974).
- [154] J. N. Israelachvili: *Intermolecular and surface forces, 2nd Ed., Academic Press, Boston, USA (1991).*
- [155] J. D. Jackson: *Klassische Elektrodynamik, 3. Aufl., De Gruyter, Berlin (2002).*
- [156] K. A. Jackson, D. R. Uhlmann, J. D. Hunt: *J. Cryst. Growth* **1**, 1 (1967).
- [157] M. Joanicot, M. Jorand, P. Pieranski, F. Rothen: *J. Phys. (Paris, F)* **45**, 1413 (1984).

- [158] J. F. Joanny: *J. Colloid Interface Sci.* **71**, 622 (1979).
- [159] G. Job, R. Ruffler: *Physikalische Chemie, Lehrmaterial der Eduard-Job-Stiftung, Hamburg; Preprint des B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, D (Erscheinungstermin: 2008/2009).*
- [160] D. R. H. Jones, G. A. Chadwick: *Phil. Mag.* **22**, 291 (1970).
- [161] R. A. Johnson: *Phys. Rev. B* **6**, 2094 (1972).
- [162] W. A. Johnson, R. F. Mehl: *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **135**, 416 (1939).
- [163] R. Kaischew: *Godishnik Sofiiskiya Univ. Fiz. Mat. Fak.* **43**, 99 (1946).
- [164] P. D. Kaplan, J. L. Rouke, A. G. Yodh, D. J. Pine: *Phys. Rev. Lett.* **72**, 582 (1994).
- [165] Diese Messungen der Spezies PnBAPS70 wurden von Andreas Kehlberger, Achim Leiderer, Richard Beyer und N. J. Lorenz innerhalb unserer Arbeitsgruppe im April/Mai 2009 angefertigt.
- [166] M. Kerker: *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation, Academic Press, Boston, USA (1967).*
- [167] R. Kesavamoorthy, A. K. Sood, B. V. R. Tata, A. K. Arora: *J. Phys. C* **21**, 4737 (1988).
- [168] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg Verlag, München, D (2005).*
- [169] R. Kjellander: *J. Phys. Chem.* **99**, 10392 (1995).
- [170] W. Kleber, H. J. Bautsch, J. Bohm: *Einführung in die Kristallographie, 17. Aufl., Verlag Technik GmbH, Berlin (1990).*
- [171] R. Klein, H. H. v. Grünberg, C. Bechinger, M. Brunner, V. Lobaskin: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 7631 (2002).
- [172] D. Kofke: *Mol. Sim.* **7**, 285 (1991).
- [173] A. E. Kolmogorov: *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Matem.* **1**, 355 (1937).
- [174] K. Kopitzki, P. Herzog: *Einführung in die Festkörperphysik, 2. Aufl., Teubner Verlag, Wiesbaden, D (2004).*
- [175] D. E. Koppel: *J. Chem. Phys.* **57**, 4814 (1972).
- [176] W. Kossel, H. Vogel,: *Ann. d. Physik* **23**, 45 (1935).
- [177] A. Kozina, E. Bartsch, T. Palberg (in Vorbereitung).
- [178] W. G. T. Kranendonk, D. Frenkel: *Mol. Phys.* **72**, 679 (1991).
- [179] K. Kremer, M. O. Robbins, G. S. Grest: *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2694 (1986).

- [180] T. Kreer, J. Horbach, A. Chatterji: *Phys. Rev E* **74**, 021401 (2006).
- [181] E. Kröner: *Zeitschrift für Phys.* **151**, 504 (1958).
- [182] L. D. Landau, E. M. Lifshitz: *Theory of Elasticity, Pergamon Press, London, UK (1959)*.
- [183] J. S. Langer: *Rev. Mod. Phys.* **52**, 1 (1980).
- [184] P. Langevin: *C. R. Acad. Sci. (Paris, F)* **146**, 530 (1908), Übersetzung ins Englische von D. S. Lemonsa, A. Gythiel: *Am. J. Phys.* **65**, 1079 (1997).
- [185] J. I. Langford, A. J. C. Wilson: *J. Appl. Cryst.* **11**, 102 (1978).
- [186] J. Lapujoulade: *Surface Science Reports* **20**, 191 (1994).
- [187] A. E. Larsen, D. G. Grier: *Nature* **385**, 230 (1997).
- [188] M. v. Laue, *Zeitschr. f. Kristallogr.* **64**, 115 (1926).
- [189] M. v. Laue, *Ann. d. Phys.* **26**, 55 (1936).
- [190] H. J. Leamy, K. A. Jackson: *J. Appl. Phys.* **42**, 2121 (1971).
- [191] J. E. Lennard-Jones: *Proc. Roy. Soc. A* **106**, 463 (1924).
- [192] M. E. Leunissen, C. G. Christova, A. P. Hynninen, C. P. Royall, A. I. Campbell, A. Imhof, M. Dijkstra, R. van Roij, A. van Blaaderen: *Nature* **437**, 235 (2005).
- [193] J. L. Lebowitz, J. S. Rowlinson: *J. Chem. Phys.* **41**, 133 (1964).
- [194] H. Ledbetter: *Monocrystal-polycrystal elastic constant models* in A. Wolfenden (ed.): *Dynamic elastic modulus measurements in materials*, ASTM Special Technical Publication, Philadelphia, USA (1990) pp. 135.
- [195] A. Lederer: *Unterdrückung von Mehrfachstreuung in kolloidalen Suspensionen, Diplomarbeit, Universität Mainz (2010)*.
- [196] H. Leipholz: *Einführung in die Elastizitätstheorie, Verlag G. Braun, Karlsruhe, D (1968)*.
- [197] Y. Levin: *Rep. Prog. Phys.* **65**, 1577 (2002).
- [198] I. M. Lifshitz: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **42**, 1354 (1962).
- [199] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov: *J. Chem. Phys. Solids* **19**, 35 (1963).
- [200] L. Lindemann: *Z. Phys.* **11**, 609 (1910).
- [201] H. M. Lindsay, P. M. Chaikin: *J. Chem. Phys.* **76** 3774 (1982).
- [202] J. Liu, H. J. Schöpe, T. Palberg: *Part. Part. Syst. Charact.* **17**, 206 (2000).

- [203] J. Liu, A. Stipp, T. Palberg: *Prog. Colloid Polym. Sci.* **118**, 91 (2001).
- [204] J. Liu, T. Palberg: *Prog. Colloid Polym. Sci.* **123**, 222 (2004).
- [205] J. Liu: *Colloidal Soft Sphere Crystallisation and Phase Behaviour - Characterization in single component and binary mixture, Dissertation, Universität Mainz (2002).*
- [206] L. Liu, S. Xu, J. Liu, Z. Sun: *J. Colloid Interface Sci.* **326**, 261 (2008).
- [207] V. Lobashkin, B. Dünweg, M. Medebach, T. Palberg, C. Holm: *Phys. Rev. Lett.* **98**, 176105 (2007).
- [208] N. J. Lorenz, J. Liu, T. Palberg: *Colloid and Surfaces A* **319**, 109 (2008).
- [209] N. J. Lorenz, H. J. Schöpe, T. Palberg, I. Klassen, P. Wette, D. Herlach, T. Okubo: *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 464116 (2009).
- [210] N. J. Lorenz, H. J. Schöpe, T. Palberg: *J. Chem. Phys.* **131**, 134501 (2009).
- [211] N. J. Lorenz, T. Palberg: *J. Chem. Phys.* **133**, 104501 (2010).
- [212] H. Löwen: *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 8477 (1990).
- [213] H. Löwen, J. N. Roux, J. P. Hansen: *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 997 (1991).
- [214] H. Löwen: *Phys. Blätter* **51**, 165 (1995).
- [215] H. Löwen: *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L479 (1998).
- [216] C. Lüdecke, D. Lüdecke: *Thermodynamik: Physikalisch-chemische Grundlagen der Verfahrenstechnik, Springer Verlag, Berlin, D (2000).*
- [217] M. Maaroufi: *Mikroskopische Untersuchungen zur Verfestigung kolloidaler Schmelzen, Diplomarbeit, Universität Mainz (1997).*
- [218] M. R. Maaroufi, A. Stipp, T. Palberg: *Progr. Coll. Polym. Sci.* **108**, 83 (1998).
- [219] J. Maddox: *Nature* **378**, 231 (1995).
- [220] W. Mächtle: *Biophysical J.* **76**, 1080 (1999).
- [221] S. Martin, G. Bryant, W. van Meegen: *Phys. Rev. E* **71**, 021404 (2005).
- [222] R. McRae, A. D. J. Haymet: *J. Chem. Phys.* **88**, 1114 (1988).
- [223] M. Medebach, T. Palberg: *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 5653 (2004).
- [224] M. Medebach: *Elektrokinetik konzentrierter kolloidaler Suspensionen, Dissertation, Universität Mainz, 2004.*
- [225] M. Medebach, R. Chuliá Jordán, H. Reiber, H. J. Schöpe, R. Biehl, M. Evers, D. Hessinger, J. Olah, T. Palberg, E. Schönberger, P. Wette: *J. Chem. Phys.* **123**, 104903 (2005).

- [226] E. J. Meijer, D. Frenkel: *J. Chem. Phys.* **94**, 2269 (1991).
- [227] A. Meller, J. Stavans: *J. Phys. Lett.* **68**, 3646-9 (1992).
- [228] Y. Monovoukas, A. P. Gast: *J. Colloid Interface Sci.* **128** 535 (1989).
- [229] Y. Monovoukas, G. G. Fuller, A. P. Gast: *J. Chem. Phys.* **93**, 8294, (1990).
- [230] Y. Monovoukas, A. P. Gast: *Phase Transitions* **21**, 185 (1990).
- [231] W. J. Moore, D. O. Hummel, G. Trafara, K. Holland-Moritz: *Physikalische Chemie, 4. Auflage, De Gruyter, Berlin, D (1986)*.
- [232] C. E. Mortimer, U. Müller: *Chemie Das Basiswissen der Chemie, 8. Auflage Georg Thieme Verlag, Stuttgart, D (2003)*.
- [233] W. W. Mullins, R. F. Sekerka: *J. Appl. Phys.* **34**, 323 (1963).
- [234] W. W. Mullins, R. F. Sekerka: *J. Appl. Phys.* **35**, 444 (1964).
- [235] C. A. Murray: *Nature* **385**, 203 (1997).
- [236] G. Nägele, *Phys. Reports* **272**, 215 (1996).
- [237] G. Nägele, M. Kollmann, R. Pesché, A. J. Banchio: *Mol. Phys* **100**, 2921 (2002).
- [238] G. E. Nash, M. E. Glicksman: *Phil. Mag.* **24**, 577 (1971).
- [239] P. Nozières, F. Gallet: *J. Phys. (Paris, F)* **48**, 353 (1987).
- [240] P. Nozières: *Solids far from equilibrium: Shape and growth of crystals, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1992) pp. 1-154*.
- [241] T. Okubo: *J. Chem. Phys.* **93**, 8276 (1990).
- [242] T. Okubo: *J. Chem. Phys.* **95**, 3690 (1991).
- [243] T. Okubo, H. Fujita: *Colloid Polym. Sci.* **274**, 368 (1996).
- [244] T. Okubo, S. Shinji, A. Tsuchida: *J. Colloid Interface Sci.* **189**, 337 (1997).
- [245] T. Okubo, A. Tsuchida, S. Takahashi, K. Taguchi, M. Ishikawa: *Colloid Polym. Sci.* **278**, 202 (2000).
- [246] T. Okubo, H. Ishiki: *Colloid Polym. Sci.* **279**, 571 (2001).
- [247] E. Overbeck, C. Sinn, M. Watzlawek: *Phys. Rev. E* **60**, 1936 (1999).
- [248] T. Palberg, W. Härtl, U. Wittig, H. Versmold, M. Würth, E. Simnacher: *J. Phys. Chem.* **96**, 8180 (1992).
- [249] T. Palberg, J. Kottal, T. Loga, H. Hecht, E. Simnacher, F. Falcoz, P. Leiderer: *J. Phys. III* **4**, 457 (1994).

- [250] T. Palberg, W. Mönch, J. Schwarz, P. Leiderer: *J. Chem. Phys.* **102**, 5082 (1995).
- [251] T. Palberg, W. Mönch, F. Bitzer, R. Piazza, T. Bellini: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4555 (1995).
- [252] T. Palberg: *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, R323 (1999).
- [253] T. Palberg, M. Medebach, N. Garbow, M. Evers, A. Barreira Fontecha, H. Reiber, E. Bartsch: *J. Phys. Condens. Matter* **16**, S4039 (2004).
- [254] T. Palberg, N. J. Lorenz, H. J. Schöpe, P. Wette, I. Klassen, D. Holland-Moritz, D. M. Herlach: *Solidification experiments in single component and binary colloidal melts* in D. Herlach (ed.): *Phase Transformations in Multicomponent Melts* VCH-Wiley, Weinheim, D (2008) pp. 185-212.
- [255] T. Palberg, A. Stipp, E. Bartsch: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 038302 (2009).
- [256] P. Papon, J. Leblond, P. H. E. Meijer: *The Physics of Phase Transitions, 2nd Ed.*, Springer Verlag, Berlin, D (2002).
- [257] H. J. Paus: *Physik in Experimenten und Beispielen, 3. Aufl.*, Hanser Verlag, München, D (2007).
- [258] R. Pecora: *J. Chem. Phys.* **40**, 1604 (1964).
- [259] P. N. Petsev, N. D. Denkov: *J. Colloid Interface Sci.* **149**, 329 (1992).
- [260] G. D. J. Phillies: *J. Chem. Phys.* **74**, 260 (1981). by homodyne cross-correlation techniques.
- [261] P. Pieranski: *Contemp. Phys.* **24**, 25 (1988).
- [262] J. T. A. Pollock, R. Stormont: *J. Mat. Sci. Lett.* **9**, 508 (1974).
- [263] W. C. K. Poon: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R859 (2002).
- [264] S. Punnathanam, P. A. Monson: *J. Chem. Phys.* **125**, 024508 (2006).
- [265] P. N. Pusey, W. v. Megen: *J. Chem. Phys.* **80**, 3513 (1984).
- [266] P. N. Pusey, W. v. Megen: *Nature* **320**, 340 (1986).
- [267] P. Pusey: *J. Phys. (Paris, F)* **48**, 709 (1987).
- [268] P. Pusey: *Les Houches, Session LI, Liquids, Freezing and Glass Transitions, NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics, ed. J. P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin, North-Holland, Amsterdam, NL (1991) Chap. 10.*
- [269] P. N. Pusey: *Current Opinion Coll. Interface Sci.* **4**, 177 (1999).
- [270] M. Raşa, A. P. Philipse: *Nature* **429**, 857 (2004).

- [271] R. E. Reed-Hill: *Physical Metallurgy Principles, 2nd Ed., Brooks/Cole Engineering, Monterey, USA (1972)*.
- [272] Messung von Holger Reiber in unserer Arbeitsgruppe.
- [273] H. Reiber: *Dissertation, Universität Mainz (in Vorbereitung)*.
- [274] A. Reuss: *Z. angew. Math. Phys.* **9**, 49 (1929).
- [275] M. O. Robbins, K. Kremer, G. S. Grest: *J. Chem. Phys.* **88**, 3286 (1988).
- [276] C. Röhr: *Script zur Vorlesung Anorganische Chemie, Universität Freiburg, WS 08/09* (http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/methoden_II_4.xhtml).
- [277] R. van Roij: *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S3569 (2003).
- [278] L. F. Rojas, C. Urban, P. Schurtenberger, T. Gisler, H. H. von Grünberg: *Europhys. Lett.* **60**, 802 (2002).
- [279] J. N. Roux, J. L. Barrat, J. P. Hansen: *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 7171 (1989).
- [280] C. P. Royall, R. van Roij, A. van Blaaderen: *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 2315 (2005).
- [281] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter: *Colloidal Dispersions, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1989)*.
- [282] W. B. Russel: *Phase Transitions* **21**, 127 (1990).
- [283] W. B. Russel, P. M. Chaikin, J. Zhu, R. Rogers, W. V. Meyer: *Langmuir* **13**, 3871 (1997).
- [284] S. Sacanna, G. H. Koenderink, A. P. Phillipse: *Langmuir* **20**, 8398 (2004).
- [285] L. M. Sander: *Advanced Condensed Matter Physics, Cambridge University Press, Cambridge, UK (2009)*.
- [286] D. W. Schaefer, B. J. Ackerson: *Phys. Rev. L.* **35**, 1448 (1975).
- [287] R. J. Schaefer, M. E. Glicksman, J. D. Ayers: *Phil. Mag.* **32**, 725 (1975).
- [288] K. Schätzl: *J. Appl. Phys. B* **42**, 192 (1987).
- [289] P. Scherrer: *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26**, 98 (1918).
- [290] A. Schofield: *Phys. Rev. E* **64**, 051403 (2002).
- [291] A. Schofield, P. N. Pusey, P. Radcliffe: *Phys. Rev. E* **72**, 031407 (2005).
- [292] H. J. Schöpe, T. Decker, T. Palberg: *J. Chem. Phys.* **109**, 10068 (1998).
- [293] H. J. Schöpe: *Physikalische Eigenschaften kolloidaler Festkörper, Dissertation, Universität Mainz (2000)*.

- [294] H. J. Schöpe, T. Palberg: *J. Colloid Interface Sci.* **234**, 149 (2001).
- [295] H. J. Schöpe, T. Palberg: *Prog. Colloid. Polym. Sci.* **118**, 82 (2001).
- [296] H. J. Schöpe, T. Palberg: *J. Non-Cryst. Solids* **307**, 613 (2002).
- [297] H. J. Schöpe, T. Palberg: *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 11573 (2002).
- [298] E. Schmid, W. Boas: *Kristallplastizität, Springer Verlag, Berlin, D (1935)*.
- [299] F. Sciortio, P. Tartaglia: *Adv. Phys.* **54**, 471 (2005).
- [300] R. P. Sear: *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 033101 (2007).
- [301] L. Shapran, M. Medebach, P. Wette, T. Palberg, H. J. Schöpe, J. Horbach, T. Kreer, A. Chatterji: *Colloid and Surfaces A* **270**, 220 (2005).
- [302] L. Shapran, H. J. Schöpe, T. Palberg: *J. Chem. Phys.* **125**, 194714 (2006).
- [303] L. Shapran, T. Palberg (in Vorbereitung).
- [304] W. Y. Shin, W. H. Shin, I. A. Aksay: *J. Chem. Phys.* **90**, 4506 (1989).
- [305] C. DeW. Van Siclen: *Phys. Rev. B* **54**, 11845 (1996).
- [306] R. Simon: *Selbstdiffusion in kolloidalen Suspensionen mit unterschiedlichem Ordnungsgrad, Dissertation, Universität Konstanz, Hartung-Gorre Verlag, Konstanz, D (1993)*.
- [307] C. Sinn: *Statische Messung der Lichtstreuung an wässrigen Lösungen eines nichtionischen Tensids mit kritischer und nichtkritische Zusammensetzung, Dissertation, Universität Köln, (1991), Verlag Shaker, Aachen, D (1992)*.
- [308] C. Sinn, R. Niehüser, E. Overbeck, T. Palberg: *Part. Part. Syst. Charakt.* **16**, 95 (1999).
- [309] E. B. Sirota, H. D. Ou-Yang, S. K. Sinha, P. M. Chaikin, J. D. Axe, Y. Fujii: *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1524 (1989).
- [310] J. C. Slater: *Phys. Rev.* **36**, 57 (1930).
- [311] S. J. Smithline, A. D. J. Haymet: *J. Chem. Phys.* **86**, 6486 (1987).
- [312] I. Snook, W. van Meegen, P. N. Pusey: *Phys. Rev. A* **43**, 6900 (1991).
- [313] P. Sollich: *J. Phys. Condens. Matter* **14**, R79 (2002).
- [314] A. K. Sood: *Hyperfine Interactions* **37**, 365 (1987).
- [315] A. K. Sood: *Structural ordering in colloidal suspensions, Solid State Physics vol. 45 Academic Press, Inc., London, UK (1991)*.
- [316] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel: *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker, 2.Aufl., Vieweg+Teubner, Wiesbaden (2009)*.

- [317] I. Steinbach: *Ein Multi-Phasen-Feld Modell für facettierte Kristallwachstum, Dissertation, Universität Würzburg (2000).*
- [318] O. Stern: *Z. Elektrochem.* **30**, 508 (1924).
- [319] M. J. Stevens, M. O. Robbins: *J. Chem. Phys.* **98**, 2349 (1993).
- [320] M. J. Stevens, M. L. Falk, R. O. Robbins: *J. Chem. Phys.* **104**, 5209 (1996).
- [321] A. Stipp: *Untersuchungen zur Verfestigungskinetik in Suspensionen kolloidaler Partikel, Dissertation, Universität Mainz (2004)*
- [322] A. Stipp, R. Biehl, T. Preis, J. Liu, A. Barreira Fontecha, H. J. Schöpe, T. Palberg: *J. Phys.: Cond. Matter* **16** S3885 (2004).
- [323] A. Stipp, T. Palberg: *Phil. Mag. Lett.* **87**, 899 (2007).
- [324] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn: *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [325] B. V. R. Tata, A. K. Arora: *J. Phys.: Cond. Matter* **3**, 7983 (1991).
- [326] B. V. R. Tata, A. K. Arora: *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 7699 (1992).
- [327] G. Tegze, G. Bansel, G. I. Tóth, T. Puaztai, Z. Fan, L. Gránásy: *J. Comp. Phys.* **228**, 1612 (2009).
- [328] D. M. E. Thies-Weesie, A. P. Phillipse, G. Nägele, B. Mandl, R. Klein: *J. Colloid Interface Sci.* **176**, 43 (1995).
- [329] A. Torres, A. Cuetos, M. Dijkstra, R. van Roij: *Phys. Rev. E* **77**, 031402 (2008).
- [330] D. Turnbull, J. C. Fischer: *J. Chem. Phys.* **17**, 71 (1949).
- [331] D. Turnbull: *J. Phys. (Paris, F)* **35**, C4-1, (1974).
- [332] E. Trizac, M. D. Eldridge, P. A. Madden: *Mol. Phys.* **90**, 675 (1997).
- [333] E. Trizac, Y. Levin: *Phys. Rev. E* **69**, 031403 (2004).
- [334] S. Tyagia, A. E. Lord Jr.: *J. Non-Cryst. Solids* **30**, 273 (1979).
- [335] G. E. Uhlenbeck, L. S. Ornstein: *Phys. Rev.* **36**, 823 (1930).
- [336] J. Van Hove: *Phys. Rev.* **95**, 249 (1954).
- [337] E. Vilanova Vidal: *Fluid-crystal interfaces in charged colloidal dispersions, Diplomarbeit, Universität Mainz (2007).*
- [338] E. Vilanova Vidal, T. Palberg, H. J. Schöpe, H. Löwen: *Phil. Magazine* **89**, 1695 (2009).
- [339] V. W. A. de Villeneuve, D. Verboekend, R. P. A. Dullens, D. G. A. L. Aarts, W. K. Kegel, H. N. W. J. Lekkerkerker: *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 3371 (2005).

- [340] L. Vegard: *Zeitschrift für Physik* **5**, 17 (1921).
- [341] L. Verlet: *Phys. Rev.* **165**, 201 (1968).
- [342] E. J. W. Verwey, J. T. Overbeek: *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, NL (1948).
- [343] W. Voigt: *Ann. Phys.* **38**, 573 (1889).
- [344] M. Volmer, A. Weber: *Z. Phys. Chem.* **119**, 227 (1926).
- [345] A. Vrij: *Pure Appl. Chem.* **48**, 471 (1976).
- [346] J. Wenzl: *Strukturmessungen in kolloidalen Fluiden*, Diplomarbeit, Universität Mainz (2010).
- [347] P. Wette, H. J. Schöpe, R. Biehl, T. Palberg: *J. Chem. Phys.* **114**, 7556 (2001).
- [348] P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg: *Progr. Colloid Polym. Sci.* **118**, 260 (2001).
- [349] P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg: *J. Chem. Phys.* **116**, 10981 (2002).
- [350] P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg: *Colloids and Surfaces A* **222** 311 (2003).
- [351] P. Wette, H. J. Schöpe, J. Liu, T. Palberg: *Europhys. Lett.* **64**, 124 (2003).
- [352] P. Wette, H. J. Schöpe, J. Liu, T. Palberg: *Progr. Colloid Polym. Sci.* **123** 264 (2004).
- [353] P. Wette: *Eigenschaftskorrelationen in kolloidalen Festkörpern und Fluiden aus optischen Experimenten*, Dissertation, Universität Mainz (2005).
- [354] P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg: *J. Chem. Phys.* **122**, 144901 (2005).
- [355] P. Wette, H. J. Schöpe: *Prog. Coll. Polym. Sci.* **133**, 88 (2006).
- [356] P. Wette, H. J. Schöpe: *Phys. Rev. E* **75**, 051405 (2007).
- [357] P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg: *Phys. Rev. E* **80**, 021407 (2009).
- [358] P. Wette, I. Klassen, D. Holland-Moritz, T. Palberg, S. V. Roth, D. M. Herlach: *Phys. Rev. E* **79**, 010501R (2009).
- [359] P. Wette, A. Engelbrecht, R. Salh, I. Klassen, D. Menke, D. M. Herlach, S. V. Roth, H. J. Schöpe: *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 464115 (2009).
- [360] P. Wette, I. Klassen, D. Holland-Moritz, D. M. Herlach, H. J. Schöpe, N. Lorenz, H. Reiber, T. Palberg, S. V. Roth: *J. Chem. Phys.* **32**, 131102 (2010).
- [361] R. Williams, R. S. Crandall, P. J. Wojtowicz: *Phys. Rev. Lett.* **37**, 348 (1976).
- [362] S. R. Williams, W. van Megen: *Phys. Rev. E* **64**, 041502 (2001).
- [363] S. R. Williams, I. K. Snook, W. van Megen: *Phys. Rev. E* **64**, 021506 (2001).

- [364] H. A. Wilson: *Phil. Mag.* **50**, 238 (1900).
- [365] T. A. Witten, L. M. Sander: *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1400 (1981).
- [366] D. P. Woodruff: *The Solid-liquid Interface*, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1973).
- [367] P. E. Wolf, F. Gallet, S. Balibar, E. Rolley, P. Nozières: *J. Physique* **46**, 1987 (1985).
- [368] M. Würth, J. Schwarz, F. Culis, P. Leiderer, T. Palberg: *Phys. Rev. E* **52**, 6415 (1995).
- [369] H. Xu, M. Baus: *J. Phys. Chem.* **118**, 5045 (2003).
- [370] J. Yamanaka, Y. Hayashi, N. Ise, T. Yamagushi: *Phys. Rev. E* **55**, 3028 (1997).
- [371] J. Yamanaka, H. Yoshida, T. Koga, N. Ise, T. Hashimoto: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5806 (1998).
- [372] A. Yethiraj: *Soft Matter* **3**, 1099 (2007).
- [373] H. Yoshida, J. Yamanaka, T. Koga, T. Koga, N. Ise, T. Hashimoto: *Langmuir* **15**, 2684 (1999).
- [374] T. Yoshiyama, I. Sogami, N. Ise: *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2153 (1984).
- [375] W. H. Zachariasen: *Theory of X-ray diffraction in crystals*, J. Wiley, New York, USA (1945).
- [376] J. Zeldovich: *J. Exp. Theor. Phys.* **12**, 525 (1942).
- [377] J. Zhu, M. Li, R. Rogers, W. Meyer, R. H. Ottewill, STS-73 Space-Shuttle Crew, W. B. Russel, P. M. Chaikin: *Nature* **387**, 883 (1997).

Anhang C

C.1 Publikationen im Rahmen der Dissertation

- N. J. Lorenz, T. Palberg: *Melting and freezing lines for a mixture of charged colloidal spheres with spindle-type phase diagram*, *J. Chem. Phys.* **133**, 104501 (2010).
- P. Wette, I. Klassen, D. Holland-Moritz, D. M. Herlach, H. J. Schöpe, N. J. Lorenz, H. Reiber, T. Palberg, S. V. Roth: *Complete description of re-entrant phase behavior in a charge variable colloidal model system*, *J. Chem. Phys.* **132**, 131102 (2010).
- N. J. Lorenz, H. J. Schöpe, T. Palberg, I. Klassen, P. Wette, D. Herlach, T. Okubo: *Phase behaviour of deionized binary mixtures of charged colloidal spheres*, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 464116 (2009).
- N. J. Lorenz, H. J. Schöpe, T. Palberg: *Phase behavior of a deionized binary mixture of charged spheres in the presence of gravity*, *J. Chem. Phys.* **131**, 134501 (2009).
- N. J. Lorenz, J. Liu, T. Palberg: *Phase behaviour of binary mixtures of colloidal charged spheres*, *Colloid Surfaces A* **319**, 109 (2008).

Buchbeiträge:

- T. Palberg, N. J. Lorenz, H. J. Schöpe, P. Wette, I. Klassen, D. Holland-Moritz, D. M. Herlach: *Solidification experiments in single component and binary colloidal melts* in D. Herlach (ed.): *Phase Transformations in Multicomponent Melts* VCH-Wiley Weinheim, 2008, pp. 185-212.

Nichtreferierte Veröffentlichungen:

- P. Wette, I. Klassen, N. J. Lorenz, S. Klein, D. Holland-Moritz, T. Palberg und D. M. Herlach: *Determination of the short-range order in undercooled colloidal melts*, HASYLAB Annual Report, 1339 (2007).

C.2 Danksagung

Aus datenschutzrechtlichen Gründen wird der Lebenslauf und die Danksagung hier nicht veröffentlicht.