

# Eigenschaftskorrelationen in kolloidalen Festkörpern und Fluiden aus optischen Experimenten

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

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

vorgelegt von  
Patrick Wette  
Geboren in Koblenz

Mainz 2005

Tag der mündlichen Prüfung: 14.2.2006

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Zur Physik kolloidaler Dispersionen</b>	<b>9</b>
2.1	Allgemeines zur Struktur von Kolloiden und kolloidalen Dispersionen . . . .	9
2.2	Wechselwirkung in kolloidalen Systemen . . . . .	11
2.2.1	Attraktive Wechselwirkung . . . . .	11
2.2.2	Repulsive Kräfte: Stabilisierung . . . . .	13
2.3	Phasenverhalten . . . . .	23
2.3.1	Phasendiagramme ladungsstabilisierter Suspensionen . . . . .	25
2.4	Kinetik von Phasenübergängen . . . . .	29
2.4.1	Nukleation . . . . .	29
2.4.2	Das KJMA- Modell der Nukleation . . . . .	35
2.4.3	Wachstumskinetik kolloidaler Kristalle . . . . .	38
2.4.4	Diffusion und Diffusionskoeffizienten . . . . .	41
2.5	Elastische Eigenschaften kolloidaler Festkörper . . . . .	42
2.5.1	Elastizitätstheorie . . . . .	42
2.5.2	Elastizitätstheorie einkristalliner und polykristalliner Materialien . .	44
2.5.3	Anwendung der Elastizitätstheorie auf kolloidale Festkörper . . . .	47
2.5.4	Ausbreitung elastischer Wellen in kolloidalen Kristallen . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Verwendete Messtechniken der Kolloidforschung</b>	<b>51</b>
3.1	Lichtstreuung . . . . .	51
3.1.1	Theorie der statischen Lichtstreuung . . . . .	51
3.1.2	Streuung an kristallinen kolloidalen Systemen . . . . .	56
3.1.3	Theorie der dynamischen Lichtstreuung . . . . .	58
3.2	Torsionale Resonanzspektroskopie (TRS) . . . . .	63
3.2.1	Scherschwingungen in kolloidalen Festkörpern . . . . .	64
3.3	Die Kombinationslichtstreuapparatur . . . . .	69
3.3.1	Aufbau der Apparatur . . . . .	70
3.3.2	Goniometer mit Indexmatchbad und Probenhalterung . . . . .	71
3.3.3	Die Apparatfunktion und Korrektur von Halbwertsbreiten . . . . .	73
3.3.4	Messablauf der statischen Lichtstreuung . . . . .	78
3.3.5	Messablauf der dynamischen Lichtstreuung . . . . .	79
3.3.6	Messablauf der torsionalen Resonanzspektroskopie . . . . .	86
3.4	Polarisationsmikroskopie . . . . .	88
3.4.1	Polarisationsmikroskopie an kolloidalen Kristallen . . . . .	89
3.5	Braggmikroskopie . . . . .	97

<b>4</b>	<b>Verwendete Suspensionen und deren Präparation</b>	<b>103</b>
4.1	Verwendete Suspensionen . . . . .	103
4.2	Präparation der Suspensionen . . . . .	107
4.2.1	Präparation im Umpumpkreislauf . . . . .	107
4.2.2	Komponenten und Aufbau eines Umpumpkreislaufs . . . . .	108
4.2.3	Kontrollmöglichkeiten der Partikelanzahldichte und des Salzgehaltes	111
4.2.4	Qualität des Kreislaufs . . . . .	114
4.3	Dimethylsulfoxid/Wasser- Gemische als Dispersionsmittel . . . . .	116
4.3.1	Untersuchungen zur Anwendbarkeit . . . . .	118
<b>5</b>	<b>Messergebnisse und Diskussion</b>	<b>121</b>
5.1	Bestimmung und Vergleich effektiver Ladungen . . . . .	121
5.1.1	Einführung und Stand der Forschung . . . . .	121
5.1.2	Bestimmung effektiver Ladungen . . . . .	124
5.1.3	Vergleich mit Vorhersagen aus Zellenmodell- Rechnungen . . . . .	128
5.1.4	Vergleich der effektiven Ladungen . . . . .	132
5.1.5	Effektive Ladungen kolloidaler Partikel in organischen Lösungsmitteln	143
5.2	Mikroskopische Aspekte der klassischen Nukleationstheorie . . . . .	152
5.2.1	Einführung und Stand der Forschung . . . . .	152
5.2.2	Verwendetes System . . . . .	154
5.2.3	Wachstumskinetik der PnBAPS68- Probe . . . . .	156
5.2.4	Bestimmung von Nukleationsratendichten . . . . .	158
5.2.5	Vergleich der Methoden . . . . .	175
5.2.6	Quantitative Auswertung mittels klassischer Nukleationstheorie . .	179
5.3	Klassische Nukleationstheorie und Phasenübergänge . . . . .	190
5.3.1	Zeitaufgelöste statische Lichtstreuung . . . . .	191
5.3.2	Nukleationskinetik in DMSO/Wasser- Gemischen . . . . .	196
5.4	Vergleich geladener mit Hartkugel- Systemen . . . . .	203
5.5	Mischungen ohne Kompositionsordnung . . . . .	207
5.5.1	Einleitung und Stand der Forschung . . . . .	207
5.5.2	Zusammensetzung der Mischungen . . . . .	208
5.5.3	Charakterisierung der Mischungen . . . . .	210
5.5.4	Nukleationskinetik der Mischungen . . . . .	219
5.6	Die Mischung PnBAPS68/PS100B . . . . .	224
5.6.1	Charakterisierung der Mischung . . . . .	226
5.6.2	Wachstumsgeschwindigkeiten der PnBAPS68/PS100- Mischung . .	230
5.6.3	Nukleationskinetik der PnBAPS68/PS100B- Mischung . . . . .	234
<b>6</b>	<b>Resümee und Ausblick</b>	<b>239</b>
	<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>247</b>
<b>A</b>	<b>Mathematischer Anhang</b>	<b>249</b>
A.1	Zeitabhängige und zeitunabhängige Nukleationstheorie . . . . .	249
A.2	Die Hertz- Verteilung . . . . .	253
<b>B</b>	<b>Bildanhang</b>	<b>255</b>

<b>C Technischer Anhang</b>	<b>261</b>
C.1 Messplatz für Kratky- Kleinwinkel- Röntgenkamera . . . . .	261
C.2 Durchführung einer SAXS- Messung . . . . .	268
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>274</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	<i>Dimensionen des kolloidalen Zustandes</i>	3
2.1	<i>Schema der Depletion- Wechselwirkung</i>	13
2.2	<i>Sterische Stabilisierung kolloidaler Partikel</i>	14
2.3	<i>Elektrische Doppelschicht</i>	15
2.4	<i>Wigner- Seitz- Zelle</i>	18
2.5	<i>Beispiel einer PBC- Approximation</i>	20
2.6	<i>Renormierte Ladung als Funktion der Oberflächenladung</i>	21
2.7	<i>Vergleich verschiedener Abschirmparameter</i>	22
2.8	<i>Phasendiagramm eines Kolloid- Polymer- Systems</i>	23
2.9	<i>Hartkugel- Phasendiagramm</i>	24
2.10	<i>Experimentelle Phasendiagramme geladener Systeme</i>	25
2.11	<i>Paarkorrelationsfunktionen</i>	26
2.12	<i>Theoretisches Phasendiagramm</i>	27
2.13	<i>Phasendiagramm mit Dreikörperkräften</i>	28
2.14	<i>Nukleationsarbeit</i>	31
2.15	<i>Heterogene Keimbildung</i>	32
2.16	<i>Kondensation in die kristalline Phase</i>	38
2.17	<i>Wachstum kolloidaler Kristalle</i>	40
2.18	<i>Scherung eines bcc- Kristallgitters</i>	45
2.19	<i>Anisotropie des Schermoduls</i>	46
2.20	<i>Schema der elastischen Mittelung nach Voigt und Reuss</i>	47
2.21	<i>Parameterabhängigkeit des Schermoduls</i>	48
2.22	<i>Longitudinale und transversale Wellen</i>	50
3.1	<i>Schema zur Lichtstreuung</i>	53
3.2	<i>Form- und Strukturfaktor</i>	55
3.3	<i>Schema einer Streuapparatur</i>	56
3.4	<i>Millersche Indizes kubisch kristalliner Strukturen</i>	58
3.5	<i>Gauß- Verteilung einer fluktuierenden Feldstärke</i>	59
3.6	<i>Messprinzip der torsionalen Resonanzspektroskopie</i>	64
3.7	<i>Resonanzmoden in der Probenküvette</i>	66
3.8	<i>Frequenzaufspaltung der Resonanzmoden</i>	67
3.9	<i>Theoretisch bestimmte Resonanzspektren</i>	68
3.10	<i>Kombinationslichtstreuapparatur</i>	71
3.11	<i>Doppelarmgoniometer</i>	72
3.12	<i>Bestimmung der Apparatefunktion</i>	74

3.13	<i>Fraunhofersches Beugungsmuster</i>	75
3.14	<i>Vergleich von realen und gemessenen Intensitäten</i>	76
3.15	<i>Korrektur der Halbwertbreiten und Kristallitgrößen</i>	77
3.16	<i>Korrektur des Streuvolumens</i>	78
3.17	<i>Bestimmung von Partikelanzahldichten</i>	79
3.18	<i>Dynamische Lichtstreuung an hochverdünnten Proben</i>	81
3.19	<i>Hydrodynamischer Radius</i>	82
3.20	<i>Partikelgrößenverteilung der PnBAPS68- Probe</i>	83
3.21	<i>Ewaldkonstruktion</i>	84
3.22	<i>Autokorrelationsfunktionen verschiedener Phasen</i>	85
3.23	<i>Beispiel eines Resonanzspektrum</i>	87
3.24	<i>Strahlengang eines Polarisationsmikroskops</i>	88
3.25	<i>Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines polykristallinen Materials</i>	89
3.26	<i>Orientierung von Kristallen im Polmikroskop</i>	90
3.27	<i>Wellenlängenabhängigkeit der Abschwächungsanisotropie</i>	93
3.28	<i>Kristallitgrößen- und Häufigkeitsverteilung</i>	94
3.29	<i>Kristallwachstum (Bildfolge)</i>	96
3.30	<i>Auszählen neu entstandener Kristallkeime</i>	97
3.31	<i>Schematische Darstellung der Bragg- Mikroskopie</i>	98
3.32	<i>Bildfolge eines Kristallwachstumsprozesses</i>	99
3.33	<i>Strukturfaktor im kristallinen und schergeschmolzenen Zustand</i>	100
3.34	<i>Bildsequenz zur Bragg- Mikroskopie</i>	100
3.35	<i>Wandkristallgröße in Abhängigkeit der Zeit</i>	101
4.1	<i>Phasendiagramm der PnBAPS68- Suspension</i>	104
4.2	<i>Phasenübergang der PnBAPS68/PS100B- Mischung</i>	105
4.3	<i>Schema eines Umpumpkreislaufs</i>	108
4.4	<i>Probenküvette</i>	110
4.5	<i>Flachzelle</i>	110
4.6	<i>Leitfähigkeits- Konzentrations- Diagramm</i>	113
4.7	<i>Salzeintrag des Umpumpkreislaufs</i>	115
4.8	<i>Eigenschaften von DMSO/Wasser Gemischen</i>	117
4.9	<i>Dimethylsulfoxidkomplex</i>	118
5.1	<i>Repräsentative Leitfähigkeitsdiagramme</i>	125
5.2	<i>Repräsentative Schermodulverläufe</i>	126
5.3	<i>Radiusabhängigkeit der effektiven Ladung</i>	129
5.4	<i>Durchmesserabhängigkeit des Faktors A</i>	130
5.5	<i>Effektive Ladungen gegen titrierte Ladungen</i>	131
5.6	<i>Volumenbruchabhängigkeit der effektiven Ladung</i>	132
5.7	<i>Zustandslinien ausgesuchter Proben</i>	133
5.8	<i>Korrelation zwischen effektiven Ladungen</i>	134
5.9	<i>Verhältnis effektiver Ladungen gegen Durchmesser und titrierte Ladung</i>	135
5.10	<i>Effektive Ladungen aus elektrophoretischen Messungen</i>	138
5.11	<i>RKG- Phasendiagramm und Ladungsrenormierung</i>	140
5.12	<i>Leitfähigkeiten von DMSO/Wasser- Gemischen</i>	144

5.13	<i>Reduzierte und reale Mobilitäten der PnBAPS68- Partikel in verschiedenen Lösungsmitteln</i>	145
5.14	<i>Schermodul von DMSO/Wasser- Gemischen</i>	147
5.15	<i>Proportionalitätsfaktor <math>A_j</math> in Abhängigkeit des DMSO- Anteils</i>	148
5.16	<i>Effektive Ladungen nach PBC- Modellrechnungen in DMSO/Wasser- Mischungen</i>	149
5.17	<i>Zustandslinien der PnBAPS68- Probe in DMSO/Wasser- Gemischen</i>	150
5.18	<i>Konfokalmikroskopie eines Nukleationsprozesses</i>	153
5.19	<i>Zustandslinie der PnBAPS68- Probe mit markiertem Konzentrationsbereich</i>	155
5.20	<i>Wilson- Frenkel- Wachstum der PnBAPS68- Probe</i>	157
5.21	<i>Repräsentative Debye- Scherrer- Aufnahmen der PnBAPS68- Probe</i>	159
5.22	<i>Halbwertsbreiten und Kristallitgrößen der PnBAPS68- Probe</i>	160
5.23	<i>Nukleationsratendichte der PnBAPS68- Probe über Lichtstreuung</i>	161
5.24	<i>Kristallitgrößenverteilungen der PnBAPS68- Probe</i>	162
5.25	<i>Mittlere Kristallitgrößen und Nukleationsratendichten der PnBAPS68- Probe aus polmikroskopischen Messungen</i>	164
5.26	<i>Heterogene und homogene Nukleation</i>	165
5.27	<i>Überarbeitete Bildfolge eines homogenen Nukleationsprozesses</i>	166
5.28	<i>Zeitabhängigkeit der Nukleationsraten</i>	167
5.29	<i>Überlappungen sphärisch wachsender Kristallkeime</i>	168
5.30	<i>Schema zum Nukleationsprozess in einer Flachzelle</i>	169
5.31	<i>Parameterabhängigkeit des freien Volumenanteils und der Ratendichten</i>	172
5.32	<i>Histogramme und Nukleationsratendichten aller Konzentrationen</i>	173
5.33	<i>Freie Volumenanteile und Nukleationsratendichten aller Konzentrationen</i>	174
5.34	<i>Kristallitdichten aus unterschiedlichen Analysemethoden</i>	175
5.35	<i>Nukleationsratendichten der PnBAPS68 mit allen Methoden</i>	177
5.36	<i>Abschätzung des kinetischen Vorfaktors</i>	183
5.37	<i>Nukleationsbarrieren und chemische Potentialdifferenz</i>	184
5.38	<i>Absolute und reduzierte Darstellung der Oberflächenspannung</i>	185
5.39	<i>Simulationsergebnisse von Auer et al.</i>	186
5.40	<i>Turnbull- Plot</i>	188
5.41	<i>Schema und Implementierung der zeitaufgelösten statischen Lichtstreuung</i>	191
5.42	<i>Zweidimensionale zeitaufgelöste Detektion eines Intensitätspeaks</i>	192
5.43	<i>Zeitliche Entwicklung des unkorrigierten 110- Strukturpeaks</i>	193
5.44	<i>Untergrundkorrektur eines Strukturpeaks</i>	194
5.45	<i>Zeitliche Entwicklung des untergrundkorrigierten 110- Strukturpeaks</i>	195
5.46	<i>Wachstumsgeschwindigkeiten in einem DMSO/Wasser- Gemisch</i>	197
5.47	<i>Kristallitgrößen in DMSO/Wasser- Gemischen</i>	198
5.48	<i>Kristallitgrößen gegen relativen Abstand zur Phasengrenze</i>	199
5.49	<i>Nukleationsratendichten in DMSO/Wasser- Gemischen und bcc- fcc- Übergang</i>	200
5.50	<i>Oberflächenspannungen der PnBAPS68 in DMSO/Wasser- Gemischen</i>	201
5.51	<i>Nukleationsratendichten und Oberflächenspannung der PS120- Partikel in Wasser</i>	202
5.52	<i>Kristallitgrößen und Nukleationsratendichten aller Proben</i>	205
5.53	<i>Vergleich der Nukleationsratendichten von geladenen mit HK- Systemen</i>	206
5.54	<i>Beispiel einer <math>AB_{13}</math>- Struktur</i>	208

5.55	<i>Leitfähigkeit der Mischungen</i>	211
5.56	<i>Leitfähigkeit der PS90/100B- Mischung bei variabler Partikelanzahldichte</i>	212
5.57	<i>Repräsentative Strukturfaktoren kristalliner kolloidaler Mischungen</i>	213
5.58	<i>Durchschnittliche Kristallitgrößen der Mischsysteme</i>	214
5.59	<i>Schermoduli der Mischsysteme</i>	215
5.60	<i>Schermodul der PS90/PS100B- Mischung bei variabler Partikelanzahldichte</i>	216
5.61	<i>Repräsentative Feldautokorrelationsfunktion der PS90/PS100B- Mischung</i>	217
5.62	<i>Plateauwerte der Autokorrelationsfunktionen für alle Mischungen</i>	218
5.63	<i>Nukleationsratendichte für alle Mischungen</i>	220
5.64	<i>Nukleationsratendichte der PS90/PS100B- Mischung</i>	221
5.65	<i>Oberflächenspannung der PS90/PS100B- Mischung</i>	222
5.66	<i>Turnbull- Plot der Mischungen</i>	223
5.67	<i>Phasendiagramm der Mischung PnBAPS68/PS100B</i>	225
5.68	<i>Leitfähigkeiten der PnBAPS68/PS100B- Mischung</i>	227
5.69	<i>Schermodul der PnBAPS68/PS100B- Mischung</i>	228
5.70	<i>Effektiver Morphologiefaktor für Schermodulverläufe</i>	229
5.71	<i>Kristallitgrößen der PnBAPS68/PS100B- Mischung</i>	230
5.72	<i>Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristalle in den PnBAPS68/PS100B- Mischungen</i>	231
5.73	<i>Auswertung der Wilson- Frenkel- Fits für die Mischung PnBAPS68/PS100B</i>	233
5.74	<i>Nukleationsratendichten der PnBAPS68/PS100B- Mischung</i>	235
5.75	<i>Phasendiagramm der Legierung Fe<sub>3</sub>Al</i>	237
C.1	<i>Schema der Kratky- Kamera</i>	261
C.2	<i>Blockkollimatorsystem</i>	262
C.3	<i>Gesamtansicht des SAXS- Messplatzes</i>	263
C.4	<i>Gesamtansicht des erweiterten Kratky- Kamera- Systems</i>	264
C.5	<i>Blockschaltbild zur Funktionsweise des PSD</i>	265
C.6	<i>Trapezlängenprofil und Breitenprofil</i>	266
C.7	<i>Kanalnummer- Abstands- Relation des PSD</i>	267
C.8	<i>Untergrundkorrektur von Streukurven</i>	269
C.9	<i>Verschmierung der Daten bei Strichkollimation</i>	270
C.10	<i>Korrelation der Streudaten mit der Elektronendichteverteilung</i>	272
C.11	<i>Entschmierte Streukurven von PMMA- Partikeln</i>	274

# Tabellenverzeichnis

4.1	<i>Übersicht über die verwendeten Suspensionen.</i>	106
4.2	<i>Übersicht über wichtige Parameter der verwendeten Suspensionen.</i>	106
4.3	<i>Zusammenfassung aller wesentlichen Parameter der zusätzlichen Suspensionen.</i>	107
4.4	<i>Eigenschaften der PnBAPS68- Partikel in DMSO/Wasser- Gemischen.</i>	119
5.1	<i>Zusammenfassung aller gemessenen Suspensionsparameter.</i>	128
5.2	<i>Mobilitäten der PnBAPS68- Partikel in Wasser und DMSO/Wasser- Gemischen.</i>	146
5.3	<i>Zusammenfassung aller gemessenen Suspensionsparameter in DMSO/Wasser- Gemischen.</i>	147
5.4	<i>Verhältnis der effektiven Ladungen der PnBAPS68- Partikel in DMSO/Wasser- Mischungen.</i>	151
5.5	<i>Übersicht der untersuchten Mischkristallsysteme.</i>	209
5.6	<i>Übersicht charakteristischer Parameter der Mischsysteme.</i>	210
5.7	<i>Übersicht charakteristischer Parameter der PnBAPS68/PS100B- Mischung.</i>	226
5.8	<i>Fitdaten zur Wachstumskinetik der PnBAPS68/PS100B- Mischung.</i>	232



*„Ich weiß keinen Zweig der heutigen Naturwissenschaften, der derartig viele verschiedene Interessenskreise berührt, wie die Kolloidwissenschaft. Gewiss, auch Atomtheorie und Radioaktivität interessieren heute jeden intellektuell wachen Menschen. Aber dies sind geistige Delikatessen verglichen mit der Kolloidwissenschaft, die für viele theoretische und praktische Gebiete nötig ist heute wie das liebe Brot“*

(Wolfgang Ostwald, Physikochemiker, 1922 anlässlich der Gründung der deutschen Kolloidgeellschaft)



# Kapitel 1

## Einleitung

### Definition und Einordnung kolloidaler Dispersionen

Kolloidale Suspensionen sind Partikel bestimmter Größenordnung fein dispergiert in einem Lösungsmittel. Die Partikel übertreffen die atomaren Größenordnungen, sind dabei jedoch klein genug, um Brownsche Bewegung auszuführen, welche eine Sedimentation unter Gravitation verhindert. Die Partikelgröße reicht dabei von wenigen Nanometern bis zu wenigen Mikrometern. Es gibt eine große Anzahl kolloidaler Systeme von industrieller (Emulsionen, Dispersionsfarben) und biologisch-physiologischer Bedeutung (Milch, Blut, Eiweiße). Es besteht in der heutigen Zeit großes Interesse an kolloidalen Systemen sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der Anwendung. Die Abbildung 1.1 zeigt dazu einige Stoffklassen nach deren Molekulargewicht und nach ihrer molekularen Größe geordnet. Die klassische Naturwissenschaft beschäftigt sich vorzugsweise mit relativ kleinen Molekülen mit Molmassen bis zu 10000.

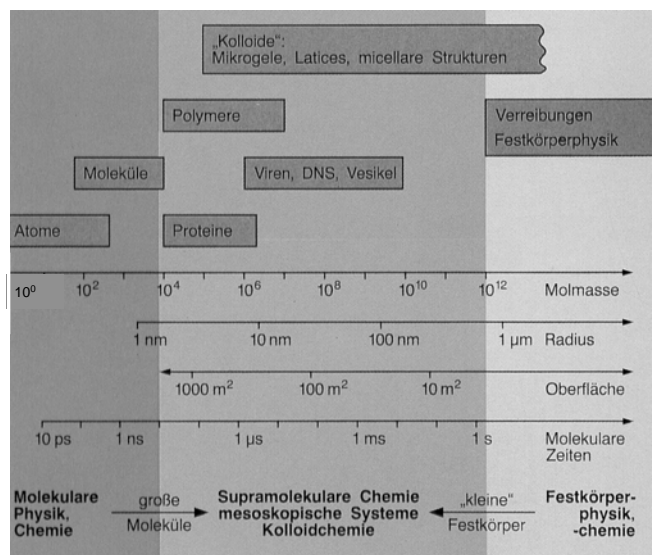


Abbildung 1.1: Abgrenzung der Dimensionen des kolloidalen Zustandes von den Dimensionen kleinerer Moleküle und Festkörperstrukturen (aus [1]).

Die technisch bedeutsame Polymerchemie hat diese Grenze um rund drei Größenordnungen zu größeren Molekülen hin verschoben. Auf der anderen Seite gibt es die Festkörper-

perphysik und -chemie, die sich mit den Eigenschaften der kondensierten Materie beschäftigen. Hier gehen die Dimensionen der feinsten Strukturen und Pulver mittlerweile herunter bis ca.  $500\text{nm}$ . Die kolloidalen Systeme liegen genau dazwischen. Die Kolloidforschung schließt also die Spanne zwischen molekularen Effekten und Festkörpereigenschaften. Man bezeichnet diesen Bereich auch als "mesoskopisch", was ausdrücken soll, dass die Skala zwischen den vertrauten Größenordnungen liegt. Die besonderen Eigenschaften und Nutzungsmöglichkeiten von kolloidalen Systemen beruht größtenteils auf ihrer Mittelstellung zwischen sehr großen Molekülen und sehr kleinen Festkörpern.

### Technische Bedeutung

Kolloidale Suspensionen zeigen einen besonders weiten Bereich von mechanischen, optischen und elektrischen Eigenschaften mit einer Vielzahl praktischer Anwendungen. Das zeigt, dass es erforderlich ist, das mikroskopische Verhalten von Suspensionen zu verstehen, um weitere Entwicklungen von Materialien spezieller Eigenschaften zu forcieren. Aus diesen Gründen erlebt die Kolloidwissenschaft in jüngerer Zeit eine enorme Expansionsphase, obgleich dieser Zweig der chemisch-physikalischen Forschung sich bereits in der ersten Hälfte des letzten Jahrhunderts etablierte und beachtliche Forschungsleistungen erzielt wurden [2, 3]. Heutzutage sind die Anwendungsmöglichkeiten der Grundkenntnisse und Methoden der Kolloidwissenschaft in der technischen Praxis besonders augenscheinlich. Sie reichen von der Herstellung von Katalysatoren, über die Wirkungssteigerung von Flotationsprozessen, die Textilveredlung und Klebtechnik bis hin zu komplexen Flüssigkeiten oder Gelen mit variablen Eigenschaften [4, 5].

### Kolloide als Modellsysteme - Ziele der Arbeit

Doch werden Kolloidsuspensionen nicht nur zu Anwendungszwecken benutzt. Ein weiterer Forschungsschwerpunkt liegt in der Verwendung von Kolloiden als Modellsysteme für Festkörper- und Flüssigkeitsphysik sowie der statistischen Physik. Der Einsatz solcher Suspensionen als Modellsystem für die Festkörperphysik beruht auf dem Aspekt, dass ein Ensemble von wechselwirkenden suspendierten Teilchen sich wie ein Makrofluid, ein Abbild eines atomaren bzw. molekularen Fluids oder einer Flüssigkeit auf einer anderen Größenskala verhält [6]. Wird die Wechselwirkung der Partikel erhöht, so findet man, dass das Fluid entweder in eine Phase übergeht, in der Teilchen langreichweitig, kristallin geordnet sind, oder das System behält seine flüssigkeitsartige Ordnung bei, die Dynamik verlangsamt sich stark und wird schließlich dem Verhalten eines Glases ähnlich.

**Wechselwirkung:** In den Modellsystemen, die am häufigsten untersucht werden, wechselwirken die Kolloidpartikel über sterische Wechselwirkung oder über die abgeschirmte Coulombabstoßung. Im ersten Fall wechselwirken die Teilchen nur dann, wenn sie sich berühren. Dies kann realisiert werden durch die Adsorption oder chemische Bindung langer Molekülketten auf der Partikeloberfläche. Solche Kolloide bezeichnet man als sterisch stabilisierte Kolloide, sie zeichnen sich durch eine extrem kurzreichweitige Wechselwirkung aus. Das idealisierte Wechselwirkungspotential springt am Kontaktabstand von null auf unendlich. Im zweiten Fall nimmt die Wechselwirkung zwischen zwei aufeinander zubewegten Teilchen mit abnehmendem Abstand kontinuierlich zu. Der Mechanismus wird hier durch eine Oberflächenladung erreicht, die in einer elektrostatischen Repulsion der

Partikel resultiert. Solche Kolloide bezeichnet man als ladungsstabilisiert - sie werden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendet. Auf der Oberfläche solcher Partikel befinden sich Säuregruppen, die in polaren Lösungsmitteln dissoziieren, so dass ein Partikel eine negative Oberflächenladung besitzt. Die dissoziierten positiven Ionen schirmen die Ladung der Kolloidpartikel ab. Dies führt zu einem abgeschirmten Coulombpotential, über welches die Partikel wechselwirken können. Dieser Ladungsabschirmung wird in Volumenproben durch Einführung einer effektiven Ladung Rechnung getragen. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer Ladungsrenormierung [7, 8]. Die Untersuchung dieser Wechselwirkung und die Bestimmung effektiver Ladungen in Volumenproben wurden in zahlreichen theoretischen und einigen experimentellen Arbeiten in den letzten Jahren durch zahlreiche Forschergruppen vorangetrieben, stellt aber immer noch eine große Herausforderung dar.

Außerdem trägt eine genauere Charakterisierung der Wechselwirkung sehr zur Aufklärung der Eigenschaften kolloidaler Suspensionen bei. Die Vorteile der elektrostatisch stabilisierten Systeme liegen in der Regulierbarkeit der Wechselwirkung über die Partikelkonzentration und Fremdsalzzugabe. Eine Kombination dieser Stellparameter übernimmt bei statistisch mechanischer Betrachtung die Rolle eines Drucks und einer effektiven Temperatur. Entsprechend werden Phasengrenzen im Experiment isotherm durch Erhöhung der Partikelkonzentration bzw. durch Erniedrigung der Salzkonzentration überschritten. Weiterhin treten beobachtete Phasenübergänge im Vergleich zu sterisch stabilisierten Systemen schon bei sehr geringen Teilchenzahldichten auf.

Auch in der vorliegenden Arbeit soll daher die Bestimmung effektiver Ladungen elektrostatisch stabilisierter Partikel mittels verschiedener experimenteller Verfahren Gegenstand der Untersuchungen sein und dazu beitragen, ein besseres Verständnis für die immer noch sehr diversen Ergebnisse zu erreichen.

**Kristallisation kolloidaler Suspensionen:** Die statischen Eigenschaften, fluide und kristalline Ordnung sowie elastische und dynamische Eigenschaften dieser Systeme im Gleichgewicht wurden ebenfalls in den letzten Jahren intensiv erforscht, neueres Interesse bezieht sich vor allem auf Nichtgleichgewichtsprozesse wie Glasbildung, Verhalten in externen Feldern oder die Kristallisation, mit dem sich auch in erster Linie diese Arbeit auseinandersetzt. Die Kinetik der Kristallisation ist ein unzureichend verstandener Prozess der Physik kondensierter Materie, da eine Anzahl experimenteller Schwierigkeiten einen genaueren Blick in die Natur dieses Vorganges verhindert. So ist dessen Untersuchung an atomaren bzw. molekularen Systemen aufgrund seiner hohen Geschwindigkeit äußerst problematisch. Z.B. ist in Metallen die Geschwindigkeit der Einordnung von Teilchen aus der fluiden in die kristalline Phase einzig und allein durch die Kollisionsrate der Teilchen mit der Kristalloberfläche limitiert und erreicht somit die Geschwindigkeit von Schallwellen in der fluiden Phase des Materials. Weiterhin entstehen durch das Freiwerden der latenten Wärme während des Nukleationsprozesses enorme Temperaturgradienten. Dies gestaltet es schwierig, den Vorgang im Rahmen eines thermodynamischen Gleichgewichtsprozesses zu modellieren, für welche thermodynamische Theorien existieren. Ein weiteres schwerwiegendes Problem liegt in der Reproduzierbarkeit der Nukleationsraten in größeren Massen flüssigen Metalls aufgrund störender Keimbildung an vorhandenen Fremdsubstraten in der Schmelze (heterogene Nukleation). Solch sekundäre Prozesse in der Auskristallisierung verdunkeln den unterliegenden Phasenübergang, der durch thermisch bedingte Konzentrationsfluktuationen induziert wird (homogene Nukleation).

Warum sind nun gerade kolloidale Systeme für die Modellierung des homogenen Nukleationsprozesses so interessant? Hierfür gibt es eine Reihe von physikalischen Gründen. Ein großer Vorteil liegt in der Tatsache, dass das die Partikel umgebende Lösungsmittel wie ein großes Wärmebad wirkt, welches die Temperatur über jegliche Phasentransformation konstant hält. Somit tritt das Problem hoher Temperaturgradienten gar nicht erst in Erscheinung. Die Partikelbewegung vollzieht sich in kolloidalen Suspensionen darüber hinaus vergleichsweise langsam und ist auf Distanzen über welche die Partikel miteinander wechselwirken von diffusiver Natur. Als Konsequenz davon vollziehen sich Kristallisationsprozesse auf Zeitskalen, die sich durch einfache aber leistungsstarke optische Methoden beobachten lassen. Da sich mesoskopische Skalen im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes bewegen, dienen hierzu sowohl die Methoden der Lichtstreuung mit Lasern als auch lichtmikroskopische Techniken. Die Größe der Partikel impliziert eine vergleichsweise niedrige Anzahldichte, welche zu einer extremen Fragilität der kristallinen Phase führt und diese deshalb leicht durch Scherkräfte zerstört werden kann. Der Kristall wird durch ausreichende Scherung also in einen metastabilen fluiden Zustand überführt, dessen Rekristallisation immer wieder aufs Neue untersucht werden kann. Mit einer sorgfältigen Präparation können kolloidale Systeme auch in vergleichsweise großen Volumenproben produziert werden, die keine Verunreinigungen enthalten, welche als Fremdsubstrate für heterogene Keimbildungsprozesse dienen. Die Beobachtung rein homogener Nukleationsprozesse wird somit selbst bei großen Volumenproben möglich. Nukleationsprozesse insbesondere an sterisch wechselwirkenden Systemen wurden in letzter Zeit sowohl mit Computersimulationen als auch mit experimentellen Techniken ausgiebig untersucht, ladungsstabilisierte Systeme jedoch weitgehend außer Acht gelassen. Dies geschah aufgrund der einfach zu beschreibenden idealisierten Hartkugel- Wechselwirkung in sterisch stabilisierten Systemen. Geladene Systeme sind zwar in ihrer Wechselwirkung komplexer, weisen aber dahingehend eine größere Ähnlichkeit zu metallischen Systemen auf als Hartkugelsysteme: Die in einer kristallinen Phase angeordneten Kolloidpartikel sind von Mikroionen umgeben, die näherungsweise wie das die Metallatome umgebende Elektronengas fungieren.

**Mischsysteme:** Wiederum wegen der Analogie zu metallischen Systemen, die bevorzugt als Mischsysteme (Legierungen) verwendet werden (z.B. Stahl:  $FeCNiCoCr$ ), ist auch das Verhalten bimodaler Mischsysteme ladungsstabilisierter Kolloide bzgl. thermodynamischer Eigenschaften und Nukleationskinetik von Interesse. Wie verhält sich also eine Mischung von zwei monodispersen Einzelkomponenten in Abhängigkeit von Zusammensetzung, Mischverhältnis und Partikelanzahldichte des Systems hinsichtlich oben genannter Fragestellungen? Die Zahl der Publikationen zu Mischsystemen ist immer noch gering im Vergleich zu entsprechenden Arbeiten im Bereich einkomponentiger Systeme, jedoch ergaben sich in letzter Zeit wichtige Fortschritte. Dies gilt vor allem für den Bereich sterisch stabilisierter Systeme. In der Literatur finden sich dazu Berichte über die Bildung von Legierungskristallen mit definierter Stöchiometrie bzw. von Phasenseparationen. Es lassen sich dabei zwei Grenzfälle ausmachen. Zum einen die Phasenseparation hervorgerufen durch Beimischung einer zweiten deutlich kleineren Komponente. Dies beruht wesentlich auf Entropieeffekten und ist analog zur so genannten Depletion- Wechselwirkung in Kolloid- Polymer- Mischungen zu verstehen. Zum anderen wurde aber auch über die Bildung von Legierungskristallen berichtet. Dies geschieht hauptsächlich bei hohen Konzentrationen und bei nicht zu unterschiedlichen Partikelgrößen.

Bei geladenen Systemen mit ihrem viel größeren Parameterbereich sind die Anzahl der Arbeiten, insbesondere systematische Studien in Abhängigkeit des Größenverhältnisses der beteiligten Komponenten und der Kompositionsvariation, äußerst gering. Innerhalb des Arbeitskreises wurden jedoch in einigen Vorarbeiten eine Legierungsbildung ohne Kompositionsordnung nachgewiesen und auch Systeme untersucht, die Hinweise auf mögliche Überstrukturen aufweisen. In dieser Arbeit ist ein weiteres Teilziel, die bei ein-komponentigen Systemen etablierten messtechnischen Verfahren auf bidisperse Systeme systematisch anzuwenden und somit ein besseres Verständnis des physikalischen Verhaltens, insbesondere Aussagen über Mischungsspezifische Korrelation zwischen verschiedenen Festkörpereigenschaften, dem Phasenverhalten, der Legierungsbildung und der Verfestigungskinetik zu erhalten.

### **Gliederung der Arbeit**

Die Arbeit soll im Folgenden kurz in ihrer Gliederung vorgestellt werden. In Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der Wechselwirkung in kolloidalen Systemen gegeben, wobei der quantitativen Beschreibung der Ladungsstabilisierung ein besonderer Platz eingeräumt wird. Diese Darstellung soll unter anderem ein Verständnis für das Phasenverhalten in geladenen Systemen geben. Neben der Einführung in kolloidtypische Phasendiagramme und Phasenverhalten wird insbesondere der Kristallisationsprozess energetisch sowie kinetisch beleuchtet. Dies führt zwanglos zu der Frage nach dem physikalischen Eigenschaften kolloidaler Kristalle, wobei der für die Arbeit wichtige Aspekt des elastischen Verhaltens kolloidaler Festkörper dargestellt wird. Kapitel 3 widmet sich der Beschreibung der genutzten Messverfahren der Kolloidforschung. Neben den wichtigen Instrumenten der statischen und dynamischen Lichtstreuung wird das verhältnismäßig wenig angewendete Verfahren der torsionalen Resonanzspektroskopie als ein mechanisch spektroskopisches Verfahren zur Bestimmung des elastischen Verhaltens vorgestellt. Als wichtige Ergänzung zu diesen Messmethoden wird auch in die mikroskopischen Beobachtungstechniken der Polarisations- und Bragg- Mikroskopie eingeführt, welche eine Visualisierung von kolloidalen Systemen mit hoher Auflösung im Realraum gestatten. Der Vorbehandlung und Präparation der kolloidalen Suspensionen widmet sich Kapitel 4. Neben der Übersicht über die verwendeten Suspensionen wird eine genaue Einführung in die Präparation gegeben sowie Möglichkeiten der gezielten Einstellung wichtiger Stellparameter für die Partikelwechselwirkung. Kapitel 5 bildet den Schwerpunkt der Arbeit. Hier werden die Messergebnisse im Zusammenhang mit dem Stand der Forschung diskutiert und wichtige Schlussfolgerungen gezogen. Gegenstand der Untersuchungen ist die Charakterisierung der effektiven Wechselwirkung durch Bestimmung und Vergleich effektiver Ladungen mit verschiedenen Messtechniken. Anschließend geht die Arbeit ausführlich auf die Untersuchung des Nukleationsprozesses und seiner quantitativen Behandlung mittels der klassischen Nukleationstheorie ein. Die Experimente werden zuletzt auf kolloidale Mischungen bestehend aus zwei Komponenten ausgedehnt. Resümee und Ausblick schließen sich an Kapitel 6 an, bevor die Arbeit mit einer Kurzzusammenfassung endet.



# Kapitel 2

## Zur Physik kolloidaler Dispersionen

### 2.1 Allgemeines zur Struktur von Kolloiden und kolloidalen Dispersionen

Eine kolloidale Dispersion besteht im Allgemeinen aus einer kontinuierlichen Phase, dem Dispersionsmittel, in welchem sich fein verteilt die disperse Phase befindet. Das Dispersionsmittel kann dabei in demselben Maße wie die disperse Phase vom Feststoff bis zum Gas reichen. Die Größe der Partikel der dispergierten Phase reichen von wenigen  $nm$  bis hin zu etwa  $10\mu m$ . Begrenzt wird der Größenbereich der kolloidalen Partikel auf der einen Seite durch die klare Abgrenzung zu atomaren und molekularen Strukturen, also durch eine Mindestgröße, auf der anderen Seite sollen Prozesse wie die Sedimentation nicht über die Brownsche Bewegung dominieren, die sich aus der Bewegung der umgebenden Moleküle des Dispersionsmittels ergibt. Damit liegen Kolloide zwischen den Mischungen auf molekularer Ebene, deren Eigenschaften von der Molekülstruktur bestimmt werden und den makroskopischen Gemischen, deren Verhalten durch die Volumeneigenschaften gegeben ist. Oft wird dieser Bereich auch als mesoskopisch bezeichnet.

Die Einteilung von kolloidalen Systemen nach Stoffklassen, wie anorganische oder organische Kolloide, bewährte sich nicht. Dagegen wird heute die von Staudinger vorgenommene Klassifizierung in *Molekülkolloide*, *Assoziationskolloide* und *Dispersionskolloide* verwendet. Diese Einteilung ist im Wesentlichen auf thermodynamische und strukturelle Überlegungen zurückzuführen. Die *Molekülkolloide* stellen thermodynamisch stabile, hydrophile Systeme dar, die beispielsweise als makromolekulare Lösung existieren. Die durchschnittliche Partikelgröße wird aus Makromolekülen gebildet, die aus etwa  $10^3 - 10^9$  kovalent verknüpften Atomen bestehen. Die *Assoziationskolloide* (Mizellkolloide) sind thermodynamisch stabile lyophile Systeme. Durch spontane und reversible verlaufende Zusammenlagerung von Tensidmolekülen zu Assoziaten in polaren und unpolaren Dispersionsmitteln entstehen so genannte Mizellen mit kolloidalen Dimensionen. Bei den *Dispersionskolloiden* handelt es um thermodynamisch instabile Systeme lyophober Kolloide bestehend aus Dispersionsmittel und disperser Phase. Die kolloidale Verteilung ist überwiegend polyform bzw. polydispers, d.h. es handelt sich um Teilchen unterschiedlicher Gestalt und Größe [5].

Die vorliegende Arbeit wird sich ausschließlich mit Dispersionen von festen kolloidalen Teilchen in Flüssigkeiten befassen. Für zahlreiche Untersuchungen mit Dispersionskolloiden ist es wichtig, nahezu sphärische (also uniforme) und monodisperse Partikel

zu synthetisieren. Die Größenverteilung der Partikel gruppiert sich dann eng um einen Mittelwert. Besondere Bedeutung kommt auch dem Zustand und den Eigenschaften der Grenzflächen um das kolloidale Partikel zu, die ausschlaggebend für die Stabilität der kolloidalen Systeme sind<sup>1</sup>. Als die zwei wichtigsten Systeme sind dabei die sterisch und die elektrostatisch stabilisierten sphärischen Systeme zu nennen. Ihre Stabilisierung hat ein in vielen Fällen zu atomaren Systemen analoges Verhalten zur Folge, wie z.B. Phasenverhalten oder Kristallisationskinetik. Somit können solche kolloidalen Systeme unter anderem innerhalb der Festkörperphysik als Modellsysteme für die Grundlagenforschung verwendet werden.

### Vergleich mit atomaren Systemen

Der nun folgende Vergleich von kolloidalen Systemen mit konventionellen atomaren Systemen soll Gemeinsamkeiten und Unterschiede aufzeigen, um ein besseres Verständnis der kolloidalen Systeme zu erreichen. Der Vergleich beruht zum Großteil auf den Ausführungen von A. Sood [6].

Eine wichtige Gemeinsamkeit ist zunächst die Gültigkeit der statistischen Mechanik in kolloidalen Suspensionen. Diese kann angewendet werden, wenn die Kolloide als "Supermoleküle", verteilt in einem fluktuierenden Hintergrund (Lösungsmittel), behandelt werden. Das Analogon zu dem Potential zwischen den Molekülen in atomaren Systemen ist das mittlere Potential zwischen kolloidalen Partikeln [9, 10]. Die daraus resultierenden Wechselwirkungen der Kolloide untereinander führen unter anderem dazu, dass sich Ordnungszustände ähnlich wie in atomaren Systemen ausbilden können. Untersuchungen zu dem Phasenverhalten wurden z.B. für elektrostatisch wechselwirkende Systeme von Sirota et al. [11] sowie von Monovoukas und Gast [12] aufgestellt. Cotter und Clark verglichen darüber hinaus Strukturfaktoren ihrer im fluiden Zustand vorliegenden kolloidalen Systeme mit denen verschiedener atomarer Schmelzen und fanden dabei eine gute Übereinstimmung [13]. Die Leitfähigkeitseigenschaften elektrostatisch stabilisierter Systeme wurden zum ersten Mal systematisch von Schaefer untersucht, der eine formale Ähnlichkeit mit dem Drude-Modell der Leitfähigkeit für Metalle nachweisen konnte [14].

Ein wichtiger Unterschied zwischen atomaren und kolloidalen Systemen ist die Größenskalierung der Teilchen, wodurch die Partikeldichte in atomaren Systemen um einen Faktor von  $\sim 10^{10}$  höher ist als in kolloidalen Systemen. Während in atomaren Systemen die Teilchenzahldichte bei  $n \sim 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^3}$  liegt, werden in kolloidalen Systemen Teilchenzahldichten von  $n \sim 10^{12} \frac{1}{\text{cm}^3}$  erreicht. Der Unterschied in der Teilchenzahldichte resultiert für kolloidale Festkörper in einem Unterschied der Schermoduli  $G$  von derselben Größenordnung. Dies kann qualitativ verstanden werden, wenn man  $G \sim n \cdot V$  annimmt, wobei  $V$  die Wechselwirkungsenergie zwischen den Partikeln ist. Die Größe der Wechselwirkung ist in beiden Systemen dieselbe ( $\sim 10eV$ ). Frühe Scherexperimente an kristallinen kolloidalen Systemen bestätigen eine typische Größenordnung der Schermoduli von wenigen  $Pa$  [15]. Diese Werte sind so klein, dass ein einfacher "Ruck" auf die Probe ausreicht, um den kolloidalen Festkörper durch Scherkräfte zu schmelzen. Ein weiterer Unterschied

<sup>1</sup>Einleuchtend wird die zentrale Bedeutung der Stabilisierung, wenn man bedenkt, dass kolloidale Systeme eine äußerst große Oberfläche besitzen:  $1kg$  an Polymer dispergiert in Wasser als Kügelchen mit einem Radius von  $200nm$  hat eine totale Grenzflächengröße zwischen dem Lösungsmittel und dem Polymer von ungefähr  $15000m^2$ . Verbunden mit dieser Grenzfläche ist eine beträchtliche Größe an Oberflächenenergie. Warum also gruppieren sich die kolloidalen Partikel nicht zu größeren Aggregaten um, um letztendlich diese Oberflächenenergie zu reduzieren?

zwischen kolloidalen und atomaren Festkörpern ist die Präsenz eines zwischen den Partikeln befindlichen Lösungsmittels bei ersteren. Dies beeinflusst nicht die thermodynamischen Eigenschaften hat jedoch die Konsequenz, dass longitudinale Phononen durch den Rückfluss des Lösungsmittels gedämpft werden, so dass sich nur transversale Phononen ausbreiten können. Ein weiterer wichtiger Unterschied ist die Polydispersität kolloidaler Teilchen. Kolloidale Systeme, bei welchen die Teilchen einen einheitlichen Durchmesser haben, können nicht hergestellt werden. Vielmehr unterliegt ein Teilchen in seiner Größe einer finiten Verteilungsfunktion, die normalerweise eng um den mittleren Teilchendurchmesser liegt. Die Polydispersität kann einen signifikanten Einfluss auf die Struktur und die Dynamik des kolloidalen Systems haben. Sie hat kein Analogon in atomaren Systemen.

## 2.2 Wechselwirkung in kolloidalen Systemen

Die Struktur von kolloidalen Systemen sowie das diffusive Verhalten der suspendierten Partikel werden durch die Wechselwirkung der Partikel untereinander sowie zwischen den Partikeln und dem Suspensionsmittel bestimmt. Ausgangspunkt der Beschreibung sind im Prinzip die Wechselwirkungen auf molekularer Ebene. Hier soll allerdings direkt auf analytisch erfassbare “mean- field” Beschreibungen eingegangen werden. Das Suspensionsmittel wird bei allen weiteren Betrachtungen dabei als ein Kontinuum mit makroskopischen Eigenschaften behandelt.

### 2.2.1 Attraktive Wechselwirkung

Kolloidale Partikel haben unter dem Einfluss attraktiver Wechselwirkung eine starke Tendenz zur Aggregation in größere Cluster [16]. Die Wechselwirkungen gewinnen dabei meist mit zunehmender Partikelgröße an Einfluss. In diesem Abschnitt sollen zwei Arten für attraktive Wechselwirkungen vorgestellt werden.

#### Van der Waals- Wechselwirkung

Zwischen einzelnen Atomen bzw. Molekülen besteht eine Anziehungskraft, selbst dann wenn diese ungeladen sind und keine Dipolmomente besitzen. Diese Kraft wird als van der Waals- Kraft bezeichnet und ist quantenmechanischen Ursprungs. Durch Ladungsfuktuationen in den Atomen werden dabei Dipole induziert, welche miteinander attraktiv wechselwirken. Kommen sich jedoch zwei Atome zu nahe, so überlagern sich die Elektronenhüllen, was zu einer Abstoßung aufgrund des Pauli- Prinzips führt. Insgesamt können diese Wechselwirkungen zweier Atome mit einem Abstand  $r$  durch ein Lenard- Jones- Potential beschrieben werden:

$$U(r) = C \left[ \left( \frac{a}{r} \right)^{12} - \left( \frac{a}{r} \right)^6 \right] , \quad (2.1)$$

wobei  $C$  eine Konstante ist, die unter anderem durch die Polarisierbarkeit der Atome bestimmt wird. Der abstoßende Term wird jedoch meistens durch eine unendlich hohe Potentialbarriere beim Kontaktabstand angenähert, so dass letztendlich für weitere Betrachtungen die  $r^{-6}$ - Abhängigkeit des Potentials von Bedeutung ist. Sind nun die Kräfte zwischen einem Paar von Atomen bekannt, so kann man fortfahren die Kräfte zwischen

zwei makroskopischen Körpern zu bestimmen. Die einfachste Art dies zu tun ist eine Aufsummierung aller Kräfte zwischen allen Paaren von Atomen in beiden kolloidalen Partikeln. Beträgt der Abstand zwischen zwei kolloidalen Partikeln  $r$ , so lässt sich das Potential durch Integration über die Anzahldichte der Atome  $\rho_i$  innerhalb der Volumenelemente  $dV_i$  der jeweiligen Partikel berechnen:

$$U_W(r) = - \iint C \left(\frac{a}{r}\right)^6 \rho_1 \rho_2 dV_1 dV_2. \quad (2.2)$$

Für zwei identische Partikel ergibt dieses Integral

$$U_W(r) = -\frac{A}{12\pi r^2}, \quad (2.3)$$

wobei  $A = \pi \rho^2 C a^6$  die sog. Hamaker- Konstante ist [17], die von der Dielektrizitätskonstanten der Partikel und des Suspensionsmittels abhängt. Die Hamaker- Konstante ist somit eine Materialkonstante und hat die Dimension einer Energie. Typische Werte liegen in der Größenordnung von  $10^{-19} J$ .

Die van der Waals- Wechselwirkung zwischen zwei Atomen ist sehr schwach, kann jedoch aufgrund ihrer Additivität für kolloidale Partikel sehr stark werden. Erreicht also der Abstand zwischen zwei kolloidalen Partikeln atomare Größenordnungen, so kommt es zu einer starken Aggregation. Für eine weiterführende quantitative Betrachtung solcher Vorgänge sei an dieser Stelle auf Spezialliteratur verwiesen [18, 19].

### Depletion- Wechselwirkung

Die zweite Art der attraktiven Wechselwirkung hat ihren Ursprung im osmotischen Druck. Depletion- Wechselwirkung findet man dort wo die Suspension neben den kolloidalen Partikeln weitere Partikel oder Makromoleküle enthält, die in ihrer Größe zwischen den kolloidalen Partikeln und den Molekülen des Lösungsmittels liegen. Am häufigsten ist diese Wechselwirkung bisher im Falle von gelösten Polymerketten beobachtet worden, welche nicht auf der Partikeloberfläche adsorbiert werden. Die Situation wird in Abbildung 2.1 dargestellt. Die kleineren Partikel bzw. Polymerknäule mit einem Radius  $L$  bestimmen Bereiche um die größeren Partikel mit entsprechender Dicke, in welche sie mit ihrem Schwerpunkt nicht eindringen können. Diese Bereiche werden als Verarmungszonen (engl. Depletion zones) bezeichnet. Kommen sich nun zwei große Partikel so nahe, dass die Verarmungszonen überlappen, kommt es zur Ausbildung von Bereichen in denen die Konzentration von kleinen Partikeln bzw. Polymermolekülen geringer ist als in anderen Bereichen der Suspension. Dies führt zu einer Differenz im osmotischen Druck zwischen der Suspension und der Verarmungszone und somit letztendlich zu einer resultierenden Kraft, welche die großen Partikel noch näher zueinander bewegt. Ebenso kann es zwischen einem Partikel und der Oberfläche eines Substrats zur Bildung solcher Verarmungszonen kommen. Für eine verdünnte Lösung von kleinen Partikeln bzw. Polymeren, welche selber nicht miteinander wechselwirken, kann der osmotische Druck ähnlich einem idealen Gas zu  $P_{osm} = \frac{N}{V} k_B T$  berechnet werden, wobei  $N$  die Anzahl der kleinen Partikel im Lösungsmittelvolumen  $V$  darstellt.

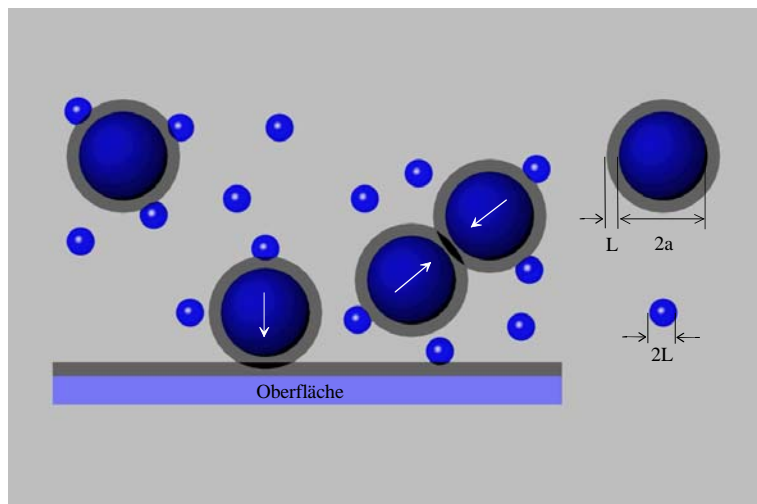


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Depletion- Wechselwirkung. Die kleinen Partikel oder Polymerknäule werden aus den Verarmungszonen der Dicke  $L$  an der Oberfläche der großen Partikel ausgeschlossen. Überlappen die Verarmungszonen von zwei Partikeln, so kommt es aufgrund des osmotischen Drucks durch die kleineren Partikel zu einer attraktiven Kraft, angedeutet durch die weißen Pfeile.

Die Gesamtwechselwirkung bzw. die freie Energie ergibt:

$$F_{dep} = -P_{osm} V_{dep} \quad . \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $V_{dep}$  das Volumen der Verarmungszone zwischen zwei großen Partikeln. Für kolloidale Partikel mit Radius  $a$  und einem Zentren- Abstand von  $r$ , führt eine einfache geometrische Betrachtung zu [20, 21]:

$$V_{dep} = \frac{4\pi}{3} (a + L)^3 \left( 1 - \frac{3r}{4(a + L)} + \frac{r^3}{16(a + L)^3} \right) \quad . \quad (2.5)$$

Die Depletion- Wechselwirkung ist sehr schwach, wirkt dabei aber immer attraktiv. Durch weitere Hinzugabe von Polymer oder kleinen Partikeln kann sie jedoch so groß werden, dass es zur Aggregation und somit zur Clusterbildung kommen kann. Die Depletion- Wechselwirkung und damit die Clusterbildung ist in den letzten Jahren verstärkt in den Blickpunkt der Kolloidforschung gerückt. Hier seien vor allem die Artikel von Rudhardt et al. [22], Sedgwick et al. [23] und Poon [24] genannt.

### 2.2.2 Repulsive Kräfte: Stabilisierung

Im vorhergehenden Abschnitt sind zwei Formen der attraktiven Wechselwirkung beschrieben worden, die zur Aggregation kolloidaler Partikel führen können. In der Abwesenheit von Kräften, die einer Aggregation entgegenwirken, kann es zur Bildung von großen Clustern kommen, die entweder ausflocken oder sedimentieren. Um die Aggregation zu verhindern, bedarf es also einer entgegengerichteten Kraft, die zu einer Stabilisierung der kolloidalen Partikel führt. Für die Realisierung einer solchen repulsiven Kraft gibt es zwei Möglichkeiten, die nun vorgestellt werden sollen.

### Sterische Stabilisierung

Eine sehr wichtige praktische Methode ist die sterische Stabilisierung. Hier sind die kolloidalen Partikel mit einer Polymerschicht umgeben, so wie es in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Zahlreiche Polymerketten sind mit einem Ende mit der Kolloidoberfläche verbunden und ragen nach außen in das umgebende Lösungsmittel. Die Polymerketten können an der Oberfläche chemisch oder physikalisch (Adsorption) fixiert werden. Bei einfacher Adsorption muss die Stärke der Bindung größer als die thermische Energie  $k_B T$  sein. Kommen sich nun zwei Partikel zu nahe, so führt dies zu einer Überlappung der Polymerschichten und somit zu einem Anstieg der Polymerkonzentration im Bereich zwischen den Partikeln. Das Resultat ist die Erhöhung des osmotischen Druckes, der die Partikel aber diesmal auseinander treibt. Die Reichweite der Kraft wird bestimmt durch die Dicke der Polymerschicht, d.h. sie kann durch die Länge der Polymerketten und durch ihre Dichte reguliert werden. Wichtig ist, dass diese Wechselwirkung langreichweitiger als die Van der Waals-Attraktion ist. Somit lassen sich sterisch stabilisierte Partikel durch ein einfaches Hartkugel-Modell beschreiben:

$$\Phi_{HK}(r) = \begin{cases} \infty & ; \quad r < 2a \\ 0 & ; \quad r > 2a \end{cases} \quad (2.6)$$

wobei  $a$  der Partikelradius ist. Eine monodisperse kolloidale Suspension aus solchen Partikeln ist ein einfaches Modellsystem, in welchem nur die Entropie und eventuell Sedimentation berücksichtigt werden muss, um das Phasenverhalten zu beschreiben. Erhöhte Polydispersität führt jedoch zu Abweichungen vom einfachen Phasenverhalten [25, 26, 27].

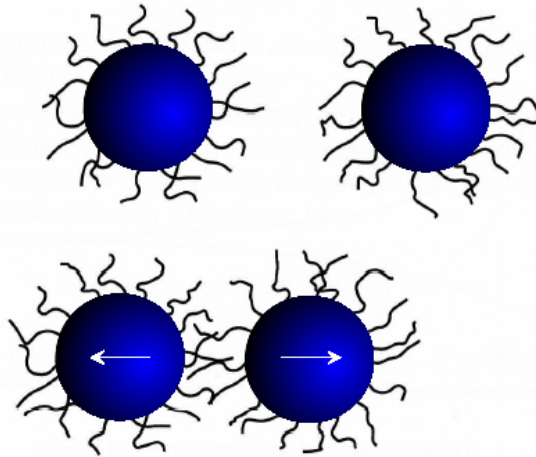


Abbildung 2.2: Schema zur Stabilisierung kolloidaler Partikel mit gebundenen Polymerketten auf der Oberfläche. Kommen sich zwei Partikel zu nahe, so überlappen die Polymerschichten. Dies führt zu einer Erhöhung des osmotischen Druckes zwischen den Partikeln und bewirkt somit eine Abstoßung.

### Elektrostatistische Repulsion

Kolloidale Partikel werden oft durch geladene Oberflächengruppen stabilisiert. Vor allem wird diese Methode in polaren Lösungsmitteln angewandt, da Hydrokarbonpolymere hier

nur sehr schwer löslich sind. Durch eine gleichnamige elektrische Ladung an der Oberfläche der Partikel können diese über eine elektrostatische Abstoßung miteinander wechselwirken. Man spricht in diesem Falle auch von Coulomb-Repulsion. Die Ladungen werden in Form von Säure- oder Salzgruppen im Synthetisierungsprozess der Partikel eingebracht. Jedes Kolloid besteht aus einer Vielzahl von Polymerketten, die in einem Knäuel verwickelt sind. Jede dieser Ketten beginnt und endet mit einer Säure- oder Salzgruppe wie z.B. Carboxylgruppen ( $-COOH$ ) oder Sulfatgruppen ( $-HSO_4$ ). Diese Gruppen sind an der Oberfläche der Partikel positioniert<sup>2</sup>. In einem polaren Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  (z.B. Wasser:  $\epsilon \sim 80$ ) dissoziieren diese Endgruppen unter Abspaltung eines Protons bzw. positiven Salzionen und bewirken somit eine negative elektrostatische Ladungsdichte auf der Oberfläche. Die gelösten positiven Ladungen sind jedoch weiterhin präsent und modifizieren die Wechselwirkung in der Art, dass sich eine Ionenwolke um jedes kolloidale Partikel bildet und somit aufgrund ihrer entgegengesetzten Ladung eine Abschwächung der Coulomb-Abstoßung bewirken. Ebenso kann man durch Hinzugabe von Salz, das im gelösten Zustand in positive und negative Ionen dissoziiert, die Ionenverteilung und somit das Potential beeinflussen. Die Wechselwirkung der Partikel vollzieht sich also über ein teilweise abgeschirmtes Coulomb-Potential. Da diese Art der Wechselwirkung in der vorliegenden Arbeit von entscheidender Bedeutung sein wird, soll eine genaue quantitative Darstellung geboten werden.

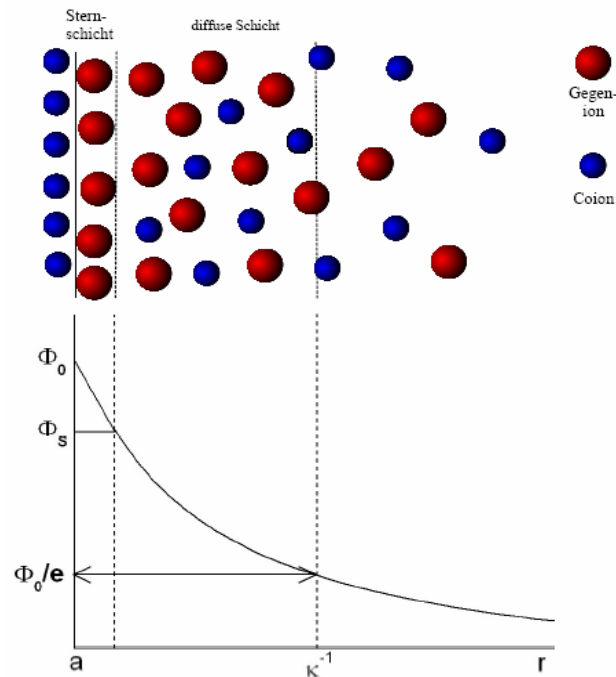


Abbildung 2.3: Ionenverteilung (elektrische Doppelschicht) mit Sternschicht, charakteristischer Abschirmlänge  $\kappa^{-1}$  und Potentialverlauf vor der Oberfläche eines geladenen Teilchens.

Die Oberflächenladung beeinträchtigt die Verteilung der Gegenionen und, wenn vorhanden, ebenso diejenige der hinzugegebenen Salzionen im Lösungsmittel. Es kommt zur

<sup>2</sup>Eine ausführliche Darstellung der Synthese ladungsstabilisierter Kolloide findet sich bei Sood [6].

Formierung einer elektrischen Doppelschicht. Ein Teil der Gegenionen wird unmittelbar an der Oberfläche des Partikels adsorbiert und führt ähnlich einem Plattenkondensator zu einem linearen Potentialabfall vom Oberflächenpotential  $\Phi_0$  auf  $\Phi_S$ , welches Sternpotential genannt wird. Dementsprechend wird diese Schicht adsorbierter Ionen auch Sternschicht genannt. Der verbleibende Teil der Gegenionen sowie eventuell zusätzlich vorhandene Salzionen bilden den diffusiven Teil der Doppelschicht, in dem das Potential exponentiell mit dem Abstand abfällt und sich wesentlich weiter in die Lösung erstreckt als die Sternschicht. In dieser Schicht können sich die Ionen frei bewegen. In der diffusiven Schicht ist die Konzentration der Gegenionen (Ionen mit entgegengesetzter Ladung zur Oberflächenladung des Kolloids) erhöht, die Häufigkeit der Koionen (Ionen mit gleichnamiger Ladung wie das kolloidale Partikel) ist reduziert. Die Reichweite des Potentials kann durch  $\Phi_S$  und die Abschirmlänge  $\kappa^{-1}$  charakterisiert werden, solange das System verdünnt genug ist. Für konzentrierte Systeme kommen sich die Partikel schließlich zu nahe, so dass der Potentialverlauf am Rand der so genannten Wigner-Seitz-Zelle abgeschnitten wird (siehe unten). Für eine exakte mathematische Beschreibung konnte bis heute keine analytische Lösung gefunden werden. Das hier beschriebene Modell geht in weiten Teilen auf O. Stern (Sternmodell) [28] zurück, welches sich darstellt als eine Kombination der Theorie der starren Doppelschicht nach H. von Helmholtz [29] und der diffusen Doppelschicht nach G. Gouy und D. L. Chapman [30, 31].

**Poisson- Boltzmann- Gleichung und Debye- Hückel- Potential:** In der weiteren Darstellung soll der Potentialverlauf um ein Partikel quantitativ beschrieben werden. Hierzu wird zunächst die Adsorption von Gegenionen auf der Partikeloberfläche und die damit verbundene Bildung der Sternschicht vernachlässigt. Den elektrostatischen Kräften zwischen den Partikeln und den Ionen wirkt die thermische Bewegung der Ionen entgegen. Demzufolge kann die Ionenkonzentration im Abstand  $r$  von der Oberfläche durch eine klassische Boltzmann- Verteilung beschrieben werden:

$$n(r) = n_0 \exp\left(\frac{-ze\Phi(r)}{k_B T}\right) \quad , \quad (2.7)$$

wobei  $n(r)$  die Teilchenzahldichte der Gegenionen,  $ze$  ihre Ladung und  $n_0$  ihre Anzahl-dichte bei verschwindendem elektrischem Potential, also im sehr großen Abstand von der Partikeloberfläche, beschreibt.  $\Phi(r)$  stellt das elektrostatische Potential im Abstand  $r$  von der Oberfläche dar. Das Potential selber wird durch die Verteilung der gesamten Ladung  $\rho(r)$  über die Poisson- Gleichung bestimmt:

$$\rho(r) = -\epsilon\epsilon_0 \Delta \Phi(r). \quad (2.8)$$

Im einfachsten Fall sind als abschirmende Ionen nur die Gegenionen präsent. Man bezeichnet diesen Zustand als salzfrei. In diesem Falle kann man die Gleichungen 2.7 und 2.8 kombinieren und erhält die Poisson- Boltzmann- Gleichung<sup>3</sup>:

$$\Delta \Phi(r) = -\left(\frac{zen_0}{\epsilon\epsilon_0}\right) \exp\left(\frac{-ze\Phi(r)}{k_B T}\right). \quad (2.9)$$

---

<sup>3</sup>Diese Gleichung ist ein wichtiger Zusammenhang in der Physik. Sie findet in der Plasmaphysik als auch in der Beschreibung von Elektronen in Festkörpern ihre Anwendung.

Betrachtet man als allgemeineren Fall die Anwesenheit von zusätzlichen Salzionen, die hier der Einfachheit halber monovalente Ionen sein sollen, so muss man die Verteilung sowohl von positiven als auch von negativen Ionen um das kolloidale Partikel herum beschreiben. Bezeichnet man diese Verteilungen mit  $n_+$  bzw.  $n_-$ , so erhält man mit Gleichung 2.7:

$$n_{\pm}(r) = n_0 \exp\left(\frac{\mp ze\Phi(r)}{k_B T}\right), \quad (2.10)$$

Die ortsabhängige Anzahldichte der Ionen ist dann gegeben durch

$$\rho(r) = ze(n_+(r) + n_-(r)). \quad (2.11)$$

Einsetzen von Gleichung 2.10 und 2.11 in die Poisson- Gleichung 2.8 ergibt für den allgemeineren Fall der Poisson- Boltzmann- Gleichung:

$$\Delta\Phi(r) = \frac{2zen_0}{\epsilon\epsilon_0} \sinh\left(\frac{-ze\Phi(r)}{k_B T}\right). \quad (2.12)$$

Diese Gleichung ist eine nicht analytisch lösbare Differentialgleichung in drei Dimensionen. Eine Vereinfachung wird erreicht, wenn die elektrostatische Energie viel kleiner ist als die thermische Energie ( $e\Phi(r) \ll k_B T$ ). In diesem Fall gilt die Näherung  $n_{\pm}(r) \approx \left(1 \pm \frac{ze\Phi(r)}{k_B T}\right)$ . Man bezeichnet diese Näherung auch als Debye- Hückel- Näherung. Einsetzen in 2.12 ergibt als vereinfachte Form die sog. Debye- Hückel- Gleichung:

$$\Delta\Phi(r) = \kappa^2\Phi(r) \quad \text{mit} \quad \kappa^2 = \frac{2n_0 z^2 e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T}. \quad (2.13)$$

$\kappa$  bezeichnet man auch als Debyeschen Abschirmparameter<sup>4</sup>. Die Abschirmlänge wird häufig auch mit Hilfe der Bjerrumlänge  $\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T}$  geschrieben als  $\kappa = \sqrt{4\pi\lambda_B n_0}$ .<sup>5</sup> Die Bjerrumlänge ist die charakteristische Distanz, über welche die Coulomb- Wechselwirkung für einfach geladene Ionen vergleichbar mit der thermischen Energie ist. Als Lösung der Debye- Hückel- Gleichung ergibt sich für sphärische Partikel mit dem Radius  $a$  das Debye- Hückel- Potential:

$$\Phi(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{(1 + \kappa a)} \frac{\exp(-\kappa r)}{r}. \quad (2.14)$$

$Z$  ist die Gesamtzahl aller dissoziierten Oberflächengruppen eines Partikels, d.h.  $Ze$  stellt die Oberflächenladung eines Kolloids dar. Die Herleitung der Wechselwirkung wird auf ein isoliertes Partikelpaar beschränkt. Die Berechnung des Wechselwirkungsterms zweier Ladungsverteilungen in der Elektrodynamik ergibt schließlich für die Wechselwirkungsenergie<sup>6</sup>:

$$V_R(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a}\right)^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{r}, \quad (2.15)$$

<sup>4</sup>Der Parameter  $\kappa$  wird sowohl Debyescher Abschirmparameter als auch reziproke Abschirmlänge genannt.

<sup>5</sup>Man beachte, dass diese Darstellung nur für den Fall vernachlässigbarer Konzentrationen an Gegenionen, die vom Partikel stammen, gelten kann, denn aus  $n_0(\text{Partikelgegenionen}) \approx 0$  folgt  $n_{0-} = n_{0+}$ .

<sup>6</sup>Für Teilchen mit unterschiedlichem Durchmesser  $a_1$  und  $a_2$  und verschiedenen Ladungen  $Z_1$  und  $Z_2$  gilt folgende Wechselwirkungsenergie:

$$V_R(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{e^{\kappa a_1}}{(1 + \kappa a_1)}\right) \left(\frac{e^{\kappa a_2}}{(1 + \kappa a_2)}\right) \frac{e^{-\kappa r}}{r}.$$

wobei der Faktor  $\frac{e^{\kappa a_p}}{(1+\kappa a_p)}$  als Volumenausschlusssterm bezeichnet wird. Der Volumenausschlusssterm trägt der Tatsache Rechnung, dass ein Teil des Volumens der Suspension von den Kolloidpartikeln selber belegt wird und somit für die abschirmenden Ionen nicht verfügbar ist.

Bei starker Annäherung (wenige  $nm$ ) der Partikel wird die anziehende Van der Waals-Wechselwirkung relevant. Sie wird in der DLVO- Theorie (nach Derjaguin, Landau, Vervey und Overbeek [32]) zusammen mit der Debye- Hückel- Näherung berücksichtigt. Die Addition von Salz bewirkt eine Abschwächung der repulsiven Wechselwirkung, d.h. der Abschirmparameter  $\kappa$  wird größer. Verschwindet der repulsive Teil schließlich, kann es zur Aggregation kommen. Für die in dieser Arbeit genutzten Systeme überwiegt jedoch die elektrostatische Abstoßung, so dass die Van der Waals- Attraktion vernachlässigt werden kann.

### Ladungsrenormierung und PBC- Modell

Die Linearisierung der Poisson- Boltzmann- Gleichung, welche zum Debye- Hückel- Potential führt, ist gültig unter der Näherung  $e\Phi \ll k_B T$ . Der größte Wert des Potentials  $\Phi$  ist der an der Partikeloberfläche (Potential  $\Phi_0$ ) und deshalb muss auch hier die Bedingung  $e\Phi_0 \ll k_B T$  für die Gültigkeit des repulsiven Anteils der Wechselwirkung erfüllt sein. Diese Bedingung ist jedoch meistens verletzt. Sie gilt nur in sehr großen Abständen von der Partikeloberfläche. Es hat sich jedoch gezeigt, dass das repulsive Potential in der Debye- Hückel- Näherung auch auf geringeren Entfernungen noch gültig ist (auf interpartikulären Distanzen), wenn die Oberflächenladungszahl  $Z$  und die reziproke Abschirmlänge (Debyescher Abschirmparameter)  $\kappa$  durch eine effektive Oberflächenladungszahl  $Z^*$  und durch eine neu skalierte reziproke Abschirmlänge  $\kappa^*$  ersetzt werden [33]. Die qualitative Begründung ist, dass nahe der Oberfläche Gegenionen stark physikalisch gebunden (adsorbiert) werden (Sternschicht) und deshalb die Ladung nach unten renormiert wird. Es gibt die Möglichkeit, diese effektive Ladung mit Hilfe des Poisson- Boltzmann- Cell- Modells (PBC) zu bestimmen. Bei diesem Modell geht man von einem kolloidalen Kristallgitter aus. Jedes Partikel hat bei idealer Anordnung den gleichen Raum zur Verfügung.

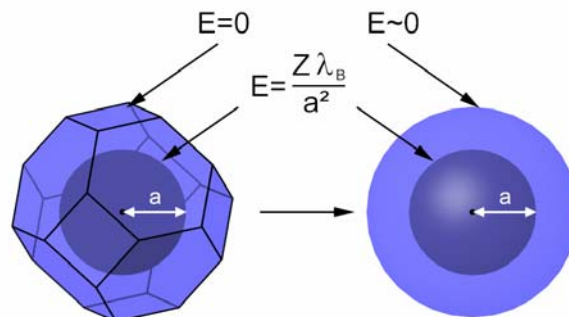


Abbildung 2.4: Wigner- Seitz- Zelle für einen bcc- Kristall und die sphärisch genäherte Wigner- Seitz- Zelle wie sie zur Berechnung renormierter Ladungen verwendet wird.

Um jedes Kolloidpartikel lässt sich deshalb eine Wigner- Seitz- Zelle konstruieren, aus welchen sich dann wieder das komplette Gitter aufbauen lässt. Aufgrund der Ladungsneutralität der Wigner- Seitz- Zelle ist das elektrische Feld am Rand einer Zelle gleich Null. Zur Vereinfachung der weiteren Berechnungen nähert man die Wigner- Seitz- Zelle durch eine sphärische Zelle mit dem Radius  $R$  an [15] (siehe Abbildung 2.4). Ein Rezept zur Berechnung effektiver Größen und des effektiven Potentials wurde von Alexander et al. [33] angegeben und lässt sich in vier Schritten darstellen:

- Numerische Lösung der Poisson- Boltzmann- Gleichung 2.12 am Rand der Wigner- Seitz- Zelle  $R$  unter den Randbedingungen

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot \nabla \Phi(r) &= \frac{Z\lambda_B}{a^2} \quad \text{für } r = a \\ \mathbf{n} \cdot \nabla \Phi(r) &= 0 \quad \text{für } r = R \quad , \end{aligned} \quad (2.16)$$

wobei  $\mathbf{n}$  der Flächennormalenvektor der Wigner- Seitz- Zelle ist. Die Randbedingungen geben die elektrische Feldstärke an der Partikeloberfläche und am Rand der Wigner- Seitz- Zelle wieder. Man erhält somit das Potential  $\Phi_R$  sowie die Ionenanzahldichten von Gegen- und Koionen  $n_{\pm}^R$  am Zellenrand.

- Definition einer inversen Abschirmlänge<sup>7</sup> am Zellenrand mittels der bekannten Ionenanzahldichten:

$$(\kappa_{PBC}^*)^2 = 4\pi\lambda_B (n_+^R + n_-^R) = \kappa^2 \cosh \Phi_R. \quad (2.17)$$

- Linearisierung des Randwertproblems um  $\Phi = \Phi_R$  und Bestimmung der Lösung des Potentials der linearisierten Poisson- Boltzmann- Gleichung (Debye- Hückel- Potential) in der Art, dass die lineare Lösung mit der nicht linearen Lösung bis zur zweiten Ableitung bei  $r = R$  übereinstimmt.
- Berechnung der effektiven Ladung  $Z_{PBC}^*$  mit dieser Lösung durch Integration der Ladungsdichte  $\rho$  von  $a$  bis  $R$ .

Anschließend wird  $(Z, \kappa)$  durch  $(Z_{PBC}^*, \kappa_{PBC}^*)$  im Debye- Hückel- Potential (Gleichung 2.14) bzw. in der Wechselwirkungsenergie (Gleichung 2.15) ersetzt:

$$V(r) = \frac{(Z_{PBC}^*)^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left( \frac{\exp(\kappa_{PBC}^* a)}{1 + \kappa_{PBC}^* a} \right)^2 \frac{\exp(-\kappa_{PBC}^* r)}{r}. \quad (2.18)$$

Aus der Näherung lässt sich die effektive Ladung  $Z_{PBC}^*$  bestimmen. Ein Beispielresultat eines angepassten Debye- Hückel- Potentials zeigt Abbildung 2.5. Die effektive Ladung ist aufgrund der exponentiellen Abschirmung stets kleiner als die tatsächliche Oberflächenladung, verändert sich bei sehr großen Oberflächenladungen allerdings immer weniger mit zunehmenden  $Z$  [33] (siehe Abbildung 2.6).

<sup>7</sup>Die effektive Abschirmlänge und die effektive Ladung werden allgemein mit  $\kappa^*$  bzw.  $Z^*$  bezeichnet. In diesem Falle werden diese Größen mit Hilfe des PBC- Modells ermittelt und dementsprechend mit dem Index  $PBC$  versehen. Anders ermittelte effektive Größen (numerisch oder experimentell) werden mit einem anderen Index gekennzeichnet (z.B.  $Z_o^*$  für die effektive Leitfähigkeitsladung). Man beachte weiterhin, dass  $\kappa_{PBC}^*$  den Beitrag der Partikelgegenionen enthält.

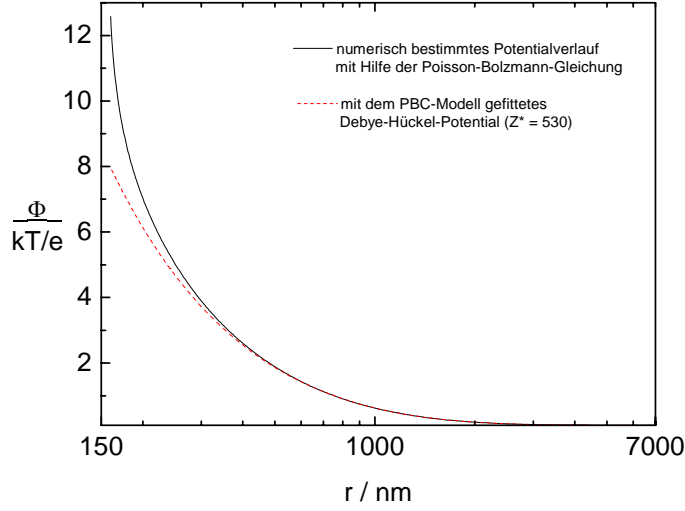


Abbildung 2.5: *Angepasstes Debye- Hückel- Potential mit effektiver Ladung und numerische Lösung der Poisson- Boltzmann- Gleichung für geladene Kolloidpartikel mit einem Radius von  $a = 160\text{nm}$  und einer Oberflächenladung von  $Z=21110$  in einer vollentsalzten Suspension ( $\kappa_{PBC}^* a = 0,166$ ) bei einem Volumenbruch von  $\phi = 10^{-5}$ . Die Wigner-Seitz- Zelle hat einen Radius von  $7400\text{nm}$ . Für Potentiale  $\Phi < 1,7k_B T/e$  ist der relative Unterschied zwischen numerischer Lösung und Näherung kleiner als ein Prozent.*

Diese Sättigung der effektiven Ladung wurde experimentell zunächst von Bucci et al. [34] und später auch von Palberg et al. bestätigt [35]. In der Originalveröffentlichung von Alexander wird obiges Rezept als numerischer Algorithmus eingeführt. Es wird lediglich eine einfache analytische Abschätzung für die effektive Ladung angegeben: In großen Distanzen von der Partikeloberfläche sind die elektrostatischen Kräfte äußerst schwach. Das durch diese elektrostatischen Kräfte bestimmte chemische Potential der Gegenionen liegt in der Größenordnung des chemischen Potentials, welches durch die Konfigurationsentropie der Gegenionen bestimmt wird. Durch Gleichsetzen dieser beiden chemischen Potentiale erhält man schließlich eine Skalierung der effektiven Ladung mit  $\lambda_B/a$ :

$$Z^* = A \frac{\lambda_B}{a}. \quad (2.19)$$

Hierbei ist  $A$  eine Proportionalitätskonstante, die Alexander in der Größenordnung von  $A \approx 10$  für Partikel mit einem Radius von  $50\text{nm}$  angibt. Alexander erwähnt jedoch nicht, dass der größte Teil seines numerischen Algorithmuses auch analytisch durchgeführt werden kann. Trizac et al. beschreiben einen direkteren Weg, die effektive Ladung mittels des PBC- Modells zu bestimmen [37]. Dieser Weg verlangt als Input lediglich das Potential am Zellenrand  $\Phi(R) = \Phi_R$ , d.h. der erste Schritt in Alexanders Rezept muss noch numerisch bestimmt werden. Für die effektive Ladung leiten die Autoren dann allerdings einen analytischen Zusammenhang ab:

$$Z_{PBC}^* = \frac{\gamma_0}{\kappa_{PBC}^* \cdot \lambda_B} \left[ \frac{(\kappa_{PBC}^* \cdot aR - 1) \sinh(\kappa_{PBC}^* (R - a)) + \kappa_{PBC}^* (R - a) \cosh(\kappa_{PBC}^* (R - a))}{\kappa_{PBC}^* (R - a) \cosh(\kappa_{PBC}^* (R - a))} \right]. \quad (2.20)$$

Dabei ist  $\lambda_B$  die Bjerrumlänge,  $\gamma_0 = \sqrt{1 - (\kappa/\kappa_{PBC}^*)^4}$  und  $\kappa_{PBC}^*$  ist die in Gleichung 2.17 angegebene effektive reziproke Abschirmlänge am Rand der Wigner- Seitz- Zelle.

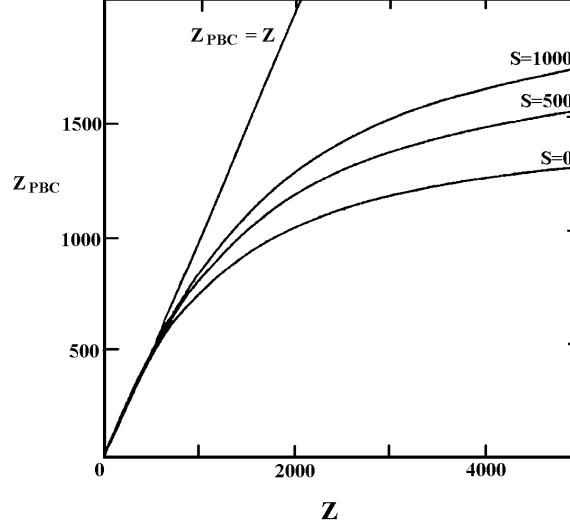


Abbildung 2.6: Renormierte Ladung als Funktion der tatsächlichen Oberflächenladung für verschiedene Salzkonzentrationen.  $S$  ist die Anzahl der Fremdionenpaare (Salzionenpaare) pro Kolloidpartikel.

**Modifizierte Debye- Hückel- Näherung:** Auf der PBC-Näherung baut die "Modifizierte Debye- Hückel- Näherung" (MDA) auf [36]. Die experimentell schwer zugängliche Ionenkonzentrationen  $n_{\pm}^R$  am Rand der sphärisch approximierten Wigner- Seitz- Zelle wird in der MDA nicht verwendet. Stattdessen wird die von den Partikeln stammende Teilchenzahldichte der Gegenionen  $Z^*n$  und die Konzentration von hinzugegebenen Salz  $c_s$  benutzt, um das effektive Potential und den effektiven Abschirmparameter zu bestimmen:

$$\Phi_{MDA}(r) = \frac{Z^*e}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{e^{\kappa_{MDA}a}}{1 + \kappa_{MDA}a} \frac{e^{-\kappa_{MDA}r}}{r} \quad (2.21)$$

mit

$$\kappa_{MDA}^* = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} (2N_A \cdot 1000 \cdot c_s + Z^*n)} \quad (2.22)$$

Dabei ist  $N_A$  die Avogadro- Konstante. Die Salzkonzentration wird hierbei in  $mol/l$  angegeben. Die effektive Ladungszahl kann z.B. über die Leitfähigkeit oder mittels elastischer Eigenschaften der Suspension experimentell bestimmt werden oder, wie die effektive Ladung nach dem PBC- Modell, numerischer Natur sein. Alle für den Potentialverlauf des MDA- Modells relevanten Parameter ( $c_s, n, Z^*, a$ ) sind messtechnisch erfassbar. Trizac et al. vergleichen in ihrer Arbeit die Qualität des Abschirmparameters  $\kappa_{MDA}^*$  mit  $\kappa_{PBC}^*$  in Abhängigkeit von der effektiven Ladung  $Z_{PBC}^*$ , wie sie mit Gleichung 2.20 bestimmt wird. Zusätzlich zu  $\kappa_{MDA}^*$  führen sie einen weiteren aber ähnlichen Abschirmparameter ein, der das durch die Kolloidpartikel eingenommene Volumen mit berücksichtigt [37]. Wird der Volumenbruch der Kolloidpartikel in der Suspension mit  $\phi$  bezeichnet, so schreibt sich

dieser als:

$$\kappa^* = \sqrt{\frac{1}{(1-\phi)} \frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} (2N_A \cdot 1000 \cdot c_s + Z^* n)}. \quad (2.23)$$

Das Ergebnis für zwei unterschiedliche Volumenbrüche<sup>8</sup> am Beispiel von Partikeln mit einem Radius von  $a = 60\text{nm}$  in Wasser ( $\lambda_B = 0,713\text{nm}$ ) zeigt Abbildung 2.7. Für steigende effektive Ladungen zeigt sich ein wachsender Unterschied zwischen den verschiedenen Abschirmparametern. Während dieser Unterschied bei kleinen Volumenbrüchen für alle effektiven Ladungen vernachlässigt werden kann, ergibt sich bei höheren Volumenbrüchen mit zunehmender effektiver Ladung eine deutliche Diskrepanz. Da die Volumenbrüche der in dieser Arbeit verwendeten Suspensionen allerdings selten größer sind als  $\phi = 0,01$ , werden im weiteren Verlauf zur experimentellen Bestimmung von Potentialverläufen nach der Debye-Hückel-Theorie die Gleichungen 2.21 und 2.22 verwendet. Zur Vereinfachung wird ab hier zur Bezeichnung des Potentials und des effektiven Abschirmparameters  $\Phi$  anstatt  $\Phi_{MDA}$  und  $\kappa$  anstatt  $\kappa_{MDA}^*$  verwendet.

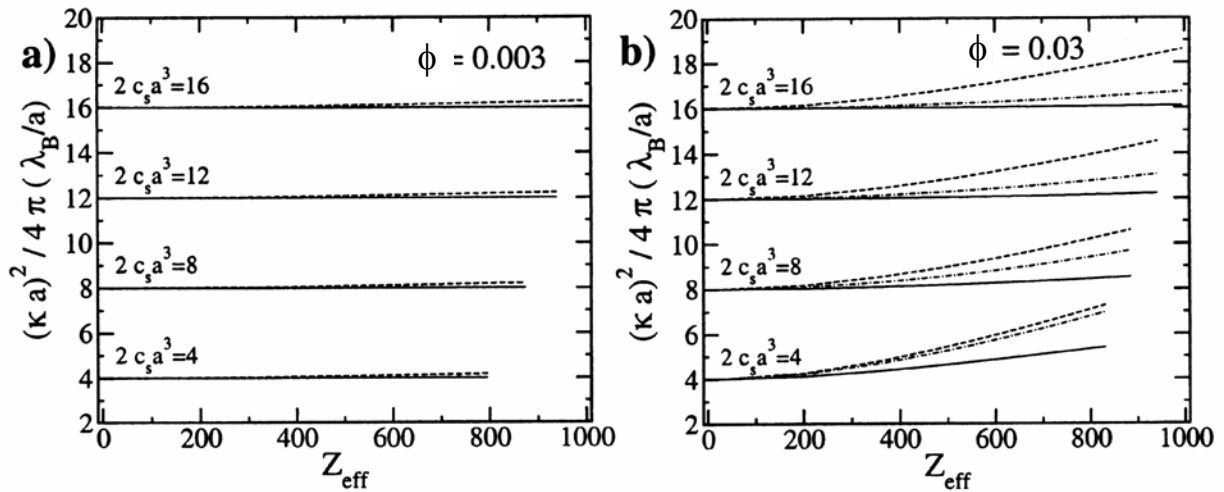


Abbildung 2.7: Verschiedene Abschirmparameter  $\kappa$  als Funktion der effektiven Ladung nach Alexander ( $Z_{\text{eff}} = Z_{PBC}^*$ ) von geladenen Partikeln mit  $60\text{nm}$  Radius für verschiedene Salzkonzentrationen bei einem Volumenbruch von  $0,3\%$  und  $3\%$ . Die Salzkonzentrationen werden hier in der Einheit  $\text{m}^{-3}$  eingesetzt. Die durchgezogene Linie gibt den Abschirmparameter  $\kappa_{PBC}^*$  nach Gleichung 2.17 wieder. Die gestrichelte Kurve zeigt den Abschirmparameter  $\kappa_{MDA}^*$  nach Gleichung 2.22. Die Kurven für den Verlauf von  $\kappa^*$  nach Gleichung 2.23 werden gestrichelt-punktiert dargestellt.  $\kappa^*$  ist in a) nahezu identisch mit  $\kappa_{MDA}^*$ , entspricht also den gestrichelten Verläufen. Man erkennt, dass mit zunehmender effektiver Ladung und zunehmenden Volumenbruch die Unterschiede der einzelnen Abschirmparameter größer werden.

<sup>8</sup>Der Volumenbruch gibt den prozentualen Anteil der Kolloidpartikel am Gesamtvolumen wieder:  $\phi = 4/3\pi a^3 n$ , wobei  $a$  der Partikelradius und  $n$  die Anzahldichte ist.

## 2.3 Phasenverhalten

Im vorhergehenden Abschnitt wurden eine Anzahl von Wechselwirkungen zwischen kolloidalen Partikeln von attraktiver und repulsiver Natur vorgestellt. Diese Wechselwirkungen führen zu einem interessanten und teilweise komplexen Phasenverhalten kolloidaler Suspensionen. In einigen Fällen kann dieses Phasenverhalten eine Analogie zum Phasenverhalten von Materie darstellen, in denen die Kolloidpartikel die Rolle von Atomen oder Molekülen übernehmen. In kolloidalen Systemen kann man gasartige, fluide, kristalline und amorphe Phasen vorfinden. Im Folgenden soll auf das Phasenverhalten von attraktiv sowie repulsiv wechselwirkenden Systemen kurz eingegangen werden, wobei die Aufmerksamkeit insbesondere auf den in dieser Arbeit verwendeten elektrostatisch stabilisierten Systemen liegt.

### Phasendiagramm attraktiv wechselwirkender Kolloidsysteme

Ist die Wechselwirkung zwischen den Kolloiden attraktiv, so erwartet man in direkter Analogie zum gas- flüssig Übergang in molekularen Systemen ebenfalls einen Phasenübergang von einer gasartigen in eine ungeordnete, kondensierte Phase. Der beste Weg um dies zu realisieren, besteht in der Hinzugabe von nicht adsorbierenden Polymerknäulen in die sterisch oder elektrostatisch stabilisierte Kolloidsuspension, welche zu einer relativ schwachen attraktiven Wechselwirkung führt (siehe oben), dessen Stärke von der Polymerkonzentration abhängt.

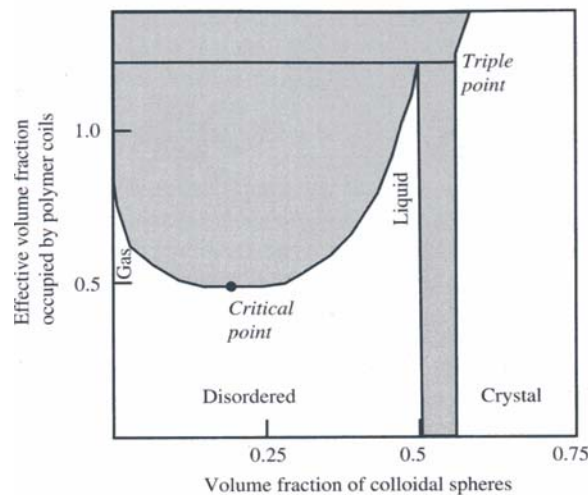


Abbildung 2.8: Von Ilett et al. [38] theoretisch bestimmtes Phasendiagramm einer Kolloid-Polymer-Mischung. Die qualitativen Merkmale dieses Diagramms sind relativ unkompliziert. Ist die attraktive Wechselwirkung sehr schwach, erhält man einen flüssig- fest Phasenübergang aufgrund der sterischen Repulsion zwischen den Partikeln. Wird der attraktive Anteil des Potentials aufgrund der Erhöhung der Polymerkonzentration stärker, kann man eine gas- flüssig Phasenseparation beobachten. Dieser Übergang kann kontinuierlich erfolgen und somit erhält man einen kritischen Punkt. Ist jedoch das Koexistenzvolumen der flüssigen Phase groß genug, kann diese Phase ihre freie Energie durch den Übergang in einen geordneten Zustand weiter verringern.

Ein Beispiel eines von Ilett et al. [38] theoretisch berechneten Phasendiagramms einer solchen Kolloid- Polymer- Mischung findet sich in Abbildung 2.8. Hier ist die Polymerkonzentration (und somit die Stärke der Wechselwirkung) gegen den Volumenbruch der Partikel aufgetragen. Dieses Phasendiagramm zeigt eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen. Sie haben außerdem eine große Ähnlichkeit mit solchen molekularer Systeme in einer Temperatur/Dichte- Auftragung, erscheinen jedoch invertiert aufgrund der Tatsache, dass die Erhöhung der Polymerkonzentration sich wie eine inverse Temperatur verhält [21, 39].

### Hartkugel- Phasendiagramm

Im Falle einer Hartkugel- Wechselwirkung ist das Phasendiagramm durch die Entropie geprägt. Somit ist das Hartkugel- Phasendiagramm ein eindimensionales Phasendiagramm, welches nur vom Volumenbruch  $\phi$  des Systems abhängig ist. Für geringe Volumenbrüche ist annähernd keine Wechselwirkung vorhanden und somit ein fluider Zustand anzutreffen. Zwischen einem Volumenbruch von 0,494 und 0,545 ist die Koexistenz eines fluiden und kristallinen Zustandes beobachtbar und oberhalb von 0,545 bis zum Maximalwert von 0,7405 ist eine dichteste Kugelpackung vorzufinden. Ein weiterer anzutreffender Zustand ist zwischen 0,58 und 0,637 der amorphe (glasartige) Zustand. Dieser Zustand kann dann erzeugt werden, wenn man den Volumenbruch der metastabilen Schmelze sehr schnell auf einen Wert über 0,58 erhöht. Schematisch ist das Hartkugel- Phasendiagramm in Abbildung 2.9 dargestellt.

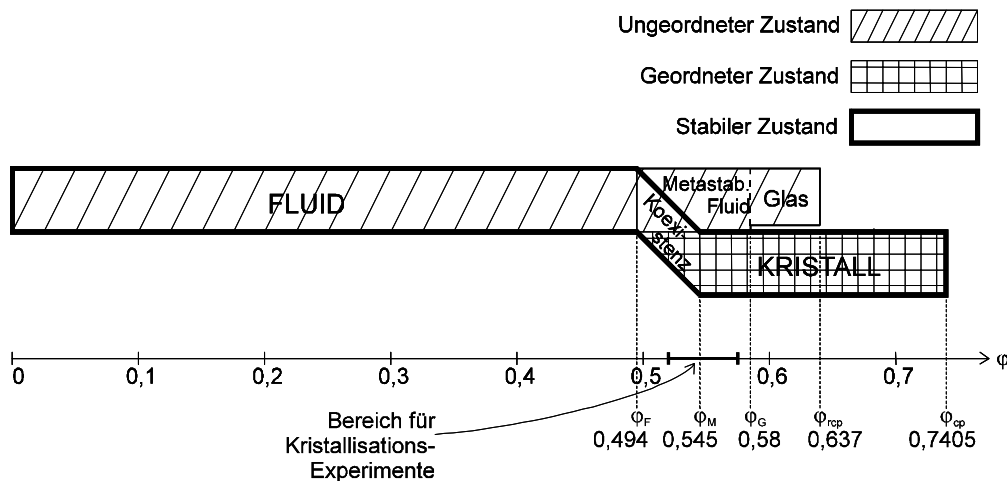


Abbildung 2.9: Eindimensionales HK-Phasendiagramm entnommen aus [40]. Die einzelnen, besonders bezeichneten Volumenbrüche (hier mit  $\phi$  gekennzeichnet) sind im Text weiter erläutert. Dabei stehen die Indizes für: F : Freezing, M : Melting, G : Glass transition, rcp : random closed packed und cp : closed packed.

Die Ursachen für dieses Phasenverhalten sind im Unterschied von Volumen- und Konfigurationsanteil der Entropie zu sehen. Das Hartkugel- Phasendiagramm wurde experimentell ausgiebig untersucht und ist theoretisch verstanden [41, 42, 43].

### 2.3.1 Phasendiagramme ladungsstabilisierter Suspensionen

Die in dieser Arbeit verwendeten kolloidalen Partikel wechselwirken über eine repulsive Coulombkraft. Die Größe und damit die Reichweite dieser Wechselwirkung kann, wie man anhand der Gleichung 2.15 erkennt, durch mehrere Parameter variiert werden. Dazu gehören in erster Linie die Partikelanzahldichte  $n$ , die Salzkonzentration  $c_s$ , der Partikelradius  $a$  und die effektive Ladung.

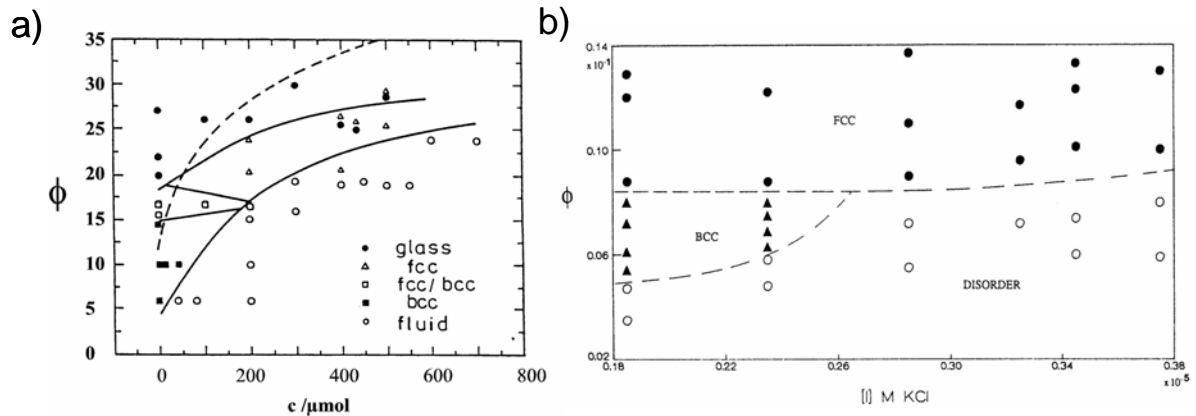


Abbildung 2.10: Phasendiagramme ladungsstabilisierter Modellkolloide. a) Phasendiagramm von Polystyrolpartikeln mit 91nm Durchmesser in einer 9:1 Methanol- Wasser-Mischung. Der Volumenbruch ist hier in Prozent angegeben. Die Linien beschreiben die Phasengrenzen [11]. b) Phasendiagramm von Polystyrolpartikeln mit 67nm Durchmesser in Wasser: fcc ( $\bullet$ ), bcc ( $\blacktriangle$ ), fluid ( $\circ$ ) [12].

Im Gegensatz zu atomaren Systemen, wo das Phasendiagramm in Abhängigkeit von den experimentellen Parametern Druck  $P$  und Temperatur  $T$  ausgedrückt wird, wird in geladenen kolloidalen Systemen die Wechselwirkung durch die experimentellen Parameter Partikelanzahldichte und Salzkonzentration variiert. Oft wählt man anstatt der Teilchenzahldichte  $n$  den Volumenbruch  $\phi$  der Kolloidpartikel. Je nach Veränderung dieser Parameter und der damit verbundenen Variation in der Stärke der Wechselwirkung liegen kolloidale Suspensionen in einer fluiden<sup>9</sup>, kristallinen oder glasartigen [44, 45, 46] Phase vor. Die kristalline Phase zeigt dabei sowohl bcc als auch fcc- Strukturen. Die Abbildung 2.10 zeigt zwei experimentell bestimmte Phasendiagramme [11, 12], in welchen konventionsgemäß die Salzkonzentration über die Ordinate und der Volumenbruch über die Abszisse aufgetragen wird. Diese zwei gezeigten Phasendiagramme stehen stellvertretend für diejenigen vieler anderer Autoren. Für sehr niedrige Salzkonzentrationen  $c_s$  kann man die Phasen in der Reihenfolge fluid, bcc, fcc, Glas bei steigendem Volumenbruch  $\phi$  erkennen. Zwischen der fluiden und der kristallinen Phase sowie zwischen den beiden kristallinen Phasen findet man Koexistenzbereiche. Auffällig ist hier, dass in geladenen Systemen schon bei sehr viel geringeren Volumenbrüchen Kristallisation beobachtet wird

<sup>9</sup>Ein Phasentübergang zwischen einer glasartigen und einer flüssigen Phase kann nicht beobachtet werden, da in kolloidalen Systemen im Gegensatz zum Lenard- Jones- Potential atomarer Systeme keine attraktive Paarwechselwirkung vorhanden ist. Im thermodynamischen Sinne sind diese Systeme analog zu überkritischen atomaren Fluiden, daher der Name.

als bei HK- Systemen. Im salzfreien Zustand ist die elektrostatische Repulsion am größten und hängt nur noch von der Distanz der Kolloidpartikel ab. Durch Zugabe von Salz wird die elektrostatische Wechselwirkung immer stärker abgeschirmt und somit die Wechselwirkungsenergie verringert.

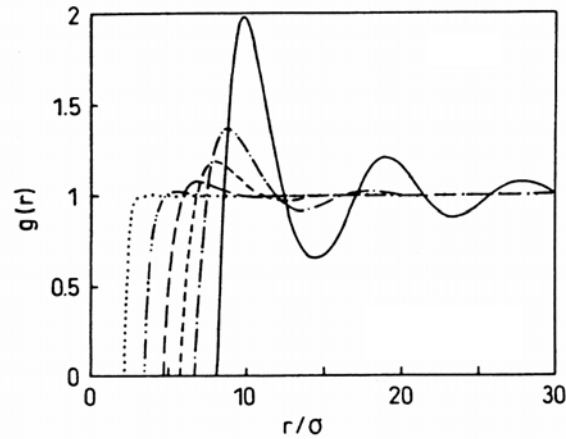


Abbildung 2.11: Die Darstellung zeigt Paarkorrelationsfunktionen geladener Polystyrolpartikel mit einem Radius von  $\sigma = 84\text{nm}$  und einer effektiven Ladung  $Z^* = 438$  und einem Volumenbruch  $\phi = 6,2 \cdot 10^{-4}$  in wässriger Lösung. Die Salzkonzentrationen variieren von  $c_s = 0, 5, 10, 20, 50, 200 \cdot 10^{-6}\text{mol/l}$ . Die gepunktete Kurve entspricht dabei der höchsten Salzkonzentration und zeigt eine Paarverteilungsfunktion für eine gasartig geordnete Probe. Die durchgezogene Kurve korrespondiert mit dem salzfreien Zustand und somit der höchsten Wechselwirkungsenergie. Es zeigt sich ein hochgeordneter fluider Zustand (aus [10]).

Die elektrostatische Abstoßung der Partikel bedingt eine Minimierung der elektrostatischen Energie. Der energetisch günstigste Zustand resultiert dann bei geeigneter Parameterwahl in einer regelmäßigen Anordnung der Partikel in einer kristallinen Struktur. Dieser Zustand kann eintreten, weil die elektrostatische Wechselwirkung am Ort der nächsten Nachbarpartikel größer als die thermische Energie  $k_B T$  ist. Hat man nun soviel Salz hinzugegeben, so dass die Wechselwirkung am Ort der nächsten Nachbarn den Wert  $k_B T$  der thermischen Energie erreicht, kann die den kristallinen Zustand auszeichnende Fernordnung nicht mehr aufrechterhalten werden. In diesem Fall spricht man von einem fluiden Zustand, in welchem nur noch eine Nahordnung besteht. Genauer heißt dies, dass andere Partikel nur noch mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit in einem bestimmten Abstand vorzufinden sind. Mathematisch wird dies durch die Paarkorrelationsfunktion  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  beschrieben. Die Paarkorrelationsfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit an, am Ort  $\mathbf{r}_2$  ein Partikel zu finden, wenn sich das Referenzpartikel am Ort  $\mathbf{r}_1$  befindet. Für ein isotropes System ist die Paarkorrelationsfunktion nur noch vom Betrag des Abstandes zwischen den Teilchen abhängig:  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow g(r)$ . Paarkorrelationsfunktionen werden dabei so normiert, dass für völlig unkorrelierte Systeme  $g(r) = 1$  gilt. In Abbildung 2.11 sind die Kurvenverläufe der Paarkorrelationsfunktionen geladener Polystyrolpartikel bei verschiedenen Salzgehalten dargestellt.

Im Übergangsbereich von der fluiden zur kristallinen Phase treten fluide Domänen neben kristallinen Bereichen auf. Diese Bereiche bezeichnet man als Koexistenzbereiche. Bei hohen Volumenbrüchen tritt weiterhin in der kristallinen Suspension ein Phasenübergang von der bcc- Phase in die fcc- Phase auf. Dies ist darin begründet, dass sich der Charakter des Wechselwirkungspotentials mit dem Volumenbruch verändert<sup>10</sup>. Beginnend mit einem weichen, weitreichenden Potential bei niedrigen Volumenbrüchen hin zu einem harten, kurzreichweitigen Potential bei hohen Volumenbrüchen. Bei kurzreichweiger Wechselwirkung ordnen sich die Partikel in einer dichtesten Kugelpackung, fcc- oder hcp- Struktur, während bei einer isotropen, langreichweitigen Wechselwirkung die bcc- Struktur im Allgemeinen bevorzugt ist. Dies liegt daran, dass im fcc- Gitter bei gleicher Dichte der Abstand zwischen nächsten Nachbarn 3% größer ist als im bcc- Gitter, dafür aber im fcc- Gitter jeder Gitterplatz 12 nächste Nachbarn hat, im bcc- Gitter jedoch nur 8 nächste Nachbarn.

Die Auftragung des Phasendiagramms elektrostatisch stabilisierter Kolloidsysteme im  $\phi$ - $c_s$ - Diagramm hat zwei wesentliche Nachteile. Zum einen lässt sie sich schwer vergleichen mit atomaren Systemen, die im  $T$ - $P$ - Diagramm dargestellt werden, zum anderen ist sie nicht universell, sondern von etlichen Parametern abhängig (Ladung, Teilchengröße, Temperatur, Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels etc.). Mit thermodynamischen Argumenten lässt sich begründen, dass das Phasendiagramm solcher Systeme im Falle absolut monodisperser Partikel von zwei Parametern abhängt: von einer dimensionslosen Temperatur  $\hat{T}$  und einem dimensionslosen Kopplungsparameter  $\lambda$  [47].

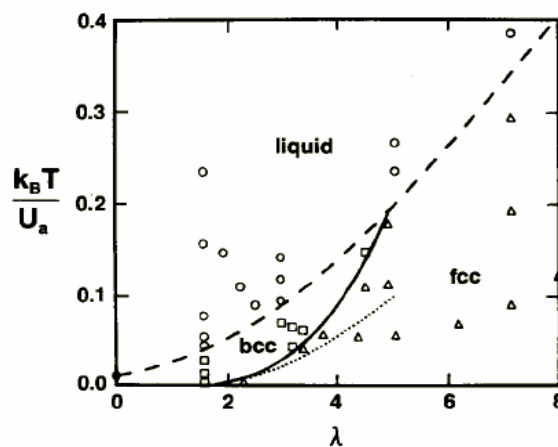


Abbildung 2.12: *Theoretisches Phasendiagramm aus Computersimulationen für elektrostatisch stabilisierte Kolloide nach Robbins et al. [47]. Es sind folgende Zustände aufgetragen: fluid ( $\circ$ ), bcc ( $\square$ ), fcc ( $\triangle$ ). Die gestrichelte Linie stellt die Phasengrenze fluid- kristallin und die durchgezogene Linie die Phasengrenze bcc- fcc dar.*

Da diese Parameter nicht von vornherein definiert oder festgelegt sind, wird für die dimensionslose Temperatur das Verhältnis aus thermischer Energie und einer typischen,

<sup>10</sup>Bei einem weitreichenden Potential ist die Abschirmlänge  $\kappa^{-1}$  vergleichbar mit dem mittleren Teilchenabstand  $\bar{d}$ . Bei Zunahme des Volumenbruchs  $\phi$  nimmt die Abschirmlänge ab und zwar mit der Quadratwurzel aus dem Volumenbruch, während der Teilchenabstand nur mit der Kubikwurzel aus  $\phi$  abnimmt.

leicht zu berechnenden Systemenergie genommen:  $\tilde{T} = k_B T / V(\bar{d})$  mit  $V(\bar{d})$  als Zweiteilchenwechselwirkung am mittleren Teilchenabstand  $\bar{d} = n^{-1/3}$ . Für den Kopplungsparameter wird  $\lambda = \kappa \bar{d}$  gewählt, so dass dieser das Verhältnis zwischen mittleren Teilchenabstand und der Abschirmlänge angibt. Je größer also  $\lambda$  ist, umso kürzer ist die Reichweite des Potentials. Der durch Computersimulationen bestimmte Verlauf der Phasengrenzen ist in dieser Notation in Abbildung 2.12 aufgetragen [47]. Die Phasengrenzen aus dieser Abbildung können durch Umrechnen in experimentell bestimmte Phasendiagramme geladener monodisperser Systeme eingetragen werden.

### Berücksichtigung von Mehrkörperkräften

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass für die Erklärung des Phasenverhaltens kolloidaler Suspensionen mit Hilfe des Debye-Hückel-Potentials eine paarweise Additivität der effektiven Wechselwirkung angenommen wird, d.h. der Hamiltonian von  $N$  Kolloiden mit den Koordinaten  $r_j$  ( $i = 1, \dots, N$ ) nimmt die Form  $H_2 = \sum_{i < j}^N V(r_{ij})$  an, wobei  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  gilt. Kürzliche von Hynninen et al. [48, 49] veröffentlichte Arbeiten zum Phasenverhalten von geladenen Systemen argumentieren, dass die paarweise Additivität des Potentials nur dann eine gute Approximation sein kann, wenn die Reichweite des Paarpotentials  $V(r)$  klein im Vergleich zum Partikelradius ist, d.h. wenn für den Kopplungsparameter  $\kappa a \gg 1$  gilt. Im Gegensatz dazu kommt es zur Überlappung der Ionenwolken und somit zu Wechselwirkungen höherer Ordnung (Drei-Körper-Wechselwirkungen oder höher), wenn die Salzkonzentration abgesenkt wird, d.h. wenn letztendlich  $\kappa a \lesssim 1$  gilt. Für typische Kolloiddurchmesser ist dies bei Salzkonzentrationen im Bereich von  $10^{-7} \text{ mol/l} \leq c_s \leq 10^{-5} \text{ mol/l}$  gegeben, wobei  $\kappa^{-1} \simeq 100 - 1000 \text{ nm}$  für Wasser als Lösungsmittel bei Raumtemperatur gilt.

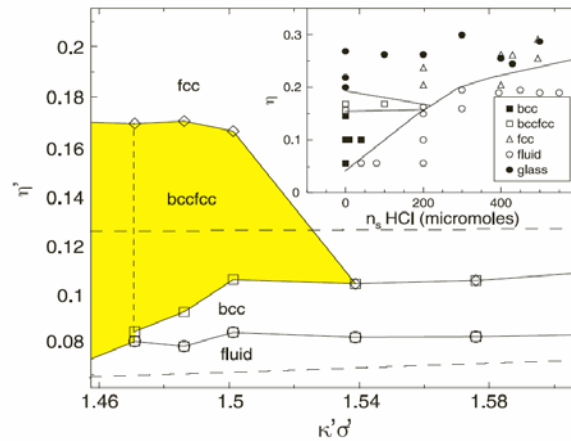


Abbildung 2.13: Von Hynninen et al. [48] berechnetes Phasendiagramm für eine Suspension mit Partikeln eines Durchmessers von 32 nm und einer Oberflächenladung von  $Z = 80$  unter Berücksichtigung von Dreikörperkräften. Die Ordinate  $\eta$  beschreibt hier die Packungsdichte der Kolloide und die Abszisse den dimensionslosen Abschirmparameter  $\kappa\sigma$  eines Salzreservoirs im osmotischen Kontakt mit der Suspension ( $\sigma = 2a =$  Partikeldurchmesser). Es ist zu beachten, dass  $\kappa$  nicht von der Packungsdichte der Kolloidpartikel abhängt. Die Einfügung zeigt zum Vergleich das experimentell bestimmte Phasendiagramm von Sirota, welches komplett in Abbildung 2.10a dargestellt ist.

Vor kurzem von Brunner et al. [50] durchgeführte Messungen der radialen Verteilungsfunktion bei niedrigem Salzgehalt an zweidimensionalen Kolloidsystemen zeigen bei überschreiten einer bestimmten Partikelkonzentration ein abgeschnittenes Debye-Hückel-Potential und weisen somit auf ein Zusammenbrechen der paarweisen Additivität des Wechselwirkungspotentials hin. Die von Hynninen theoretisch berechneten Phasendiagramme unter Berücksichtigung von Dreikörperkräften werden in Abbildung 2.13 mit den experimentellen Resultaten von Sirota verglichen (siehe dazu auch Abbildung 2.10a). Es treten dabei einige Abweichungen auf, welche die Autoren auf die Wirksamkeit von Termen vierter und höherer Ordnung im Potential bei niedrigen Salzkonzentrationen zurückführen. So sagt z.B. das Phasendiagramm im Bereich niedriger Salzkonzentrationen keine stabile bcc-Phase voraus. Weiterhin stimmen die Packungsdichten des Koexistenzbereichs zwischen bcc und fcc-Phase quantitativ nicht überein. Aus diesem Grunde sehen Hynninen et al. ihre Berechnungen im Vergleich zum Bild der paarweisen Additivität lediglich als eine Korrektur erster Ordnung.

## 2.4 Kinetik von Phasenübergängen

Allgemein können Systeme in verschiedenen Phasen (gasförmig, flüssig, fest,...) mit verschiedenen Ordnungszuständen vorliegen, die von externen thermodynamischen Parametern wie Druck, Temperatur oder elektrischen und magnetischen Feldern abhängen. Unter einem Phasenübergang versteht man dabei die Umwandlung des Ordnungszustandes eines Systems in einen anderen. Ursache für einen Phasenübergang ist die Differenz der freien Enthalpie zwischen den beiden betrachteten Phasen. Die geringste freie Enthalpie korrespondiert mit der stabilsten Phase und bestimmt somit den Ordnungszustand des Systems:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , wobei  $\Delta H$  die Enthalpieänderung und  $\Delta S$  die Entropieänderung des Phasenüberganges beschreibt. Jedoch kann die freie Enthalpieänderung nicht die auftretenden Strukturen während und nach Beendigung des Phasenüberganges erklären, da die neu entstehende Phase nicht spontan, sondern vielmehr durch die zeitlich fortschreitende Umordnung der beteiligten Partikel entsteht. Hierfür ist die Betrachtung der Kinetik des Phasenüberganges erforderlich.

Ein Beispiel eines Phasenübergangs ist der Nukleationsprozess von der Schmelze in die kristalline Phase, also der Übergang einer fluiden Nahordnung in eine kristalline Fernordnung, in der die Partikel auf bestimmten Gitterplätzen regelmäßig im Raum angeordnet sind. Von großer Wichtigkeit für diese Arbeit ist der Phasenübergang der Kristallisation in kolloidalen Systemen. Dieser soll deshalb im Folgenden sowohl energetisch als auch kinetisch mit modellhaften Beschreibungen genauer beleuchtet werden. Dabei soll gezeigt werden, dass es möglich ist, Modelle, die für atomare Festkörper entwickelt wurden, in den Bereich wechselwirkender Kolloide zu übertragen.

### 2.4.1 Nukleation

Bei der Nukleation hat man zwischen zwei möglichen Mechanismen zu unterscheiden, zum einen der homogenen Nukleation, bei der sich aufgrund von Fluktuationen in der Schmelze Keime bilden, die weiter anwachsen können. Dies geschieht an vielen Punkten in der Suspension räumlich und zeitlich verteilt, so dass es zur Entstehung eines polykristallinen Gefüges kommt. Der zweite Mechanismus ist die heterogene Nukleation. Dabei bildet

sich der Kristall an in der Schmelze vorhandenen Fremdkörpern (Heterogenitäten). Die dabei entstehenden Kristalle sind oft größer als im homogenen Fall und besitzen eine Vorzugsorientierung.

### Thermodynamik der homogenen Nukleation

Eine einfache energetische Beschreibung liefert die klassische Nukleationstheorie. Sie geht auf die Arbeit über Keimbildungsprozesse von Volmer und Weber [51] zurück, welche die Kondensation von Wassertröpfchen aus der übersättigten Gasphase beschreibt. Dabei kommt es zu den erwähnten zeitlichen und räumlichen Dichtefluktuationen, die lokal zur Agglomeration von wachstumsfähigen Keimen führen können. Die Bildung von Keimen impliziert stets einen Energiegewinn durch die Umsetzung eines Volumenanteils der Phase höherer in die Phase niedrigerer freier Enthalpie, andererseits einen Energiebedarf zur Bildung der Keimoberfläche. Im Falle eines sphärisch anwachsenden Keims mit dem Radius  $r$  ergibt sich für die freie Enthalpiedifferenz:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 n \cdot \Delta\mu \quad (2.24)$$

Die Größe  $\gamma$  ist die Grenz- oder Oberflächenspannung, die aufgebracht werden muss, wenn man ein Teilchen dem Keim hinzufügt. Man bezeichnet deshalb den ersten Summanden oft auch als Oberflächenterm  $\Delta G_{ob}$ . In einem atomaren Festkörper ist diese Energie wohlbekannt und stets positiv, für die in dieser Arbeit untersuchten ladungsstabilisierten kolloidalen Systeme wird sie noch genauer diskutiert (siehe Kapitel 5.2). Der zweite Summand wird als Volumenterm bezeichnet  $\Delta G_{vol}$ . In diesem beschreibt  $\Delta\mu$  hier die chemische Potentialdifferenz zwischen der kristallinen und der fluiden Phase,  $\Delta\mu = \mu_k - \mu_f$ , pro Partikel. Die chemische Potentialdifferenz ist ein Maß für die Unterkühlung des Systems und unterhalb des Schmelzpunktes immer negativ.

Die Partikelanzahldichte  $n$  ist in kolloidalen Systemen ein entscheidender Ordnungsparameter. Im Gegensatz zu Phasentübergängen in atomaren Systemen, wo die Unterkühlung meist durch die Temperatur bestimmt wird, ist in kolloidalen Systemen die Partikelanzahldichte der entscheidende, variable Parameter. Weiterhin gilt Gleichung 2.24 exakt nur für isotherm- isobare Prozesse, was insbesondere auf kolloidale Systeme zutrifft, da das die Partikel umgebende Lösungsmittel den osmotischen Druck konstant hält und wie ein großes Wärmebad wirkt, welches einer möglichen Erwärmung durch den Nukleationsprozess entgegenwirkt<sup>11</sup>. Abbildung 2.14 zeigt schematisch sowohl den Verlauf des Oberflächen- und des Volumenterms als auch den Gesamtverlauf  $\Delta G$  in Abhängigkeit vom Keimradius. Das entgegengesetzte Vorzeichen der beiden Summanden führt zur Bildung eines Maximums bei einem kritischen Keimradius  $r^*$ . Diesen kritischen Keimradius muss der Keim überwinden, um unter Energiegewinn weiter anzuwachsen. Bleibt er unterhalb dieser Schwelle, so zerfällt er wieder.

<sup>11</sup>Die latente Wärme  $\Delta H$ , die bei der Kristallisation einer kolloidalen Suspension frei wird, beträgt etwa  $k_B T$  pro Partikel. Williams, Crandall und Wojtowitz [52] haben die freiwerdende latente Wärme zu  $\Delta H = 4,8 \text{ kcal/mol}$  bei einer für kolloidale Systeme typischen Partikelanzahldichte von  $n = 10^{19} \text{ m}^{-3}$  abgeschätzt. Dies führt zu einer Temperaturerhöhung von nur  $\Delta T = n N_A c_w \Delta H = 8 \cdot 10^{-8} \text{ K}$ , wobei  $c_w$  die spezifische Wärme von Wasser und  $N_A$  die Avogadro-Konstante ist. Somit kann die Kristallisation von kolloidalen Systemen als ein isothermer Vorgang angesehen werden.

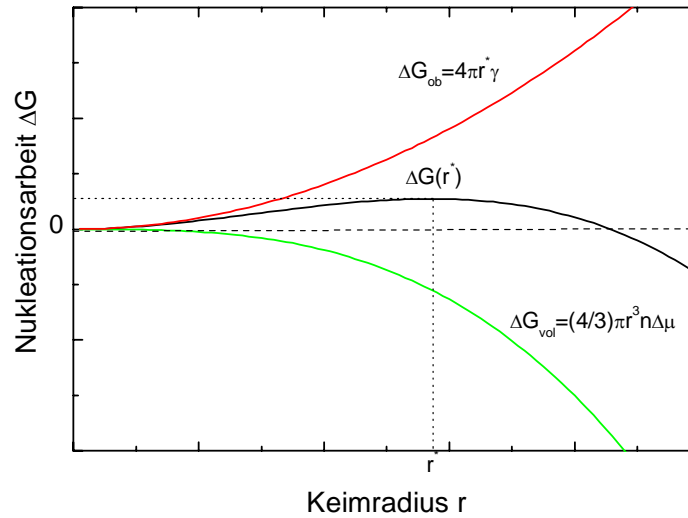


Abbildung 2.14: Nukleationsarbeit zur Erzeugung eines Keims mit dem Radius  $r$ . Die gesamte Nukleationsarbeit setzt sich aus zwei einander konkurrierenden Termen, dem Oberflächenterm  $\Delta G_{ob}$  und dem Volumenterm  $\Delta G_{vol}$ , zusammen. Bei  $r^*$  entsteht dadurch ein Maximum. Der Keim kann ungehindert unter Energiegewinn weiterwachsen, wenn dieses Maximum überwunden wird.

Der kritische Radius ergibt sich aus der ersten Ableitung von Gleichung 2.24 und erfüllt die Beziehung

$$r^* = -\frac{2\gamma}{n\Delta\mu} . \quad (2.25)$$

Somit ergibt sich für den Wert der Nukleationsbarriere:

$$\Delta G^* = \Delta G(r^*) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(n\Delta\mu)^2} . \quad (2.26)$$

Die Größe des kritischen Keims, als auch die Höhe der zu überwindenden Energiebarriere fällt mit zunehmender Übersättigung der Schmelze. Die Anzahl der Partikel in einem kritischen Keim,  $i^*$ , folgt aus

$$i^* = \frac{4}{3}\pi (r^*)^3 \cdot n = \frac{32\pi\gamma^3}{3|\Delta\mu|^3 n^2} . \quad (2.27)$$

An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass obige energetische Betrachtung mit Hilfe der phänomenologischen Thermodynamik abgeleitet wurde. Die phänomenologische Thermodynamik stellt eine Kontinuumstheorie dar, die zur Beschreibung makroskopischer Systeme geeignet ist. Für kleine Keime mit einer kleinen Anzahl an Partikeln muss ihre Gültigkeit deshalb in Frage gestellt werden. Weiterhin ist die makroskopische Oberflächenspannung  $\gamma$  nur für den Gleichgewichtszustand definiert. Hier findet sie allerdings Eingang in einen Nicht-Gleichgewichtsprozess.

### Thermodynamik der heterogenen Nukleation

Neben der homogenen Nukleation kann es auch zur Nukleation an Verunreinigungen in der Schmelze oder an den Gefäßwänden kommen (heterogene Nukleation). Solche Fremdsubstrate begünstigen das Entstehen von Nukleationskeimen. Die Berechnung der Nukleationsarbeit von kleinen kondensierten Phasenbereichen auf einem nicht deformierbaren Substrat kann ähnlich wie die Nukleationsarbeit der homogenen Phase berechnet werden. Die Bildung eines heterogenen Keims auf einem Substrat beruht auf der Stabilisierung der Grenzfläche zwischen dem segmentförmigen Keim und der Restschmelze durch das Substrat (siehe Abbildung 2.15). Es lässt sich eine Gleichgewichtsbedingung für die Grenzflächenspannungen  $\gamma$  aufstellen:

$$\gamma_{f,s} = \gamma_{k,s} + \gamma_{f,k} \cos \Theta , \quad (2.28)$$

wobei der Index  $s$  das Substrat kennzeichnet und  $\Theta$  den Benetzungswinkel darstellt.

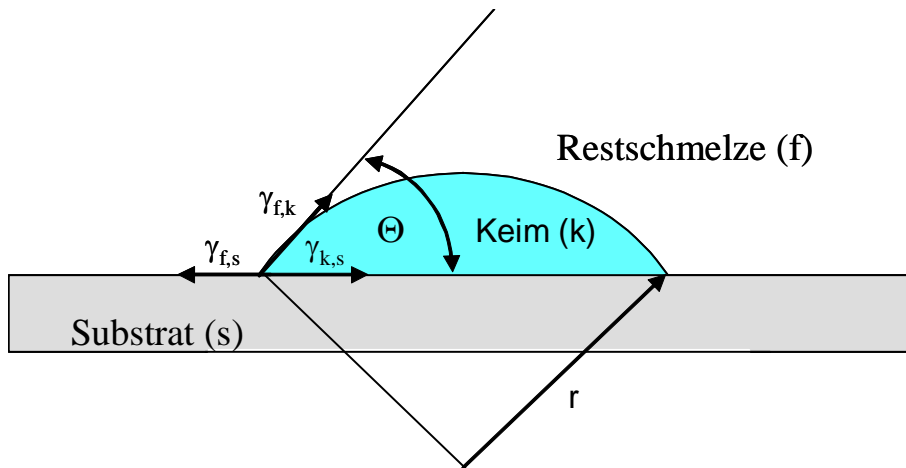


Abbildung 2.15: Aufwachsen eines heterogenen Keims auf einem Substrat. Der Keim wird stabilisiert durch das Gleichgewicht der Grenzflächenspannungen zwischen Substrat, Keim und Restschmelze.

Aus Abbildung 2.15 geht hervor, dass das Volumen des heterogenen Keims kleiner ist als das eines homogenen Keims bei gleichem Krümmungsradius  $r$ . Die Volumenreduktion in Abhängigkeit des Benetzungswinkels wird dann beschrieben durch:

$$f(\Theta) = \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \Theta + \cos^3 \Theta) . \quad (2.29)$$

Für alle Benetzungswinkel  $\Theta < 180^\circ$  ist  $f(\Theta)$  kleiner als eins, so dass die Aktivierungsenergie zur Bildung eines Keims um denselben Faktor reduziert ist:

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot f(\Theta) . \quad (2.30)$$

Gleichung 2.30 beinhaltet neben der homogenen Nukleation ( $\Theta = 180^\circ$ ) auch den zweiten Grenzfall des ideal benetzenden Substrats ( $\Theta = 0^\circ$ ), bei dem es keine Schwelle für die Keimbildung gibt, und somit beginnt das Wachstum der Kristalle instantan [53, 54].

Die heterogene Nukleation überwiegt in der Nähe der Phasengrenze, während bei einer stark übersättigten Schmelze das entstehende Kristallvolumen fast ausschließlich aus homogen nukleierten Kristallen besteht. Durch Verwendung von geeigneten Probengefäßen und Präparationstechniken (Verhältnis Oberfläche/Volumen des Gefäßes, Gefäßmaterial, Vororientierung der Schmelze) kann man signifikanten Einfluss auf die Nukleationsmechanismen nehmen.

### Kinetik des homogenen Nukleationsprozesses

Um den Nukleationsvorgang auch in seinem Ablauf beschreiben zu können, erweist sich die Betrachtung dieses Phasentübergangs mit kinetischen Modellen als äußerst hilfreich. Volmer und Weber [51] erkannten zuerst die Wichtigkeit, die Kinetik der Nukleation in bestehende Theorien mit einzubinden. Ihre zentralen Ideen wurden zunächst von Farkas [55] und schließlich von Becker und Döring [56] sowie von Zeldovic [57] und Frenkel [58] zu einem kinetischen Modell der Nukleation erweitert. Die wichtigsten Ergebnisse sollen hier dargestellt werden.

Mit der Frage nach der Bildung einer stabilen kristallinen Phase aus einer übersättigten fluiden Phase ist die Häufigkeit, mit welcher sich kritische Keime mit einer Partikelanzahl  $i > i^*$  innerhalb eines Volumenelements bilden (also die Nukleationsratendichte), in erster Linie von Interesse. Bezeichne nun  $A_i$  im Folgenden einen Keim bestehend aus  $i$  Partikeln. Nach dem Boltzmannschen Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines solchen Keims,  $A_i$ , bestimmt durch  $P_i = \exp(\Delta S_i/k_B)$ , wobei  $\Delta S_i$  die mit der Bildung des Keims verbundene Entropieänderung bedeutet.  $\Delta S_i$  kann bei vernachlässigbarer Wärmetönung des Keimbildungsprozesses durch die freie Enthalpieänderung  $\Delta G_i$  ausgedrückt werden:  $\Delta S_i = -\Delta G_i/T$ . Die Wahrscheinlichkeit  $P$  für das Entstehen eines kritischen Keims  $A_{i^*}$  ist also:

$$P_{i^*} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{i^*}}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right). \quad (2.31)$$

Für die Zahl der pro Sekunde und pro Volumeneinheit entstehenden Keime  $J$ , also für die Nukleationsratendichte, erwartet man deshalb:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right). \quad (2.32)$$

Der Vorfaktor  $J_0$  bleibt in der bisherigen rein thermodynamischen Betrachtung noch unbestimmt und kann erst durch eine kinetische Überlegung gefunden werden. Aus diesem Grunde bezeichnet man ihn oft auch als "kinetischen Vorfaktor".

Die Bildung von kritischen Keimen durch Partikelkondensation kann mit Hilfe einer Reaktionsgleichung dargestellt werden:



Ein Keim der größer ist als  $A_{i^*}$  wächst unter Energiegewinn weiter an, während ein kleinerer Keim wieder zerfällt. Die Rate, mit der sich diese Partikelkondensation vollzieht, kann durch eine Kondensationsrate  $\beta^*$  beschrieben werden. Unter Annahme einer zeitunabhängigen Nukleationsratendichte führt diese Vorgehensweise nach Becker und Döring sowie nach Frenkel zu einer Darstellung der Nukleationsratendichte, die mit derjenigen

in Gleichung 2.32 identisch ist, jedoch einen analytischen Ausdruck für den kinetischen Vorfaktor mitliefert. Als Endresultat ergibt sich:

$$J = n\beta^* \left( \frac{\lambda}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( \frac{-\Delta G^*}{k_B T} \right), \quad (2.34)$$

wobei  $\lambda = -(\partial^2 \Delta G_i / \partial i^2)_{i=i^*}$  die Breite der zu überwindenden Energiebarriere  $\Delta G^*$  beschreibt.

Die Kondensationsrate  $\beta^*$  kann leicht für die Gasphase bestimmt werden, für die flüssige Phase wird ihre Bestimmung jedoch ungleich schwerer. Turnbull und Fisher [59] nahmen dazu an, dass ein Partikel in unmittelbarer Nähe der Keimoberfläche eine Energiebarriere überwinden muss, um in den Kristallverband eingebunden zu werden. Danach ist die Kondensationsrate durch

$$\beta^* = 4(i^*)^{\frac{2}{3}} \cdot f \exp(-E_D^*/k_B T) \quad (2.35)$$

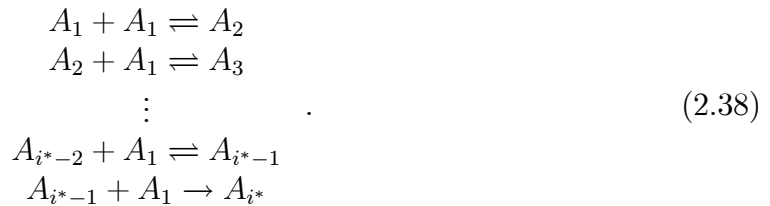
gegeben, wobei  $E_D^*$  die Aktivierungsenergie für die Diffusion des Partikels,  $f$  die Stossfrequenz<sup>12</sup> des Partikels gegen die Keimoberfläche darstellt und der Faktor  $4(i^*)^{\frac{2}{3}}$  die Anzahl der Partikel in der Oberfläche eines sphärisch angenommenen kritischen Keims beschreibt, wodurch der Anzahl der zur Verfügung stehenden Anlagerungspunkte für Partikel aus der fluiden Phase Rechnung getragen wird. Um die Nukleation in übersättigten kolloidalen Schmelzen zu beschreiben, muss man allerdings für  $\beta^*$  einen Ausdruck wählen, der die diffusive Dynamik in einem kolloidalen System repräsentiert. Ein Vorschlag zur Wahl der Kondensationsrate wurde von Russel [60] gemacht, der die Diffusion der kolloidalen Partikel in der fluiden Phase berücksichtigt:

$$\beta^* = 4(i^*)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{D_S^L}{l^2}. \quad (2.36)$$

Hierbei beschreibt  $D_S^L$  den Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten und  $l$  eine typische Distanz, über welche sich der Diffusionsprozess vollzieht. Für die Distanz  $l$  ist es sinnvoll den nächsten Nachbarabstand  $d_{NN} = n^{-\frac{1}{3}}$  zu wählen. Damit sieht die Nukleationsratendichte letztendlich wie folgt aus:

$$J = \underbrace{4(i^*)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{\lambda}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}}_A n^{\frac{5}{3}} D_S^L \exp \left( -\frac{\Delta G^*}{k_B T} \right). \quad (2.37)$$

An dieser Stelle sei angemerkt, dass in der bisherigen Beschreibung der Nukleation eine zeitunabhängige Nukleationsratendichte angenommen wurde. Allerdings müssen sich zunächst in einer homogenen Suspension die wachstumsfähigen Keime als Resultat einer ganzen Sequenz von bipartikulären Reaktionen heranbilden:



<sup>12</sup>Für atomare Systeme geben Turnbull und Fisher die Stossfrequenz mit  $f = k_B T/h$  an, wobei  $h$  die Plancksche Konstante ist.

Andere mögliche Mechanismen der Keimentstehung, wie die gleichzeitige Kollision zahlreicher Partikel oder die Kollision von zwei größeren Keimen, sind äußerst unwahrscheinlich aufgrund ihrer, im Vergleich zur Partikelanzahldichte der fluiden Phase, geringen Konzentration. Bevor die eigentliche Nukleation also beginnt, verstreicht eine "Induktionszeit"  $t_i$ . Die Zeitabhängigkeit des Nukleationsprozesses bis zum Erreichen einer konstanten, zeitu-nabhängigen Nukleationsratendichte sowie die Bestimmung von Induktionszeiten wurde von zahlreichen Autoren theoretisch beschrieben<sup>13</sup>. Hier sei das Resultat von Collins gegeben [62]:

$$J(t) = J \left[ 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp \left( -\frac{m^2 t}{t_i} \right) \right] \quad (2.39)$$

Dabei ist  $J$  die in Gleichung 2.37 gegebene zeitunabhängige Nukleationsratendichte und  $t_i = 2\pi k_B T / \lambda \beta^*$  die Induktionszeit des Nukleationsprozesses. Des Weiteren muss man berücksichtigen, dass mit fortschreitender Nukleation und einem Anwachsen der Keime zu immer größeren Kristalliten auch das für Nukleationsprozesse zur Verfügung stehende Volumen schrumpft. Steht kein freies Volumen mehr zur Verfügung, muss die Nukleationsrate zwangsweise einbrechen.

In diesem Unterkapitel wurde die klassische Beschreibung der Nukleation dargestellt und der diffusiven Dynamik in kolloidalen Systemen angepasst. Obgleich diese Theorie auf vielen Annahmen aufbaut, wird sie zum Verständnis der Nukleationskinetik in kolloidalen Systemen in späteren Kapiteln einen wichtigen Beitrag leisten.

Es sei an dieser Stelle noch auf ausführliche, geschlossene und weiterführende Darstellungen der Nukleationstheorie hingewiesen, die sich bei Mutaftschiev [63] und Tiller [64] finden. Eine ausführliche Herleitung der zeitunabhängigen und der zeitabhängigen Darstellung der Nukleationsratendichten (Gleichung 2.37 und 2.39) findet sich in Anhang A.1.

## 2.4.2 Das KJMA- Modell der Nukleation

Die Gleichungen der zeitunabhängigen Nukleationsratendichten  $J$  im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie zeigen die Verbindung zwischen freier Bildungsenthalpie für die Bildung eines wachstumsfähigen Keims  $\Delta G^*$ , der chemischen Potentialdifferenz  $\Delta\mu$  und der Oberflächenspannung  $\gamma$ . Diese experimentell schwer zugänglichen Parameter erfordern einen anderen Zugang zu den Nukleationsraten über leicht bestimmbare physikalische Größen. Einen solchen Zugang zeigt das Kolmogorov- Johnsen- Mehl- Avrami (KJMA)- Modell der Nukleation [65, 66, 67], welches auf den Annahmen der klassischen Nukleationstheorie aufbaut. Im Folgenden soll auf dieses Modell und die Ableitung der daraus resultierenden Nukleationsraten kurz eingegangen werden. Verfolgt wird hier eine mathematisch einfache und einprägsame Darstellung dieses Modells, wie es von Astuen [68] und Van Sicele [69] vorgeschlagen wurde.

Das KJMA- Modell geht von der Annahme aus, dass die Orte, an denen es zur Entstehung wachstumsfähiger Keime kommt, mit homogener Wahrscheinlichkeitsdichte über ein hinreichend großes Volumen  $V$  verteilt sind. Weiterhin ist die Nukleationsratendichte  $J$  konstant, und die Kristallkeime wachsen isotrop mit einer konstanten Oberflächengeschwindigkeit  $v$ . Die Kristallitkeime sollen genau dann ihr Wachstum einstellen, sobald sie mit einem anderen Kristallit zusammenstoßen. Im Folgenden sollen zur Vereinfachung

<sup>13</sup>Eine gute Übersicht hierzu findet sich bei Kelton [61].

zunächst nur punktförmige Kristallkeime betrachtet werden, die alle zu einem Zeitpunkt  $\tau_1$  entstehen. Weiterhin werde in dem Volumen  $V$  willkürlich ein Ursprung gewählt. Die Anzahldichte der Keime zum Zeitpunkt  $\tau_1$  sei  $N_1 = m_1/V$ .  $w(r)dr$  beschreibe dann die Wahrscheinlichkeit, dass sich der dem Ursprung am nächsten befindliche Keim zwischen dem Abstand  $r$  und  $r + dr$  von diesem entfernt aufhält. Dies ist gleich der Wahrscheinlichkeit, dass sich kein Keim innerhalb der Sphäre mit dem Radius  $r$  aufhält, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, dass ein einzelner Keim innerhalb der Kugelschale vorzufinden ist. Nach P. Hertz [70] lässt sich  $w(r)$  dann mit folgender Gleichung bestimmen (siehe auch Anhang A.2):

$$w(r) = \left( 1 - \int_0^r w(r') dr' \right) N_1 \cdot 4\pi r^2 . \quad (2.40)$$

Ableiten beider Seiten dieser Gleichung nach  $r$  und Lösen der so entstehenden Differentialgleichung ergibt für die Verteilungsfunktion:

$$w(r) = 4\pi r^2 N_1 \exp\left(\frac{-4\pi N_1 r^3}{3}\right) . \quad (2.41)$$

Aufgrund des isotropen Wachstums und der konstanten Oberflächenwachstumsgeschwindigkeit liegen dann nach der Zeit  $t > \tau_1$  sphärische Kristallite mit dem Radius  $v \cdot (t - \tau_1)$  vor. Dann ist die Wahrscheinlichkeit  $f(t)$ , den Ursprung innerhalb eines Kristallkeims zu finden, gleich der Wahrscheinlichkeit, dass sich der Keim bei seiner Entstehung innerhalb der Distanz  $v \cdot (t - \tau_1)$  vom Ursprung aufhält:

$$f(t) = \int_0^{v \cdot (t - \tau_1)} w(r) dr . \quad (2.42)$$

Da der Ursprung willkürlich gewählt wurde, korrespondiert  $f(t)$  mit dem in den kristallinen Zustand transformierten Volumenanteil  $(V_{tr}(t)/V) = f(t)$ .  $V_{tr}(t)$  bezeichnet dabei das zeitabhängige, transformierte Volumen. Ausführung der Integration in 2.42 ergibt dann für den nicht transformierten Volumenanteil:

$$1 - f(t) = \int_{v(t-\tau_1)}^{\infty} w(r) dr = \exp\left(-\frac{4}{3}\pi N_1 (v \cdot (t - \tau_1))^3\right) . \quad (2.43)$$

Um den untransformierten Volumenanteil in aufeinander folgenden Nukleationsereignissen zu bestimmen, soll  $(1 - f_i(t - \tau_i))$  den untransformierten Anteil zu einem Zeitpunkt  $t > \tau_i$  bezeichnen, wobei  $\tau_i$  der Zeitpunkt eines Nukleationsereignisses ist. Im Falle von zwei aufeinander folgenden Nukleationsereignissen zu den Zeitpunkten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  bestimmt sich der untransformierte Anteil des gesamten Volumens zum Zeitpunkt  $t$  zu  $1 - f(t) = [1 - f_1(t - \tau_1)][1 - f_2(t - \tau_2)]$ , da  $[1 - f_1(t - \tau_1)]V$  das Volumen beschreibt, welches noch nicht durch die zum Zeitpunkt  $t_1$  entstandenen Keime vereinnahmt wurde. Entsprechend kann  $[1 - f_2(t - \tau_2)]V$  für die zum Zeitpunkt  $\tau_2$  entstandenen Keime interpretiert werden. Dann ergibt sich für  $k$  aufeinander folgende Nukleationsereignisse:

$$1 - f(t) = q(t) = \prod_{i=1}^k [1 - f_i(t - \tau_i)] = \exp\left\{-\frac{4}{3}\pi \sum_{i=1}^n N_i [v \cdot (t - \tau_i)]^3\right\} , \quad (2.44)$$

wobei  $N_i = m_i/V$  die Anzahldichte der Keime ist, die zum Zeitpunkt  $\tau_i$  entstanden sind. Durch die Konvertierung der Summe in Gleichung 2.44 in ein Integral und den Übergang der Anzahldichte der Keime in eine Nukleationsratendichte  $J(t) = (dN(t)/dt)$  erhält man letztendlich für den nicht transformierten Volumenanteil:

$$q(t) = \exp \left\{ -\frac{4}{3}\pi \int_0^t J(\tau) [v \cdot (t - \tau)]^3 d\tau \right\} . \quad (2.45)$$

Unter der Annahme einer zeitunabhängigen Nukleationsratendichte  $dJ(t)/dt = 0$  ergibt die Berechnung dieses Ausdruckes für das nicht transformierte Volumen:

$$q(t) = \exp \left( -\frac{\pi}{3} J v^3 t^4 \right) . \quad (2.46)$$

Betrachtet werden soll nun wieder der diskrete Fall aufeinander folgender Nukleationsereignisse zu Zeitpunkten  $\tau_i$  mit  $\tau_i < \tau_{i+1}$ . Dann existieren nach dem ersten Nukleationsereignis zum Zeitpunkt  $\tau_1$   $N_1 V$  Kristallkeime im gesamten Volumen. Nach dem zweiten Nukleationsereignis zum Zeitpunkt  $\tau_2$  kommen dann  $N_2 [1 - f_2(t)] V$  Kristallkeime hinzu etc.. Für die Anzahldichte der Keime nach  $l$  Nukleationsprozessen ergibt sich dann folgende Summe:

$$\rho = \sum_{i=1}^l N_i [1 - f(\tau_i)] . \quad (2.47)$$

Für den kontinuierlichen Grenzfall unter der Annahme einer zeitunabhängigen Nukleationsratendichte wird somit aus 2.47:

$$\rho(t) = \int_0^t J \cdot q(\tau) d\tau . \quad (2.48)$$

Zu einem Zeitpunkt  $t_k$  ist die Schmelze vollständig auskristallisiert und somit kann die Anzahldichte der Kristallite mit 2.48 bestimmt werden. Aufgrund des schnell mit der Zeit abfallenden Integranden ( $q(t) \sim \exp(-t^4)$ ) in Gleichung 2.48 kann der Grenzwert des Integrals für  $t \rightarrow \infty$  berechnet werden. Damit erhält man für die Kristallitanzahldichte  $\rho_k$  in der vollständig transformierten Schmelze:

$$\rho_k = \left[ \frac{3}{\pi} \left( \frac{J}{v^3} \right)^3 \right]^{\frac{1}{4}} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)}{4} , \quad (2.49)$$

wobei  $\Gamma$  die Eulersche Gammafunktion bezeichnet. Auflösen nach  $J$  ergibt somit für die Nukleationsratendichten im KJMA- Modell:

$$J = \sqrt[3]{\frac{\pi}{3} \left( \frac{4}{\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)} \right)^4} \cdot \rho_k^{\frac{4}{3}} \cdot v = 1,158 \cdot \rho_k^{\frac{4}{3}} \cdot v . \quad (2.50)$$

Die in dieser Gleichung auftretenden Größen der Kristallitanzahldichte  $\rho_k$  und der konstanten Wachstumsgeschwindigkeit  $v$  sind im kolloidalen System experimentell zugänglich und können mit Hilfe der statischen Lichtstreuung und der Bragg- Mikroskopie ermittelt werden (siehe Kapitel 3.1.1 und 3.5).

### 2.4.3 Wachstumskinetik kolloidaler Kristalle

Nachdem im letzten Kapitel die Entstehung von wachstumsfähigen Kristallkeimen in einem kinetischen Modell behandelt wurde, soll nun auf das weitere Wachstum dieser Keime eingegangen werden. Die erste Theorie, die sich damit beschäftigte, wurde zu Beginn des 20. Jahrhunderts von Wilson [71] und unabhängig davon auch von Frenkel [72] gegeben. In diesem Abschnitt wird dieser einfachen Theorie, adaptiert auf kolloidale Systeme, nachgegangen. Wilson und Frenkel nahmen in ihrer Theorie an, dass die Partikel eine Diffusionsbarriere überwinden müssen, um aus der metastabilen Schmelze in die kristalline Phase eines wachstumsfähigen Keims aufgenommen zu werden. Die Rate der Angliederung von Partikeln an das kristalline Gitter ist gegeben durch:

$$\beta = l \cdot f \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right). \quad (2.51)$$

Dabei ist  $l$  eine charakteristische Länge, über welche die Diffusion stattfindet,  $f$  ist die Stossfrequenz (Stossrate) pro Flächeneinheit, mit welcher die Partikel aus der fluiden Phase gegen die kristalline Phase stoßen und  $E_D$  ist die Diffusionsbarriere.

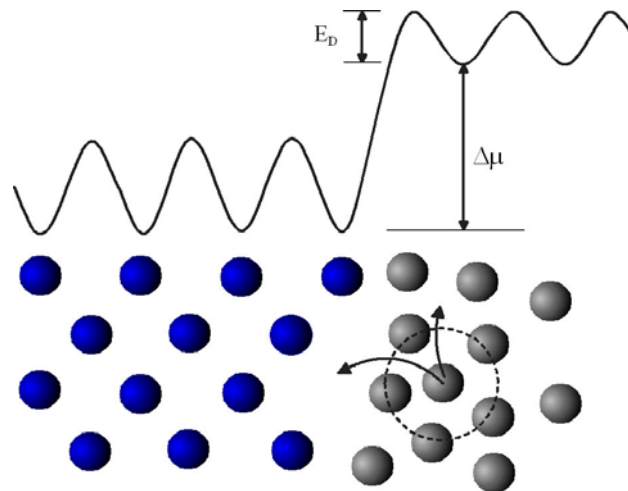


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung der Angliederung eines Partikels der flüssigkeitsähnlich geordneten Phase (graue Kugeln) in eine vakante Stelle der kristallin geordneten Phase (blaue Kugeln). Es wird eine monoatomare Grenzschicht angenommen. Über der schematischen Darstellung ist der Verlauf der freien Energie skizziert. Die chemische Potentialdifferenz  $\Delta\mu$  als auch die Diffusionsbarriere  $E_D$  sind dargestellt. Der Pfeil verdeutlicht die Idee der Wilson-Frenkel-Theorie: Die Barriere zur Eingliederung eines Partikels in den kristallinen Verband kann durch die Selbstdiffusion  $D_S$  eines Partikels in der fluiden Phase dargestellt werden.

Diesem Prozess wirken solche Partikel entgegen, die von der kristallinen Phase in die fluide Phase dissoziieren. Da die freie Enthalpie pro Partikel, das chemische Potential  $\mu = G/N$ , in der fluiden Phase größer ist als in der kristallinen Phase, ist die Dissoziationsrate

um den Faktor  $\exp(-\Delta\mu/k_B T)$  kleiner als die Kondensationsrate<sup>14</sup>

$$\alpha = l \cdot f \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\Delta\mu}{k_B T}\right), \quad (2.52)$$

wobei  $\Delta\mu$  die chemische Potentialdifferenz zwischen fluider und kristalliner Phase ist. Angemerkt werden muss, dass sowohl bei der Schmelz- wie auch bei der Kristallisationsrate dieselbe Stossfrequenz verwendet wird. Die Nettorate des Wachstums berechnet sich somit über die Differenz der Gleichungen:

$$R = \beta - \alpha = l \cdot f \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta\mu}{k_B T}\right)\right]. \quad (2.53)$$

Die Stossfrequenz kann mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_S = l^2 f \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right)$  dargestellt werden. Damit wird die Wilson- Frenkel- Gleichung zu:

$$R = \frac{D_S}{l} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{k_B T}\right)\right]. \quad (2.54)$$

Die Idee, die Aktivierungsenergie für die Diffusion mit derjenigen Energie, die zur Eingliederung eines Partikels in den Kristallverband notwendig ist, gleichzusetzen, wird in Abbildung 2.16 graphisch veranschaulicht. Die Rate kann dabei identifiziert werden mit der Wachstumsgeschwindigkeit  $v$  der Oberfläche des Kristalls. Für atomare Systeme kann der Selbstdiffusionskoeffizient  $D_S$  durch den Tracer- Diffusionskoeffizienten und die charakteristische Länge  $l$  durch die mittlere Diffusionslänge eines Atoms  $\bar{d}$  beschrieben werden. Für kolloidale Systeme sind einige Modifikationen erforderlich. Aufgrund der Tatsache, dass die Diffusion nicht nur innerhalb des durch die nächsten Nachbarn gebildeten ‘‘Käfigs’’ erfolgt, sondern zur Angliederung eines Partikels in die Kristalloberfläche diese Käfigbarriere überwunden werden muss, ist die Wahl des Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten  $D_S^L$  am günstigsten. Die typische Längenskala  $l$  wird mit dem nächsten Nachbarabstand gleichgesetzt:  $l = d_{NN} = n^{-\frac{1}{3}}$ . Des Weiteren wurde bei der Herleitung von Gleichung 2.54 eine einfache monopartikuläre Grenzschicht zwischen der fluiden und der kristallinen Phase angenommen. Nach dem Modell von Würth kann das Wachstum allerdings durch die Einführung einer endlichen Grenzflächendicke  $d_{Grenz}$  mit  $d_{Grenz}/d_{NN} > 1$  beschleunigt werden. Hinweise auf solche endlichen Grenzflächendicken geben die Arbeiten von Palberg [73], Stipp [74] und Broughten et al. [75]. Es kann nun sein, dass nicht jeder Eingliederungsversuch eines Partikels in die Kristalloberfläche erfolgreich verläuft, was zusätzlich durch die Einführung eines Faktors  $f < 1$  berücksichtigt wird. Daraus resultiert letztendlich für die Wachstumsgeschwindigkeit:

$$v = \underbrace{f d_{Grenz} \frac{D_S^L}{d_{NN}^2}}_{v_\infty} \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta\mu}{k_B T}\right)\right]. \quad (2.55)$$

Der Vorfaktor wird zusammengefasst zur Grenzgeschwindigkeit  $v_\infty$  für eine unendlich hohe chemische Potentialdifferenz zwischen der fluiden Schmelze und der kristallinen Phase.

<sup>14</sup>Genauer handelt es sich hierbei um eine Rate pro Längeneinheit, d.h. sie besitzt die physikalische Einheit  $s^{-1}m^{-1}$ .

Für den Fall, dass die Grenzflächendicke gleich dem nächsten Nachbarabstand und  $f = 1$  gewählt wird, reduziert sich der Vorfaktor auf  $v_\infty = D_S^L/d_{NN}$ . Wie schon bei dem kinetischen Vorfaktor der Nukleationsratendichte ist also auch hier der Vorfaktor unter anderem von der Partikelanzahldichte des betrachteten kolloidalen Systems abhängig. Trotz der guten Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Wachstumsdaten hat diese Theorie einige Schwächen, die beachtet werden müssen:

- Sie setzt isotropes Kristallwachstum voraus.
- Es gibt keine Berücksichtigung der Oberflächenbeschaffenheit der Grenzfläche.
- Verunreinigungen in der Schmelze werden ebenfalls nicht berücksichtigt.

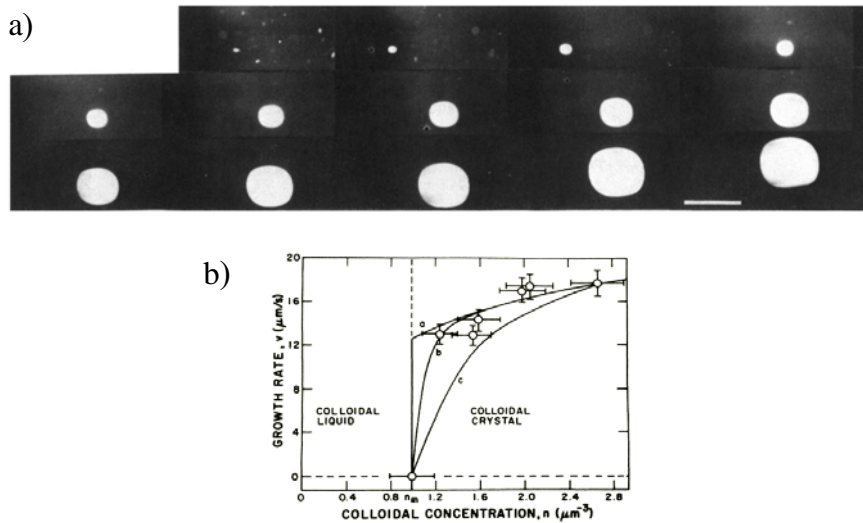


Abbildung 2.17: a) Die Bildfolge zeigt einen einzelnen, wachsenden Kolloidkristall mit einer bcc-Struktur in einer metastabilen Schmelze bei  $n = 2\mu\text{m}^{-3}$ . Der zeitliche Abstand aufeinander folgender Aufnahmen beträgt 2s. Der Balken auf der letzten Aufnahme hat eine Länge von 1mm. Die leichte Abflachung am unteren Rand des Kristalls bei den letzten Aufnahmen ist durch das Zusammenstoßen mit einem anderen Kristalliten zu erklären, der mit der verwendeten Aufnahmetechnik (Bragg-Mikroskopie) nicht zu beobachten ist. b) Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Partikelkonzentration. Die Messpunkte wurden mit Gleichung 2.56 für verschiedene Parameter angepasst (Kurven a, b, c) (aus [76]).

Für das Wachstum kolloidale Kristalle hat sich bisher eine gute Übereinstimmung mit dem Wilson-Frenkel-Gesetz gezeigt. Abbildung 2.17a) zeigt eine Bildfolge eines Wachstumsprozesses eines kolloidalen Kristalls in einer metastabilen Suspension geladener Polystyrolpartikel mit  $a = 91\text{nm}$  beobachtet mittels einfacher Bragg-Mikroskopie von Astuen et al. [76] und b) die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit dieses Systems von der Partikelanzahldichte. Die Datenpunkte wurden von Astuen mittels Gleichung 2.55 für unterschiedliche Parametersätze angepasst. Astuen et al. verwenden als Grenzwachstumsgeschwindigkeit des Wilson-Frenkel-Ausdruckes die Form  $v_\infty = 4D_0/l$ , wobei  $D_0$  der Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizient ist. Den durchschnittlichen Partikelabstand wählen sie zu  $l = A \cdot d_{NN}$  mit einem dimensionslosen Fitparameter  $A$ . Weiterhin nehmen die Autoren an, dass die chemische Potentialdifferenz linear mit der Partikelanzahldichte ansteigt, sobald der Gefrierpunkt  $n_F$  der Suspension überschritten ist:  $\Delta\mu = B \cdot k_B T \cdot \left(\frac{n-n_F}{n_F}\right)$ , wobei  $B$

einen dimensionslosen Fitparameter darstellt. Das Wilson- Frenkel- Gesetz schreibt sich dann in der Form:

$$v = \underbrace{\frac{4D_0}{A \cdot d_{NN}}}_{v_\infty} \left[ 1 - \exp \left( -B \left( \frac{n - n_F}{n_F} \right) \right) \right]. \quad (2.56)$$

Insbesondere die Abschätzung der Grenzgeschwindigkeit mittels des nächsten Nachbarabstandes und des Stokes- Einstein- Diffusionskoeffizienten,  $v_\infty = \frac{4D_0}{A \cdot d_{NN}}$ , wird in späteren Kapiteln von Bedeutung sein.

#### 2.4.4 Diffusion und Diffusionskoeffizienten

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

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

$$\langle \Delta r(t)^2 \rangle = 6Dt. \quad (2.57)$$

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

Die Selbstdiffusion eines wechselwirkungsfreien Partikels, die so genannte Einteilchendiffusion, ist bestimmt durch den wohlbekannten Stokes- Einstein- Selbstdiffusionskoeffizienten:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}, \quad (2.58)$$

also nur bestimmt von makroskopischen Größen wie der Temperatur  $T$ , der Viskosität  $\eta$  des Suspensionsmediums sowie dem Radius  $a$  des Partikels. In Systemen mit Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, z.B. der Coulomb- Wechselwirkung oder hydrodynamischen Wechselwirkungen, ist die Beschreibung nicht mehr so einfach. Der Diffusionskoeffizient ist nun nicht mehr konstant, sondern je nach betrachteter Zeitskala unterschiedlich. Ein linearer Zusammenhang zwischen der Zeit und dem mittleren Verschiebungsquadrat ergibt sich nur noch für kurze und lange Zeiten. Entsprechend definiert man einen Kurzzeit- bzw. Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten  $D_S^S$  bzw.  $D_S^L$ . Der Übergang zwischen beiden Zeitbereichen wird durch die Zeit  $\tau_i$  bestimmt, die ein Teilchen braucht, um eine Strecke zu diffundieren, die seinem eigenen Radius entspricht<sup>15</sup>. Kurzzeitselbstdiffusion gilt also für Zeiten  $t \ll \tau_i$  und Langzeitselbstdiffusion für  $t \gg \tau_i$ . Bei den bisherigen Betrachtungen wurden als typische Längen immer solche in der Größenordnung des mittleren

<sup>15</sup>Die typische Größenordnung für diese Zeit in kolloidalen Systemen liegt bei  $\tau_i \approx 10^{-4} \text{ s} - 10^{-3} \text{ s}$ .

Teilchenabstandes  $n^{-\frac{1}{3}}$  benutzt. Dies ist genau das Regime der Langzeitselbstdiffusion [4]. Somit kann als beste Wahl der Langzeit- Selbstdiffusionskoeffizient vorgeschlagen werden, wie er z.B. von Blees et al. [77] für geladene Systeme aus NMR- Messungen gewonnen wurde:

$$D_S^L = D_0(1 - k\phi) . \quad (2.59)$$

Hierbei ist  $\phi$  der Volumenbruch und  $k$  eine Konstante. Overbeck et al. [78] zeigen ebenfalls in Lichtstreuexperimenten einen Abfall des Diffusionskoeffizienten mit zunehmenden Volumenbruch und vergleichen ihre Messungen mit den theoretischen Untersuchungen von Nägele [10, 79], wonach der Diffusionskoeffizient im salzfreien Fall mit  $1 - \phi^{\frac{4}{3}}$  abfällt, sich jedoch mit zunehmenden Salzgehalt dem von Blees et al. gefundenen Verhalten nähert. Abweichend davon ist das von van Megen [80] angegebene Verhalten für Hartkugel- Gläser. Hier zeigt sich mit zunehmenden Volumenbruch ein deutlich nicht lineares Verhalten:  $D_S^L = D_0(1 - \phi/\phi_G)^\delta$ , wobei  $\phi_G$  der Volumenbruch des Glasübergangs ist und  $\delta > 2$  gilt. Weitere Untersuchungen zur Wahl des Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten wurden von Löwen, Palberg und Simon [81] gemacht. Mit Hilfe forcierter Rayleigh- Streuung und Computersimulationen wurde in geladenen Systemen an der Phasengrenze zwischen fluider und kristalliner Phase der Langzeitselbstdiffusionskoeffizient zu  $D_S^L \approx 0,1D_0$  bestimmt. Diese Ergebnisse für die Langzeitselbstdiffusion werden für die spätere Wahl bzw. Abschätzung des kinetischen Vorfaktors für klassische Nukleationsratendichten von entscheidender Bedeutung sein.

Nachdem im letzten Kapitel die allgemeinen Grundlagen für Phasenverhalten und Phasenübergänge in kolloidalen Systemen, insbesondere die Kinetik des Übergangs von der fluiden in die kristalline Phase, dargestellt wurde, soll im folgenden Unterkapitel auf das elastische Verhalten kristalliner kolloidaler Festkörper eingegangen werden.

## 2.5 Elastische Eigenschaften kolloidaler Festkörper

Festkörper zeichnen sich gegenüber Flüssigkeiten dadurch aus, dass sie einer scherenden Beanspruchung nicht unbegrenzt nachgeben. Das heißt, dass sich eine Flüssigkeit unbegrenzt verformt, wenn Schubspannungen auf sie wirken, und dass sie nur im Gleichgewicht sein kann, wenn keine Schubspannungen auftreten. Demgegenüber bewirken Schubspannungen bei einem festen Körper nur endliche Verformungen, so dass Gleichgewichtszustände mit nichttrivialen Schubspannungen durchaus möglich sind. Im Folgenden soll das Verhalten kristalliner Festkörper unter Schubspannungen genauer dargestellt und schließlich auf die kristalline kolloidale Phase angewendet werden. Dazu ist zunächst eine kurze Rekapitulation der Elastizitätstheorie hilfreich.

### 2.5.1 Elastizitätstheorie

Die Elastizitätstheorie befasst sich mit der Beschreibung und Ermittlung der Beanspruchung und Deformation elastischer Körper, wenn diese inneren oder äußeren Belastungen ausgesetzt sind. Dabei wird die Beanspruchung lokal durch den so genannten Spannungszustand erfasst und die lokale Deformation durch den so genannten Verzerrungszustand. Spannungen und Verzerrungen stehen über ein Elastizitätsgesetz in einem Zusammenhang [82, 83].

Ein entscheidendes Element in der Beschreibung elastischen Verhaltens ist der Spannungstensor  $\boldsymbol{\sigma}$ . Betrachtet man ein infinitesimales Flächenelement  $dS$  mit einem Normalenvektor  $\mathbf{n}$ , so kann mit Hilfe des Spannungstensors die an diesem Punkt angreifende Kraft pro Einheitsfläche  $\mathbf{t}$  bestimmt werden durch

$$\mathbf{t} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} \quad . \quad (2.60)$$

Der Spannungstensor ist ein symmetrischer Tensor ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ )<sup>16</sup> dessen Diagonalelemente als Normalspannungen und nicht-Diagonalelemente als Schubspannungen bezeichnet werden. Allgemein hängt der Spannungszustand eines Körpers in einer komplizierten Art und Weise von dessen Deformationszustand ab. Die Deformation eines Körpers lässt sich durch die Verschiebung der materiellen Punkte aus dem Ausgangszustand (undeformierten Zustand) beschreiben. Diese Verschiebung wird mathematisch durch einen positionsabhängigen Vektor  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  dargestellt. Für kleine elastische Deformationen lässt sich die Relation zwischen Deformation und Spannungszustand linearisieren und durch das Hookesche Gesetz beschreiben<sup>17</sup>:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} e_{kl} \quad . \quad (2.61)$$

Hierbei ist  $e_{ij}$  der linearisierte Dehnungstensor definiert durch:

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = \frac{1}{2} (u_{j,i} + u_{i,j}) \quad . \quad (2.62)$$

Der Tensor  $c_{ijkl}$  ist ein Tensor vierter Stufe und wird Elastizitätstensor genannt. Dieser erweitert das einfache Konzept einer Federkonstante im eindimensionalen Fall auf dreidimensionale elastische Körper und besitzt 81 Komponenten. Aus Gleichung 2.62 geht hervor, dass  $e_{ij}$  ein symmetrischer Tensor ist. Daraus lässt sich weiterführend die Symmetrieeigenschaft

$$c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk} = c_{klij} \quad (2.63)$$

des Elastizitätstensors ableiten, wodurch sich die Anzahl unabhängiger Komponenten auf 21 verringert. Man kann das Hookesche Gesetz auch nach den Verzerrungen auflösen. Dann gilt mit dem so genannten Nachgiebigkeitstensor  $s_{ijkl}$

$$e_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl} \quad . \quad (2.64)$$

Der Nachgiebigkeitstensor hat die gleichen Symmetrieeigenschaften wie der Elastizitätstensor. Bei der Verzerrung eines Kristalls müssen die äußeren Kräfte eine Arbeit je Volumenelement gegen die inneren Spannungen leisten. Die allgemeine Form dieser elastischen Energie, die äquivalent der freien Energie abzüglich der konstanten freien Energie  $F_0$  des nichtdeformierten Körpers ist, ist gegeben durch:

$$F = \frac{1}{2} c_{ijkl} u_{i,j} u_{k,l} \quad . \quad (2.65)$$

Für die Komponenten des Spannungstensors gilt  $\sigma_{ij} = \partial F / \partial e_{ij}$ . Mit Hilfe der Symmetrieeigenschaft 2.63 lässt sich eine übersichtlichere Formulierung des Hookeschen Gesetzes

<sup>16</sup>Diese Eigenschaft folgt aus der Tatsache, dass das Gesamtdrehmoment null sein muss. Andernfalls würde sich der Körper, für den dieser Spannungszustand gilt, drehen.

<sup>17</sup>Es wird in diesem Abschnitt durchgehend die Einsteinsche Summenkonvention verwendet.

angeben. Man fasst jeweils zueinander symmetrische Komponenten des Elastizitätstensors zu zweifach indizierten Steifigkeitskoeffizienten zusammen. Dies sieht man besonders gut, wenn man Gleichung 2.61 explizit ausschreibt:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{11} &= c_{1111}e_{11} + c_{1112}e_{12} + c_{1113}e_{13} + c_{1121}e_{21} + c_{1122}e_{22} + \\
 &\quad c_{1123}e_{23} + c_{1131}e_{31} + c_{1132}e_{32} + c_{1133}e_{33} \\
 &= C_{11}e_{11} + C_{12}e_{22} + C_{13}e_{33} + C_{14}e_{23} + C_{15}e_{15} + C_{16}e_{12} \\
 \sigma_{22} &= C_{21}e_{11} + C_{22}e_{22} + \dots \quad .
 \end{aligned} \tag{2.66}$$

Dabei gilt für die zweifach indizierte symmetrische Steifigkeiten  $C_{ij}$  z.B.  $C_{11} = c_{1111}$ ,  $C_{12} = c_{1122}$ ,  $C_{16} = c_{1112} + c_{1121} = 2c_{1112}$ . Mit den Steifigkeiten lässt sich das Hookesche Gesetz dann in Matrizenform darstellen:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \vdots \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \cdots & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & \cdots & C_{26} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \\ C_{61} & C_{62} & & C_{66} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} e_{11} \\ e_{22} \\ \vdots \\ e_{12} \end{pmatrix}. \tag{2.67}$$

Man spricht in diesem Fall der Darstellung auch von der Voigtschen Notation (nach W. Voigt 1910). Entsprechend lässt sich dann die elastische Energie  $F = \frac{1}{2}C_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j$  mit Hilfe der Steifigkeiten formulieren, wobei  $e_{11} = \varepsilon_1$ ,  $e_{22} = \varepsilon_2$ ,  $\dots$ ,  $e_{12} = \varepsilon_6$  gilt.

## 2.5.2 Elastizitätstheorie einkristalliner und polykristalliner Materialien

Bei anisotropen linear- elastischem Materialverhalten, wie es z.B. in einkristallinen Festkörpern vorliegt, besteht in den meisten relevanten Fällen keine vollständige Anisotropie mit 21 unabhängigen Komponenten, sondern es gibt in Abhängigkeit vom Material Symmetrieeigenschaften gegenüber bestimmten Spiegelungen und Rotationen, wodurch sich die Zahl der unabhängigen Komponenten entsprechend verringert. Für die weiteren theoretischen Behandlungen sind die kubischen Kristallstrukturen von besonderer Bedeutung. Hier bleiben nur noch drei unabhängige Steifigkeiten übrig. Die Steifigkeitsmatrix nimmt eine stark vereinfachte Form an<sup>18</sup>:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix} \tag{2.68}$$

Der Zusammenhang zwischen dem Schermodul  $G$  und den Steifigkeiten eines kubischen Kristallgitters hängt von den Richtungen ab, in welche die Scherkräfte wirken. Ein einfacher Zusammenhang lässt sich für die Scherung entlang der senkrecht zu den Koordinatenachsen stehenden Ebenen in Richtung der entsprechenden Koordinatenachsen angeben.

<sup>18</sup>Es sei noch angegeben, dass der Übergang vom kubischen Kristall zum isotropen Körper allein aus Symmetriegründen die Reduktion der Konstanten von 3 auf 2 gemäß der Beziehung  $2c_{44} = c_{11} - c_{12}$  mit sich bringt.

In diesem Falle erhält man  $G = C_{44}$ . In Abbildung 2.18 ist dies am Beispiel einer bcc-Struktur bei Verscherung entlang der (100)- Ebene in [100]- Richtung dargestellt.

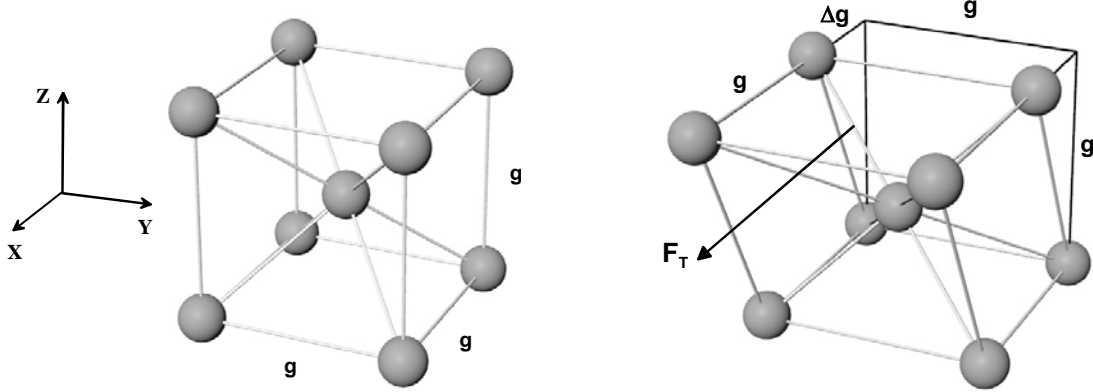


Abbildung 2.18: Kubisch-raumzentrierte Einheitszelle (bcc) mit Gitterkonstante  $g$  im ungescherten (links) und gescherten Zustand (rechts). Die Tangentialkraft  $\mathbf{F}_T$  greift in [100]-Richtung an.

Unter der Annahme, dass die Bindungsenergie eines einfachen undeformierten Volumens in einem Einkristall durch die Summe über alle Zweiteilchenwechselwirkungen bestimmt ist, kann man den Zusammenhang von  $G$  mit der Wechselwirkungsenergie  $V$  bestimmen [84, 85]. Der Zusammenhang zwischen  $G$  und  $V$  ergibt sich dann für das kubisch raumzentrierte (bcc-) Gitter und das kubisch flächenzentrierte (fcc-) Gitter bei Scherung in [100]- Richtung wie folgt:

$$\mathcal{V}_{bcc} C_{44} = \mathcal{V}_{bcc} G_{bcc} = \frac{4}{9} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r=d} d^2 + \frac{8}{9} \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=d} d, \quad (2.69)$$

$$\mathcal{V}_{fcc} C_{44} = \mathcal{V}_{fcc} G_{fcc} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r=d} d^2 + \frac{3}{2} \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=d} d, \quad (2.70)$$

wobei  $\mathcal{V}_{bcc, fcc}$  das Volumen der jeweiligen Einheitszelle,  $d$  der Abstand zum nächsten Nachbarn und  $V(r)$  die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Teilchen ist. Für die Volumina der Einheitszellen gilt [85]:  $\mathcal{V}_{bcc} = 4/3\sqrt{3}d^3$  und  $\mathcal{V}_{fcc} = 1/\sqrt{2}d^3$ .

Durch den regelmäßigen Aufbau ergeben sich abhängig von der betrachteten Orientierung im Kristall andere Periodizitätsregeln, die beispielsweise zu anderen Abständen zu nächsten Nachbarn und damit zu anderen Bindungsstärken führen. Daraus folgen unter anderem entsprechend orientierungsabhängige bzw. anisotrope elastische Eigenschaften. Die Größe der Anisotropie elastischer Eigenschaften in kubischen Systemen wird durch den Anisotropiefaktor  $A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$  definiert. Ein Anisotropiefaktor von 1 bedeutet elastisch isotropes Materialverhalten und die entsprechende Abweichung von 1 somit die Stärke der elastischen Anisotropie.

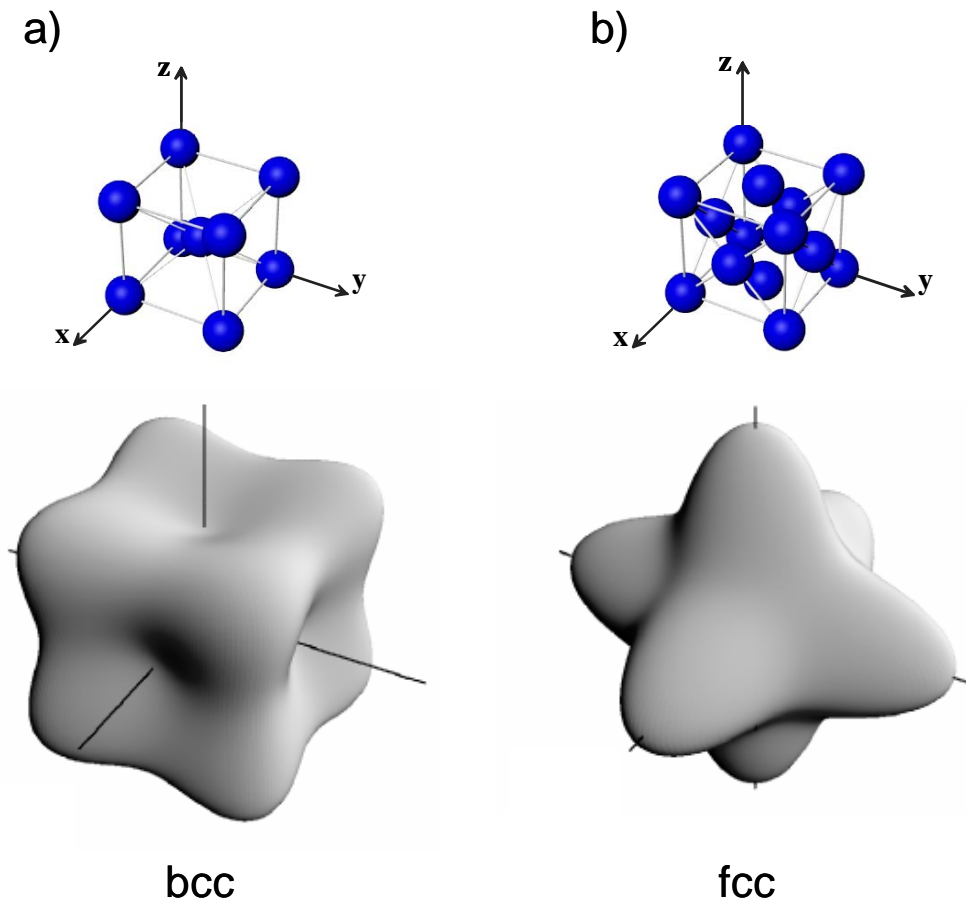


Abbildung 2.19: Darstellung der Anisotropie des Schermoduls  $G$  für die bcc (a) und die fcc- Struktur (b). Der Abstand von der Mitte des Koordinatensystems bis zur Oberfläche gibt die Größe des Schermoduls bei Verscherung des Körpers in die jeweilige Richtung.

Die Anisotropie des Schermoduls ist für kubische Strukturen ausgiebig untersucht worden [86, 87]. So zeigt Abbildung 2.19 die Anisotropie des Schermoduls einer bcc- und einer fcc- Struktur. Der Abstand vom Koordinatenursprung bis zur Oberfläche der Anisotropiekörper gibt die Größe des Schermoduls in der jeweiligen Richtung wieder. Wenn nun polykristalline kubische Materialien betrachtet werden, folgt, dass sich diese bei zufälliger Anordnung der Kristallite wie isotrope Körper verhalten müssen. Die Charakterisierung dieses Verhaltens ist mit einer Mittelung der orientierungsabhängigen elastischen Eigenschaften möglich. Dazu können verschiedene Bedingungen betrachtet werden, die zur Mittelung nach Voigt  $G_V$  [88] führen, welche konstante Dehnungszustände im kristallinen Gefüge annimmt, sowie zur Mittelung nach Reuss  $G_R$  [89], welche konstante Spannungszustände voraussetzt. Die Mittelung nach Voigt für homogen verteilte Dehnungszustände bzw. inhomogen verteilte Spannungen tritt demnach in Systemen auf, deren Korngrenzen idealerweise alle senkrecht zur Scherrichtung liegen, wie dies schematisch in Abbildung 2.20a dargestellt ist. Der andere Randwert nach Reuss für homogen verteilte Spannungen tritt dagegen in Gefügen auf, deren Korngrenzen parallel zur Scherrichtung ausgerichtet sind oder die eine amorphe (glasartige) Struktur aufweisen. Ersterer Fall paralleler Ausrichtung wird in Abbildung 2.20b gezeigt.

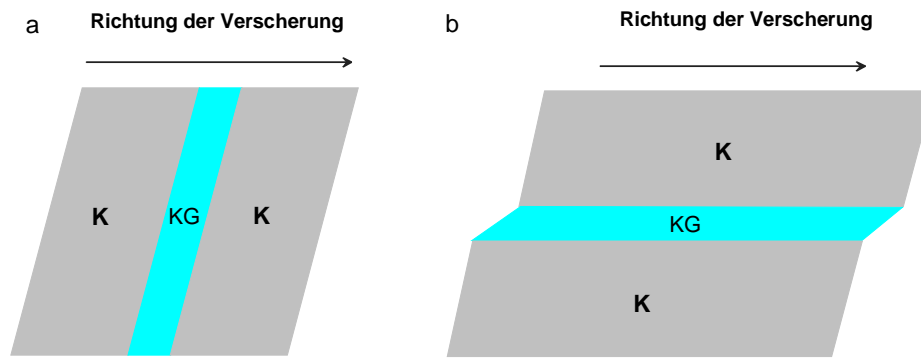


Abbildung 2.20: Die Darstellung zeigt schematisch die beiden Grenzfälle der elastischen Mittelung in kristallinen Gefügen (K: Kristallit, KG: Korngrenze) nach a) Voigt (homogen verteilte Dehnungszustände) und b) Reuss (homogen verteilte Spannungszustände). Der erstere Fall kann durch senkrecht zur Scherungsrichtung, der zweite durch parallel zur Scherungsrichtung liegende Korngrenzen dargestellt werden.

Die beiden Mittelwerte bilden die Grenzen, in denen sich die elastischen Eigenschaften des Polykristalls bewegen müssen. Da sich die Lage der Korngrenzen in realen Polykristallen zwischen diesen beiden Möglichkeiten bewegt, wurde von Hill [90] ein Mittelwert aus diesen beiden Mittelungen bestimmt, der folgende Form besitzt:

$$G_{Hill} = \frac{G_V + G_R}{2} = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{10} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{(C_{11} - C_{12}) + 8C_{44}}. \quad (2.71)$$

Diese Mittelung erlaubt also, das elastische Verhalten von polykristallinen Materialien aus den Eigenschaften der elastisch anisotropen Kristallite zu bestimmen. Für die Scherung eines kubischen Kristalls ergibt sich ein etwa halb so großer Schermodul wie im einkristallinen Fall mit Orientierung in die [100]- Richtung. Diesem durch die Mittelung von Hill beschriebenen Verhalten wird durch Einführung eines Morphologiefaktors  $f = f_H = 0,5$  Rechnung getragen. Die beiden Grenzfälle nach Voigt und Reuss werden durch die Morphologiefaktoren  $f_V = 0,4$  bzw.  $f_R = 0,6$  beschrieben.

### 2.5.3 Anwendung der Elastizitätstheorie auf kolloidale Festkörper

Typische elastische Konstanten wie Elastizitätsmodul  $E$  und Schermodul  $G$  von Festkörpern werden bestimmt durch die interpartikuläre Wechselwirkung und können somit nach dem in Kapitel 2.2.2 abgeleiteten Wechselwirkungspotential für geladene Systeme über die Partikelanzahldichte  $n$ , die Salzkonzentration  $c_s$  und zuletzt über die effektive Ladung  $Z^*$  bestimmt werden. Im Folgenden soll der Zusammenhang zwischen diesen Parametern und dem Schermodul  $G$  für kolloidale Kristalle kubischer Struktur dargestellt werden.

Mit den Teilchenzahldichten für das bcc- und fcc- Gitter

$$n = \frac{2}{g^3} \text{ (bcc) } , \quad n = \frac{4}{g^3} \text{ (fcc) } \quad (2.72)$$

findet man mit den Gleichungen 2.69 und 2.70 folgende, von der Partikelanzahldichte

abhängige Ausdrücke für die Schermoduli:

$$G_{bcc} = \frac{1}{2}n \left( \frac{4}{9} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r=d} d^2 + \frac{8}{9} \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=d} d \right) , \quad (2.73)$$

$$G_{fcc} = 2n \left( \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r=d} d^2 + \frac{3}{2} \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=d} d \right) . \quad (2.74)$$

Diese Gleichungen gelten nur für Einkristalle bei Scherung in die [100]- Richtung. Kolloidale Festkörper treten jedoch für gewöhnlich im polykristallinen Zustand auf, so dass die Gleichungen jeweils noch mit dem Morphologiefaktor  $f$  multipliziert werden müssen. Im Experiment unterliegt dieser Wert kleinen Schwankungen und findet ihn zwischen 0,4 und 0,6. Mit Einsetzen der Wechselwirkungsenergie  $V(r)$  zweier geladener kolloidaler Partikel (Gleichung 2.15) ergibt sich für die Schermoduli:

$$G_{bcc} = f \frac{4}{9} n (V(r))_{r=d} \kappa^2 d , \quad (2.75)$$

$$G_{fcc} = f \frac{1}{2} n (V(r))_{r=d} (\kappa^2 d^2 - \kappa d - 1) . \quad (2.76)$$

Die obigen beiden Gleichungen beschreiben die Beziehung zwischen den Suspensionsparametern und dem Schermodul. Bei Kenntnis von drei der vier Größen  $n$ ,  $c_s$ ,  $a$  und  $Z^*$ , die in der Wechselwirkungsenergie und dem Debyeschen Abschirmparameter enthalten sind, lässt sich dann die vierte berechnen.

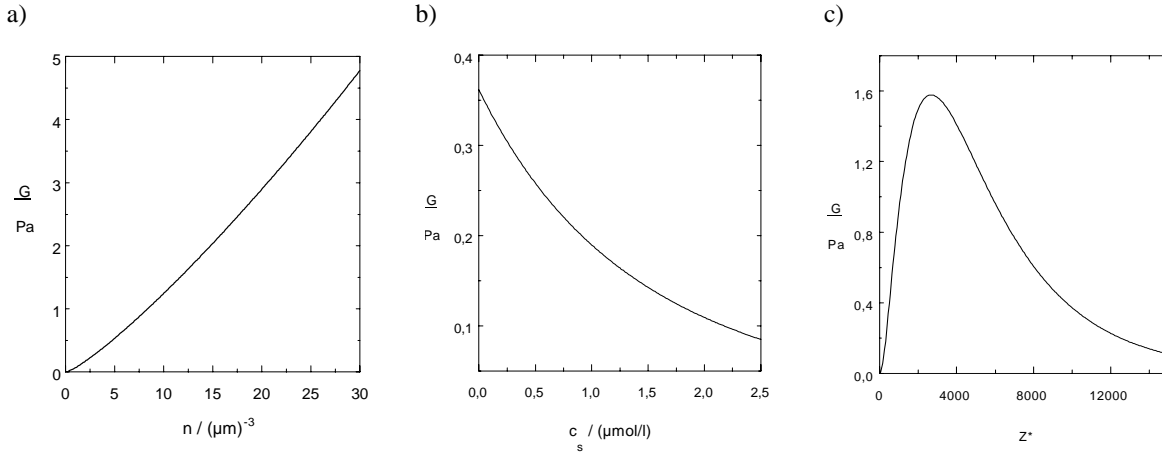


Abbildung 2.21: Das Diagramm a) zeigt die Schermodulabhängigkeit von der Teilchenzahldichte  $n$  ( $c_s = 0$ ,  $Z^* = 300$ ). Mit zunehmender Anzahldichte nimmt die Wechselwirkung zu und der Schermodul wird größer. Diagramm b) zeigt die Abhängigkeit von der Salzkonzentration  $c_s$  ( $n = 2,1 \mu\text{m}^{-3}$ ,  $Z^* = 300$ ). Mit zunehmender Salzkonzentration nimmt die Abschirmung zu und die Wechselwirkung wird kleiner. Diagramm c) zeigt die Abhängigkeit von der effektiven Ladung  $Z^*$  ( $n = 2,1 \mu\text{m}^{-3}$ ,  $c_s = 0$ ). Für die effektive Ladung existieren immer zwei Lösungen. Jedoch unterliegt die effektive Ladung der Bedingung, dass sie kleiner sein muss als die eigentliche Oberflächenladung.

In der Abbildung 2.21 ist der Schermodul gegen drei dieser Parameter ( $n_p, c_s, Z^*$ ) aufgetragen. Bei zu hoher Verdünnung geht der kolloidale Kristall in den fluiden Zustand über. Der Schermodul sinkt dann bis auf null ab. Schon im Koexistenzbereich zwischen kristalliner und fluider Phase lässt sich der Schermodul nicht mehr exakt bestimmen. Somit eignet sich die Schermodulmessung bei verschiedenen Teilchenzahldichten auch dazu, Aussagen über die Lage der Phasengrenze zu machen.

### 2.5.4 Ausbreitung elastischer Wellen in kolloidalen Kristallen

Eine Frage von entscheidender Wichtigkeit ist die nach dem Auftreten elastischer Wellen in kolloidalen Kristallen. Die Frage nach der Existenz ungedämpfter, longitudinaler Wellen kann dabei verneint werden. Dadurch das das Lösungsmittel eine inkompressible Flüssigkeit ist, muss sein Volumen lokal erhalten bleiben, wogegen das Kristallgitter in Ausbreitungsrichtung der Welle seine Gitterkonstante und somit auch lokal sein Volumen verändert. Dies führt aufgrund der auftretenden hohen Stokeschen Reibungskraft zu einer viskosen Überdämpfung der longitudinalen Wellen, wie Pieranski anhand einer einfachen Abschätzung zeigt [91]. Einen ausführlichen quantitativen Zugang zum Dämpfungsverhalten findet sich in [92, 93]. Für das Auftreten transversaler Wellen sind die Bedingungen günstiger. Hier kann das Lösungsmittel der Bewegung der Kolloidpartikel folgen, denn bei einer Verscherung bleibt das Volumen des Kristalls lokal erhalten (siehe Abbildung 2.22). Insbesondere für Wellenlängen, die groß gegenüber der Gitterkonstanten sind, verhält sich der Kolloidkristall wie ein System mit einem Schermodul  $G$ , mit einer Scherviskosität, die gleich der Viskosität  $\eta$  des Lösungsmittels ist, und einer Dichte  $\rho$ , die einer mittleren Dichte des Lösungsmittel- Kolloid- Systems entspricht. Für die Dispersionsrelation von transversalen Wellen gilt dabei folgender Zusammenhang [91]:

$$\omega + i \left( \frac{\eta}{\rho} \right) k^2 \omega - \left( \frac{G}{\rho} \right) k^2 = 0 \quad . \quad (2.77)$$

Hierbei bezeichnen  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $k = 2\pi/\lambda$  den Betrag des Wellenvektors. Auflösen dieser Gleichung nach  $\omega$  ergibt:

$$\omega = -i \frac{\eta}{2\rho} k^2 + k \sqrt{\frac{G}{\rho} - \frac{\eta^2}{4\rho^2} k^2} \quad . \quad (2.78)$$

Offensichtlich bewegen sich transversale Wellen mit kleinen Wellenvektoren  $k$  im Wesentlichen ungedämpft mit der Geschwindigkeit  $v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$ . Mit steigendem  $k$  wächst die Dämpfung und für  $k > k_{\max} = \sqrt{\frac{4\rho G}{\eta^2}}$  sind auch die transversalen Wellen überdämpft.

Bisher wurden nur wenige Experimente zur Bestimmung der Dispersionsrelation in kolloidalen Kristallen durchgeführt. So kann durch die Bestimmung von Schermoduli mittels niederfrequenter, torsionaler Resonanzanregung auf die Existenz propagierender Transversalmoden in geladenen kolloidalen Kristallen geschlossen werden [94, 95]. Ein indirekter Nachweis für die stark gedämpfte Ausbreitung von Longitudinalwellen wurden von Cotter und Clark über die Beobachtung von Fluktuationen in der Partikelanzahldichte geladener Suspensionen durchgeführt [13]. Erst kürzlich gelang Tata et al. [96] mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung die direkte Beobachtung der Phononen- Dispersionsrelation in kolloidalen Einkristallen mit einer Ausdehnung von einigen Millimetern.

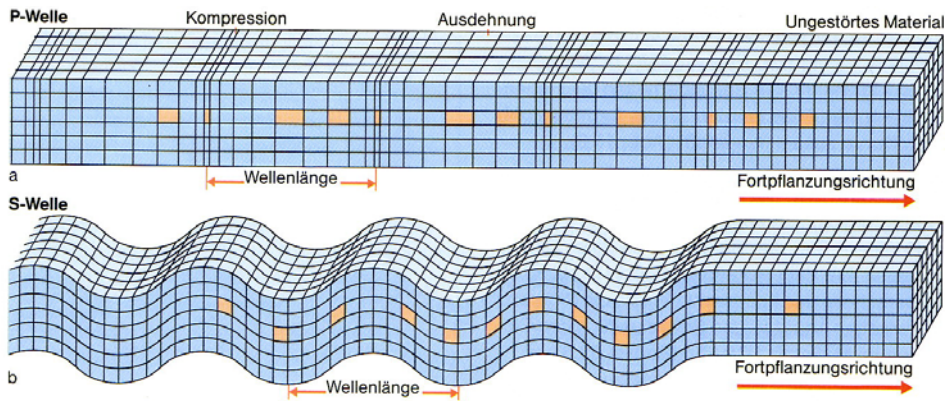


Abbildung 2.22: Ausbreitung longitudinaler Wellen a) und transversaler Wellen b) in einem Kontinuum. Man erkennt, dass sich im Falle der longitudinalen Welle die Volumenelemente deformieren und somit das Volumen lokal nicht mehr konstant bleibt. Anders ist dies bei der transversalen Welle. Hier werden die Volumenelemente nur verschert, ihr Volumen bleibt dabei erhalten.

Die Existenz sich ausbreitender Transversalwellen im Bereich kleiner Frequenzen konnte somit in Übereinstimmung mit der Theorie hydrodynamischer Wechselwirkung in einem geladenen kolloidalen Kristall zum ersten Mal direkt nachgewiesen werden. Für den Fall der Erhöhung der Wellenzahlen beobachteten Tata et al. eine immer stärker werdende Überdämpfung der Transversalwellen.

# Kapitel 3

## Verwendete Messtechniken der Kolloidforschung

### 3.1 Lichtstreuung

Elektromagnetische Wellen bieten vielfältige Möglichkeiten, die Struktur und Dynamik kondensierter Materie zu untersuchen, wobei das gesamte Spektrum von Radiofrequenzen bis zur Röntgenstrahlung verwendet werden kann. Die Streuung von Licht ist eine grundlegende Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie, die im sichtbaren Spektralbereich von etwa  $370\text{nm}$  bis  $730\text{nm}$  Wellenlänge ein seit langem bekanntes Phänomen darstellt. In dieser Arbeit werden zwei Formen der Lichtstreuung unterschieden. Mit Hilfe der *statischen Lichtstreuung* ist es möglich Phasenübergänge als auch die Struktur kolloidaler Systeme, insbesondere kolloidaler Kristalle, aufzuklären. Mit der *dynamischen Lichtstreuung* können Aussagen über die Dynamik von wechselwirkenden und nicht wechselwirkenden Teilchen gemacht werden. In den folgenden Abschnitten sollen diese beiden Formen der Lichtstreuung beschrieben werden.

#### 3.1.1 Theorie der statischen Lichtstreuung

Man betrachtet eine Ansammlung (Ensemble) von Punkten, die im Raum fixiert sind. Weiterhin nimmt man an, eine ebene elektromagnetische Welle falle auf diese Ansammlung von Punkten. Jeder von diesen Punkten ist ein Streuzentrum, der die elektromagnetische Welle streut, ohne seine Wellenlänge noch seine Phase zu verändern. Das resultierende elektromagnetische Feld bzw. die resultierende Feldstärke in einer bestimmten Raumrichtung ist dann die Summe aller elektromagnetischen Wellen, die in eben diese Richtung gestreut werden. Die Phasendifferenz der an zwei Punkten gestreuten elektromagnetischen Wellen hängt sowohl von der relativen Position dieser zwei Punkte als auch von der Richtung ab, in welcher die elektrische Feldstärke gemessen wird.

Nun geht man einen Schritt weiter und identifiziert das Ensemble von Streuzentren mit einem Ensemble von kolloidalen Teilchen, wobei ein solches Teilchen mehrere Streuzentren beinhaltet<sup>1</sup>. Weiterhin soll ein Teilchen homogen und damit optisch isotrop sein. Die Streuzentren sind dann die Elektronen der Partikel, die durch die einfallende Lichtwelle

---

<sup>1</sup>Die Größe eines kolloidalen Partikels als auch die Abstände eines Partikels zu seinen nächsten Nachbarn ist etwa in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Aus diesem Grund wird nun anstatt allgemein von elektromagnetischen Wellen von Licht gesprochen.

$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t + \mathbf{k}_i \mathbf{r}_j)}$  (Index  $i = \text{initial}$ ) in Schwingung versetzt werden, wodurch ein elektrisches Dipolmoment entsteht. Das gesamte Partikel erhält dadurch ein Dipolmoment der Größe  $\boldsymbol{\mu} = \tilde{\boldsymbol{\alpha}} \mathbf{E}_i$ , wobei  $\tilde{\boldsymbol{\alpha}}$  der Polarisierbarkeitstensor eines Partikels,  $\mathbf{k}_i$  der Wellenvektor der einfallenden Lichtwelle mit  $|\mathbf{k}_i| = k_i = \frac{2\pi n}{\lambda}$ ,  $\mathbf{E}_0$  die Amplitude der einfallenden Welle und  $\mathbf{r}_j$  die Koordinaten des  $j$ -ten Partikels ist. Der Phasenunterschied relativ zu einem vorher festgelegten Nullpunkt (z.B. dem Zentrum des gesamten Streuvolumens oder dem Schwerpunkt aller Teilchen) beträgt  $\mathbf{k}_i \mathbf{r}_j$ . Die Amplitude  $\mathbf{E}_0$  ist für alle Partikel im Streuvolumen gleich, da angenommen wird, dass die Quelle der Lichtwellen im Vergleich zu den Abmessungen des Streuvolumens sehr weit entfernt ist. Dieselbe Überlegung gilt für die gestreuten Lichtwellen, die im großen Abstand vom Streuvolumen detektiert werden. Der elektrische Feldstärkevektor des vom  $j$ -ten Partikel abgestrahlten elektrischen Feldes ist in Fernfeldnäherung gegeben durch [97]:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E}_f &= \frac{1}{c^2 R^3} \mathbf{R} \times (\mathbf{R} \times \boldsymbol{\mu}) e^{-i\mathbf{k}_f \mathbf{r}_j} = \underbrace{-\frac{\omega^2}{c^2 R}}_{\xi_j} \alpha \underbrace{\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}}_{\mathbf{E}_0(t)} \underbrace{e^{i(\mathbf{k}_i \mathbf{r}_j - \mathbf{k}_f \mathbf{r}_j)}}_{e^{i(\mathbf{k}_i \mathbf{r}_j - \mathbf{k}_f \mathbf{r}_j)}} = \quad (3.1) \\
 &= \xi_j \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} e^{i(\mathbf{k}_i \mathbf{r}_j - \mathbf{k}_f \mathbf{r}_j)} = \xi_j \mathbf{E}_0(t) e^{i(\mathbf{k}_i \mathbf{r}_j - \mathbf{k}_f \mathbf{r}_j)}.
 \end{aligned}$$

Dabei ist  $\mathbf{R}$  der Abstandsvektor vom Detektor zum Streuvolumen,  $\mathbf{k}_f$  der Wellenvektor des gestreuten Lichtes und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Die streuenden Partikel werden als sphärisch angenommen, wodurch statt des Tensors  $\tilde{\boldsymbol{\alpha}}$  der Skalar  $\alpha$  eingesetzt wird. Da die Streuung als elastisch angenommen wird, sind die Wellenzahlvektoren  $\mathbf{k}_i$  und  $\mathbf{k}_f$  dem Betrag nach gleich. Bei der Streuung ändert sich lediglich die Richtung des Wellenzahlvektors und somit die Richtung des Photonenimpulses. Für den Impulsübertrag auf ein Kolloidteilchen gilt demnach:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \frac{2\pi n}{\lambda} (\mathbf{e}_f - \mathbf{e}_i) \quad \text{mit} \quad |\mathbf{q}| = \frac{4\pi\nu}{\lambda} \sin(\Theta/2) \quad . \quad (3.2)$$

Dabei sind  $\mathbf{e}_i$  und  $\mathbf{e}_f$  die Einheitsvektoren in die Richtung des einfallenden bzw. gestreuten Lichtes, und  $\nu$  ist der Brechungsindex des Lösungsmittels. Der Winkel  $\Theta$  wird Streuwinkel genannt. Letztere Gleichung geht aus Abbildung 3.1 hervor. Die Phasendifferenz, der durch zwei Teilchen bei  $\mathbf{r}_i$  und  $\mathbf{r}_j$  gestreuten elektrischen Felder unter einem Streuwinkel von  $\Theta$ , ist gleich  $\frac{2\pi\nu}{\lambda} \Delta s$ , wobei  $\Delta s = \overline{AB} + \overline{BC}$  gilt. Für den Phasenunterschied erhält man schließlich  $\Delta\varphi = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \mathbf{q} = \mathbf{r}_{ij} \mathbf{q}$ . Die resultierende elektrische Feldstärke  $\mathbf{E}_s$  des Streulichtes ist somit die Summe der Streuwellen von allen Streuzentren, gewichtet über die so genannte Streustärken  $\xi_j$  der einzelnen Partikel:

$$\mathbf{E}_s = \sum_{j=1}^N \xi_j \mathbf{E}_0(t) e^{i\mathbf{q} \mathbf{r}_j} = \sum_{j=0}^N \xi_j \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t + \mathbf{q} \mathbf{r}_j)} \quad . \quad (3.3)$$

Unterteilt man das Streuvolumen in infinitesimal kleine Volumeneinheiten, so erhält man den kontinuierlichen Fall:

$$\mathbf{E}_s = \mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) = \int_{V_s} d\mathbf{r} \xi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \mathbf{r}} \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} \quad , \quad (3.4)$$

wobei  $\xi(\mathbf{r})$  die Streustärke eines Volumenelements bei  $\mathbf{r}$  beschreibt und  $V_s$  das gesamte Streuvolumen ist. Wie weiter unten noch dargestellt wird, steht die Streustärke in Beziehung zur dielektrischen Konstanten der Kolloidteilchen und des Lösungsmittels.

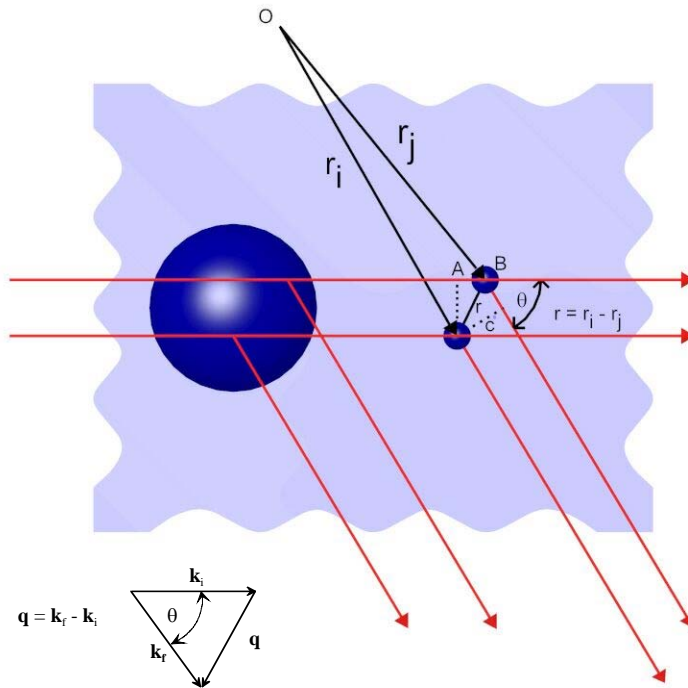


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Lichtstreuung an kolloidalen Teilchen. Es ist sowohl Streuung an der inneren Struktur als auch an der Anordnung mehrerer Teilchen möglich.

In obiger Ableitung wurden zwei Annahmen gemacht:

1. Der Brechungsindex der Kolloidteilchen unterscheidet sich nicht allzu stark von dem Brechungsindex des umgebenden Lösungsmittels. Somit weist die Phasenverschiebung einer Lichtwelle, die durch ein Kolloidpartikel geht, keinen allzu großen Unterschied zur Phasenverschiebung einer Welle auf, die durch das Lösungsmittel propagiert.
2. Die Mehrfachstreuung wird vernachlässigt, d.h. die Welle die einmal gestreut wird, wird kein zweites Mal an einem Partikel gestreut.

Gleichung 3.4 kann nun aufgrund der Tatsache, dass die Streustärke nur innerhalb der Kolloidteilchen von Null verschieden ist, in eine Summe über die gestreuten elektrischen Feldstärken der einzelnen Partikel zerlegt werden:

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=0}^N \int_{V_j} d\mathbf{r} \xi(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)\mathbf{r}} \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} , \quad (3.5)$$

wobei das Integrationsvolumen  $V_j$  jetzt auf das  $j$ -te Partikel beschränkt wird. Sei nun  $\mathbf{r}_j$  ein Vektor vom Ursprung des Koordinatensystems zum Schwerpunkt des  $j$ -ten Kolloidpartikels und  $\tilde{\mathbf{r}}$  ein Vektor vom Schwerpunkt zu einem Punkt innerhalb des Teilchens. Mit

$\mathbf{r} = \mathbf{r}_j + \tilde{\mathbf{r}}$  gilt für die gestreute Feldstärke:

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)\mathbf{r}_j} \int_{V_j} d\tilde{\mathbf{r}} \xi(\tilde{\mathbf{r}}) e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)\tilde{\mathbf{r}}} \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}. \quad (3.6)$$

Der erste Teil der Gleichung 3.6, der die Positionskoordinaten der Teilchenschwerpunkte beinhaltet, beschreibt die Interferenz der Lichtwellen, welche von verschiedenen kolloidalen Teilchen gestreut werden. Den Integralausdruck bezeichnet man als Streuamplitude des  $j$ -ten Partikels  $b_j(\mathbf{q})$ . Sie beschreibt die Interferenz derjenigen Lichtwellen, die von den Volumenelementen innerhalb eines Partikels gestreut werden. Die Streustärke ergibt sich zu  $\xi(\mathbf{r}) = \frac{(\epsilon(\mathbf{r}) - \epsilon_f)}{\epsilon_f} = \delta\epsilon(\mathbf{r})$  [98, 99], d.h. die Streustärke beschreibt die relativen räumlichen Fluktuationen der Dielektrizitätskonstanten des  $j$ -ten Partikels gegenüber der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

In Streuexperimenten wird nicht die elektrische Feldstärke, sondern die momentane Intensität  $i(\mathbf{q}, t)$  gemessen. Bei statischer Lichtstreuung wird diese momentane Intensität über einen langen Zeitraum erfasst, so dass man schließlich als Messgröße eine mittlere Intensität  $\langle i(\mathbf{q}, t) \rangle$  erhält [98]:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= \langle i(\mathbf{q}, t) \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} \langle \mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_s^*(\mathbf{r}, t) \rangle \\ &= \underbrace{\frac{V_s}{R^2} \sqrt{\frac{\epsilon_f}{\mu_0}} E_0^2 \bar{\rho} (\hat{\mathbf{n}}_s \hat{\mathbf{n}}_0)^2}_{I^*} \cdot \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i(\mathbf{q}) b_j(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle, \end{aligned} \quad (3.7)$$

wobei  $\hat{\mathbf{n}}_0 = \frac{\mathbf{E}_i}{|\mathbf{E}_i|}$  die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes und  $\hat{\mathbf{n}}_s = \frac{\mathbf{E}_s}{|\mathbf{E}_s|}$  die des gestreuten Lichtes beschreibt.  $\bar{\rho}$  ist die Anzahl der Kolloidpartikel pro Volumeneinheit. Für monodisperse sphärische Partikel mit einheitlichem Durchmesser sind alle Streuamplituden  $b_i(q)$  gleich, so dass für die Streuintensität gilt:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= \underbrace{I^* b(q=0)^2}_{I_0} \underbrace{\left| \frac{b(q)}{b(q=0)} \right|^2}_{P(q)} \underbrace{\frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \right\rangle}_{S(\mathbf{q})} \end{aligned} \quad (3.8)$$

- $P(q)$  ist der so genannte Partikelformfaktor. Dieser beschreibt die Interferenz der von verschiedenen Volumenelementen innerhalb des sphärischen Partikels (Radius  $a$ ) gestreuten Lichtwellen. Er kann leicht für optisch homogene Partikel berechnet werden. Unter optisch homogen versteht man solche Partikel, deren Dielektrizitätskonstante nicht vom Ort innerhalb des Partikels abhängt. Die exakte Berechnung liefert für den Fall sphärischer Partikel die Mie-Theorie [100]. Bei Teilchen, die einen geringen Brechungsindexunterschied zum äußeren Medium aufweisen und/oder die klein sind gegen die verwendete Wellenlänge, resultiert aus der Mie-Theorie für den Formfaktor der einfache analytische Ausdruck der Rayleigh-Debye-Gans-Näherung. (siehe Abbildung 3.2):

$$P(q) = \left[ 3 \frac{qa \cos(qa) - \sin(qa)}{(qa)^3} \right]^3. \quad (3.9)$$

- $S(\mathbf{q})$  ist der Strukturfaktor. Der Strukturfaktor beschreibt die Interferenz der von den verschiedenen Partikeln gestreuten Lichtwellen. Mit seiner Hilfe lassen sich Aussagen über die Struktur des kolloidalen Systems machen, denn er reflektiert die Struktur im Fourier- Raum ( $q$ - Raum, reziproker Raum). Die Abbildung 3.2 zeigt schematisch den fluiden sowie den kristallinen Strukturfaktor derselben Suspension im geschmolzenen bzw. auskristallisierten Zustand bei gleicher Konzentration. Die einzelnen Peaks in der kristallinen Phase entstehen bei Impulsüberträgen, bei denen das Licht unter der Braggbedingung gestreut wird (siehe Kapitel 3.1.2).

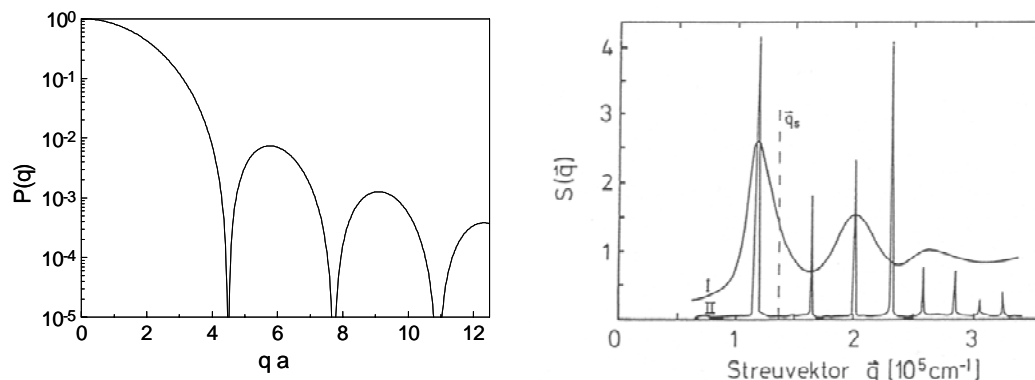


Abbildung 3.2: Die linke Seite zeigt den Partikelformfaktor für eine homogene Kugel mit Radius  $a$  nach der Rayleigh- Debye- Gans- Näherung (Gleichung 3.9). Die rechte Seite zeigt den Strukturfaktor einer fluid geordneten (I) und einer kristallinen (II) Suspension von geladenen Polystyrol- Partikeln. Beide Suspensionen besitzen den gleichen Volumenbruch ( $\phi = 0,0032$ ), jedoch unterschiedliche Fremdionenkonzentrationen (I:  $c_s = 1,3 \mu\text{mol/l}$ , II:  $c_s < 0,2 \mu\text{mol/l}$ ) (aus [101]).

Abbildung 3.3 zeigt den geometrischen Standardaufbau zur statischen Lichtstreuung mit seinen wesentlichen optischen Komponenten. Die Probe wird durch einen Laser beleuchtet. Zur Detektion des Streulichtes bei verschiedenen Winkeln dient ein Photomultiplier. Weitere optische Komponenten dienen dazu, dass ein bestimmtes Streuvolumen optimal ausgeleuchtet wird und Streulicht nur aus einem definierten eng begrenzten Winkelbereich auf den Detektor fällt. Eine ausführliche Darstellung und die Präsentation der verwendeten Lichtstreuapparatur wird in Kapitel 3.3 gegeben.

**Einfluss der Polydispersität auf den Form- und Strukturfaktor:** Bisher wurde die statische Lichtstreuung nur an monodispersen kolloidalen Systemen betrachtet. Lässt man die Annahme identischer Teilchen fallen, so kommt man zum Begriff des gemessenen Strukturfaktors  $S^M(\mathbf{q})$ , der wie folgt definiert ist:

$$S^M(\mathbf{q}) = \frac{1}{N\overline{P(\mathbf{q})}} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i(\mathbf{q}) b_j(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle, \quad (3.10)$$

wobei  $b_i(\mathbf{q}) \neq b_j(\mathbf{q})$  ist, da nun die Annahme der Monodispersität fallengelassen wird.  $\overline{P(\mathbf{q})}$  bezeichnet den über alle Teilchen gemittelten Partikelformfaktor. Für sphärische

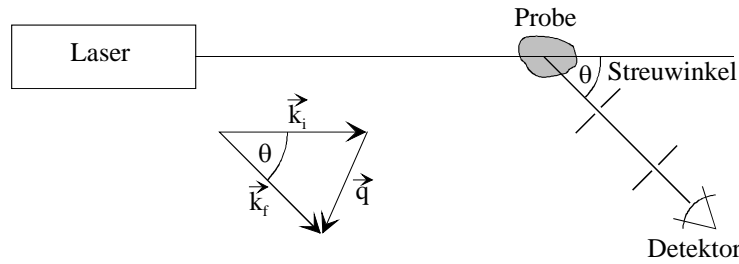


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau einer Lichtstreuapparatur.

Teilchen lässt er sich darstellen als:

$$\overline{P(q)} = \int_0^{\infty} da f_0(a) P(q, a) \quad . \quad (3.11)$$

$P(q, a)$  ist der Partikelformfaktor für ein sphärisches Teilchen mit dem Radius  $a$  und  $f_0(a)$  die Verteilungsfunktion für den Radius  $a$  der Kolloidpartikel. Nach Dhont [98] kann diese Verteilungsfunktion oft durch eine logarithmische Normalverteilung repräsentiert werden.

Der größte Effekt der Polydispersität ist, dass die Minima im Formfaktor verschwinden, da für jeden Teilchenradius die Minima des jeweiligen Formfaktors  $P(q, a)$  bei verschiedenen Wellenvektoren liegen.

### 3.1.2 Streuung an kristallinen kolloidalen Systemen

Wenn der Salzgehalt in einer kolloidalen Suspension sehr gering ist, wird die repulsive Wechselwirkung so groß, dass sich die Teilchen aufgrund des begrenzten Probenraumes in Positionen mit dem niedrigsten Energieinhalt bringen. Sie bilden dann ein Kristallgitter. Die Struktur eines Einkristalls wird bestimmt durch die Einheitszelle mit ihren Basisvektoren  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$  und dem Translationsgitter. Ein Gitterpunkt eines solchen Translationsgitters besteht aus einer Gruppe von Teilchen. Der Ort eines Teilchens innerhalb des Gitters kann durch den Ortsvektor

$$\mathbf{r}_j = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 + x_j \mathbf{a}_1 + y_j \mathbf{a}_2 + z_j \mathbf{a}_3 \quad , \quad (3.12)$$

beschrieben werden. Hierbei sind  $m_1, m_2, m_3$  ganze Zahlen, welche die Elementarzelle bestimmen, wogegen die  $x_j, y_j, z_j < 1$  den Ort des  $j$ -ten Partikels innerhalb einer Elementarzelle festlegen.

Mit Hilfe der Gleichung 3.8 lässt sich die gestreute Intensität für kristalline Proben bestimmen. Das Vorliegen einer festen, geordneten Struktur bringt es mit sich, dass man die zeitliche Mittelung des Strukturfaktors vernachlässigen kann. Weiterhin betrachtet man aufgrund der Periodizität des Kristallgitters nur eine Elementarzelle. Die erhaltene Intensität muss allerdings noch mit der entsprechenden Anzahl an Elementarzellen multipliziert werden. Mit den bekannten Koordinaten der Partikel innerhalb einer Elementarzelle erhält man nach Gleichung 3.7 die gestreute Intensität einer Elementarzelle:

$$I(\mathbf{q}) = I^* \frac{1}{N} \sum_i \sum_j b_i(\mathbf{q}) b_j(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot ((x_i - x_j) \mathbf{a}_1 + (y_i - y_j) \mathbf{a}_2 + (z_i - z_j) \mathbf{a}_3)} \quad (3.13)$$

unter der Annahme identischer sphärischer Teilchen in der Basis.  $N$  ist jetzt die Anzahl der Partikel in der Basis. Der Vektor  $\mathbf{q}$  (Impulsübertrag) ist ein reziproker Gittervektor. Er lässt sich mit Hilfe der reziproken Basisvektoren  $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$  darstellen zu  $\mathbf{q} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$ , wobei  $h, k, l$  die Millerschen Indizes sind. Beschränkt man die Betrachtung auf kubische Einheitszellen mit der Gitterkonstanten  $g$ , dann liegen die Basisvektoren des reziproken Gitters parallel zu den Basisvektoren des realen Gitters jedoch mit einer reziproken Länge von  $\frac{1}{g}$ . Einsetzen von  $\mathbf{q}$  in die Gleichung 3.13 ergibt für die Streuintensität einer kubischen Einheitszelle:

$$I(q) = I^* \frac{1}{N} \sum_i \sum_j b_i(\mathbf{q}) b_j(\mathbf{q}) e^{-i2\pi((x_i-x_j)h+(y_i-y_j)k+(z_i-z_j)l)} . \quad (3.14)$$

Damit lassen sich die Streuintensitäten der verschiedenen kubischen Einheitszellen durch berechnen der Doppelsumme bestimmen. Als Beispiel soll die Elementarzelle der bcc-Struktur betrachtet werden. Diese besitzt ein Teilchen am Ort  $x_1 = y_1 = z_1 = 0$  und ein weiteres, identisches Teilchen bei  $x_2 = y_2 = z_2 = \frac{1}{2}$ . Daraus ergibt sich:

$$I_{bcc}(q) = \frac{I_0 P(q)}{2} 2(1 + \cos(\pi(h+k+l))) , \quad (3.15)$$

woraus folgt

$$I_{bcc}(q) = \begin{cases} 0 & , \text{wenn } h+k+l \text{ ungerade sind ;} \\ 2I_0 P(q) & , \text{wenn } h+k+l \text{ gerade} \end{cases} .$$

Entsprechend lassen sich die Einheitszellen der primitiv kubischen Struktur (sc- Gitter, sc=simple cubic) sowie der kubisch flächenzentrierten Struktur (fcc) betrachten. Es zeigt sich, dass in der sc- Struktur alle möglichen Index- Kombinationen  $hkl$  auftreten können, wogegen bei der fcc- Struktur ausschließlich gerade oder ausschließlich ungerade Indizes auftreten. Zur genauen Herleitung sei jedoch hier auf die Standardliteratur der Festkörperphysik [102, 103] sowie der Kristallographie verwiesen [104, 105].

Nachdem nun erläutert worden ist, bei welchen Millerschen Indizes (unter der Annahme identischer Teilchen) Lichtreflexe in einem Streuexperiment auftreten, besteht noch keine Information über die Lage der Reflexe. Hier ist die in der Kristallphysik für kubische Strukturen bekannte Formel

$$d_{hkl} = \frac{g}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} . \quad (3.16)$$

nützlich. Sie gibt den Abstand zweier Netzebenen mit den Millerschen Indizes  $hkl$  an. Die Braggbedingung lautet für den Betrag des reziproken Gittervektors  $2\pi = |\mathbf{q}| d_{hkl}$ . Somit gilt für die Beträge der reziproken Gittervektoren  $|\mathbf{q}|$ , bei denen Lichtreflexe zu finden sind, die Gleichung

$$|\mathbf{q}| = \frac{2\pi\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{g} \quad (3.17)$$

Die Abbildung 3.4 veranschaulicht die relative Lage der bei den einzelnen kubischen Strukturen auftretenden Lichtreflexe zueinander.

**Polykristalline Proben:** Oft liegen Proben kolloidaler Kristalle in einem polykristallinen Gefüge vor. Der gesamte Kristall besteht aus einer Vielzahl kleinerer Kristallite derselben Struktur mit rein zufälliger Orientierung. Diese Orientierungsisotropie führt dazu, dass die Bragg- Bedingung immer von einigen Kristalliten erfüllt wird, so dass alle

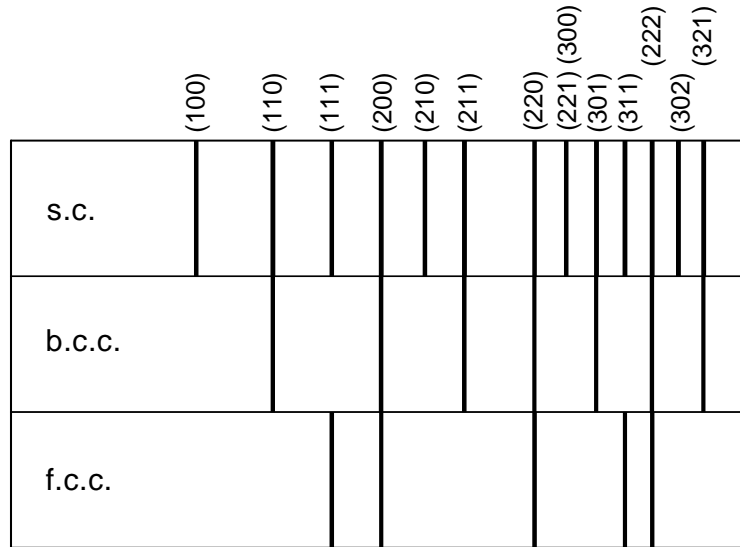


Abbildung 3.4: Gezeigt wird die relative Lage der Lichtreflexe bei der Streuung an kubischen Strukturen (*s.c.* = simple cubic , *b.c.c.* = basis centered cubic , *f.c.c.* = face centered cubic) (aus [73]).

möglichen Bragg- Reflexe auch beobachtbar sind, ohne das die Probe wie im einkristallinen Fall speziell zur Strahlungsquelle ausgerichtet werden muss (Drehkristallmethode, Laue- Verfahren). Das sich so ergebene Streubild ist von der Anzahl der Kristallite im Streuvolumen und von ihrer Größe abhängig. Je größer die Anzahl der Kristallite im beobachteten Volumen ist, umso mehr Bragg- Reflexe pro Netzebenenabstand können beobachtet werden. Bei sehr hoher Anzahl an Kristalliten im Streuvolumen bildet die Vielzahl von Reflexen einen geschlossenen Ring (Debye- Scherrer- Ring). Die Breite dieser Ringe ist von der Anzahl der an der Streuung beteiligten Netzebenen pro Kristallit und somit von der Kristallitgröße abhängig. Man findet hierfür den Zusammenhang [106, 107, 108]:

$$\Delta q = \frac{2\pi K_{hkl}}{L} \quad . \quad (3.18)$$

Hierbei ist  $L$  die Kantenlänge eines Kristalliten mit kubischer Form,  $\Delta q$  bezeichnet die volle Halbwertbreite des Debye- Scherrer- Rings und  $K_{hkl}$  ist die Scherrer- Konstante des jeweiligen Reflexes  $hkl$ . Sie liegt in allen Fällen in der Größenordnung von eins.

### 3.1.3 Theorie der dynamischen Lichtstreuung

Der statische Strukturfaktor  $S(\mathbf{q})$  wird über einen großen Zeitbereich gemessen, so dass eine eventuelle Fluktuation aufgrund der Bewegung von Partikeln nicht mit berücksichtigt wird. Tatsächlich unterliegen kleine Partikel einer ständig regellosen Bewegung, die durch Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen verursacht wird (Brownsche Molekularbewegung).

Die mikroskopischen Fluktuationen in der Partikeldichte aufgrund dieser Bewegung führt zu einer Fluktuation in der Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  des Streumediums, so dass sich dies in der Streulichtintensität bemerkbar macht. Die ständige Umgruppierung der streuenden Teilchen bewirkt die Entstehung immer neuer Phasenbeziehungen. Bei hinreichend kleinen Messzeiten wird deshalb eine zeitliche Intensitätsabhängigkeit gemessen [101].

Um das zeitliche Verhalten der gestreuten elektrischen Feldstärke zu untersuchen, bestimmt man die sog. *Autokorrelationsfunktion der Feldstärke* oder *Autokorrelationsfunktion 1. Ordnung*. Diese Funktion ist definiert als der zeitliche Mittelwert von Produkten der gestreuten elektrischen Feldstärken zu einem Zeitpunkt  $t$  und zu einem späteren Zeitpunkt  $t + \tau$ :

$$G^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) = \langle \mathbf{E}(\mathbf{q}, t) \mathbf{E}^*(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \mathbf{E}(\mathbf{q}, t) \mathbf{E}^*(\mathbf{q}, t + \tau) dt \quad . \quad (3.19)$$

Die Feldautokorrelationsfunktion beschreibt also inwieweit die Feldstärken zu zwei verschiedenen Zeiten miteinander korreliert sind.

Da aber messtechnisch nur die Intensität der gestreuten Lichtwellen erfasst werden kann, ist es auch nicht möglich die Funktion  $G^{(1)}(\mathbf{q}, \tau)$  direkt zu messen. Dagegen ist die *Intensitätsautokorrelationsfunktion* oder *Autokorrelationsfunktion 2. Ordnung* dem Experiment zugänglich. Sie ist definiert als:

$$G^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = \langle I(\mathbf{q}, t) I(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(\mathbf{q}, t) I(\mathbf{q}, t + \tau) dt \quad . \quad (3.20)$$

Die Feldautokorrelationsfunktion ist deshalb so wichtig, weil sie die theoretische Verbindungsstelle zu diffusiven Eigenschaften von kolloidalen Systemen darstellt. Im Falle statistischer Fluktuationen lässt sich  $G^{(1)}(\mathbf{q}, t)$  jedoch unter der Voraussetzung eines Gaußschen Strahlungsfeldes aus der gemessenen Funktion  $G^{(2)}(\mathbf{q}, \tau)$  bestimmen [109]. Ein Gaußsches Strahlungsfeld liegt dann vor, wenn die fluktuierende Feldstärke einer Gauß-Verteilung entspricht (siehe Abbildung 3.5).

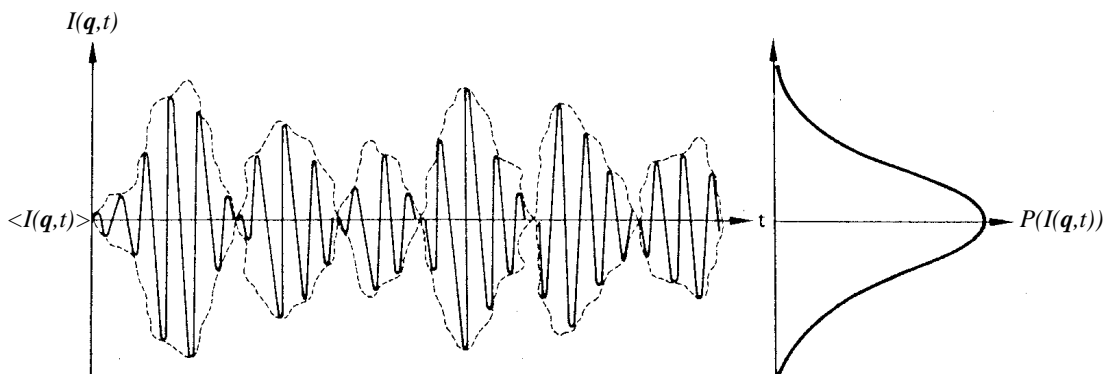


Abbildung 3.5: Statistisch fluktuierende Intensität  $I(\mathbf{q}, t)$  und zugehörige Verteilungsfunktion  $P(I(\mathbf{q}, t))$  (Gauß-Verteilung) im Falle eines Gaußschen Strahlungsfeldes (aus [109]).

Der Zusammenhang wird durch die Siegert-Relation beschrieben [99]:

$$G^{(2)}(\mathbf{q}, \tau)^2 = G^{(1)}(\mathbf{q}, \tau)^2 + G^{(2)}(\mathbf{q}, 0)^2 \quad . \quad (3.21)$$

Ein Gaußsches Strahlungsfeld liegt jedoch nur bei ergodischen Systemen vor, also z.B. flüssigkeitsgeordneten Systemen. Auf nicht- ergodische Systeme, wie z.B. polykristalline Systeme, kann die Siegert- Relation nicht angewendet werden. Wie solche Systeme zu behandeln sind, wird weiter unten in einem gesonderten Abschnitt beschrieben. Die Feldautokorrelationsfunktion lässt sich für sphärische Partikel wie folgt darstellen, wenn man in Gleichung 3.19 für die Feldstärke Gleichung 3.6 einsetzt:

$$G^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) = b(\mathbf{q})^2 \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t+\tau))} \right\rangle \quad . \quad (3.22)$$

Aufgrund der formalen Ähnlichkeit mit dem statischen Strukturfaktor wird die Feldautokorrelationsfunktion auch als *dynamischer Strukturfaktor*  $F(\mathbf{q}, \tau)$  bezeichnet. Die normierte Feldautokorrelationsfunktion ist der dynamische Strukturfaktor dividiert durch die Feldautokorrelationsfunktion zum Zeitpunkt  $\tau = 0$ :  $g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) = \frac{F(\mathbf{q}, \tau)}{G^{(1)}(\mathbf{q}, 0)}$ . Für den Fall, dass sich das kolloidale System im stationären Gleichgewicht befindet, ist die Korrelationsfunktion unabhängig von dem zeitlichen Startwert  $t$ . Für  $t = 0$  erkennt man, dass sich die normierte Feldautokorrelationsfunktion  $g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau)$  mit Hilfe des statischen Strukturfaktors  $S(\mathbf{q})$  wie folgt schreiben lässt:

$$g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) = \frac{1}{NS(\mathbf{q})} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i(\tau) - \mathbf{r}_j(\tau))} \right\rangle \quad . \quad (3.23)$$

Formuliert man die Korrelationsfunktion als Fouriertransformation, so ergibt sich letztendlich:

$$g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) = \frac{1}{S(\mathbf{q})} \int_V d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \underbrace{\left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i(\tau) - \mathbf{r}_j(\tau))) \right\rangle}_{G(\mathbf{r}, \tau)} \quad . \quad (3.24)$$

Die Funktion  $G(\mathbf{r}, \tau)$  ist die van Hove- Funktion [110]. Sie ist eine Paarkorrelationsfunktion in Raum und Zeit und beschreibt die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen zum Zeitpunkt  $\tau$  am Ort  $\mathbf{r}$  zu finden, wenn zum Zeitpunkt  $\tau = 0$  ein Teilchen an der Stelle  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  war. Die van Hove- Funktion kann man aufspalten. Zum einem in einen Anteil  $G_s$  (Selbst-Term), welcher die Korrelation zwischen den Positionen eines Partikels zu unterschiedlichen Zeiten beschreibt. Dieser Anteil gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen zur Zeit  $\tau$  am Ort  $\mathbf{r}$  zu finden, wenn dieses Teilchen zur Zeit  $\tau = 0$  am Ort  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  zu finden war. Zum anderen erhält man den Anteil  $G_d$  (Distinkt-Term), welcher die Korrelation zwischen Paaren unterschiedlicher Partikel beschreibt. Dieser Anteil gibt also die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen am Ort  $\mathbf{r}$  zum Zeitpunkt  $\tau$  zu finden, wenn zur Zeit  $\tau = 0$  ein anderes Teilchen am Ort  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  war. Die Zerlegung sieht mathematisch wie folgt aus:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, \tau) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(\tau)) \right\rangle + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1; j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i(\tau) - \mathbf{r}_j(\tau))) \right\rangle \quad (3.25) \\ &= \underbrace{\frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(\tau)) \right\rangle}_{G_s(\mathbf{r}, \tau)} + \underbrace{\frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1; j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i(\tau) - \mathbf{r}_j(\tau))) \right\rangle}_{G_d(\mathbf{r}, \tau)} \quad . \end{aligned}$$

Betrachtet man eine verdünnte Suspension, bei welcher man die Wechselwirkung der einzelnen Kolloidpartikel untereinander vernachlässigen kann, so sind die Phasen der einzelnen gestreuten Lichtwellen gleichverteilt und die Kreuzterme  $\mathbf{q}(\mathbf{r}_i(\tau) - \mathbf{r}_j(\tau))$  ergeben keinen Beitrag zum Streulicht, d.h. zu jedem Indexpaar  $i, j$  gibt es ein anderes Indexpaar dessen Phase um  $\pi$  dagegen verschoben ist. Damit fällt der Distinkt-Term raus. Die normierte Feldautokorrelationsfunktion beinhaltet lediglich noch den Selbst-Term. Die Selbstdiffusion kolloidaler Partikel wird durch das zweite Ficksche Gesetz beschrieben. Die zugehörige Differentialgleichung lässt sich mittels Fouriertransformation in eine algebraische Gleichung für die normierte Feldautokorrelationsfunktion umformen und lösen [101]:

$$g_s^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) = e^{-D_0 q^2 \tau} \quad . \quad (3.26)$$

Dabei ist  $D_0$  der Einsteinsche Diffusionskoeffizient der Kolloidpartikel im Lösungsmittel (siehe Kapitel 2.4.4). Anwenden der Siegert-Relation führt zu der normierten Intensitätsautokorrelationsfunktion, also der Messgröße,  $g_s^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = e^{-2D_0 q^2 \tau}$ . Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung lässt sich somit in stark verdünnten Suspensionen der Partikeldurchmesser bestimmen (siehe Kapitel 3.3.5).

**Messprinzip:** Fällt kohärentes Licht eines Laserstrahls auf ein System im Raum verteilter Streuzentren, wie es für kolloidale Suspensionen der Fall ist, so wird die Intensität des Streulichts ein granulares Muster als Funktion des Streuwinkels aufweisen. Dieses so genannte Speckle-Muster entsteht als Ergebnis der Interferenz aller Partialwellen mit idealer Kohärenz, die durch Streuung an den Teilchen resultieren. Das Speckle-Muster ist also ein Resultat der räumlichen Kohärenz der Laserstrahlung. Die Größe der hellen bzw. dunklen Spots wird als Kohärenzfläche bezeichnet. Die Winkelbreite eines solchen Spots wird einzig von der Wellenlänge des verwendeten Laserlichtes, dem Strahldurchmesser und der Konzentration der Streuzentren bestimmt. Je kleiner die Wellenlänge und der Strahldurchmesser und je niedriger die Konzentration, umso größer werden die Spots. Das zu beobachtende Speckle-Muster ist jedoch nicht statisch. Vielmehr wechseln sich die hellen und dunklen Bereiche ab. Die Bereiche wandern dabei nicht, sondern es ändert sich lediglich ihre Intensität. Die Ursache für die Intensitätsänderung der Speckles liegt in der Brownschen Molekularbewegung. Intensitätsfluktuationen verschiedener Speckles sind allerdings unkorreliert, was dann bei Detektion vieler Speckles zwangsweise zu einer Auslöschung der zeitlichen Fluktuationen führt.

Um eine aussagekräftige Intensitätsautokorrelationsfunktion zu bestimmen, darf man nur einen einzelnen Speckle beobachten. Man verwendet dazu im klassischen Streuaufbau eine Anordnung von zwei Pinholes, um den für den Detektor sichtbaren Bereich auf die Größe eines Speckles bzw. einer Kohärenzfläche zu reduzieren. In neueren Experimenten, so auch in dem in dieser Arbeit benutzten Aufbau, verwendet man anstatt einer Pinholeanordnung Monomode-Fasern als Empfangsoptik [111, 112]. Die Vorteile einer solchen Detektionsmethode werden in Kapitel 3.3 erläutert.

Weiterhin ist zu beachten, dass die Siegert-Relation 3.21 einen idealen Zusammenhang zwischen Feld- und Intensitätsautokorrelationsfunktion beschreibt. Abweichungen im Experiment werden durch den so genannten Kohärenzfaktor  $\beta$  beschrieben, der aufgrund mangelnder räumlicher Kohärenz des Laserstrahles, Justagefehler oder Fehler in der Detektionsoptik von seinem Idealwert  $\beta = 1$  zu kleineren Werten abfällt. Mit Hilfe der normierten Darstellung der Korrelationsfunktionen schreibt sich die Siegert-Relation

dann wie folgt:

$$g_s^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = 1 + \beta |g_s^{(1)}(\mathbf{q}, \tau)|^2. \quad (3.27)$$

### Dynamische Lichtstreuung an nicht-ergodischen Proben

Ein System, das quasi alle Punkte seines im Rahmen der Energieerhaltung vorgegebenen Phasenraumes durchläuft bzw. ihnen beliebig nahe kommt, bezeichnet man als ergodisch. Die Folge für ergodische Systeme ist, dass zeitlich gemittelte Größen gleich den jeweiligen über das Ensemble gemittelten Größen sind (Zeitmittel = Scharmittel).

Durch die Diffusion in flüssigkeitsähnlich geordneten Suspensionen durchläuft ein repräsentativer Teil der gesamten Probe nach einer kleinen Zeit alle möglichen Konfigurationen und somit annähernd den gesamten Phasenraum. Daher reicht ein einzelnes Streuexperiment zur dynamischen Lichtstreuung, um aus der zeitlich gemittelten Intensitätsautokorrelationsfunktion eine gute Schätzung für die ensemble-gemittelte Intensitätsautokorrelationsfunktion zu erhalten:  $g_E^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = g_T^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau)$ . Der Index  $E$  bezeichnet dabei das Ensemblemittel und  $T$  das Zeitmittel. Bei idealen Einkristallen oder in einem Glas sind die Teilchen auf ihren Plätzen fixiert. Die Teilchen können also nur eine räumlich eingeschränkte Bewegung um einen Satz fester Positionen durchführen. Sie sind in einem beschränkten Phasenraum gefangen und somit ist die Äquivalenz von Ensemblemittel und Scharmittel nicht mehr gegeben, die Probe zeigt ein nicht-ergodisches Verhalten. Ein kolloidaler Kristall in einer Probenküvette liegt in der Regel in einem polykristallinen Zustand vor. Jeder Kristallit stellt für sich ein nicht-ergodisches Subensemble dar, hat jedoch gegenüber den anderen Kristalliten eine andere Orientierung. Ein einzelnes Lichtstreuexperiment kann nun in dem ausgeleuchteten Volumen nicht alle Orientierungen und somit nicht alle Konfigurationen erfassen, so dass auch hier Zeitmittelung und Ensemblemittelung nicht identisch sind.

Man hat nun aber die Möglichkeit  $N$  solcher Einzelmessungen durchzuführen und bei jeder Einzelmessung ein anderes Teilvolumen der polykristallinen Probe auszuleuchten, um somit eine gute Abschätzung für die ensemble-gemittelte Intensitätsautokorrelationsfunktion  $g_E^{(2)}(\mathbf{q}, \tau)$  zu erhalten. Dies geschieht, indem man jede Einzelmessung, die in der Zeit  $T$  stattfindet, mit der zeitlich gemittelten Intensität  $\langle I \rangle_T$  wichtet und sie mit der vollständigen durchschnittlichen Intensität  $\langle I \rangle_E$  normiert. Anschließend wird die Summe über alle Einzelexperimente gebildet [113]:

$$g_E^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left( \frac{\langle I \rangle_{T;j}^2}{\langle I \rangle_E^2} \right) g_{T;j}^{(2)}(\mathbf{q}, \tau). \quad (3.28)$$

Auf diese ensemble-gemittelte Intensitätsautokorrelationsfunktion kann man nun die gewöhnliche Siegert-Relation 3.21 anwenden. Diese so genannte Brute-Force-Methode ist jedoch sehr aufwendig und erfordert eine hohe Anzahl von Einzelmessungen.

Eine elegante Umgehung dieses aufwendigen Messprozesses fanden P.N. Pusey und W. van Megen [114]. Sie führten dazu ein einfaches Modell eines nicht-ergodischen Mediums ein. In einem nicht-ergodischen Medium sind die Teilchen nahezu eingefroren. Sie bewegen sich aufgrund Brownscher Molekularbewegung in einem "Käfig" um ihre Gitterplätze, können aber von diesen nicht wegdiffundieren, d.h. es gibt nur diese lokale Diffusion. Pusey und van Megen führen diese einfachen Betrachtungen weiter aus zu einer Beziehung zwischen ensemble-gemittelter Feldautokorrelationsfunktion  $g_E^{(1)}(\mathbf{q}, \tau)$  und der zeitlich

gemittelten Intensitätsautokorrelationsfunktion  $g_T^{(2)}(\mathbf{q}, \tau)$ :

$$g_E^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) = 1 + \frac{\langle I \rangle_T}{\langle I \rangle_E} \sqrt{g_T^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) - g_T^{(2)}(\mathbf{q}, 0) - 1 + 1} . \quad (3.29)$$

Dies ist die so genannte Pusey- van Megen- Mittelung für nicht- ergodische Medien. Bei dieser Methode muss man das Messvolumen nicht ändern; es reicht eine einzige Messung von  $\langle I \rangle_E$  aus. Die Anwendung der Methode stellt jedoch zwei Bedingungen: Zum einen muss ein idealer Kohärenzfaktor ( $\beta = 1$ ) gegeben sein und zum anderen müssen die Partikel an ihren Positionen gefangen bleiben, also innerhalb des “Käfigs” verweilen, der durch ihre nächsten Nachbarn gebildet wird. Wenn diese Bedingungen erfüllt werden, zeigen Vergleiche mit der Brute- Force- Methode eine sehr gute Übereinstimmung [115, 116]. Streng genommen wird die zweite der obigen Bedingungen nur von Suspensionen erfüllt, die in einem glasartigen Zustand vorliegen. In polykristallinen Materialien kann es dagegen zu Diffusionsprozessen innerhalb des Gitters sowie zur Korngrenzendiffusion kommen, so dass dieser Zustand nicht ideal für die Anwendung der Pusey- van Megen- Mittelung ist. Jedoch können die mit ihrer Hilfe ausgewerteten Korrelationsfunktionen solcher Materialien zumindest einer qualitativen Beurteilung unterzogen werden.

## 3.2 Torsionale Resonanzspektroskopie (TRS)

In einem kolloidalen Festkörper können durch eine von außen vorgegebene oszillatorische Rotationsbewegung auf die Probenküvette, Scherschwingungen induziert werden. Das Schwingungsverhalten des Festkörpers hängt dabei von seinen elastischen Eigenschaften bzw. seinen elastischen Konstanten ab. Zur Messung des Schermoduls einer bezüglich der Suspensionsparameter und Morphologie genau charakterisierten Probe kann man den Festkörper in niederfrequente ( $0 - 40\text{Hz}$ ) Torsionsschwingungen versetzen und sein Schwingungsverhalten analysieren. Versetzt man nun eine zylinderförmige Probenküvette um ihre Achse in eine oszillatorische Schwingung mit einer Auslenkung von nur wenigen zehntel Grad, so wird der Festkörper periodisch verschert. Dadurch wird also auch die Probe zu Torsionsschwingungen angeregt. Die Gitterkonstante verändert sich dann ebenfalls periodisch und somit auch die Bragg- Bedingung, was wiederum zu einer periodischen Änderung des Streuwinkels führt. Ein unter einer Bragg- Bedingung an der Probe gestreuter Laserstrahl trifft nun auf einen ortsempfindlichen Detektor (Position Sensitive Detektor (PSD)) mit dem die periodische Änderung des Bragg- Winkels erfasst werden kann. Die Änderung des Streuwinkels wird in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz detektiert und somit das Resonanzverhalten der Probe bestimmt (siehe Abbildung 3.6). Um das Verhalten des Festkörpers bei Scherschwingungen mit dem Schermodul in Verbindung zu bringen, benötigt man zunächst die Bewegungsgleichung für kolloidale Festkörper. Diese Gleichung muss für bestimmte Randbedingungen schließlich gelöst werden. Im Folgenden soll kurz erläutert werden, welche Faktoren die Bewegung des Festkörpers bestimmen und wie die resultierende Bewegungsgleichung aussieht.

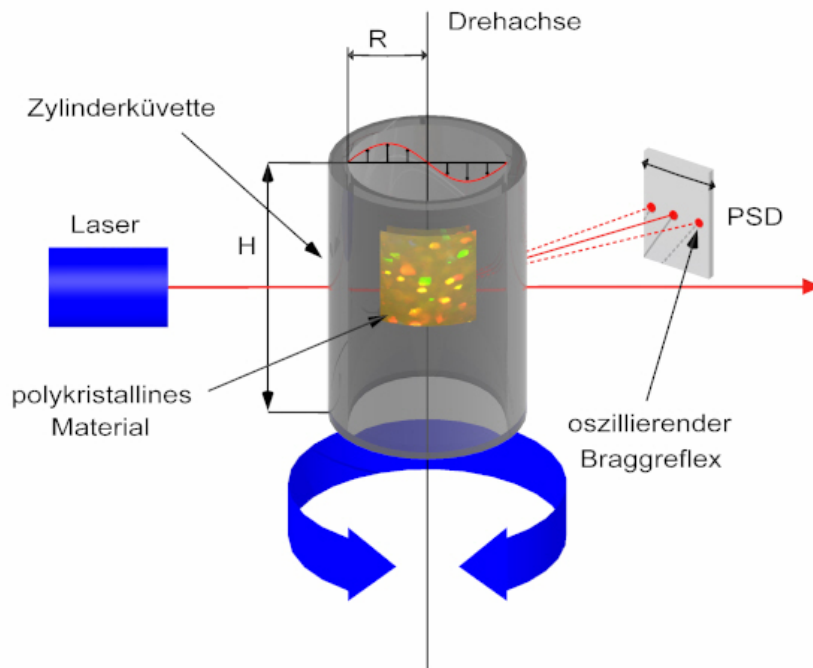


Abbildung 3.6: Messprinzip der torsionalen Resonanzspektroskopie. Eine Zylinderkuvette der Höhe  $H$  und mit dem Radius  $R$  wird in oszillatorische Drehschwingungen versetzt. Der dadurch zu Scherschwingungen angeregte Kristall verändert periodisch seine Gitterkonstante und somit die Bragg-Bedingung bzw. den Bragg-Winkel  $\Theta_{\text{Bragg}}$ . Diese Oszillation wird durch einen PSD (Position Sensitive Detector) erfasst.

### 3.2.1 Scherschwingungen in kolloidalen Festkörpern

Aus der Sicht der Hydrodynamik wird der kolloidale Festkörper beschrieben durch ein zweikomponentiges System (Partikel und Lösungsmittel) [117, 118, 119]. Eine erste Gleichung beschreibt die Bewegung der Kolloidpartikel in einem Lösungsmittel:

$$n \cdot \xi \left( \mathbf{v} - \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial t} \right) + G \cdot \Delta \mathbf{s} = \mathbf{0} . \quad (3.30)$$

Das Lösungsmittel selber wird durch die Navier- Stokes- Gleichung beschrieben:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = n \cdot \xi \left( \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial t} - \mathbf{v} \right) + \eta \cdot \Delta \mathbf{v} . \quad (3.31)$$

Für beide Gleichungen gilt:

- $n$  = Partikelanzahldichte
- $\xi = 6\pi\eta a$  = Reibungskoeffizient eines Partikels (Stokesche Reibung)
- $\mathbf{v}$  = Geschwindigkeit des Lösungsmittels
- $\mathbf{s}$  = Partikelauslenkung aus der Ruhelage
- $G$  = Schermodul
- $\rho$  = Dichte des Lösungsmittels
- $\eta$  = Viskosität des Lösungsmittels

Der Ausdruck  $\eta \xi \left( \mathbf{v} - \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial t} \right)$  beschreibt die Reibung zwischen Partikel und Fluid (einfache Stokesche Reibung) und der Term  $G \Delta \mathbf{s}$  die elastische Kraft als Berücksichtigung der Tatsache, dass die Partikel nicht isoliert sind, sondern in einem geordneten Zustand vorliegen. In 3.31 erscheint keine Druckkraft, da nur die Ausbreitung transversaler Wellen betrachtet wird. Man kann nun die Geschwindigkeit  $\mathbf{v}$  eliminieren, indem man die Navier-Stokes-Gleichung nach  $\mathbf{v}$  auflöst und in Gleichung 3.30 einsetzt. Damit ergibt sich:

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{s}}{\partial t^2} - \left( \eta + \frac{\rho G}{n\xi} \right) \Delta \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial t} - G \cdot \Delta \mathbf{s} + \frac{\eta G}{n\xi} \cdot \Delta^2 \mathbf{s} = \mathbf{0} . \quad (3.32)$$

Die Reibung zwischen den Teilchen und dem Lösungsmittel ist groß verglichen mit dem Schermodul, d.h.  $\frac{\rho G}{n\xi \eta} \ll 1$ . Der letzte Term entspricht einer Schwingung mit einer Eindringtiefe, die kleiner ist als der Partikelabstand. Diese Schwingung kann also nicht zwischen den Teilchen übertragen werden und somit kann man diesen Term vernachlässigen. Die endgültige Bewegungsgleichung lässt sich dann wie folgt schreiben:

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{s}}{\partial t^2} - \eta \Delta \left( \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial t} \right) - G \Delta \mathbf{s} = \mathbf{0} . \quad (3.33)$$

Für sämtliche Schermodulmessungen wird eine Zylinderküvette mit Radius  $R$  in eine oszillatorische Rotationsbewegung (Drehschwingung) um die  $z$ -Achse versetzt. Die Küvette sei bis zur Höhe  $H$  mit Suspension gefüllt. Aufgrund der Verwendung einer Zylinderküvette hängt die Partikelauslenkung  $\mathbf{s}$  neben der Zeit  $t$  noch vom Abstand  $r$  von der Zylinderachse und der Höhe  $z$  ab:  $\mathbf{s} = \mathbf{s}(r, z, t)$ . Als harmonische Schwingung lässt sich die Auslenkung  $\mathbf{s}$  schreiben als:

$$\mathbf{s}(r, z, t) = \mathbf{s}(r, z) e^{i\omega t} . \quad (3.34)$$

Die Auslenkung der Suspension in der Küvette besitzt in Zylinderkoordinaten nur noch eine Komponente in  $\varphi$ -Richtung ( $\mathbf{s}(r, z) \rightarrow s(r, z)$ ). Die Bewegungsgleichung in Zylinderkoordinaten lässt sich aus Gleichung 3.33 durch einsetzen von 3.34 ableiten:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial s}{\partial r} + \left( \frac{\rho \omega^2}{i\omega \eta + G} - \frac{1}{r^2} \right) \cdot s = 0 . \quad (3.35)$$

Mit Hilfe des speziellen Separationsansatzes

$$s(r, z) = \tilde{s}(r) \cdot \sin(k_z z) \quad (3.36)$$

lässt sich diese Differenzialgleichung für stehende Scherwellen, d.h. für Resonanzen, lösen, denn hauptsächlich Lösungen für den Resonanzfall werden für spätere Betrachtungen interessant sein. Zunächst soll dazu angenommen werden, dass die Küvette nur teilweise gefüllt ist. Die Randbedingungen ergeben sich dann zu: a) Haftung der Suspension an Wand und Boden  $s(r, 0) = s(R, z) = 0$ , b) die Oberfläche der Suspension muss spannungsfrei sein, d.h. aufgrund der Inkompressibilität der Suspension dürfen keine Veränderungen an der Oberfläche auftreten:  $\left( \frac{\partial s(r, z)}{\partial z} \right)_{z=H} = 0$ . Diese Randbedingungen führen zur Lösung

$$s_{j,m}(r, z) = J_1 \left( \mu_j \frac{r}{R} \right) \sin \left\{ \left( m + \frac{1}{2} \right) \pi \frac{z}{H} \right\} e^{i\omega t} , \quad (3.37)$$

wobei die  $\mu_j$  die Nullstellen der Besselfunktion 1. Ordnung  $J_1$  sind. Die Indizes  $j, m$  bezeichnen die Resonanzmoden ( $j = 1, 2, 3, \dots =$  Hauptmoden ;  $m = 0, 1, 2, 3, \dots =$  Nebenmoden). Die ersten beiden Resonanzmoden sind in Abbildung 3.7 sowohl für die  $r$  als auch für die  $z$ - Abhängigkeit dargestellt. Die Resonanzfrequenz dieser Moden berechnet sich zu:

$$\omega_{j,m} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \frac{1}{R} \sqrt{\mu_j^2 + \left(m + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \alpha^2} \quad , \quad (3.38)$$

wobei  $\alpha = \frac{R}{H}$  das Verhältnis von Radius  $R$  zur Füllhöhe  $H$  ist. Den Faktor  $\alpha$  bezeichnet man als so genannten Geometriefaktor. Bei diesen Resonanzfrequenzen erreichen die Werte der Auslenkung  $s$  ein Maximum.

Für eine vollständig gefüllte Küvette haftet die Suspension zusätzlich noch an der oberen Begrenzung. Eine zusätzliche Randbedingung lautet dann  $s(r, H) = 0$ . Die Lösung der Bewegungsgleichung und die Resonanzfrequenz ergibt in diesem Falle:

$$s_{j,m} = J_1\left(\mu_j \frac{r}{R}\right) \sin\left\{\left(m + \frac{1}{2}\right) \pi \frac{z}{H}\right\} e^{i\omega t} \quad \text{und} \quad (3.39)$$

$$\omega_{j,m} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \frac{1}{R} \sqrt{\mu_j^2 + \left(m + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \alpha^2} \quad . \quad (3.40)$$

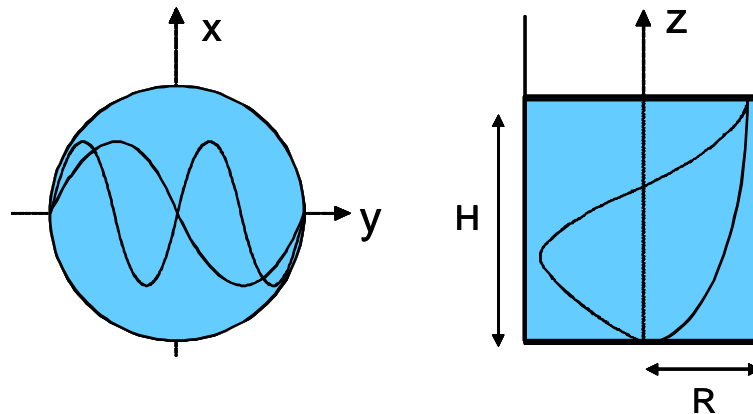


Abbildung 3.7: Resonante Schwingungsmoden in einer teilweise mit Suspension gefüllten Zylinderküvette mit Radius  $R$ . Die Füllhöhe beträgt  $H$ . Es sind jeweils die ersten beiden Resonanzmoden ( $jm = 10; 20$ ) in Abhängigkeit des Abstandes vom Drehzentrum  $r$  in der linken Abbildung und in Abhängigkeit der Höhe  $z$  in der rechten Abbildung dargestellt.

In Abbildung 3.8 sind die Resonanzfrequenzen als Funktion des Geometriefaktors  $\alpha$  gegen die bei konstantem Probenvolumen unabhängige Größe  $\omega_0 = \sqrt{(G/\rho)}/V^{1/3}$  ( $V =$  Volumen der Probenküvette) aufgetragen. Man sieht, welche Bedeutung dem Geometriefaktor zukommt, was die Reihenfolge sowie die Auflösung der Resonanzfrequenzen betrifft. Bei sehr kleinen  $\alpha$  liegen die Resonanzfrequenzen mit gleichem  $j$  dicht beieinander, so dass eine Auflösung von Hauptmode und zugehörigen Nebenmoden schwer fallen dürfte. Liegt  $\alpha$  zwischen 1 und 2, so ist die Abfolge der Frequenzen unregelmäßig, so dass hier die Zuordnung eine Schwierigkeit darstellt. Die günstigste Wahl liegt wohl deshalb

bei  $\alpha = 0,5$ . Man erhält eine ausreichende Aufspaltung und eine regelmäßige Abfolge der Resonanzfrequenzen.

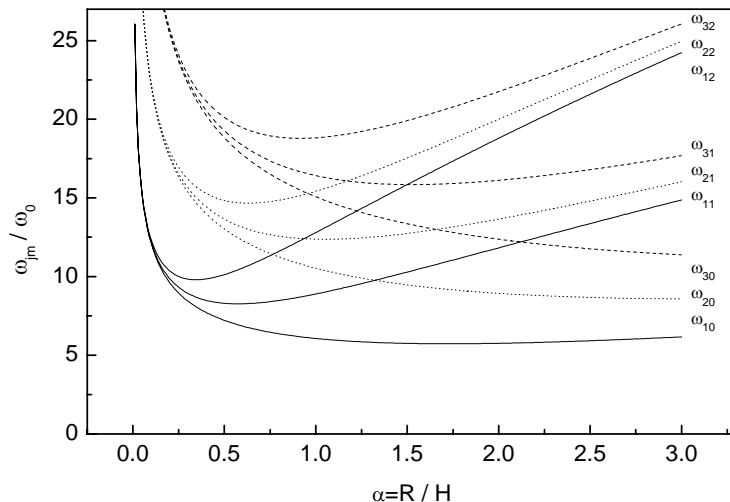


Abbildung 3.8: Lage der Resonanzfrequenzen  $\omega_{jm}$  in Abhängigkeit vom Geometriefaktor  $\alpha$  (aus [120]).

Die Resonanzfrequenzen lassen sich experimentell bestimmen und stellen den gesuchten Zusammenhang zwischen Schwingungsverhalten und den elastischen Eigenschaften des Festkörpers dar.

**Allgemeine Lösung der Bewegungsgleichung:** Das komplette Spektrum der Torsionsschwingungen eines durch oszillierende Drehbewegungen verscherten Kristalls lässt sich durch einen allgemeinen Separationsansatz erzielen. Im Gegensatz zum Ansatz 3.36 kann ein solcher geschrieben werden als eine unendliche Summe von Produkten, die ihrerseits in einen radiusabhängigen und einen höhenabhängigen Anteil zerlegt werden:

$$s(r, z) = \sum_{n=1}^{\infty} R_n(r) \cdot Z_n(z) . \quad (3.41)$$

Mit Hilfe dieses Ansatzes kann die partielle Differentialgleichung 3.35 in zwei gewöhnliche Differentialgleichungen getrennt werden. Als Lösung ergibt sich für den radiusabhängigen Anteil eine Funktion, die aus Besselfunktionen 1. Ordnung der ersten und zweiten Art besteht. Für den höhenabhängigen Anteil liefert die zweite gewöhnliche Differentialgleichung eine aus hyperbolischen Funktionen zusammengesetzte Lösung. Eine genaue Beschreibung des Lösungsweges für  $s(r, z)$  findet sich in [95, 119]. Diese Lösung gibt aber noch nicht den gesuchten Zusammenhang zwischen der Größe der Verscherung der Probe bzw. der Schwingungsamplitude des oszillierenden Bragg- Reflexes und der Anregungsfrequenz  $\nu = \omega/2\pi$  wieder. Die Verscherung ist aber proportional der ersten Ableitung der Auslenkungsfunktion  $s(r, z)$ . Für die Verscherung der Probe in der Küvettenmitte  $r = 0$

und halber Höhe  $H/2$  ergibt sich [95]:

$$\left(\frac{\partial s(r, z)}{\partial r}\right)_{\substack{r=0 \\ z=\frac{H}{2}}} = \gamma \left[ \frac{\sigma}{2J_1(\sigma)} - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sigma^2}{(\mu_n^2 - \sigma^2) J_2(\mu_n)} \left( \frac{1}{\cosh(\sqrt{\mu_n^2 - \sigma^2} 2\alpha)} \right) \right], \quad (3.42)$$

wobei  $\sigma^2 = \frac{\rho R^2 \omega^2}{G + i\omega\eta}$  gilt. Die  $\mu_n$  stellen die Nullstellen der Besselfunktion 1. Ordnung dar und  $\gamma$  die Winkelauslenkung der Küvette aus der Ruhelage im Bogenmaß. Um die Auswirkungen von Lösungsmitteln verschiedener Dichte und Viskosität zu verdeutlichen, sind für vier verschiedene Lösungsmittel (Aceton, Wasser, Dimethylsulfoxid (DMSO) und Ethylenglycol) mit Hilfe von Gleichung 3.42 die Resonanzspektren berechnet worden.

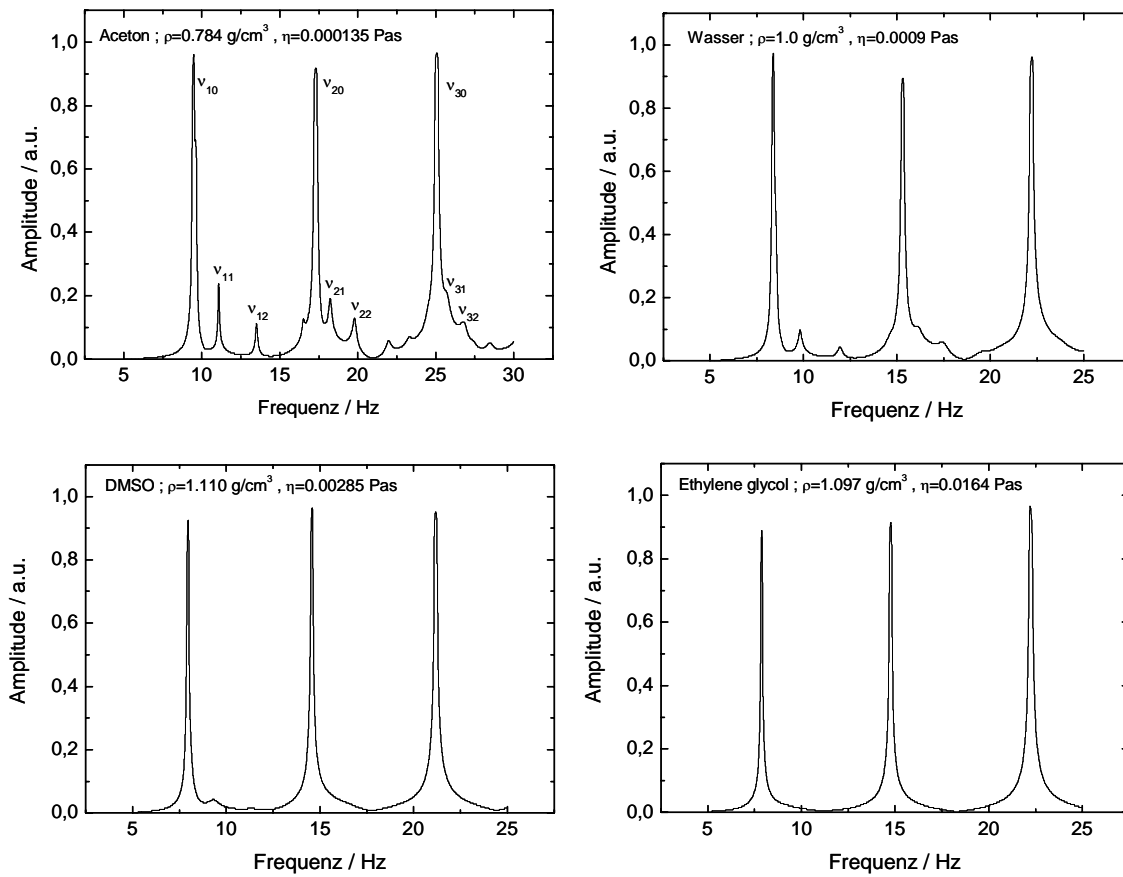


Abbildung 3.9: Mit Gleichung 3.42 berechnete Resonanzspektren für Lösungsmittel unterschiedlicher Dichte  $\rho$  und Viskosität  $\eta$ . Es wurde ein Schermodul von  $G = 2,8 \text{ Pa}$  angenommen. Die Abmessungen der zylindrischen Küvette betragen  $R = 4 \text{ mm}$  und  $H = 8 \text{ mm}$ . Man erkennt, dass mit zunehmender Dichte die Lage der Resonanzen zu niedrigeren Frequenzen verschoben wird. Die Erhöhung der Viskosität dagegen bewirkt eine leichte Verbreiterung der Hauptresonanzen und eine immer weniger ausgeprägte Erscheinung der Nebenresonanzen.

Die Amplitude der angeregten Scherwellen in der Küvette wird dabei gegen die Anregungsfrequenz  $\nu = \omega/2\pi$  aufgetragen. Die gewählten Abmessungen der Zylinderküvette betragen für den Innenradius  $R = 4\text{mm}$  und die Höhe  $H = 8\text{mm}$ , wodurch ein idealer Geometriefaktor von  $\alpha = 0,5$  resultiert. Der Schermodul wird auf einen für geladene kolloidale Systeme mit niedrigen Volumenbrüchen realistischen Wert von  $G = 2,8\text{Pa}$  gesetzt. Für zunehmende Dichte des Lösungsmittels verschieben sich alle Resonanzen zu kleineren Frequenzwerten, was auch aus Gleichung 3.39 ersichtlich ist. Mit zunehmender Viskosität werden die Hauptresonanzen zunehmend breiter und die Nebenresonanzen treten immer weniger deutlich hervor und verschwinden schließlich bei hochviskosen Lösungsmitteln. Alle Amplituden wurden auf den höchsten auftretenden Wert normiert. Leichte Schwankungen in der Höhe der Hauptresonanzen resultieren aus leichten Ungenauigkeiten in der numerischen Berechnung der Spektren.

### 3.3 Die Kombinationslichtstreuapparatur

Bei den im vorhergehenden Abschnitt vorgestellten Methoden der statischen und dynamischen Lichtstreuung handelt es sich um Standardmethoden der Kolloidforschung, die mittlerweile von einer Vielzahl von Forschergruppen in zahlreichen Versuchsaufbauten realisiert und angewendet wurden. So führte Versmold et al. [121] Untersuchungen zur Kristallstruktur und Morphologie an Suspensionen geladener Partikel mit einer neuartigen Vielwinkelapparatur durch, welche einen größeren Winkelbereich von mehreren Grad Ausdehnung simultan erfassen kann. Francis et al. [122] führten solche Messungen mit einer ähnlichen Apparatur an Hartkugelsystemen durch. Heymann et al. [40, 123] entwickelten eine Streuapparatur, mit deren Hilfe sowohl der Kleinwinkelbereich als auch der Weitwinkelbereich gleichzeitig erfasst werden konnte und erforschte damit die Kristallisation, Reifung und Struktur von HK- Systemen und Mikrogelsuspensionen. An hochkonzentrierten, mehrfachstreuenden, einkristallinen Proben können außerdem Kossellinien beobachtet werden [124, 125]. Die Anwendung dieser Methode zur Strukturbestimmung von kolloidalen Kristallen findet sich ausführlich bei Dux [126] sowie Yoshiyama und Sogami [127].

Ebenso wurden für den homodynamen Standardaufbau der dynamischen Lichtstreuung Verbesserungen vorgeschlagen sowie neuartige Apparaturen entwickelt. So werden seit Ende der 80er Jahre häufig Monomode- Fasern als Empfangsoptik verwendet, wobei die Vorteile gegenüber dem einfachen Pinhole- Pinhole Aufbau unter anderem in der einfacheren Justage, im besseren Signal- Rausch- Verhältnis (kürzere Messzeit) und der Detektion von Licht mit ideal räumlicher Kohärenz (höherer Kohärenzfaktor  $\beta$ ) liegen [111, 112]. Um die in hochkonzentrierten Suspensionen häufig vorliegende Mehrfachstreuung zu unterdrücken, wurden innerhalb der letzten 10 Jahre Kreuzkorrelationstechniken (2- Farben und 3D- Kreuzkorrelation) entwickelt [128, 129]. Das stark erhöhte Interesse an den dynamischen Eigenschaften nicht- ergodischer Systeme wurde durch die Realisierung der Interleaved Sampling Methode von Müller et al. [113] und durch die Multispeckle- Korrelation von Kirsch et al. [130] Rechnung getragen.

Elastische Eigenschaften werden dagegen eher über mikrorheologische Experimente und weniger mit Hilfe der in dieser Arbeit vorgestellten Methode der torsionalen Resonanzspektroskopie (TRS) bestimmt. Eine weitere Methode, die auch mit einer niederfrequenten Schwingungsanregung arbeitet, wurde Anfang der 80er Jahre erstmalig von

Lindsay und Chaikin beschrieben [131], die damit den Schermodul von einkomponentigen Systemen und von Mischsystemen angeben konnten. Dabei wird die Detektion allerdings über die Resonanzschwingungen eines in die Suspension eingetauchten Spiegels vorgenommen. Die in ihrer Grundform von Dubois- Violette et al. [118] entwickelte TRS wurde erstmalig von Palberg et al. [94] auf geladene Kolloidsysteme systematisch angewendet. Dabei stellte sich heraus, dass die Fragilität der Probe einen entscheidenden Einfluss auf die Untersuchung auskristallisierter Kolloidsuspensionen hat. Eine kristallisierte Probe kann nämlich nicht zwischen verschiedenen Standardversuchsaufbauten zwecks Probencharakterisierung gewechselt werden, ohne signifikanten Einfluss auf die Wechselwirkung der Kolloidpartikel und die Struktur der gesamten Probe zu nehmen. Um also die Resultate aus statischen, dynamischen und elastischen Messungen an einer ungestörten Probe miteinander zu korrelieren, ist ein spezieller Aufbau erforderlich, der alle drei Messmethoden ineinander vereinigt. Phan et al. entwickelten zu diesem Zweck einen Kombinationsaufbau, um die physikalischen Eigenschaften von Kristallen in Hartkugel- Suspensionen störungsfrei zu untersuchen [95]. Im Folgenden soll eine speziell zur Untersuchung von geladenen kolloidalen Systemen, von H. J. Schöpe [132, 133] im Rahmen seiner Dissertation entwickelten Kombinationsapparatur vorgestellt werden, die eine quasi simultane Durchführung aller drei genannten Experimente an einer ungestörten Probe ermöglicht.

### 3.3.1 Aufbau der Apparatur

Die Abbildung 3.10 zeigt das Schema der verwendeten Kombinationslichtstreuapparatur in der Draufsicht. Der gesamte Aufbau ist auf einem Antivibrationstisch (Optical Table TMC, Spindler & Hoyer, Göttingen) aufgebaut. Das Laserlicht des Kr-Ar-Ionenlasers wird mit einem Strahlteiler aufgeteilt und über zwei unterschiedliche Zweige durch Spiegel zur Probe geleitet. Die Sendeoptik für die statische Lichtstreuung befindet sich auf der linken Seite. Der Laserstrahl wird durch ein Drei-Linsen-System geführt, das einen nahezu parallelen Strahl erzeugt, und durch die Probe geleitet ( $\mathbf{k}_{i\_SLS}$ ), die sich in einem Indexmatchbad befindet. Das in der Probe gestreute Licht passiert ein Zwei-Linsen-System auf dem unteren Goniometerarm ( $\mathbf{k}_{f\_SLS}$ ) und wird in eine Multi-Mode-Faser eingekoppelt. Das eingekoppelte Licht wird dann von einem Photomultiplier (Photosensor Module W/Opto-8 (H5783P-01), Hamamatsu Photonics, Japan) detektiert. Der Photomultiplierstrom wird verstärkt, durch den I/U-Wandler in ein Spannungssignal umgewandelt und schließlich über eine A/D-Wandler-Karte von einem Computer ausgelesen.

Auf der rechten Seite, der Dynamikseite, wird der Laserstrahl durch eine langbrennweitige Linse geleitet und so auf die Probenküvette fokussiert ( $\mathbf{k}_{i\_DLS}$ ). Das gestreute Licht wird auf dem oberen Goniometerarm über eine Sammellinse in eine Single- Mode-Glasfaser eingekoppelt ( $\mathbf{k}_{f\_DLS}$ ). Die Photonen werden durch einen zweiten Photomultiplier erfasst. Das analoge Stromsignal passiert eine Diskriminator-Verstärker Einheit. Das austretende TTL-Signal wird dann in einen digitalen Korrelator (ALV 5000E, ALV-GmbH, Langen) geleitet und ausgewertet.

Für die Schermodulmessungen wird die Probenküvette über einen herkömmlichen Basslautsprecher in Drehschwingungen versetzt. Die Schwingungen werden dabei durch einen Stab auf die Probenküvette übertragen. Zur Detektion wird ein positionsempfindlicher Detektor (Two dimensional PSD (S1880), Hamamatsu Photonics, Japan) verwendet. Dieser erfasst die Schwingungsamplitude eines Bragg- Reflexes der Probe. Die Frequenz des Lautsprechers wird durch einen im Lock-In Verstärker (SRS 830, Stanford Research

Systems, Sunnyvale, USA) integrierten Funktionsgenerator bestimmt. Die Lock-In Technik wird genutzt, um ein Resonanzspektrum der Braggreflexschwingung aufzunehmen.

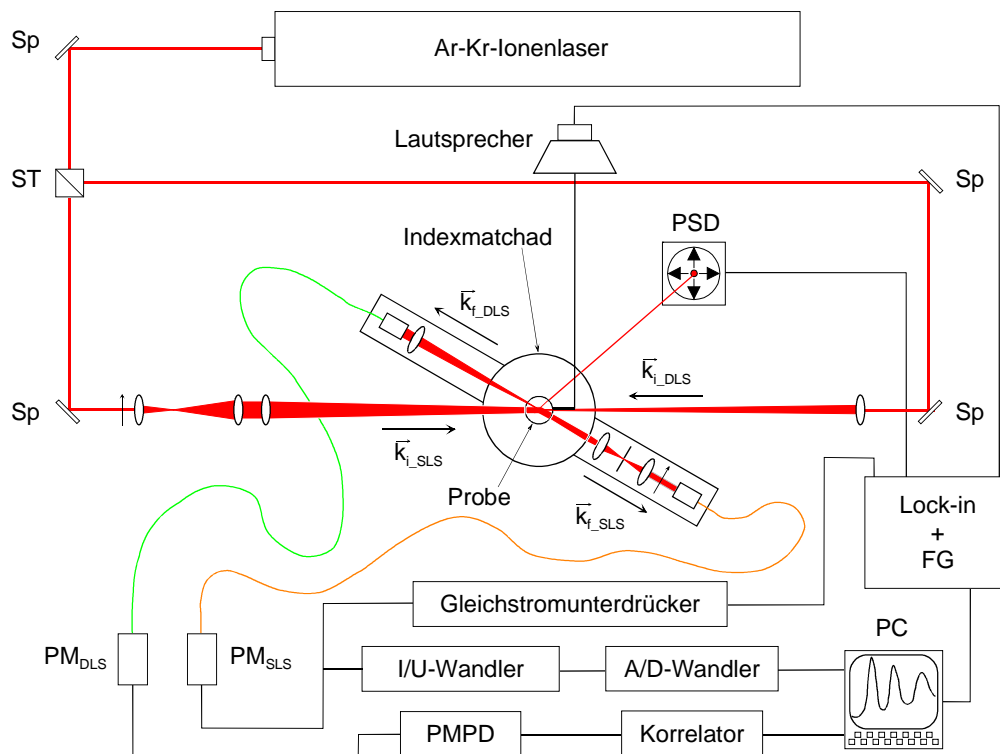


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Kombinationslichtstreuapparatur in der Draufsicht.

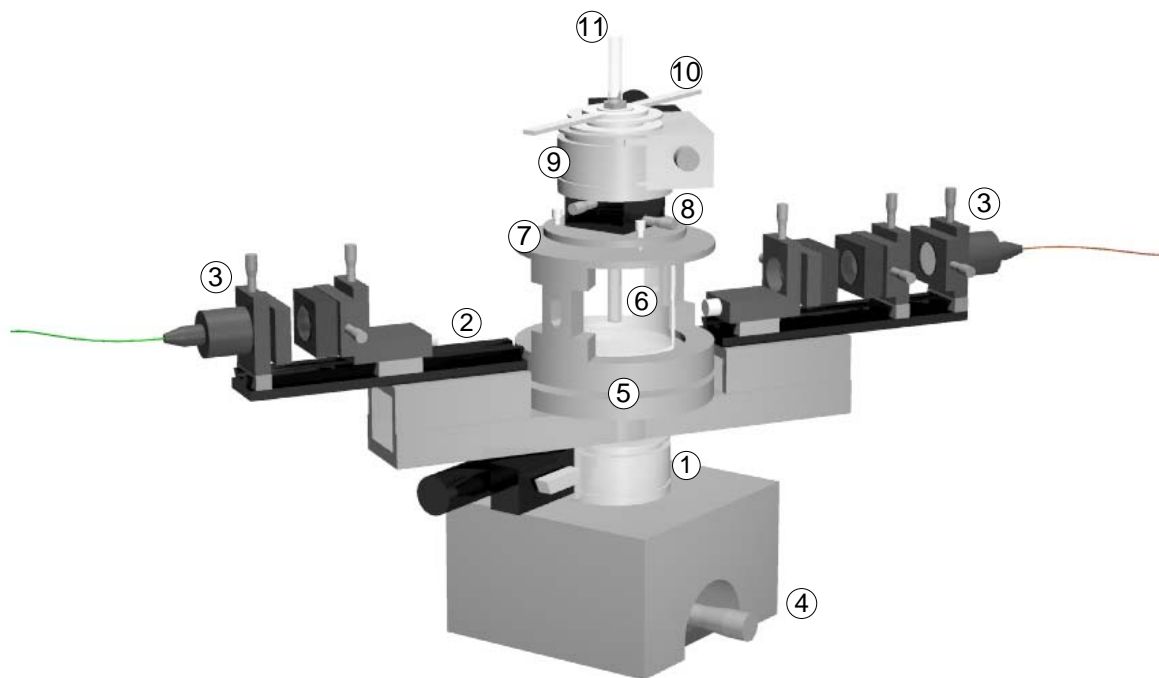
Als Quelle für den Laserstrahl wird ein Krypton- Argon- Ionenlaser eingesetzt (Innova 70 Series, Coherent, Dieburg). Dieser Laser hat den Vorteil, dass er auf 7 verschiedenen Wellenlängen stabil eingestellt werden kann ( $647,1\text{nm}$ ,  $568,2\text{nm}$ ,  $530,9\text{nm}$ ,  $520,8\text{nm}$ ,  $514\text{nm}$ ,  $488\text{nm}$ ,  $457\text{nm}$ ). Somit standen einzelne Wellenlängen aus dem gesamten Bereich des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums zur Verfügung, um die Proben zu untersuchen. Die maximalen Intensitäten des Laserlichtes liegen bei  $130\text{mW}$  ( $457\text{nm}$ ,  $520,8\text{nm}$ ,  $530,9\text{nm}$ ),  $150\text{mW}$  ( $568,2\text{nm}$ ) und  $250\text{mW}$  ( $647,1\text{nm}$ ,  $514,5\text{nm}$ ,  $488\text{nm}$ ).

Die Apparatur bietet den Vorteil, dass alle Experimente an derselben, einmal justierten Probe durchgeführt werden können. Bevor jedoch die Einzelexperimente und die dazugehörigen Messabläufe genauer erläutert werden, sollen einige Komponenten, insbesondere die Goniometereinheit mit Indexmatchbad und Probenhalterung, beschrieben werden.

### 3.3.2 Goniometer mit Indexmatchbad und Probenhalterung

Die Abbildung 3.11 zeigt das Goniometer mit Indexmatchbad und Probenhalterung. Eine computerkontrollierte Motor-Rotationseinheit (Newport RTM80, Irvine, USA) ist dabei auf einem massiven Aluminiumtisch (1) installiert. Auf diesem Rotationsmesstisch befinden sich zwei Goniometerarme aus Aluminium. Auf den Goniometerarmen sind optische Schienen (2) als Träger für die optischen Komponenten wie Faserkoppler und Linsen (3) angebracht. Das aus Quarzglas gefertigte Indexmatchbad (Helma, Mühlheim)(6) ist auf

einer Dreh-Taumelbasis montiert, d.h. diese Plattform kann in alle Richtungen verkippt werden. Die Dreh-Taumelbasis ist wiederum auf einem x-y- Versteller angebracht. Somit kann das Indexmatchbad in der horizontalen verstellt werden. Das Indexmatchbad dient dazu Siliconöl aufzunehmen, in welches die Probe (11) eintaucht. Dadurch wird eine Brechungsindexanpassung erreicht, um somit störende Reflexionen des Laserlichtes an der Küvettenoberfläche zu vermindern.



- |                                       |   |  |
|---------------------------------------|---|--|
| ① Rotationsmeßtisch - Goniometer      | ⑤ Dreh-Taumelbasis mit Indexmatchbadhalterung | ⑨ Rotationsmeßtisch mit Küvettenhalterung    |
| ② Goniometerarm mit optischer Schiene | ⑥ Indexmatchbad mit aufgesetzten Fenstern     | ⑩ Anlenkung zu Rotations-schwingungsanregung |
| ③ Faserkoppler                        | ⑦ Taumelbasis-Küvette                         |  |
| ④ XY-Versteller-Matchbad              | ⑧ XY-Versteller-Küvette                       | ⑪ Küvette                                    |

Abbildung 3.11: 3D- Darstellung der Doppelarmgoniometereinheit mit Indexmatchbad und Probenhalterung.

Über dem Indexmatchbad befindet sich die drehbar gelagerte Probenhalterung mit einem weiteren Rotationsmesstisch (9), der wiederum auf einer Taumelbasis und einem x-y- Versteller angebracht ist (7+8). An der Probenhalterung befindet sich ein Aluminiumarm (10), auf welchen die Schwingung des Basslautsprechers mittels eines langen Stabes übertragen wird. Somit kann man die Probenküvette in Drehschwingungen versetzen. Der Rotationsmesstisch, an dem die Probenhalterung angebracht ist, ermöglicht es, die Probe mittels Computersteuerung um ihre Langsachse zu drehen.

Der Aufbau muss einer genauen Justage unterzogen werden, d.h. der Laserstrahl muss für alle Experimente so eingerichtet werden, dass er die Probe in der Mitte des Index-

matchbades waagrecht und in der richtigen Höhe trifft. Die richtige Höhe wird dabei durch die, auf dem Goniometerarm sitzenden Faserkoppler vorgegeben. Der aufwendige Ablauf der Justage findet sich detailliert bei Schöpe [132]. In den nächsten Abschnitten soll zunächst auf die Bestimmung der Apparatefunktion und dann auf die wichtigsten Komponenten sowie die Durchführung der Messungen zur statischen und dynamischen Lichtstreuung sowie zur Schermodulmessung genauer eingegangen werden.

### 3.3.3 Die Apparatefunktion und Korrektur von Halbwertsbreiten

Wie im Abschnitt 3.1.2 dargestellt wurde, ist zur Bestimmung der Kristallitgröße die Halbwertsbreite ( $\Delta q$  bzw.  $\Delta\theta$ ) der detektierten Intensitätspeaks erforderlich. Anders als bei Strukturbestimmungen mittels einfacher Röntgengoniometer wird die Halbwertsbreite bei optischen Experimenten durch den Aufbau beeinflusst. Der Grund hierfür liegt in der Vielzahl der optischen Bauelemente, die das gestreute Licht vor seiner Detektion durch den Photomultiplier passieren muss. Speziell für die Statikseite des verwendeten Doppelsonometeraufbaus sind hier zunächst die Probenküvette und das Indexmatchbad mit der Matchingflüssigkeit zu nennen. Beide Komponenten wirken wie zylindrische Zerstreuungslinsen, die zu einer Verbreiterung der Intensitätsverteilung in der Detektionsebene führen. Des Weiteren befindet sich auf dem statikseitigen Goniometerarm eine Kombination von zwei Sammellinsen und einem Faserkoppler, der das von der Sammellinsenkombination detektierte Licht mit Hilfe einer weiteren Linse in eine Multimode- Glasfaser einkoppelt (siehe Beschreibung des SED- Aufbaus). Diese Komponenten sollen im weiteren Verlauf kurz als Detektoroptik bezeichnet werden. Die Detektoroptik bewirkt eine Veränderung der Intensitätsverteilung, die durch Berechnung nur äußerst schwer zugänglich ist. Um also Aussagen über eine Veränderung der Intensitätsverteilung zu machen und eine mögliche Korrektur anbieten zu können, ist eine genaue messtechnische Erfassung der Veränderung der Intensitätsverteilung vonnöten. Dies soll im Folgenden ausführlich beschrieben werden. Da die Bestimmung der Apparatefunktion erstmalig beschrieben wird und zur ergänzenden Charakterisierung der Kombinationslichtstreuapparatur dient, wird eine ausführliche Darstellung geboten.

**Grundlegende Idee zur Bestimmung der Apparatefunktion:** Die grundlegende Idee besteht darin, ein quantitativ einfach beschreibbares Fraunhofersches Beugungsmuster auf der Sendeseite (der statischen Lichtstreuung) zu erzeugen und dieses auf einen drehbar gelagerten Spiegel in der Mitte des Doppelsonometers zu projizieren. Der Spiegel lenkt das Beugungsmuster um einen beliebig einstellbaren Winkel in die Detektionsoptik um. Detektiert werden soll dieses am Spiegel „gestreute“ Beugungsmuster zunächst ohne detektionsseitige Komponenten, d.h. ohne Küvette, Indexmatchbad, Linsen und Koppler mittels einer einfachen CCD- Kamera (EDH<sup>®</sup> CamPro04, EDH<sup>®</sup> Physikalische Technik, Damme, Deutschland). Das so detektierte Beugungsmuster ist nicht verändert und gibt Information über die reale Intensitätsverteilung. Andererseits wird dasselbe Beugungsmuster mit der kompletten detektionsseitigen Optik erfasst. Der Vergleich beider Intensitätsverteilungen liefert über die mathematische Operation der Faltung die Apparatefunktion  $A(q)$  [134]. Bezeichnet man die reale, mit der CCD- Kamera vermessene Intensitätsverteilung mit  $I_{real}(q)$  und die mit der Detektionsoptik bestimmte Verteilung

mit  $I_{mess}(q)$ , so erhält man folgenden Zusammenhang:

$$I_{real}(q) = I_{mess}(q) \otimes A(q) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{mess}(\tilde{q}) \cdot A(\tilde{q} - q) d\tilde{q} . \quad (3.43)$$

Mit Hilfe des Faltungstheorems [135] ist durch einmalige Bestimmung von  $I_{real}(q)$  und  $A(q)$  die Berechnung von  $I_{mess}(q)$  möglich:

$$\mathcal{F}(I_{real}(q)) = \mathcal{F}(A(q))\mathcal{F}(I_{mess}(q)) \Rightarrow A(q) = \mathcal{F}^{-1} \left( \frac{\mathcal{F}(I_{real}(q))}{\mathcal{F}(I_{mess}(q))} \right) . \quad (3.44)$$

Dabei bezeichnet  $\mathcal{F}$  eine Fouriertransformation und  $\mathcal{F}^{-1}$  ihre Umkehrung.

**Aufbau und Durchführung:** Das Fraunhofer- Beugungsmuster wird mit Hilfe eines verstellbaren optischen Spalts erzeugt. Hierbei ist es zum einen sehr wichtig, dass das Verhältnis von Spaltöffnung und der Distanz des Spalts zum Spiegelmittelpunkt (Goniometermittelpunkt) einen durch die Fresnel- Bedingung vorgegebenen Zahlenwert  $N_F \approx 1$  nicht übertrifft [136]:

$$N_F = \frac{g^2}{4b\lambda} . \quad (3.45)$$

Dabei ist  $b$  die Entfernung zwischen Objekt und Beobachtungsebene,  $g$  die Spaltausdehnung und  $\lambda$  die Wellenlänge. Ansonsten entsteht bei Überschreitung dieses Wertes ein Fresnelsches Beugungsmuster, das sich einer einfachen mathematischen Beschreibung entzieht. Im Experiment wurde eine Spaltöffnung von  $0,45\mu m$  und ein Spalt- Goniometermittelpunkt Abstand von  $43cm$  als günstige Kombination eingestellt.

Des Weiteren muss der Spalt gleichmäßig durch das Laserlicht ausgeleuchtet werden, damit das Beugungsmuster senkrecht zur Detektionsebene eine gleichmäßige Intensitätsverteilung aufweist, so wie es auch bei Debye- Scherrer- Ringen in Lichtstreuexperimenten an kolloidalen Kristallen der Fall ist.

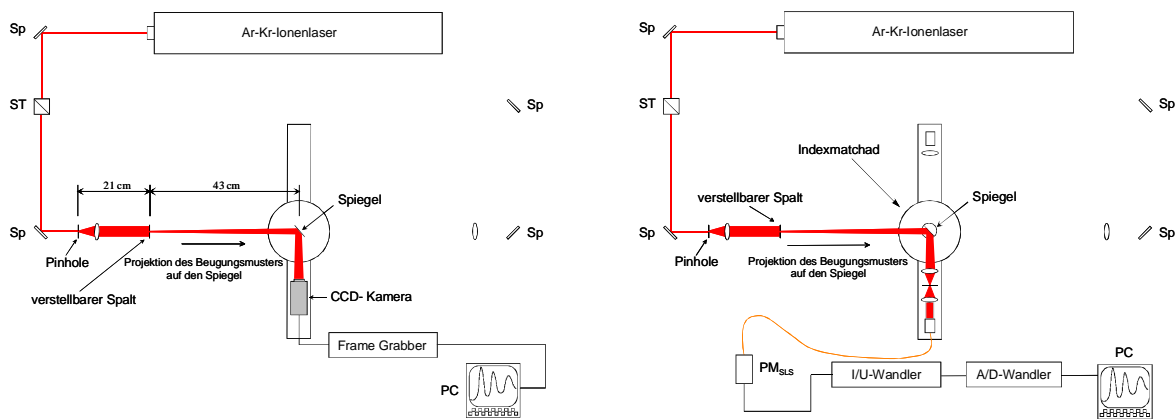


Abbildung 3.12: Schematische Darstellungen derjenigen Komponenten, mit deren Hilfe das Fraunhofersche Beugungsmuster erzeugt und aufgenommen wird. Im linken Schema wird die Detektion ohne optische Komponenten mit einer CCD- Kamera vorgenommen, die mit Hilfe eines Frame Grabbers vom PC ausgelesen wird. Im rechten Schema erfolgt die Detektion mit der herkömmlichen Detektoroptik.

Um den Spalt nahezu gleichmäßig auszuleuchten, wurde vor dem Spalt ein Pinhole mit einer Öffnung von  $20\mu\text{m}$  positioniert. Das dadurch hinter dem Pinhole entstehende kreissymmetrische Beugungsmuster weist ein sehr breites Beugungsmaximum erster Ordnung auf, welches mit Hilfe einer Sammellinse auf den Spalt gelenkt wird. Der Durchmesser dieses Beugungsscheibchens (Airy- Scheibchen) beträgt dabei ungefähr  $1\text{cm}$ . Der Anteil des Beugungsscheibchens, innerhalb dessen die Intensität vom Maximalwert um  $5\%$  abfällt, beträgt noch mehr als  $2\text{mm}$ , wie einfache Rechnungen zeigen. Somit ist eine ausreichende gleichmäßige Ausleuchtung des Spaltes gewährleistet. Die Lichtintensität des Fraunhoferschen Beugungsmusters hinter dem Spalt ist dementsprechend sehr schwach. Jedoch ist die Empfindlichkeit von Photomultiplier und CCD- Kamera groß genug, um das lichtschwache Beugungsmuster zu detektieren. Das linke Schema in Abbildung 3.12 zeigt schematisch die Anordnung der einzelnen Komponenten der Messapparatur. In der Mitte des Goniometers wird ein Spiegel mit den Abmessungen  $(5 \times 5)\text{mm}$  drehbar in einer speziell dafür angefertigten Küvette mit Halterung angebracht. Die Detektion des vom Spiegel umgelenkten Lichts wird unter einem Winkel von  $90^\circ$  vorgenommen<sup>2</sup>. Die Abbildung 3.13 zeigt das von der Kamera aufgenommene Beugungsmuster und seine Intensitätsverteilung. Die Intensitätsverteilung zeigt dabei vor allem die gleichmäßige Intensität senkrecht zur Streuebene (vertikale Ausdehnung  $\Delta y$ ).

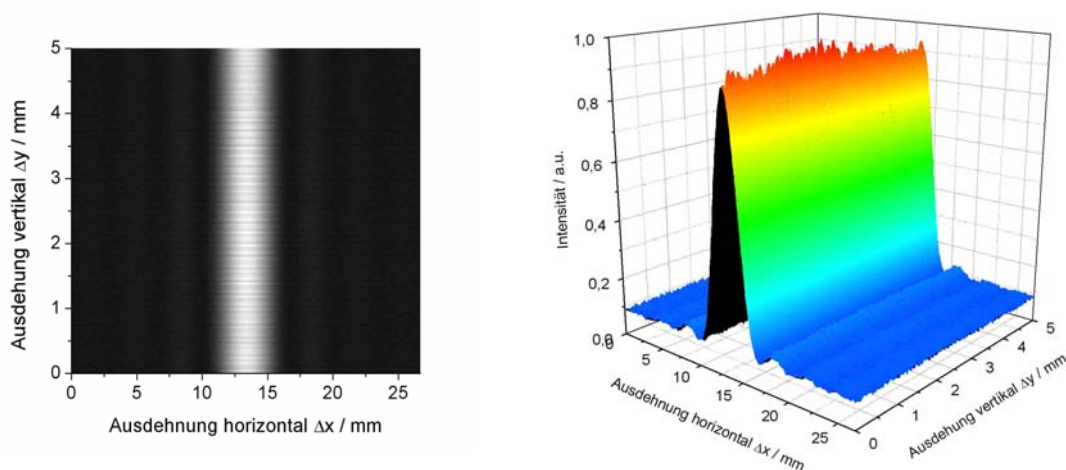


Abbildung 3.13: Die linke Darstellung zeigt das mit Hilfe der CCD- Kamera aufgenommene Fraunhofersche Beugungsmuster ohne detektionsseitige optische Komponenten. Das rechte Diagramm zeigt zusätzlich die über die  $z$ -Achse aufgetragene Intensität. Man erkennt, dass entlang der vertikalen (senkrecht zur Detektionsebene) die Intensität nur kleineren Schwankungen ausgesetzt ist.

Dasselbe, durch den Spalt erzeugte und den Spiegel umgelenkte Fraunhofer- Beugungsmuster wird nun mittels der herkömmlichen statikseitigen Detektoroptik durch den Photomultiplier ausgelesen. Den Aufbau zeigt das rechte Schema in Abbildung 3.12. Den

<sup>2</sup>Prinzipiell ist die Detektion vom Winkel unabhängig, da es sich um ein rotationssymmetrisches Problem handelt. Es wurden jedoch Kontrollmessungen bei anderen Winkeln durchgeführt, um eventuelle Justagefehler zu beseitigen. Z.B können Fehlerhafte Zentrierung des drehbaren Spiegels, der Küvette oder des Indexmatchbades zu verschiedenen Beugungsmustern in Abhängigkeit vom Umlenkwinkel führen.

Vergleich der mit der jeweiligen Methode aufgenommenen und normierten Intensitätsprofile wird in Abbildung 3.14 gezeigt. Das linke Diagramm zeigt dabei einen Querschnitt der mit Hilfe der CCD- Kamera detektierten Intensitätsverteilung bei einer vertikalen von  $\Delta y = 2,5\text{mm}$ . Die Umrechnung der horizontalen Ausdehnung  $\Delta x$  in einen Streuwinkel und weiter in einen Streuvektor  $q$  ist bei Kenntnis des genauen Abstandes von Goniometermittelpunkt und dem CCD- Schirm möglich. Dieses Beugungsprofil stellt die reale Intensitätsverteilung  $I_{\text{real}}(q)$  dar, die nicht durch eine aufwendige Detektoroptik verändert wurde. Das zentrale Beugungsmaximum wird durch eine Gauß- Funktion angefitet. Die Nebenmaxima werden aufgrund ihres großen Kontrastes zum zentralen Beugungsmaximum nicht mit berücksichtigt. Das rechte Diagramm in Abbildung 3.13 zeigt das mit kompletter Detektionsoptik bestimmte Intensitätsprofil des Fraunhoferschen Beugungsmusters. Durch die integrierende Wirkung der Detektoroptik treten die Nebenmaxima hier nicht mehr in Erscheinung. Diese Profil stellt die gemessene Intensitätsverteilung  $I_{\text{mess}}(q)$  dar, welche durch die Detektionsoptik verändert wurde. Auch dieser Kurve wird eine einfache Gauß- Funktion angepasst.

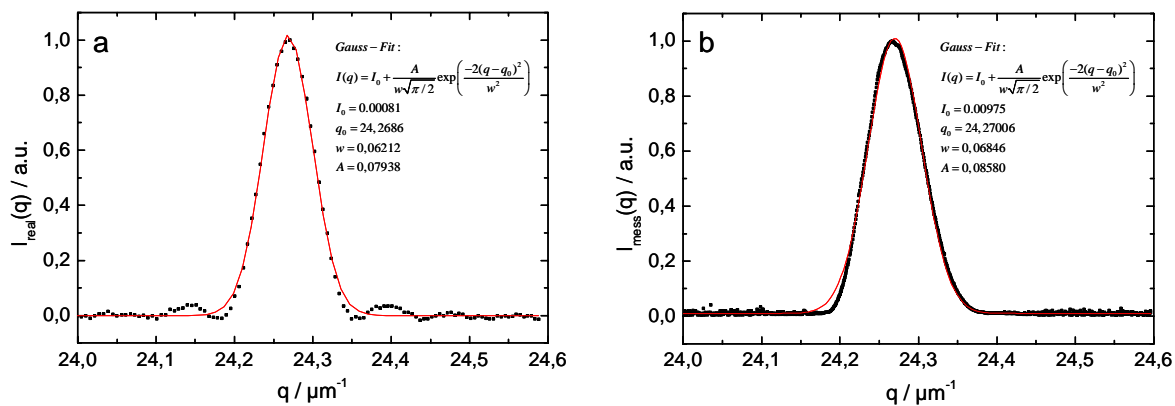


Abbildung 3.14: Diagramm a) zeigt einen Querschnitt des mit der CCD- Kamera aufgenommenen Fraunhoferschen Beugungsmusters aus Abbildung 3.13 bei  $\Delta y = 2,5\text{mm}$ . Die Horizontale  $\Delta x$  wurde in einen Streuvektor umgerechnet. Die Kurve wird durch eine Gauß- Kurve angenähert. Diagramm b) zeigt dasselbe Beugungsmuster aufgenommen mit der herkömmlichen Detektionsoptik. Auch hier wird die Intensitätsverteilung durch eine Gauß- Kurve angenähert.

Mit den einfachen Gaußfits für reale und gemessene Intensitätsverteilung lässt sich mittels Gleichung 3.44 nun analytisch die Apparatefunktion  $A(q)$  bestimmen. Hier zeigt sich der Vorteil, der in der Wahl von Gauß- Funktionen als Fitkurven liegt: Die Fouriertransformation einer Gauß- Funktion ergibt wieder eine Gauß- Funktion, so dass letztendlich auch die berechnete Apparatefunktion durch eine Gauß- Kurve dargestellt werden kann. Mit der Kenntnis von  $A(q)$  lassen sich die Halbwertsbreiten  $\Delta q$  einer gemessenen Intensitätsverteilung und somit die über Gleichung 3.18 in Zusammenhang stehenden Kristallitgrößen korrigieren. Um eine einfache Korrekturformel zu bestimmen, beschreibt

man die gemessene Intensitätsverteilung wiederum durch ein Gaußprofil:

$$I_{mess}(q) = \frac{F}{w_{mess}\sqrt{\pi/2}} \exp\left(\frac{-2(q-q_0)^2}{w^2}\right). \quad (3.46)$$

Hier ist  $F$  die Fläche, welche die Kurve mit der  $x$ - Achse einschließt und  $q_0$  die Position des Maximums. Der Parameter  $w_{mess}$  steht mit der gemessenen Halbwertsbreite  $\Delta q_{mess}$  über den Ausdruck  $w_{mess} = \Delta q_{mess}/\sqrt{\ln 4}$  in Beziehung. Berechnet man die reale Intensitätsverteilung  $I_{real}(q)$  aus der oben bestimmten Apparatefunktion und  $I_{mess}(q)$  mit Hilfe des Faltungstheorems, so erhält man für den Parameter  $w_{real}$  die Beziehung  $w_{real}^2 = w_{mess}^2 - 2.5 \cdot 10^{-3}$ . Die Korrekturformel für die Halbwertsbreite lautet damit:

$$\Delta q_{real} = \sqrt{\Delta q_{mess}^2 - 0,35 \cdot 10^{-3}}. \quad (3.47)$$

Die Korrektur der Halbwertsbreiten wird im linken Diagramm der Abbildung 3.15 als schwarze Kurve gezeigt. Die rote Gerade stellt den Idealfall dar. Eine Delta- Funktion wird also hiernach auf eine Halbwertsbreite von  $0,06\mu m^{-1}$  verbreitert, was einer Winkelverbreiterung von  $0,775^\circ$  entspricht. Das rechte Diagramm in Abbildung 3.15 zeigt die Anwendung von Gleichung 3.47 auf die Korrektur von Kristallitgrößen an kolloidalen Kristallen nach Gleichung 3.18, welche aus Polystyrol- Partikeln mit einem Durchmesser von  $100nm$  (Probe: PS100B) bestehen, aufgetragen gegen die Partikelanzahldichte. Man erkennt, dass mit zunehmenden  $n$  die nötige Korrektur immer geringer wird, d.h. die gemessene Halbwertsbreite nähert sich der realen Halbwertsbreite mit zunehmender Konzentration immer weiter an.

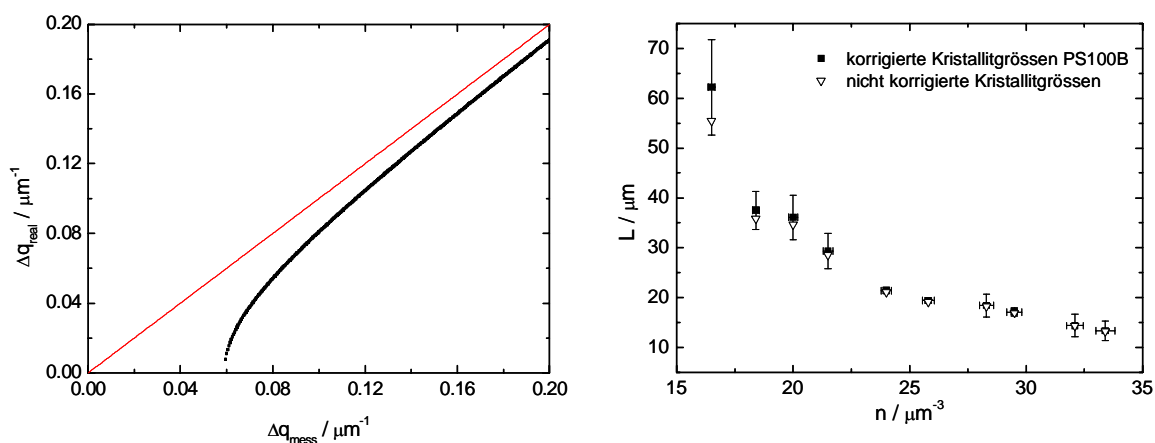


Abbildung 3.15: Das linke Diagramm zeigt die realen bzw. korrigierten Halbwertsbreiten  $\Delta q_{real}$  aufgetragen gegen die gemessenen Halbwertsbreiten  $\Delta q_{mess}$  nach Gleichung 3.47. Die rote Kurve stellt den Idealfall einer nicht notwendigen Korrektur dar. Das rechte Diagramm zeigt die korrigierten Kristallitgrößen einer kubisch kristallisierenden Suspension aus Polystyrol- Partikeln mit einem Durchmesser von  $100nm$  (Probe: PS100B) im vollentsalzten Zustand.

### 3.3.4 Messablauf der statischen Lichtstreuung

Der Goniometerarm kann den Winkelbereich von  $10^\circ - 170^\circ$  um die Probe erfassen. Die Intensitätsverteilung wird dabei in Abhängigkeit des Streuwinkels aufgenommen. Dazu wird der zu detektierende Winkelbereich schrittweise abgetastet, wobei die Winkelschrittweite über den PC vorgegeben wird. In den durchgeführten Messungen wurde üblicherweise eine Schrittweite von  $0,25^\circ$  gewählt. Bei jedem Winkel werden eine Vielzahl von Intensitäten (in der Regel  $1000 - 2000$ ) aufgenommen und daraus eine gemittelte Intensität über den PC bestimmt. Um nun die korrekte,  $q$ -abhängige Intensitätsverteilung zu erhalten, muss zunächst die Winkelabhängigkeit des Streuvolumens  $V(\Theta)$  korrigiert werden. Das Streuvolumen wird nämlich durch das Sichtfeld der Multi-Mode-Faser und durch den Durchmesser des Laserstrahles vorgegeben (siehe Abbildung 3.16). Es erreicht bei  $\Theta = 90^\circ$  den kleinsten Wert ( $V(\Theta) = \frac{V(90^\circ)}{\sin \Theta}$ ). Daher müssen die gemessenen Intensitäten mit dem Sinus des Streuwinkels multipliziert werden, um die Winkelabhängigkeit zu eliminieren:

$$I_{\text{kor}}(\Theta) = I_{\text{gemessen}}(\Theta) \cdot \sin(\Theta) \quad . \quad (3.48)$$

Anschließend berechnet man aus den Streuwinkeln die zugehörigen Beträge der Streuvektoren  $q$ , so dass die Intensität unabhängig von der Wellenlänge des verwendeten Laserlichts und dem Brechungsindex des Suspensionsmediums aufgetragen werden kann. Somit wird eine wellenlängenunabhängige Darstellung erreicht.

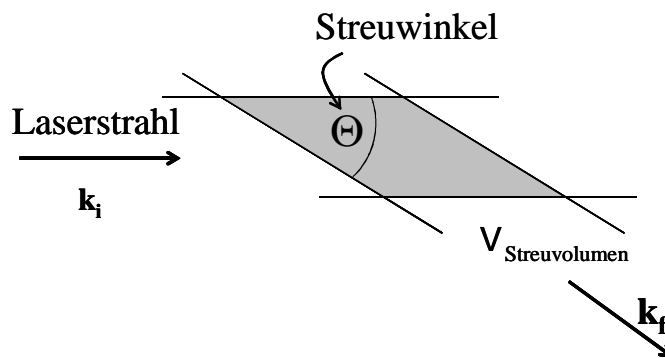


Abbildung 3.16: Winkelabhängigkeit des Streuvolumens.

### Bestimmung von Teilchenzahldichten

Aus der gemessenen Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von  $q$  können Struktur und Teilchenzahldichte bestimmt werden. Die in den kristallinen Proben vorliegenden Kristallebenen reflektieren das Licht gemäß der Braggbedingung. Die erhaltenen Reflexe sind wegen der Polykristallinität als Debye-Scherrer-Ringe ausgebildet. Sie bilden die Intensitätsmaxima. Aus den Streuvektoren der Intensitätsmaxima lässt sich die Teilchenzahldichte  $n$  bestimmen. Das linke Diagramm in Abbildung 3.17 zeigt eine korrigierte Intensitätsverteilung eines kolloidalen Kristalls bestehend aus Polystyrol-Partikeln mit einem Durchmesser von  $156\text{nm}$  (Probe: PS156). Die Abstände der Intensitätspeaks sind dabei weitgehend konstant und lassen in diesem Falle auf eine bcc-Struktur schließen. Soll nun mit Hilfe der Lichtreflexmuster der Gittertyp einer kubischen Struktur bestimmt

werden, so müssen die Reflexe den Millerschen Indizes zugeordnet und die Quadratwurzel aus  $h^2 + k^2 + l^2$  nach Gleichung 3.17 gegen  $|\mathbf{q}|$  aufgetragen werden. Dies muss eine Gerade ergeben. Die Steigung der Ausgleichsgeraden gibt die Gitterkonstante  $g$  wieder. Damit kann schließlich die Partikelanzahldichte  $n$  bestimmt werden. Für die kubischen Gittertypen gilt:

$$\begin{aligned} \text{sc} &: n = \frac{1}{g^3} && (1 \text{ Teilchen pro Einheitszelle}); \\ \text{bcc} &: n = \frac{2}{g^3} && (2 \text{ Teilchen pro Einheitszelle}); \\ \text{fcc} &: n = \frac{4}{g^3} && (4 \text{ Teilchen pro Einheitszelle}). \end{aligned} \quad (3.49)$$

Somit kann relativ rasch aus der Statikmessung über den gesamten Streubereich die Partikelanzahldichte extrahiert werden, die für weitere Messungen unentbehrlich ist. Im rechten Diagramm von Abbildung 3.17 ist dieses Vorgehen für die PS156 Probe dargestellt.

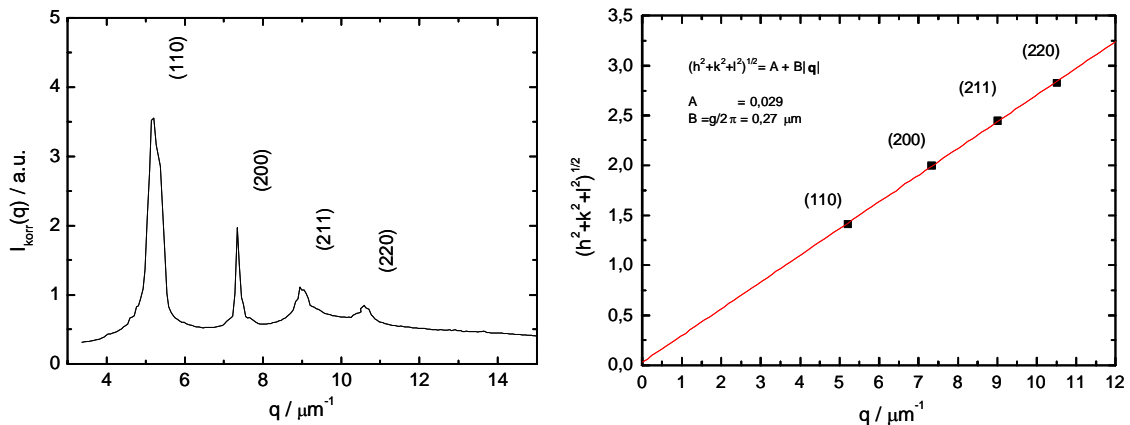


Abbildung 3.17: Die linke Abbildung zeigt die winkeltkorrigierte Intensität aufgetragen gegen den Streuvektor für eine kristallin geordnete Suspension von Polystyrolpartikeln mit 156nm Durchmesser (Probe: PS156). Die Partikel sind in einer bcc- Struktur angeordnet. Die Millerschen Indizes stehen über den zugehörigen Peaks. Die rechte Abbildung zeigt die Auftragung der Wurzel aus der Summe der quadrierten Millerschen Indizes gegen den Betrag des Streuvektors für das entsprechende Streudiagramm der PS156- Partikel auf der linken Seite. Für die Gitterkonstante erhält man durch einen linearen Fit den Wert  $g = 1,7\mu\text{m}$  und mit Hilfe von 3.49 eine Partikelanzahldichte von  $n = 0,407\mu\text{m}^{-3}$ .

### 3.3.5 Messablauf der dynamischen Lichtstreuung

Eine Besonderheit im Aufbau ist, dass zur Detektion des Streulichtes eine Single- Mode-Faser verwendet wird, im Gegensatz zu einer Multi- Mode- Faser auf der Statikseite. Die Vorteile der Single- Mode- Detektion sollen hier kurz dargestellt werden.

Dabei geht man bei dem gestreuten Lichtfeld von dem Speckle- Muster aus. Damit der digitale Korrelator aus dem Signal des Photomultipliers die Intensitätsautokorrelationsfunktion  $g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau)$  bestimmen kann, darf die vom Detektor erfasste Fläche nicht größer sein

als ein Speckle. Somit erkennt der Detektor tatsächlich Intensitätsfluktuationen  $I(\mathbf{q}, t)$ . Wird bei der Detektion eine zu große Fläche erfasst, dann erhält man, trotz laufender Veränderungen der Interferenzbedingungen und damit des Speckle- Musters, eine mittlere Intensität über die Speckle; die Bestimmung einer Korrelationsfunktion wird immer schwieriger.

In konventionellen Apparaturen benutzt man zur Einschränkung des Sichtfeldes des Detektors eine Pinhole- Pinhole Anordnung. Der Nachteil einer solchen Anordnung ist, dass bei zu großer Öffnung zwar genug Intensität durch die Pinholes auf den Detektor fällt, jedoch das Licht nicht von einem bestimmten Winkel, sondern aus einem größeren Winkelbereich stammt. Dadurch ist das Streufeld, welches am Ende der Pinhole- Pinhole- Anordnung austritt, nicht vollständig korreliert. Ein Maß dafür stellt der Kohärenzfaktor  $\beta$  dar (siehe Gleichung 3.27). Im Idealfall besitzt er den Wert  $\beta = 1$ . Für eine Pinhole- Pinhole- Anordnung wird er kleiner, je weiter die Pinholes geöffnet sind. Ein hoher Kohärenzfaktor ist jedoch nicht das einzige Charakteristikum einer guten Apparatur. Weiterhin ist ein hohes Lichtsammelvermögen nötig, um ein günstiges Signal- Rausch- Verhältnis zu erzielen. Dazu müsste man die Pinholes aber weiter öffnen. Man sieht also, dass man mit der Pinhole- Pinhole- Anordnung in Konflikt gerät.

Hier schafft jedoch die Verwendung von Single-Mode-Fasern Abhilfe. Single- Mode- Fasern sind optische Wellenleiter mit einem sehr kleinen Kerndurchmesser, vergleichbar mit der verwendeten Lichtwellenlänge. Die Randbedingungen, die dem elektromagnetischen Feld in einem Single- Mode- Wellenleiter auferlegt werden, sind so, dass nur die Grundmode (Gaußsche Mode =  $TEM_{00}$ -Mode) durch die Faser propagiert. Egal wie das gestreute monochromatische Feld aussieht, das aus der Faser kommende Feld hat immer dieselbe Struktur. Nur die komplexe Amplitude des transmittierten Feldes hängt vom einfallenden Feld ab<sup>3</sup>. Der detektierte Winkelbereich ist äußerst klein. Das Licht kommt nur von einem Winkel bzw. Streuvektor und somit erreicht der Kohärenzfaktor bei guter Justage einen hohen Wert. Auf der anderen Seite ist die transmittierte Intensität aufgrund der oben genannten Eigenschaften keineswegs klein, so dass insgesamt die Single- Mode- Faser für die dynamische Lichtstreuung wesentlich geeigneter ist als die einfache Pinhole- Pinhole- Anordnung [111, 112, 137].

Nachdem nun die Methode der Single- Mode- Detektion beschrieben wurde, soll auf den eigentlichen Messablauf eingegangen werden. Es soll dabei die Bestimmung der Feldautokorrelationsfunktion für hochverdünnte und auskristallisierte Suspensionen im Vordergrund stehen.

### **Dynamische Lichtstreuung an hochverdünnten Suspensionen: Bestimmung von Partikelgrößen**

Die dynamische Lichtstreuung mit welcher der Partikelradius bestimmt werden kann, basiert darauf, dass für eine Probe mit geringem Volumenbruch  $\phi \approx 10^{-5}$  und hoher Salzkonzentration  $c_s = 10^{-6} - 10^{-4} \frac{mol}{l}$  die Intensitätsautokorrelationsfunktion  $g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau)$  gemessen wird. In solch hochverdünnten Suspensionen mit Salzzugabe erhält man den Fall nicht- wechselwirkender Partikel. Dann kann die Feldautokorrelation durch Gleichung 3.26 beschrieben werden. Als Fitfunktion erlaubt sie einen schnellen Zugang zur Partikelgröße. Eine Darstellung, die aber auch Abweichungen von diesem einfachen exponentiellen

---

<sup>3</sup>Die Wirkung einer Single- Mode- Faser auf das einfallende Feld ist deshalb vergleichbar mit der Wirkung eines Projektionsoperators, z.B. in der Quantenmechanik.

Verlauf mit berücksichtigt, ist die so genannte Kumulantendarstellung [99]:

$$g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) = \exp \left( K_1 \tau + \frac{K_2 \tau^2}{2} + \frac{K_2 \tau^3}{6} + \frac{K_2 \tau^4}{24} + \dots \right) \quad \text{für } \tau \rightarrow 0, \quad (3.50)$$

wobei der n-te Kumulant gegeben ist durch<sup>4</sup>:

$$K_n(\mathbf{q}) = \lim_{\tau \rightarrow 0} (-1)^n \frac{d^n}{d\tau^n} (\ln (g^{(1)}(\mathbf{q}, \tau))). \quad (3.51)$$

Für den Fall monodisperser, wechselwirkungsfreier, sphärischer Partikel liefert die Kombination aus den Gleichungen 3.50 und 3.51

$$K_1(\mathbf{q}) = D_0 \mathbf{q}^2 \quad \text{mit} \quad D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_H} \quad (3.52)$$

den Stokes- Einstein Diffusionskoeffizienten. Aus diesem kann der hydrodynamische Radius  $a_H$  bei bekannter Lösungsmittelviskosität und Temperatur bestimmt werden. Der zweite und höhere Kumulanten geben an, inwieweit die Messpunkte von einer idealen Exponentialfunktion abweichen, was ein direktes Maß für die Polydispersität der vermessenen Probe darstellt.

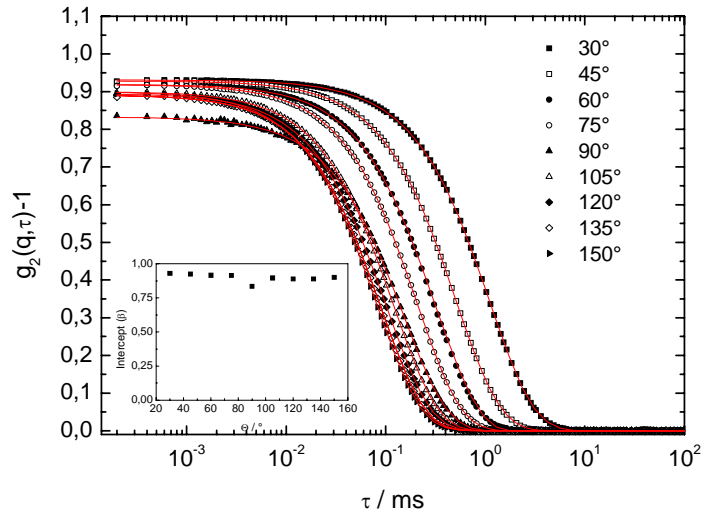


Abbildung 3.18: Gemessene Intensitätsautokorrelationsfunktionen an einer hochverdünnten Polystyrol- Suspension aus Partikeln mit 68nm Durchmesser (Probe: PnBAPS68,  $n = 0,3\mu\text{m}^{-3}$ ,  $c_s = 10^{-4}\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ) bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 488\text{nm}$  für verschiedene Streuwinkel. Die roten Kurven sind die Kumulantenfits. Der kleine Graph zeigt den Kohärenzfaktor der einzelnen Messungen.

<sup>4</sup>Es sei hierbei angemerkt, dass mit  $\tau \rightarrow 0$  der Kurzzeitlimes der Diffusionsgleichung gemeint ist, wobei  $\tau$  in diesem Limes immer noch um Größenordnungen über der typischen Stoßzeit zwischen Lösungsmittelmolekülen und den Partikeln liegt (siehe Kapitel 2.4.4).

Das verwendete ALV- Korrelatorprogramm verfügt über die Möglichkeit, die Funktion  $\ln(g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) - 1)$  durch ein Polynom bis zur dritten Ordnung anzufitten. Die polynomialen Koeffizienten werden dann mittels der Siegert- Relation in die Komponenten der Kumulantenentwicklung der Feldautokorrelationsfunktion konvertiert. Die Breite der Radienverteilung  $\Delta a_H$  sowie der Polydispersitätsindex  $\sigma$  kann mittels der zweiten Kumulante aus Fits der 2. oder 3. Ordnung berechnet werden:

$$\Delta a_H = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}} \cdot a_H \quad , \quad \sigma = \frac{K_2}{(K_1)^2} \quad . \quad (3.53)$$

Abbildung 3.18 zeigt die gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen in einer stark verdünnten Suspension von Polystyrol- Partikeln mit einem Durchmesser von  $68nm$  (Probe: PnBAPS68) bei einer Konzentration von  $n = 0,3\mu m^{-3}$  und einer Salzkonzentration von  $c_s = 10^{-4} \frac{mol}{l}$ . Die Zeit der Datenaufnahme beträgt 60s für eine Einzelmessung. Da sich der zeitliche Abfall der Korrelationsfunktionen vor allem auf den  $ms$ - Bereich beschränkt, ist diese Zeitspanne völlig ausreichend. Um das Signal- Rausch Verhältnis bei kurzen Zeiten zu verbessern, werden 10 Einzelmessungen á 60s durchgeführt und schließlich gemittelt. Die Korrelationsfunktionen wurden bei neun verschiedenen Winkeln aufgenommen und jeweils eine Kumulantenentwicklung angefitet. Man erkennt, dass die Korrelationsfunktionen exponentiell abfallen und über den gesamten Winkelbereich ein hoher Kohärenzfaktor von über 85% erreicht wird. Aus der ersten Kumulanten wurde der hydrodynamische Radius extrahiert und in Abbildung 3.19 aufgetragen.

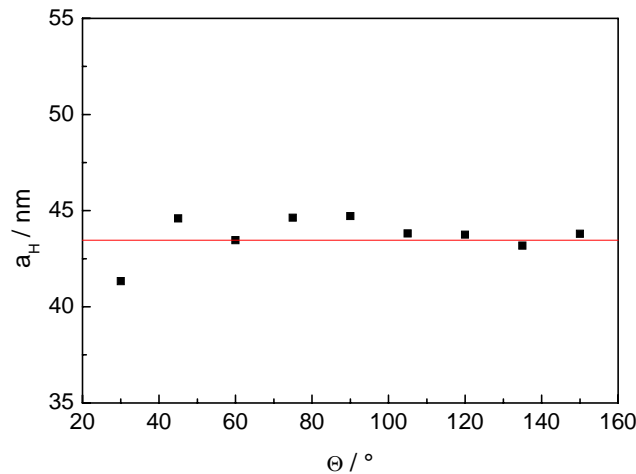


Abbildung 3.19: *Hydrodynamischer Radius der PnBAPS68 Partikel bestimmt aus den Daten der Abbildung 3.18.*

Es ergibt sich ein Mittelwert über alle Winkelresultate von  $43,5nm$ . Mit 3.53 bestimmt sich die Breite der Radienverteilung und der Polydispersitätsindex zu  $\Delta a_H = 3,7nm$  bzw.  $\sigma = 0,025$ . Zum Vergleich ist die mit Hilfe der Ultrazentrifugation (UZ) [4] bestimmte Partikelgrößenverteilung einschließlich der zugehörigen Häufigkeitsverteilung in Abbildung 3.20 dargestellt, aus der ein Partikelradius von  $a = 34nm$  und ein Polydispersitätsindex

von  $\sigma = 0,02$  resultiert. Der sich ergebende Radius ist bei der dynamischen Lichtstreuung messtechnisch bedingt größer, der Polydispersitätsindex wird allerdings sehr gut bestätigt. Das Verfahren der dynamischen Lichtstreuung kann somit zur Charakterisierung der benutzten Proben verwendet werden.

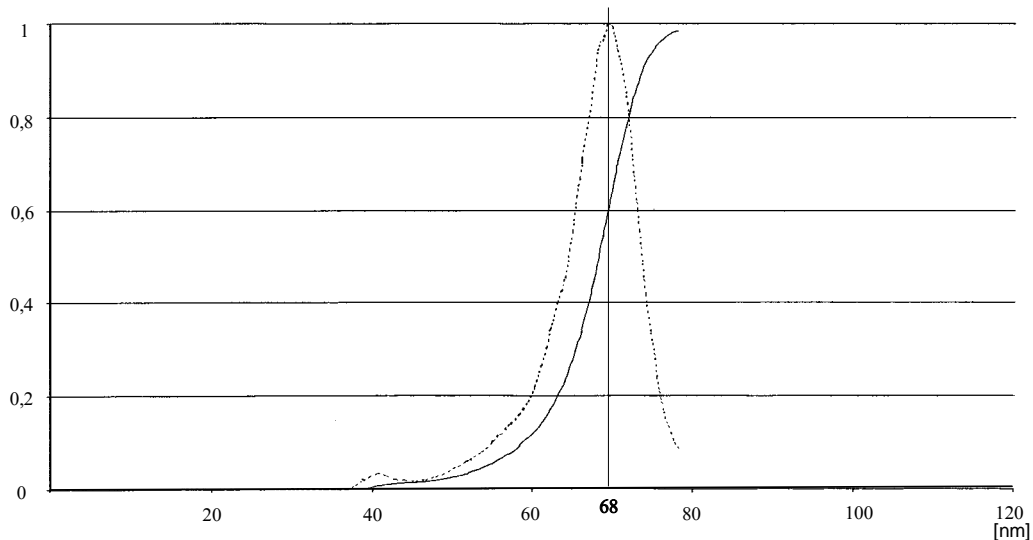


Abbildung 3.20: Mit Hilfe der Ultrazentrifugation bestimmte Partikelgrößenverteilung (gepunktete Kurve) der PnBAPS68- Probe. Die Messkurve wurde von der BASF Ludwigshafen erstellt. Nach dieser Messung beträgt der Partikeldurchmesser  $a = 68\text{nm}$  und der Polydispersitätsindex  $\sigma = 0,02$ . Die durchgezogene Kurve beschreibt die zugehörige Häufigkeitsverteilung.

### Dynamische Lichtstreuung an kristallinen Proben

Für polykristalline Proben kann die in Kapitel 3.1.3 beschriebene Pusey- van Megen Mittelung für eine semiquantitative Analyse der normierten Feldautokorrelationsfunktion verwendet werden:

$$g_E^{(1)}(\mathbf{q}, \tau) = 1 + \frac{\langle I \rangle_T}{\langle I \rangle_E} \sqrt{g_T^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) - g_T^{(2)}(\mathbf{q}, 0) - 1 + 1} .$$

Zunächst wird deshalb die ensemble- gemittelte Intensität  $\langle I \rangle_E$  ermittelt. Dies geschieht durch Rotation der gesamten Probenhalterung mit eingebauter Probenküvette um  $360^\circ$  und gleichzeitiger Aufnahme des Intensitätsverlaufs über den Korrelator. Die Ansteuerung des Motors erfolgt über den PC, wobei eine Rotation dabei 180s in Anspruch nimmt.

Die ensemble- gemittelte Intensität wird sowohl vor als auch nach der eigentlichen Messung von  $g_T^{(2)}(\mathbf{q}, \tau)$  bestimmt. Die beiden daraus erhaltenen Werte für  $\langle I \rangle_E$  werden letztendlich gemittelt. Die eigentliche zeitabhängige Messung findet über einen längeren Zeitraum statt, da in einer solchen Messung die Langzeitdynamik aufgenommen werden soll. Typische Messzeiten liegen bei etwa 60min. Um dabei das diffuse Verhalten in einem Kristall zu erfassen, muss die Detektionsoptik genau auf den Betrag desjenigen Streuvektors eingestellt werden, bei dem der Strukturfaktor  $S(q)$  ein Maximum aufweist ( $q = q_{\max}$ ). Die Bedeutung der Wahl von  $q$  zeigt sich an der Ewald- Konstruktion für das

reziproke Gitter in Abbildung 3.21. Die reziproken Streuvektoren, bei denen Maxima zu finden sind, sind identisch mit dem Abstand zweier reziproker Gitterpunkte. Der kleinste Abstand entspricht dabei dem Streuvektor des ersten Maximums. Schwankungen in der Intensität bedeuten somit Schwankungen im Abstand der nächsten Nachbarpartikel.

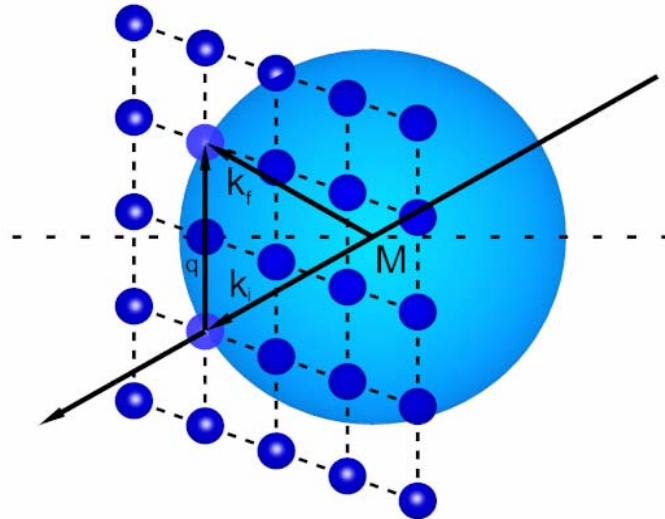


Abbildung 3.21: Darstellung einer Ewald-Konstruktion im reziproken Raum. Der Vektor  $\mathbf{k}_i$  weist in die Einfallsrichtung des Laserlichtes und endet an einem beliebigen Punkt des reziproken Gitters. Schneidet die Kugel einen beliebigen anderen Punkt des reziproken Gitters, so entsteht ein gebeugter Strahl in Richtung von  $\mathbf{k}_f$ .

Der Korrelator bestimmt bei der Messung die Funktion  $g_T^{(2)}(\mathbf{q}_{\max}, \tau)$  und somit ist auch der Wert  $g_T^{(2)}(\mathbf{q}_{\max}, 0)$  bekannt. Ebenso ermittelt der Korrelator die zeitlich gemittelte Intensität  $\langle I \rangle_T$  über den kompletten Messzeitraum  $T$ , womit sich anschließend die gesuchte Feldautokorrelationsfunktion  $g_E^{(1)}(\mathbf{q}_{\max}, \tau)$  bestimmen lässt. Während die Feldautokorrelationsfunktionen der fluiden Phase einen exponentiellen Abfall bei kurzen Zeiten bis auf den Wert Null (vollständiger Verlust der Korrelation) zeigt, verhalten sich andere Phasen demgegenüber wesentlich komplexer. Abbildung 3.22 zeigt drei Beispiele von Feldautokorrelationsfunktionen der Proben verschiedener Phasen, die mit der Methode von Pusey und van Meegen aus den gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen bestimmt wurden. Es sind Autokorrelationsfunktionen für eine Probe im Koexistenzbereich fluid- kristallin direkt unterhalb der Schmelzkante, für eine polykristalline Probe und für eine Probe im Glaszustand dargestellt. Die Abfälle der Korrelation bei kleinen Zeiten sind typisch für die betrachteten Phasenbereiche. Die Koexistenzphase zeigt einen zweistufigen Abfall zu einem niedrigen Plateauwert. Bezogen auf das kleine Streuvolumen bei dynamischer Lichtstreuung zeigt sich diese Probe äußerst inhomogen. Es können einmal mehr die Diffusionsprozesse in der fluiden ein anderes Mal mehr diejenigen innerhalb der kristallinen Phase beitragen. Die Dominanz der einzelnen Phasen kann über den Messzeitraum auch variieren. In der polykristallinen Phase beobachtet man einen Abfall bei kurzen Zeiten auf einen hohen Plateauwert. Durch die Diffusionsprozesse in den Kristalliten und in den Korngrenzen findet also kein vollständiger Verlust der Korrelation statt. Auch hier ist

zu berücksichtigen, dass das Material im Vergleich zum Streuvolumen je nach Größe der Kristallite sehr inhomogen ist.

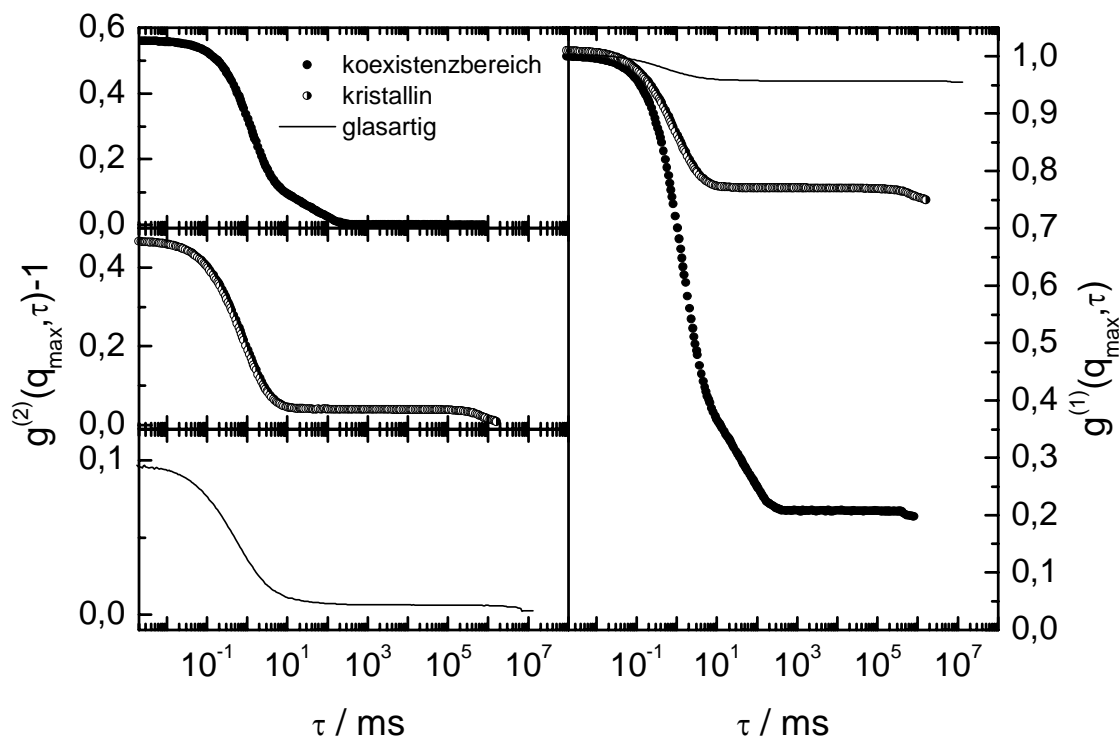


Abbildung 3.22: Beispiel für Autokorrelationsfunktionen verschiedener Phasen einer kolloidalen Suspension bestehend aus PTFE-Partikeln mit 180nm Durchmesser (Probe: PTFE180) im salzfreien Zustand. Links sind die gemessenen Intensitätsautokorrelationen, rechts die daraus mit der Pusey- van Megen- Mittelung resultierenden Feldautokorrelationsfunktionen gezeigt. In der niedrig konzentrierten Probe mit  $n = 2,9\mu\text{m}^{-3}$  liegen Kristallite in einer flüssigen Phase vor (Koexistenz). Bei Erhöhung der Partikelanzahl-dichte bildet sich polykristallines Material. Eine dritte Kurve zeigt das Verhalten für den Glaszustand bei  $n = 48\mu\text{m}^{-3}$  (aus [132]).

Für die Koexistenz und die polykristalline Phase kann eine korrekte, nicht-ergodische Mittelung nur mit Hilfe der Brute-Force-Methode erreicht werden, die allerdings durch den enormen zeitlichen Aufwand nur schwer zu realisieren ist, insbesondere weil sich die Probeneigenschaften über längere Zeiträume gravierend ändern können [113, 132]. In der glasartigen Probe findet man im Gegensatz zu den anderen Phasen nur einen geringen Abfall der Korrelation auf einen sehr hohen Plateauwert. Der nahezu eingefrorene Zustand der Partikel lässt hier kaum Diffusionsprozesse zu. Das phänomenologische Verhalten verschiedener Phasen nicht-ergodischer Proben soll damit zunächst ausreichend beschrieben sein. Auf eine umfangreichere physikalische Interpretation wird in Kapitel 5.5 eingegangen.

### 3.3.6 Messablauf der torsionalen Resonanzspektroskopie

In der TRS- Detektion sind zwei Bauelemente von Bedeutung, zum einen der PSD (Position Sensitive Detektor) und zum anderen der Lock-In Verstärker. Der an einem Kristallit unter der Bragg- Bedingung reflektierte Strahl fällt unter einem Winkel von  $\Theta = 2 \arcsin\left(\frac{\lambda}{2 \cdot \nu \cdot d_{hkl}}\right)$  auf den positionsempfindlichen Detektor (PSD). Wird die Probenküvette durch den Lautsprecher in Drehschwingungen versetzt, so schwingt auch der Kristallit mit dieser Periode und einer bestimmten Amplitude. Dabei ist es wichtig, dass die auf den Lautsprecher gegebene Anregungsspannung nicht zu groß ist, da sonst der Kristallit eine zu große Schwingungsamplitude besitzt. Er kann sich dann aus dem einfallenden Laserstrahl periodisch hinaus und wieder hinein bewegen, und man erhält somit einen "blinkenden" Reflex, der eine verfälschte Information über die Schwingungsamplitude liefert. Auf die Probe wird über den Frequenzgenerator und Lautsprecher ein sinusförmiges Anregungssignal übertragen, wobei die Frequenz durch den PC über die Zeit erhöht wird (Frequenzrampe). Der übliche Frequenzbereich einer solchen Rampe liegt zwischen  $0,5 Hz$  und  $30 Hz$ . Der PSD dient als Detektor für die Schwingungsamplitude eines braggreflektierten Strahls. Er arbeitet dabei ähnlich wie eine Photodiode, besitzt im Gegensatz zu dieser jedoch zwei Kontakte am P-Leiter, auf die sich der einfallende Photostrom aufteilt. Das Verhältnis der beiden Ströme wird durch die Abstände zwischen dem auftreffenden Lichtreflex und den Kontakten bestimmt. Aus diesem Verhältnis kann man die absolute Position des Lichtreflexes und der Photodiode berechnen [138]. Um die Auslenkung in  $y$ -Richtung zu bestimmen, bringt man am N-Leiter ebenfalls zwei Kontakte an. Es können mit dieser Methode sowohl einzelne Bragg- Reflexe (bei grobkristallinen Proben) als auch scharfe Debye- Scherrer- Ringe (bei feinkristallinen Proben) detektiert werden.

Der Lock-In Verstärker dient dazu, aus dem verrauschten Messsignal des PSD's den Anteil herauszufiltern, der mit gleicher Frequenz wie das Probensignal schwingt. Anteile anderer Frequenzen und Rauschen können oft sehr viel stärker sein als die zu messende Frequenz. Lock-In Verstärker und Frequenzgenerator bilden dabei eine Einheit. Beide können sie über die serielle Schnittstelle des PC's angesteuert und die Daten ausgelesen werden. Wichtig für die Messung ist weiterhin die Stabilität der vom Lock-In Verstärker angezeigten Phase der Schwingung. Bei vielen Messungen, besonders solchen die sehr breite diffuse Bragg- Reflexe geringer Intensität zeigen, ist die Phase die bessere Kontrollmöglichkeit als das nur schwach ausgeprägte Schwingungssignal.

**Bestimmung von Schermoduli:** Nach der Justage kann eine Frequenzrampe gefahren und die Schwingungsamplitude sowie die Phase über die Frequenz aufgenommen werden. Man erhält bei guter Justage ein Resonanzspektrum, das sowohl Haupt- als auch Nebenmoden zeigen kann. Ein solches Spektrum ist in Abbildung 3.23 einschließlich der Phase und der mittels Gleichung 3.42 berechneten theoretischen Vorhersage für die Amplitude dargestellt. Die Kurve zeigt die erste Hauptmode ( $jm = 10$ ) mit den ersten beiden Nebenmoden (11, 12) sowie die zweite Hauptmode (20) mit der dazugehörigen ersten Nebenmode (21), gemessen an einer Suspension aus Polystyrol- Partikeln mit  $90 nm$  Durchmesser (Probe: PS90) bei einer Partikelanzahldichte von  $n = 21 \mu m^{-3}$ . Die Messung wurde in einer geschlossenen Küvette durchgeführt, wie sie in Abbildung 4.4 dargestellt ist. Der Radius des Probenvolumens beträgt  $R = 0,4 mm$ , die Höhe  $H = 0,8 mm$ .

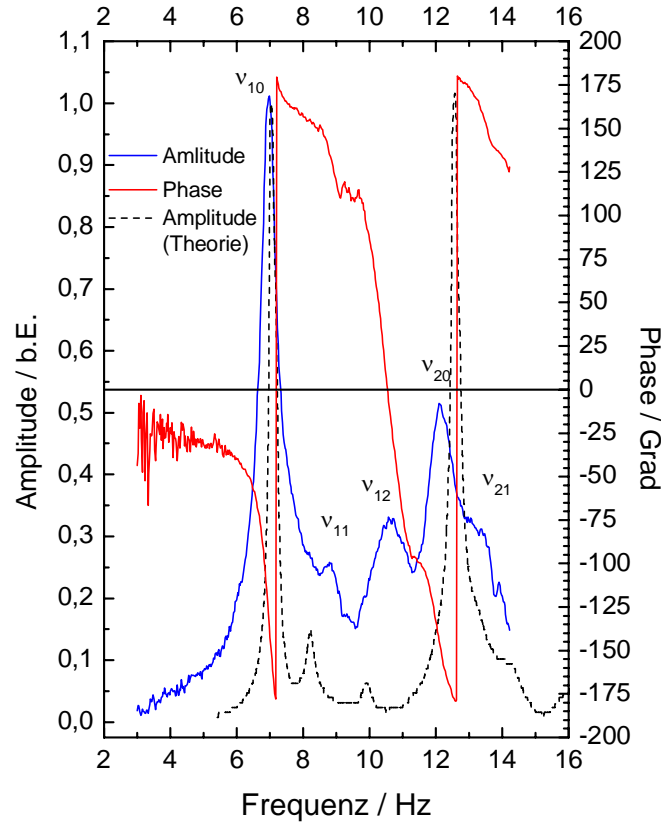


Abbildung 3.23: Experimentell bestimmtes Resonanzspektrum einer im salzfreien Zustand in einer bcc-Struktur kristallisierten Suspension aus Polystyrol-Partikeln mit 90nm Durchmesser (Probe: PS90) bei einer Partikelanzahldichte von  $21\mu\text{m}^{-3}$ . Die einzelnen Resonanzfrequenzen sind eingetragen. Zusätzlich ist der Phasenverlauf und die mit Hilfe von Gleichung 3.42 bestimmte theoretische Vorhersage für die Amplitude angegeben. Die Bestimmung des Schermoduls mit Gleichung 3.54 führt auf einen Wert von  $G = 1,9\text{Pa}$ .

Die Phase zeigt bei den Hauptmaxima einen typischen Abfall, der durch die Nebenmaxima in seinem monotonen Verlauf gestört wird. Die Resonanzfrequenzen können auf zwei Arten bestimmt werden. Die Hauptmaxima können durch Lorentzkurven angefitet werden. Ebenso kann man den Phasenverlauf um den Wendepunkt (also um den Bereich des Maximums) mittels einer Arcustangensfunktion anfiten [120, 132]. Durch Umformen von Gleichung 3.39 kann der Schermodul bestimmt werden zu:

$$G = \frac{\rho R^2 \omega_{j,m}}{\mu_j^2 + (m+1)^2 \pi^2 \alpha^2} \quad (3.54)$$

Als vorteilhaft für die Berechnung des Schermoduls erweist sich hierbei die erste Resonanzfrequenz ( $jm = 10$ ) aufgrund ihrer besonderen Ausprägung und der stabilen, durch die Nebenmoden in ihrem Verlauf noch nicht beeinflussten Phase. Die anderen Resonanzfrequenzen dienen nur der Kontrolle. Eine solche Messung wird bei jeder eingestellten Teilchenanzahldichte bis zu fünfmal durchgeführt und anschließend der Mittelwert  $\bar{G}$  bestimmt.

### 3.4 Polarisationsmikroskopie

Bildoptische Methoden spielen in der Grenzflächen- und Kolloidforschung eine wichtige Rolle. So dient die hier verwendete Polarisationsmikroskopie vor allem der Sichtbarmachung der Morphologie und der Geometrie von Kristalliten und Kristallisationsprozessen. Die Entwicklung solcher polarisationsmikroskopischer Verfahren reicht bis ins 19. Jahrhundert zurück. Diese Verfahren zeichnen sich durch hohe Leistungsfähigkeit und vergleichbar geringem finanziellen Aufwand aus.

In Abbildung 3.24 ist der Strahlengang eines Polarisationsmikroskops gezeichnet. Eine photographische Abbildung des in dieser Arbeit verwendeten Mikroskops findet sich im Bildanhang (Anhang B).

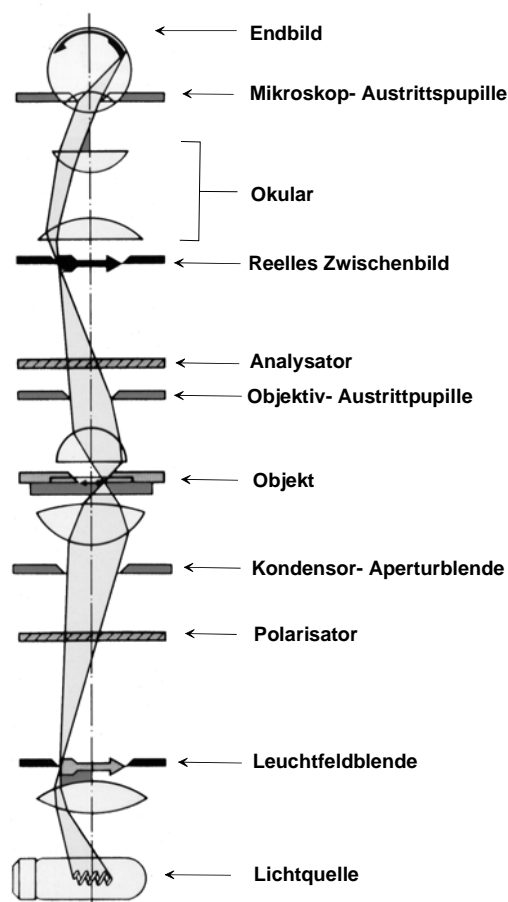


Abbildung 3.24: Strahlengang des Polarisationsmikroskops. Details siehe Text.

Es gleicht im Prinzip einem normalen Mikroskop, besitzt aber einen Polarisator (heutzutage meist einen Folienpolarisator), der das von der Lichtquelle stammende unpolarisierte Licht in linear polarisiertes Licht umwandelt. Das polarisierte Licht durchleuchtet das Objekt. Ein Analysator ermöglicht dann die Veränderung, welche das linear polarisierte Licht beim Durchstrahlen des Objektes erfährt, zu untersuchen. Der Analysator befindet sich meist zwischen Objektiv und Okular und ist dem Polarisator optisch gleich. Beide sind dabei um die optische Achse des Mikroskops drehbar gelagert. Bilden die Schwingungsebenen von Polarisator und Analysator einen Winkel von  $90^\circ$  zueinander, so spricht

man von einer gekreuzten Stellung. Ohne ein den Polarisationszustand änderndes Objekt bleibt das Bildfeld in dieser Stellung dunkel.

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen beschränken sich normalerweise auf Strukturen die molekular gerichtet oder anisotrop sind, also solche Objekte, die Doppelbrechung zeigen und somit den Polarisationszustand des Lichtes, das vom Polarisator kommt, beeinflussen. Je nach ihrer Orientierung zeigen sie sich in unterschiedlichen Farben. Beobachtet man z.B. mehrere doppelbrechende Kristallite eines polykristallinen Gefüges in einem optischen Dünnschliff, so zeigt sich abhängig von deren Orientierung ein farbenprächtiges Mosaik. Im Gegensatz dazu stehen alle anderen amorphen und isotropen Körper, d.h. alle Körper, in denen sich das Licht unabhängig von der Richtung gleich schnell ausbreitet [139, 140, 141]. Dazu gehören auch alle Kristalle mit kubischer Struktur. Bei gekreuzten Polarisationsfiltern bleiben solche Objekte in der Regel dunkel. Leuchten sie dennoch auf, so liegt das darin, dass ihr Brechungsindexunterschied gegenüber dem Einschlussmittel groß ist oder Teile des Kristallgefüges unter Spannung stehen (Spannungsdoppelbrechung).

### 3.4.1 Polarisationsmikroskopie an kolloidalen Kristallen

In kolloidalen Kristallen liegen die Verhältnisse anders. Sie zeigen in Lichtstreuuntersuchungen durchgehend kubische Strukturen. Trotzdem beobachtet man auch hier in polarisationsmikroskopischen Untersuchungen unterschiedliche Färbungen der Kristallite in Abhängigkeit von ihrer Orientierung, obwohl das Bildfeld aufgrund der Isotropie kubischer Strukturen dunkel erscheinen müsste. Abbildung 3.25 zeigt ein farbiges Mosaik eines polykristallinen Gefüges mit bcc- Struktur bestehend aus Polystyrol- Partikeln mit einem Durchmesser von  $68\text{nm}$  (Probe: PnBAPS68) bei gekreuzter Stellung von Polarisator und Analysator.

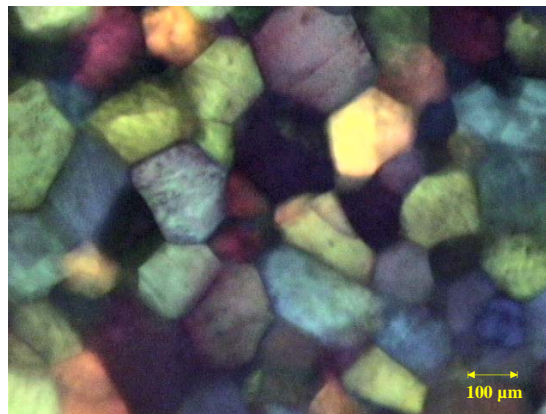


Abbildung 3.25: *Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines polykristallinen Gefüges mit bcc- Struktur in 50- facher Vergrößerung bestehend aus Polystyrol- Partikeln mit  $68\text{nm}$  Durchmesser (Probe PnBAPS68) bei einer Partikelanzahldichte von  $n = 19\mu\text{m}^{-3}$ . Polarisator und Analysator befinden sich in gekreuzter Stellung. Die Suspension wurde in einem Umpumpkreislauf salzfrei präpariert. Zur Beobachtung wird die Suspension dabei durch eine Flachzelle mit einer Dicke von  $0,5\text{mm}$  geleitet. Für diese Aufnahme wurde ein Objektiv mit niedriger Tiefenschärfe verwendet (Leica NPL Fluotar  $5\times/0.09\text{ DF}$ , Leica, Wetzlar). Die Kantenlängen der Aufnahme betragen  $1,55 \times 1,16\text{mm}$ .*

Das Bild wurde in einer Flachzelle (siehe Kapitel 4.2 und Abbildung 4.5) mit einem Zellwandabstand von  $0,5\text{mm}$  aufgenommen. Die Flachzelle wird dazu an einen Präparationskreislauf (Kapitel 4.2) angeschlossen und mittels einer speziellen Halterung senkrecht zur optischen Achse auf den Objektisch montiert. Für die Aufnahme der Bilder wird eine Farb- CCD- Kamera (EDH<sup>®</sup> CamPro 04, EDH<sup>®</sup> Physikalische Technik, Damme, Deutschland) am Mikroskop angebracht. Mit einer Framegrabber- Karte (Flash Bus<sup>TM</sup> MV Ver.1.2, Integral Technologies Inc., USA) können Bilder sowie Bildfolgen (max. 50 Bilder pro Sekunde) auf einem Computer gespeichert und mit Hilfe von Programmen zur Bildanalyse bearbeitet werden. Eine photographische Abbildung des kompletten polarisationsmikroskopischen Aufbaus findet sich im Bildanhang (Anhang B).

Der Grund für die Farbigkeit kolloidaler, isotroper Kristallstrukturen liegt in der anisotropen Beugung. Dazu soll zunächst die Abbildung 3.26 betrachtet werden.

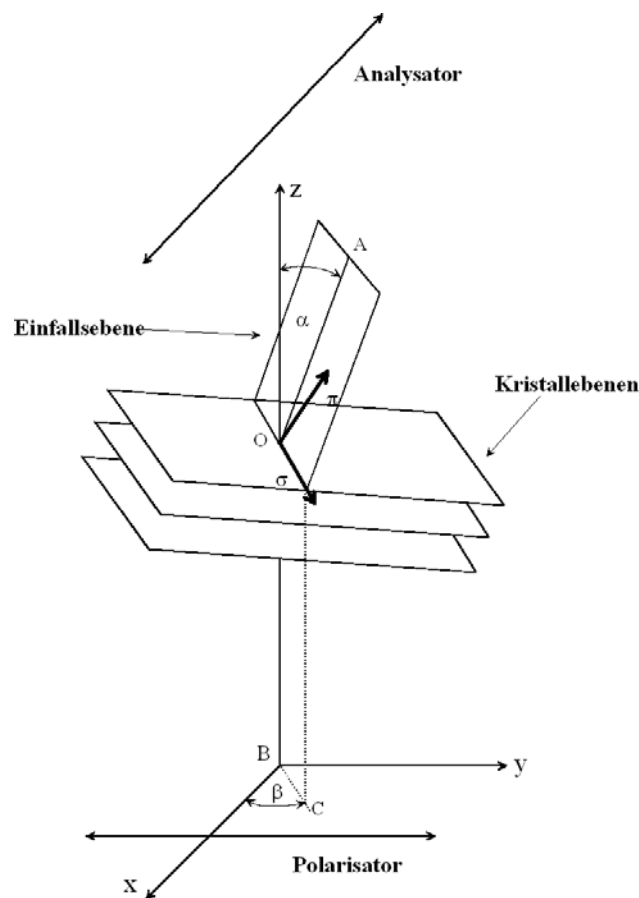


Abbildung 3.26: Einige Kristallebenen zwischen einem in  $y$ -Richtung orientierten Polarisator und einem entlang der  $x$ -Achse orientierten Analysator (Kreuzstellung). Das Licht fällt entlang der  $z$ -Achse ein und bildet zusammen mit der Strecke  $\overline{OA}$  die Einfallsebene. Die Strecke  $\overline{OA}$  ist die Normale der Kristallebenen. Die Komponenten  $\sigma$  und  $\pi$  der Polarisierung im Koordinatensystem des Kristalls liegen normal bzw. parallel zur Einfallsebene. Die Kristallorientierung wird festgelegt durch die Winkel  $\alpha$  und  $\beta$ .

Sie zeigt die Beschreibung der Orientierung von Kristallebenen relativ zum Polarisator bzw. Analysator des Polarisationsmikroskops. Polarisator und Analysator befinden sich in

gekreuzter Stellung. Die Normale der Kristallebenen  $\overline{OA}$  bildet zusammen mit der  $z$ - Achse die Einfallsebene des einfallenden Lichtes. Die Orientierung des Kristalliten wird festgelegt durch den Winkel  $\alpha$ , also der komplementäre Bragg- Winkel, den die  $z$ -Achse mit der Ebenennormalen  $\overline{OA}$  bildet, und den Winkel  $\beta$ , der Winkel zwischen der positiven  $y$ - Achse und der Geraden  $\overline{BC}$ , welche die Projektion der Schnittlinie zwischen der Einfallsebene und den Kristallebenen in die  $xy$ - Ebene darstellt. Die Abbildung zeigt weiterhin die Komponenten des Polarisationsvektors  $\sigma$  und  $\pi$  im Koordinatensystem der Kristallebenen. Die  $\sigma$ - Komponente liegt dabei senkrecht zur Einfallsebene und die  $\pi$ - Komponente parallel zur selbigen. An einer Schar von Kristallebenen kann es zur Bragg- Streuung kommen. Für die gestreute Wellenlänge gilt  $\lambda = 2\nu d_{hkl} \sin(90^\circ - \alpha)$ , wobei  $\nu$  den Brechungsindex des Kristalls beschreibt. Es wird jedoch nur ein Teil des einfallenden Lichtes mit dieser Wellenlänge gestreut. Der andere Teil transmittiert durch den Kristall entlang der  $z$ - Achse und trifft schließlich auf den Analysator. Das Verhältnis der Feldstärken von transmittiertem Strahl und einfallendem Strahl ist polarisationsabhängig. Es ist für reine  $\sigma$ - Polarisation anders als für reine  $\pi$ - Polarisation, denn die beiden Polarisationsrichtungen unterscheiden sich in ihrem Beugungsverhalten. Dieses unterschiedliche Beugungsverhalten lässt sich beschreiben mit Hilfe der so genannten dynamischen Beugungstheorie, die von Zachariasen [142] entwickelt wurde. Die dynamische Beugungstheorie trägt der polarisationsabhängigen Mehrfachstreuung innerhalb des Kristalls Rechnung. Des Weiteren berücksichtigt sie auch die Interferenz zwischen den gestreuten und den transmittierten Lichtstrahlen. Die von den Kristallebenen gestreute Intensität  $I_B$  lässt sich mit Hilfe der dynamischen Theorie bestimmen zu:

$$\frac{I_B}{I_0} = L - \sqrt{L^2 - 1}, \quad (3.55)$$

wo

$$L = y^2 + g^2 + \sqrt{(y^2 - g^2 - 1)^2 + 4g^2y^2}$$

mit

$$y = \frac{\psi'_0 + 2 \left( \frac{\lambda}{\lambda_B} - 1 \right) \sin^2(90^\circ - \alpha)}{K_{\sigma,\pi} \psi'_0 P(\alpha)} \quad \text{und}$$

$$g = \frac{\psi''_0}{K_{\sigma,\pi} \psi'_0 P(\alpha)} .$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Lichtes,  $\psi'_0$  ist die Polarisierbarkeit des Kristalls und  $\psi''_0$  trägt den Intensitätsverlusten durch inkohärente Streuung Rechnung und bestimmt somit die Größe der gestreuten Intensität. Die Größe  $P(\alpha)$  ist der streuwinkelabhängige Partikelformfaktor (siehe Gleichung 3.9). Die Polarisationsabhängigkeit der gestreuten Intensität findet sich in den Größen  $K_\sigma$  und  $K_\pi$  für die Polarisation normal und parallel zur Einfallsebene wieder. Für die (111)- Ebene eines fcc- Kristalls gilt  $K_\sigma = 1$  und  $K_\pi = |\cos 2(90^\circ - \alpha)|$ . Liegt der Kristall nun mit seiner (111)- Ebene senkrecht zum einfallenden Lichtstrahl ( $\alpha = 0$ ), so folgt für diese Orientierung  $K_\sigma = 1$  und  $K_\pi = 1$  und somit  $I_{B,\sigma} = I_{B,\pi}$ , d.h. es folgt eine gleichmäßige Abschwächung beider gestreuter Polarisationskomponenten. Die Polarisation der transmittierten Strahlung behält ihre ursprüngliche Richtung parallel zur  $y$ - Achse und trägt somit nicht zur Bildentstehung bei. Für  $\alpha \neq 0$  führt Gleichung 3.55 jedoch zu einer unterschiedlichen Abschwächung bzgl. der

Richtungen der Polarisation  $\sigma$  bzw.  $\pi$  des transmittierten Lichtes, d.h.  $I_{B,\sigma} \neq I_{B,\pi}$ . Dies führt aber zu einer Drehung des Polarisationsvektors der transmittierten Strahlung und sie kann somit den Analysator passieren und trägt zur Bildentstehung bei. Eine ähnliche Betrachtung lässt sich auch für bcc- Kristalle durchführen, die mit ihrer (110)- Ebene senkrecht zum einfallenden Strahl orientiert sind. Die Abschwächung der Intensitäten ist hier allerdings vom Winkel  $\beta$  abhängig. So zeigt Biehl [143], dass es bei vier Winkeln  $\beta$  zu keiner unterschiedlichen Abschwächung der gebeugten Intensitäten  $I_{B,\sigma}$  und  $I_{B,\pi}$  kommt, d.h. es gibt nur vier Orientierungen, bei denen (110)- orientierte bcc- Kristalle dunkel erscheinen. Da nur die Polarisationsvektoren derjenigen transmittierten Wellen gedreht werden, welche auch eine Beugung erfahren, werden auch die entsprechenden Wellenlängen hinter dem Analysator sichtbar. Dadurch lässt sich die farbige Erscheinung eines Kristalls erklären.

Die Abschwächungsanisotropie kann beschrieben werden durch

$$\delta = \frac{\nu}{2} \ln \left( \frac{I_0 - I_{B,\sigma}}{I_0 - I_{B,\pi}} \right), \quad (3.56)$$

wobei  $\nu$  der Brechungsindex der Suspension ist. Diese Formel basiert auf dem Beerschen Absorptionsgesetz ( $I \sim e^\delta$ ). Nach Jones [144] kann auch Lage und Größe des elektrischen Feldvektors des transmittierten Lichtes bestimmt werden. Der den Polarisator verlassende elektrische Vektor mit dem Betrag  $E_0$  wird in der  $xy$ - Ebene beschrieben durch  $\mathbf{E}_i = \frac{E_0}{\sqrt{2}}(0, 1)$ . Der elektrische Vektor, der den Analysator verlässt, kann durch eine Verknüpfung von verschiedenen Matrizen berechnet werden:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_t &= \left[ \hat{A} \hat{T} \hat{D} \hat{T}^{-1} \right] \mathbf{E}_i = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\beta) & \sin(\beta) \\ -\sin(\beta) & \cos(\beta) \end{pmatrix} \cdot \\ &\begin{pmatrix} e^{-\delta/2} & 0 \\ 0 & e^{\delta/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\beta) & -\sin(\beta) \\ \sin(\beta) & \cos(\beta) \end{pmatrix} \cdot \mathbf{E}_i \\ &= \frac{E_0}{\sqrt{2}} \sin(2\beta) \sinh \left( \frac{\delta}{2} \right) \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Hierbei beschreibt die Matrix  $\hat{A}$  die Analysatororientierung entlang der  $x$ - Achse und die Matrix  $\hat{D}$  beschreibt die Abschwächungsanisotropie der Amplitude des Feldvektors.  $\hat{T}$  ist eine Rotationsmatrix welche die Gerade  $\overline{BC}$  auf die  $x$ - Achse dreht, um somit den Kristall im  $xyz$ - Koordinatensystem des Mikroskops zu orientieren. Die Intensität des transmittierten Lichtes erhält man durch quadrieren des Ergebnisses aus Gleichung 3.57:

$$I_T = I_0 \frac{\sin^2(2\beta)}{4} (\cosh(\delta) - 1). \quad (3.58)$$

An diesen Gleichungen erkennt man auch, dass die transmittierte Intensität sowohl von  $\alpha$  als auch von  $\beta$  abhängig ist, wogegen nach Gleichung 3.55 die Färbung des Kristalls nur vom Orientierungswinkel  $\alpha$  abhängt.

Monovoukas und Gast [145, 146] untersuchten die Farb- und Intensitätsveränderungen an kolloidalen fcc- Kristallen in Abhängigkeit vom Verkippungswinkel  $\alpha$  der (111)- Ebene in Transmission. Abbildung 3.27 zeigt die Abschwächungsanisotropie in Abhängigkeit von der Wellenlänge für drei verschiedene Winkel  $\alpha$ . Durch Verkippen des Kristalls ergibt sich eine Verschiebung der beobachteten Maxima. Dies führt zu unterschiedlich

farbigen Kristallen. Die Drehung von bcc- Kristallen wurde von Monovoukas und Gast nicht untersucht.

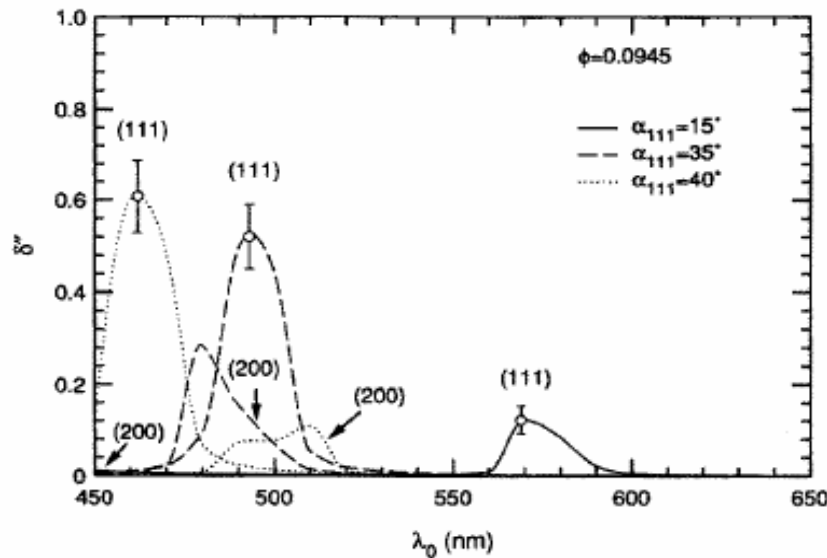


Abbildung 3.27: Vorhersage der Lichtabschwächungsanisotropie  $\delta$  für einen Volumenbruch von  $\phi = 0,0945$  an Partikeln mit einem Durchmesser von 67nm aufgetragen gegen die Lichtwellenlänge in Luft  $\lambda_0$ . Anisotropien für die fcc (111) und (200) Ebenen werden für drei verschiedene Kristallorientierungen ( $\alpha = 15^\circ, \alpha = 35^\circ, \alpha = 40^\circ$ ) gegenüber der Objektebene gezeigt. Berücksichtigt werden der effektive Brechungsindex im Kristall sowie inkohärente Streuung und Interferenzen zwischen gestreutem und ungestreutem Licht. Für einen Kippwinkel von  $\alpha = 0^\circ$  ist keine Transmission zu beobachten (aus [146]).

### Bestimmung von Kristallitgrößen und Größenverteilungen

Durch polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Suspensionen im auskristallisierten Zustand kann man mit Hilfe von Bildverarbeitungsprogrammen die Kristallitgrößen bestimmen. Bevor die Aufnahmen gemacht werden, wird die Suspension durch einen Präparationskreislauf und durch die optische Flachzelle gepumpt, die mittels einer speziellen Halterung auf dem Objektisch des Mikroskops fixiert wird. Bei salzfreier Präparation wird die Suspension so lange durch eine im Kreislauf montierte Ionenaustauscherzelle gepumpt, bis die Leitfähigkeit nicht mehr weiter absinkt. Anschließend wird der Durchfluss durch die Flachzelle durch betätigen eines Magnetventils abrupt gestoppt. Somit wird der Kristallisationsprozess nicht durch ein eventuelles Nachfließen der Suspension beeinflusst (siehe dazu auch Kapitel 4). Der Kristallisationsvorgang kann je nach Partikelkonzentration zwischen einigen Millisekunden und einigen Sekunden dauern. Es wird solange gewartet bis die Suspension vollständig auskristallisiert ist. Es ist weiterhin darauf zu achten, dass die Aufnahme kurze Zeit nach der Auskristallisation vorgenommen wird, da eventuelle Reifungsprozesse zu einer Veränderung des polykristallinen Gefüges bzgl. der Kristallitgrößen führen kann. In den Aufnahmen in der Art wie in Abbildung 3.25 zeigen die einzelnen Kristallite dann je nach ihrer Orientierung unterschiedliche Farben. Die trennenden Bereiche zwischen den einzelnen Kristalliten erscheinen dunkel und zeigen eine unterschiedliche Dicke. Hierbei handelt es sich um die Korngrenzen zwischen den Kristal-

liten, die eine flüssigkeitsähnliche Ordnung aufweisen. Flüssig geordnete Bereiche drehen jedoch nicht die Polarisationssebene des transmittierten Lichtes und erscheinen deshalb dunkel. Jedoch ermöglicht gerade dieser Kontrastunterschied zu den farbigen Kristallen sehr gut die Auflösung der einzelnen Kristallite mit Bildverarbeitungsprogrammen. Das hier für die Auswertung verwendete Bildverarbeitungsprogramm (Image Pro Plus Vers. 5.0 für Windows, Media Cybernetics, Inc., USA) ist in der Lage durch Anwendung verschiedener Farbfilter und durch manuelle Trennung, die einzelnen Kristallite zu separieren und deren Flächen  $A_k$  zu bestimmen, wenn vorher ein Maßstab bzw. die Abmessung der auszuwertenden Aufnahme mit angegeben wurde.

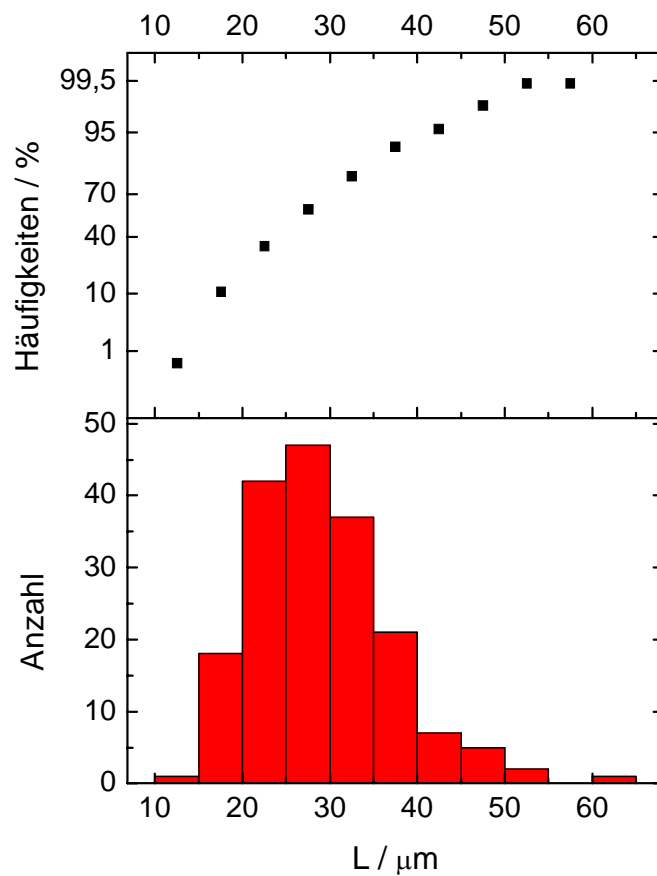


Abbildung 3.28: Größen- und Häufigkeitsverteilung von 180 aufgenommenen Kristalliten einer auskristallisierten Suspension von Polystyrol-Partikeln mit 68nm Durchmesser (Probe: PnBAPS68) bei einer Partikelanzahldichte von  $28\mu\text{m}^{-3}$  im salzfreien Zustand.

Durchschnittliche Kristallitgrößen können durch Mittelung über die sichtbaren Flächen der Kristallite berechnet werden:

$$\bar{L} = \sqrt{\left(\frac{\sum_{k=1}^N A_k}{n}\right)}, \quad (3.59)$$

wobei  $N$  die Anzahl der beobachteten Kristallite ist. Bei stark asymmetrischer Verteilung ist die Mittelung nach Gleichung 3.59 nicht mehr zwingend gültig. In diesem Falle wird an die Daten eine logarithmische Normalverteilung angepasst und daraus der Erwartungswert für  $L$  bestimmt (siehe Kapitel 5.2.4). Um eine gute statistische Mittelung zu erreichen, wird eine Anzahl der auszuwertenden Kristallite im Bereich  $N = 100 - 200$  gewählt. Bei großen Kristallitgrößen erscheinen in einer Aufnahme nur wenige Kristallite. Eine Auswertung von mehreren Aufnahmen garantiert jedoch auch bei größeren Kristalliten eine ausreichende Menge an Daten. Dazu werden je nach Größe der Kristallite bis zu zehn mikroskopische Aufnahmen der auskristallisierten Suspension bei gleichbleibender Konzentration ausgewertet. Bei ausreichender Datenmenge ist es weiterhin möglich, die Größenverteilung von Kristalliten bei einer bestimmten Konzentration anzugeben, so wie es in Abbildung 3.28 gezeigt wird. Für die weitere Interpretation solcher Verteilungen und den somit bestimmten mittleren Kristallitgrößen sei auf den Auswertungsteil (Kapitel 5.2) der vorliegenden Arbeit verwiesen. Insgesamt ist die beschriebene Vorgehensweise zur Bestimmung der Kristallitgrößen eingeschränkt auf niedrige Konzentrationsbereiche, da zum einen mit zunehmender Partikelanzahldichte die Turbidität der Suspension ansteigt und somit die Aufnahmen immer niedrigere Intensitäten und einen schwächeren Kontrast aufweisen, zum anderen werden die Kristallitgrößen mit zunehmender Partikelanzahldichte immer kleiner, wodurch eine Auflösung immer schwieriger wird. Der zunehmenden Turbidität kann zwar durch Verwendung von Zellen mit kleinerem Wandabstand Rechnung getragen werden, jedoch zeigt sich sehr schnell der Wandeeinfluss auf den Kristallisationsprozess: Durch das Aufwachsen heterogen nukleierter, orientierter Wandkristalle wird das freie Volumen für die homogene Nukleation von polykristallinen Material immer geringer. Der abnehmenden Größe der Kristallite kann man mit Objektiven stärkerer Vergrößerung entgegenwirken, jedoch geht dies nur auf Kosten der Intensität und des Kontrastes. In welchem Konzentrationsbereich genau diese Methode verwendet werden kann, hängt letztendlich auch von der verwendeten Partikelart ab.

### **Zeitaufgelöste Polarisationsmikroskopie (Videomikroskopie)**

Mit Hilfe der Framegrabber- Karte ist es möglich, Kristallisationsprozesse zeitaufgelöst zu beobachten. Die verwendete CCD- Kamera nimmt 25 Bilder innerhalb einer Sekunde auf. Bei nicht zu hohen Konzentrationen dauert es einige Sekunden bis das beobachtete Volumen innerhalb der Flachzelle auskristallisiert ist. Bevor die Bildfolgen des Kristallisationsprozesses aufgenommen werden, wird die Suspension wiederum mit hoher Geschwindigkeit durch einen Präparationskreislauf befördert und somit im schergeschmolzenen Zustand gehalten. Durch das Auslösen eines TTL- Impulses am Framegrabber wird ein Magnetventil zum Absperren der Flachzelle betätigt und gleichzeitig die Aufnahme einer Bildsequenz durch den Framegrabber gestartet. Abbildung 3.29 zeigt vier aufeinander folgende Aufnahmen einer auskristallisierenden kolloidalen Suspension aus Polystyrol- Partikeln vor dem Hintergrund der dunkel erscheinenden fluiden Phase in 50- facher Vergrößerung und mit einem zeitlichen Abstand von  $\Delta t = 2s$ . Neu entstandene Kristallkeime sind hier ab einem Durchmesser von etwa  $40\mu m$  zu erkennen und wachsen sphärisch mit einer konstanten Geschwindigkeit, bis sie schließlich zusammenstoßen. Unter Annahme eines linearen Wachstums kann mit der bekannten Wachstumsgeschwindigkeit der Keimungszeitpunkt zurückgerechnet werden.

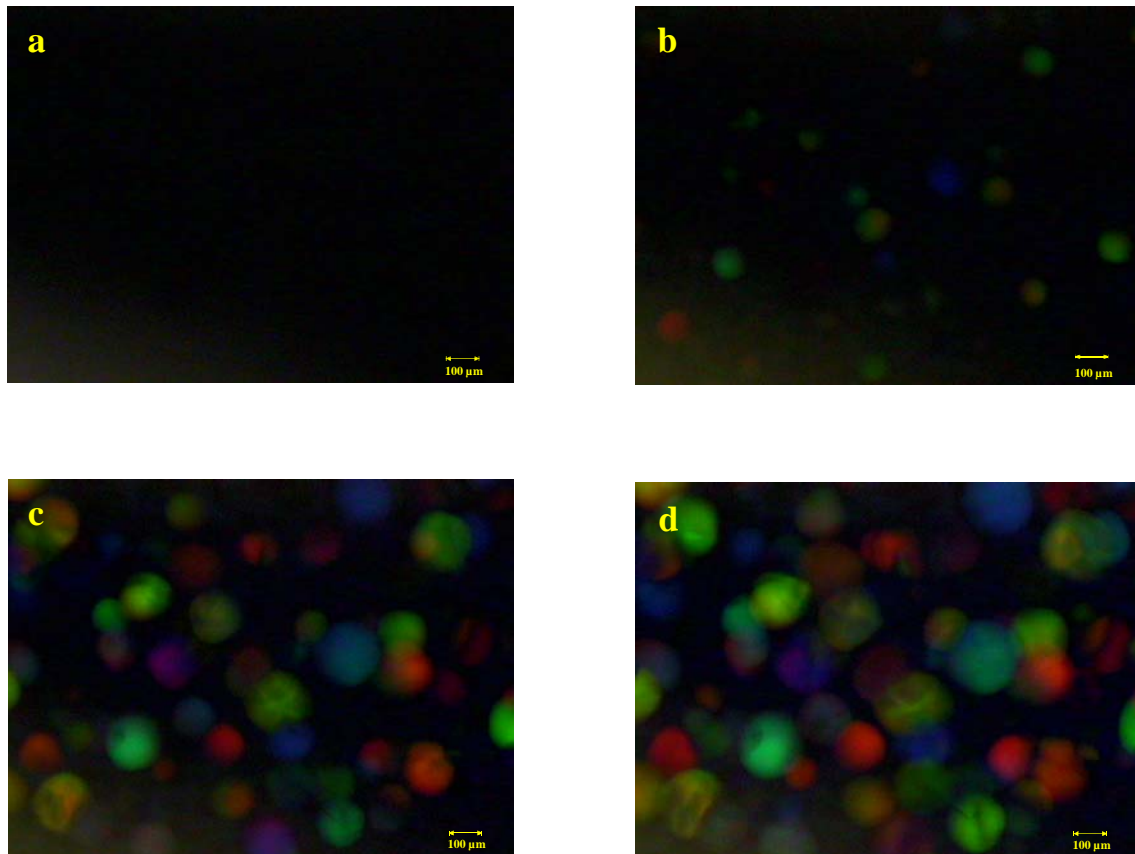


Abbildung 3.29: Vier zeitlich aufeinander folgende Aufnahmen einer auskristallisierenden Suspension in 50-facher Vergrößerung in einer Flachzelle mit einem Wandabstand von 1mm. Die Suspension besteht aus Polystyrol-Partikeln mit 68nm Durchmesser, die im salzfreien Zustand präpariert wurden. Die Partikelkonzentration beträgt  $n = 19\mu\text{m}^{-3}$ . Die Aufnahme a wurde 1s nach Stoppen des Durchflusses durch die Probenzelle vorgenommen. Der Zeitunterschied zwischen den einzelnen Aufnahmen beträgt 2s. Die Aufnahmen wurden mit einem Leica NPL Fluotar (5x/0,09) Objektiv durchgeführt. Die Abmessungen der Bildausschnitte betragen  $1,55 \times 1,16\text{mm}$ . Das beobachtete Volumen liegt damit bei  $1,789\text{mm}^3$ .

Man kann aus solchen Bildfolgen mit Hilfe eines Bildauswertungsprogramms die Anzahl der neu erscheinenden Kristallkeime innerhalb einer bestimmten Zeitperiode bestimmen. Dazu werden Einzelaufnahmen des Kristallisationsprozesses in zeitlichen Abständen von  $\Delta t = 0,2\text{s}$  ausgewertet. Meist reicht eine Bildfolge nicht aus, um eine ausreichende Menge an wachsenden Kristalliten zu beobachten. Je nach Konzentration müssen mehrere Bildfolgen aufgenommen und ausgewertet werden. Ein Beispielresultat einer solchen Auszählung in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abbildung 3.30 gegeben. Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass eine solche Auszählung noch nicht die Nukleationsratendichte wiedergibt. Um diese zu bestimmen, muss man berücksichtigen, dass die zu einem Zeitpunkt  $t > 0\text{s}$  bereits nukleierten und angewachsenen Kristalle einen Teil des beobachteten Volumens eingenommen und somit das für weitere Keimentstehung zur Verfügung stehende freie Volumen verringert haben. Auf Bestimmung von Nukleationsratendichte wird in Kapitel 5.2 der vorliegenden Arbeit ausführlich eingegangen.

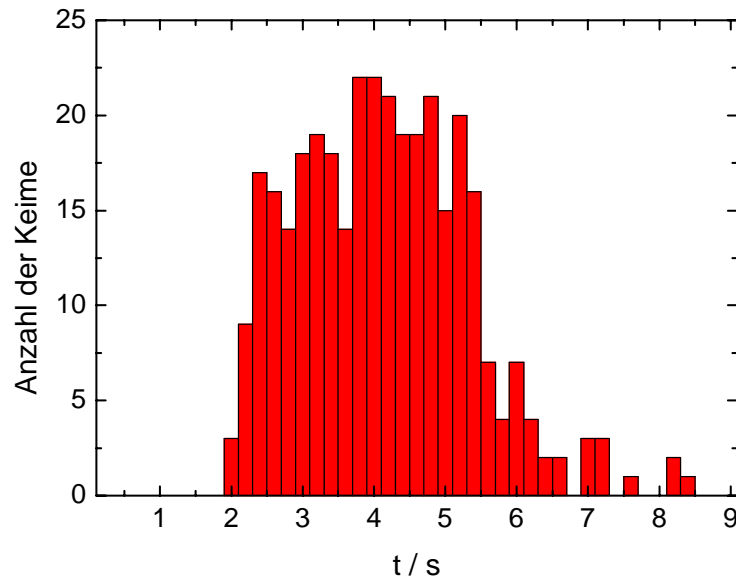


Abbildung 3.30: Auszählung neu entstandener Kristallkeime in Intervallen von  $\Delta t = 0,2s$  in einer Suspension aus Polystyrol- Partikeln (Probe: PnBAPS68) bei einer Partikelanzahldichte von  $n = 19\mu m^{-3}$  in salzfreier Umgebung. Es wurden insgesamt sechs Bildfolgen des Nukleationsprozesses, wie in Abbildung 3.29 gezeigt, ausgewertet. Insgesamt werden 330 entstandene Kristallkeime über den beobachteten Zeitraum gezählt.

### 3.5 Braggmikroskopie

In der Bragg- Mikroskopie wird das Objekt seitlich beleuchtet, ohne dass Beleuchtungslicht in die Objektivapertur gelangt. Die Beleuchtung erfolgt dabei nicht symmetrisch zur optischen Achse, sondern nur aus einer Richtung. Die Beleuchtungsstrahlen fallen also unter einem Winkel zur optischen Achse auf das Objekt und tragen nicht zur Bildentstehung bei. An der Bildentstehung hat nur dasjenige Licht Anteil, welches von dem Objekt in das Objektiv gestreut wird. Für kristalline Proben ist dies Licht, welches unter Erfüllung der Bragg- Bedingung gestreut wird. Die Bereiche, die also unter dem verwendeten Beleuchtungswinkel eine Orientierung aufweisen, die das Licht unter einem Bragg- Winkel direkt ins Objektiv streuen, werden farbig und mit hoher Intensität dargestellt. Anders als in der Polarisationsmikroskopie sind die umliegenden Bereiche nicht unbedingt fluid, sondern erfüllen lediglich keine oder nicht die richtige Bragg- Bedingung. Wichtig ist die Untersuchungsmethode der Bragg- Mikroskopie insbesondere für die zeitaufgelöste Beobachtung von kristallinen Bereichen einer bestimmten Orientierung. Somit kann das Wachstum heterogen nukleierter Wandkristalle bestimmt werden. Darauf soll im Folgenden genauer eingegangen werden.

Kristallisiert eine kolloidale Suspension homogen, so werden die entstehenden Kristalle alle möglichen Orientierungen aufweisen (polykristallines Material), d.h. die Bragg-Bedingung ist durch die Vielzahl der Orientierungen für alle Netzebenen erfüllt. In Licht-

streuexperimenten kommt es zur Ausbildung von Debye- Scherrer- Ringen. Anders verhält sich dies für heterogen nukleierte Kristalle, insbesondere Wandkristalle, die mit einer bestimmten Orientierung aufwachsen. Hier erwartet man nur für bestimmte Winkel Streureflexe. Diese Streureflexe erfüllen eine Bragg- Bedingung und das gestreute Licht schließt mit der optischen Achse den Bragg- Winkel  $\Theta_{Bragg}$  ein (Abbildung 3.31a). Beleuchtet man nun die orientierten Kristalle unter einem Winkel gegen die optische Achse des Aufbaus, der dem Bragg- Winkel entspricht, so streuen die orientierten Kristalle direkt in das Objektiv des verwendeten Mikroskops (Abbildung 3.31b).

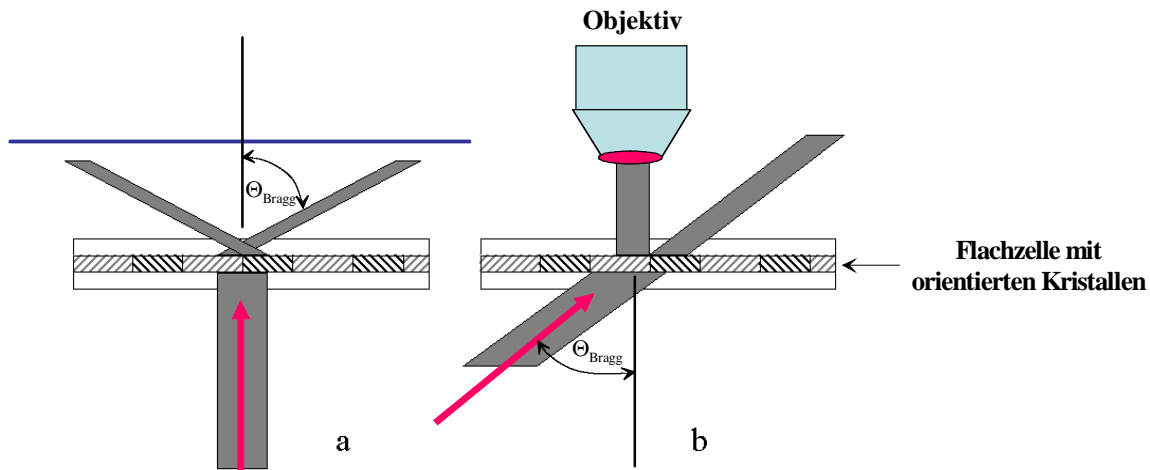


Abbildung 3.31: a) Die Darstellung zeigt die Verhältnisse der statischen Lichtstreuung an orientierten Einkristallen in einer flachen Zelle. Das Licht, welches einer Bragg- Bedingung genügt, wird unter dem Winkel  $\Theta_{Bragg}$  gegen die optische Achse gestreut. b) Beleuchtet man die Flachzelle unter demselben Winkel  $\Theta_{Bragg}$  gegen die optische Achse, so streuen die orientierten Kristalle ihr Licht direkt in das Objektiv, welches sich entlang der optischen Achse befindet.

**Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit orientierter Wandkristalle:** Durch die korrekte Wahl von Beleuchtungswinkel und Orientierung der Flachzelle kann man das Wachstum auf der Zellenwand heterogen nukleierter Kristalle beobachten [74, 147, 148]. Die Flachzelle ist dabei mit einem Präparationskreislauf verbunden. Durch das Umpumpen im Kreislauf wird die Suspension in einem schergeschmolzenen Zustand gehalten. Nach Eindämmen der Umpumpgeschwindigkeit kommt es zur Bildung von Nukleationskeimen auf der Zellenwand, meist in einer bcc- Struktur, deren (110)- Ebenen parallel zur Zellenwand liegen. Durch die vorher wirkende Strömung und den damit verbundenen Scherkräften werden diese Kristalle entlang ihrer [111]- Richtung orientiert. Diese Struktur kann wiederum in zwei Orientierungen vorliegen, so dass es zur Ausbildung so genannter verzwilligter Kristalle kommt. Diese Kristalle setzen ihr Wachstum weiter in [110]- Richtung zur Zellenmitte hin fort. Das fortschreitende Wachstum der Kristalle kann bequem bestimmt werden, indem man eine CCD- Kamera an das Mikroskop anschließt und die Bilder über einen Framegrabber in digitaler Form aufnimmt und analysiert. Durch fortlaufende Beobachtung dieses Wachstumsprozesses mit Hilfe der Bragg- Mikroskopie kann man das zeitliche Verhalten des Wachstumsprozesses und somit im Falle einer kon-

stanten Wachstumsgeschwindigkeit den genauen Zahlenwert dieser Geschwindigkeit ermitteln. Dies kann für verschiedene Konzentrationen geschehen, sofern die Turbidität der Suspension nicht zu groß wird. In Abbildung 3.32 ist eine Folge von CCD- Aufnahmen für in  $[110]$ - Richtung von den Zellenwänden wachsende Kristalle mit fortschreitender Zeit zu sehen. Der fluide Bereich zwischen den kristallinen Phasen wird mit zunehmender Zeit immer schmaler, bis er schließlich in der letzten Abbildung der Sequenz nicht mehr vorhanden ist.

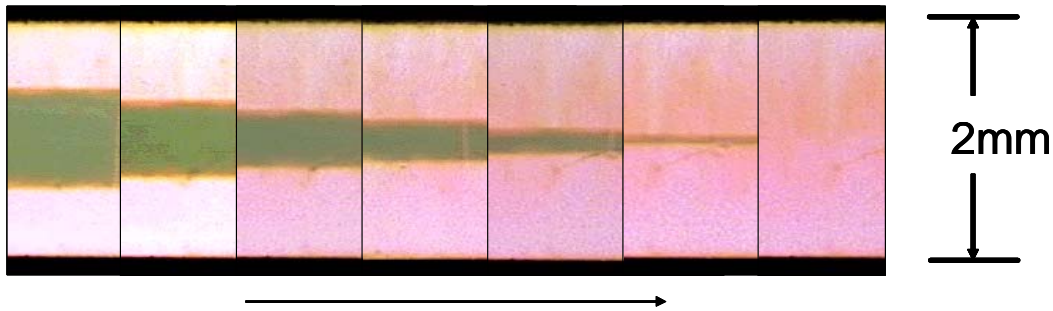


Abbildung 3.32: Bildfolge des Wachstums von heterogen nukleierten Wandkristallen in  $[110]$ - Richtung innerhalb einer Flachzelle mit einer Dicke von 2mm aufgetragen gegen die Zeit (Die Zeit nimmt in Pfeilrichtung zu). Die Wandkristalle erscheinen dabei rötlich, wogegen die fluide Phase eine dunkel-gelbe Färbung aufweist. Die schwarzen Begrenzungslinien oberhalb und unterhalb sind die Zellenwände. Die von beiden Seiten aufwachsenden Kristalle berühren sich schließlich in der letzten Bildsequenz (aus [148]).

In einer weiteren Art der Bragg- Mikroskopie beleuchtet man die Probe nicht mit Weislicht, sondern entsprechend einem Lichtstreuexperiment mit einem Laser und nutzt den unterschiedlichen Kontrast von fluider und kristalliner Phase in der gestreuten winkelabhängigen Intensität  $I(\theta)$ . In Abbildung 3.2 ist dieser Unterschied an der Intensitätsverteilung der schergeschmolzenen und an der auskristallisierten Phase klar dargestellt. Während genau am Bragg- Winkel die kristalline Phase sehr viel stärker streut als die fluide Phase, verhält sich dies einige Grad vom Bragg- Winkel entfernt genau umgekehrt. Der fluide Strukturfaktor ist wesentlich breiter und zeigt hier eine deutlich höhere Intensität als der kristalline Strukturfaktor. Es wird nun der herkömmliche Detektor des Lichtstreuexperimentes durch ein Mikroskop ersetzt und der Beobachtungswinkel oder alternativ die Richtung des eingestrahlteten Lichtes so lange geändert, bis man sich in einer günstigen Position in der Nähe des Bragg- Reflexes befindet. In der Abbildung 3.33 wird eine günstige Position z.B. durch die senkrechte schwarze Linie markiert. Der Kristallisationsprozess kann mit Hilfe dieses Effektes allerdings nur dann untersucht werden, wenn der relevante Teil der Probe durch den Laser gleichmäßig ausgeleuchtet wird und zum anderen das unter dem beobachteten Winkel gestreute Laserlicht orts aufgelöst detektiert wird. Die Kristalle können dann als schwach streuende Objekte von dem Hintergrund des stark streuenden Fluids unterschieden werden. Um mit dieser Methode das Wachstum orientierter Wandkristalle zu beobachten, muss die Flachzelle korrekt in den Strahlengang justiert werden. Bei richtiger Orientierung und zeitaufgelöster Beobachtung erhält man eine Bildfolge, wie sie in Abbildung 3.34 gegeben ist. Auch mit diesem Verfahren kann man die Wachstumsgeschwindigkeit der Wandkristalle bestimmen.

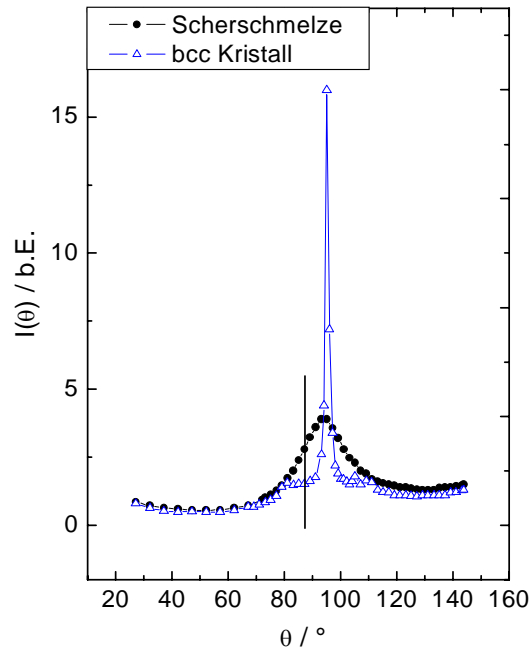


Abbildung 3.33: Vergleich der Streuintensitäten des (110)- Reflexes der kristallinen Phase mit bcc- Struktur sowie der fluiden Phase in einer Suspension geladener PS-Partikel, aufgetragen gegen den Streuwinkel  $\theta$ . Der schwarze Balken markiert eine günstige Winkelposition, um einen ausreichenden Kontrast zwischen fluiden und kristalliner Phase in Streubildern zu erhalten (aus [148]).

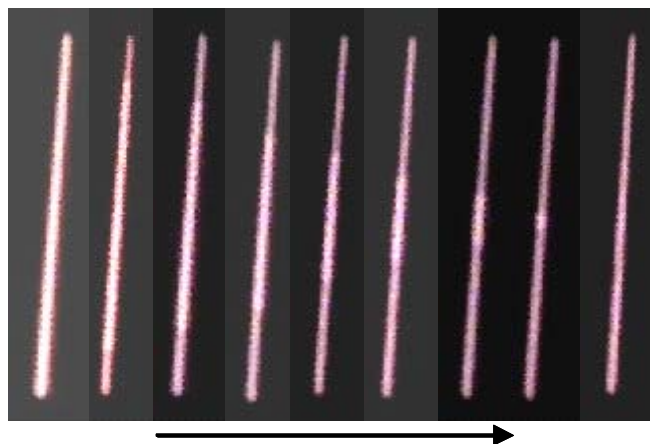


Abbildung 3.34: Folge von ortsaufgelösten Streubildern einer von den Zellenwänden aus auskristallisierenden Suspension aufgenommen in einer Flachzelle mit einem Wandabstand von 2mm. Die Phasengrenze sind die Punkte, an denen Intensitätssprünge von niedriger zu hoher Intensität beobachtet werden. Mit zunehmender Zeit (Pfeilrichtung) beobachtet man einen immer größer werdenden Bereich geringer Streuintensität, d.h. einen zur Zellmitte hin wachsenden Wandkristall (aus [148]).

Beide oben beschriebenen Verfahren führen zu Messkurven in der Art, wie es in Abbildung 3.35 dargestellt ist. Hier ist die Ausdehnung (Abstand der Phasengrenze Fluid-Kristall von der Zellenwand) des wachsenden Kristalls gegen die Zeit aufgetragen. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang, dessen Steigung der zu bestimmenden Wachstumsgeschwindigkeit entspricht. Auffällig in Abbildung 3.35 ist, dass die Ausgleichsgerade (rot), nicht durch den Nullpunkt geht. Der Wandkristall scheint demnach bei Beendigung des Pumpvorganges, der mit dem Zeitpunkt  $t = 0\text{ s}$  zusammenfällt, eine endliche Größe zu haben [74, 148]. Diese Tatsache wird in Kapitel 5.2 der vorliegenden Arbeit noch einmal von Wichtigkeit sein. Im Folgenden Kapitel soll aber zunächst ausführlich auf die Eigenschaften der untersuchten Partikelsysteme sowie deren Präparation eingegangen werden.

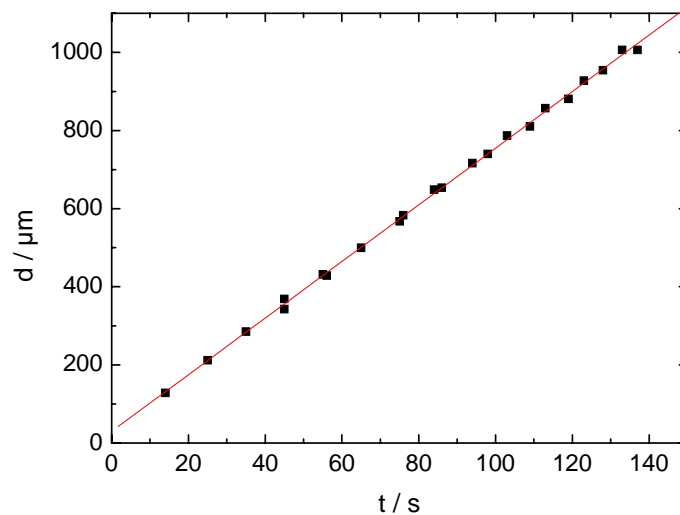


Abbildung 3.35: Abstand der Fluid- Kristall Phasengrenze von der Zellenwand aufgetragen gegen die Wachstumszeit  $t$ . Hierbei markiert  $t = 0\text{ s}$  den Zeitpunkt an dem der Pumpvorgang der Suspension durch den Präparationskreislauf und durch die Messzelle gestoppt wird. Die Wachstumsgeschwindigkeit erhält man aus der Steigung der Ausgleichsgeraden (rote Kurve). Die Datenkurve wurde von L. Liu bestimmt.



# Kapitel 4

## Verwendete Suspensionen und deren Präparation

In diesem Kapitel sollen die ausgewählten Suspensionen, ihre Präparation und ihre Eigenschaften vorgestellt werden. Bis heute wurden verschiedenste Präparationsmethoden zur Kontrolle der Wechselwirkungsparameter angewendet. So verwendet z.B. Zukoski et al. [149] die Methode der Dialyse mit anschließender Ultrazentrifugation mit Dekantation oder Ultrafiltration. Dabei handelt es sich bei letzteren Methoden um Lösungsmittelersetzungsprozeduren, um gezielt Suspensionsparameter wie z.B. den Volumenbruch oder die Salzkonzentration zu verändern. Bei der häufig angewendeten Standpräparation [132, 150] wird die kolloidale Suspension in eine Küvette gefüllt, die dann fest verschlossen wird<sup>1</sup>. Somit hat man keinerlei Einfluss mehr auf die Suspensionsparameter. Hier schafft die Methode der so genannten Umlaufpräparation Abhilfe. Sie ermöglicht wichtige Größen wie Teilchenzahldichte oder Leitfähigkeit zu verändern, letztendlich sogar kolloidale Mischsysteme einfach zu realisieren. Untersuchung der Struktur, Dynamik und Elastizität sind somit erst vorstellbar. In diesem Kapitel soll unter anderem diese vorteilhafte Präparationsmethode deshalb im Mittelpunkt stehen. Zunächst soll auf die in dieser Arbeit verwendeten Suspensionen und ihre spezifischen Eigenschaften eingegangen werden.

### 4.1 Verwendete Suspensionen

Die in dieser Arbeit verwendeten Suspensionen bestehen aus Polystyrol-Poly-n-Butylacrylamid Copolymer (PnBAPS) bzw. Polystyrol (PS) und sind kommerziell bei unten aufgeführten Herstellern erhältlich. Die PnBAPS- Partikel wurden von der BASF AG (Ludwigshafen, Deutschland) zur Verfügung gestellt. Sie wurden in einer tensidfreien Emulsionspolymerisation synthetisiert und werden durch Sulfatgruppen ( $-HSO_4$ ) auf der Partikeloberfläche stabilisiert, die vom Initiator stammen. In Wasser dispergiert, dissoziieren Protonen ( $H^+$ ) von diesen Gruppen ab, was in einer negativen Oberflächenladung resultiert. Die Partikel besitzen einen Durchmesser von  $2a = 68nm \pm 3nm$ , der durch Ultrazentrifugation (UZ) bestimmt wurde (siehe auch Kapitel 3.3.5). Dementsprechend werden sie im Folgenden mit der Bezeichnung PnBAPS68 versehen. Der Polydispersitäts-

---

<sup>1</sup>Die Vorteile dieser Methode liegen unter Umständen in einer extrem guten Langzeitstabilität und falls Ionentauscher in die Küvette hinzugefügt wird, kann eine sehr geringe Salzkonzentration erreicht werden.

index liegt bei  $\sigma = 0,02$ . Mit dem Verfahren der konduktometrischen Titration konnte die Anzahl ihrer Oberflächengruppen zu  $N = 1450$  bestimmt werden. Der Volumenbruch der Ausgangssuspension liegt bei  $\phi_A = 0,11$ .

Die bei Bangs- Laboratories Inc. (Fishers, Indiana, USA) erhältlichen PS- Partikel liegen in wässriger Dispersion mit einem Ausgangsvolumenbruch von  $\phi_A = 0,10$  vor, tragen auf ihrer Oberfläche Carboxylgruppen ( $-COOH$ ) und besitzen einen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmten Radius von  $2a = 100nm \pm 6nm$ . Die weitere Bezeichnung der Partikel soll deshalb PS100B lauten, wobei der Zusatzbuchstabe B zur Unterscheidung von einer ähnlichen Partikelsorte desselben Herstellers dient (siehe Tabelle 4.3). Ihr Polydispersitätsindex beträgt  $\sigma = 0,05$  und liegt deutlich über demjenigen der PnBAPS68- Partikel. Die Anzahl der Oberflächenladungen liegt mit  $N = 49900$  ebenfalls deutlich höher. Der Dissoziationsgrad der Oberflächengruppen wird jedoch von ihrem  $pK$ -Wert bestimmt [151]. Besonders niedrige  $pK$ -Werte liegen bei Sulfatgruppen vor ( $-SO_4$ ,  $pK \approx (-0,5) - 2$ ), die dementsprechend nahezu vollständig dissoziieren (PnBAPS68). Bei schwach sauren Carboxylgruppen ( $-COOH$ ,  $pK \approx 4 - 5$ ), wie sie bei den PS100B-Partikeln vorliegen, bleibt ein Teil der Oberflächengruppen in wässriger Lösung undissoziiert.

### Gründe für der Auswahl der Suspensionen

Polystyrol und ebenso PnBAPS besitzen bei  $20^\circ C$  und bei einer Wellenlänge von  $590nm$  einen in etwa identischen Brechungsindex von  $\nu \approx 1,59$ , Wasser hingegen einen viel geringeren von  $\nu = 1,33$ . Wässrige Dispersionen der verwendeten Partikel können somit sehr turbide werden. Aufgrund ihres geringen Durchmessers haben die PnBAPS68- Partikel den großen Vorteil, dass sie auch bei höheren Konzentrationen ausreichend transparent bleiben, um an ihnen Lichtstreuexperimente durchzuführen.

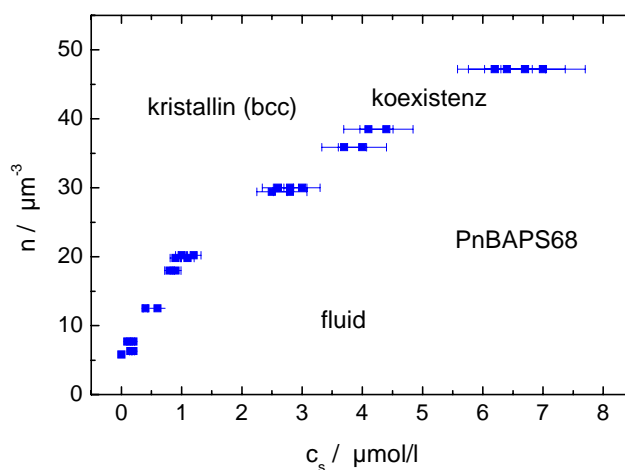


Abbildung 4.1: Phasendiagramm der PnBAPS68- Suspension in einer  $n$ - $c_s$ - Auftragung. Die Datenpunkte markieren die Grenzen des Koexistenzbereichs zwischen kristalliner und fluider Phase. Das Diagramm wurde in der Arbeitsgruppe von L. Shapran bestimmt.

Die geringe Größe schließt außerdem Sedimentationseffekte der Partikel weitgehend aus. Weiterhin besitzen sie aufgrund ihrer geringen Polydispersität ein vorteilhaftes Phasenverhalten. Dazu ist das komplette Phasendiagramm in der  $n$ - $c_s$ - Auftragung in Abbildung 4.1 dargestellt. Die geringe Polydispersität führt im vollentsalzten Zustand ( $c_s \leq 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ ) zu niedrigen, mittels Mikroskopie bestimmten Gefrier- und Schmelzpunkt, die nahezu identisch sind ( $n_F \approx n_M = (6.1 \pm 0.5) \mu\text{m}^{-3}$ ). Die kristalline Struktur besitzt durchgehend eine bcc- Struktur und innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs ist kein Glasübergang zu beobachten<sup>2</sup>. Diese Gründe machen die PnBAPS68- Suspension zu einem idealen Kandidaten für grundlegende Untersuchungen zur Nukleationskinetik.

Aufgrund der höheren Polydispersität zeigt die PS100B- Suspension schon im vollentsalzten Zustand einen weitaus größeren Koexistenzbereich zwischen fluider und kristalliner Phase. Die Werte für Gefrier- und Schmelzpunkt liegen bei  $n_F = (3,7 \pm 0,5) \mu\text{m}^{-3}$  bzw.  $n_M = (4,5 \pm 0,2) \mu\text{m}^{-3}$ . Damit liegt der Phasenübergang in derselben Größenordnung wie bei der PnBAPS68- Suspension.

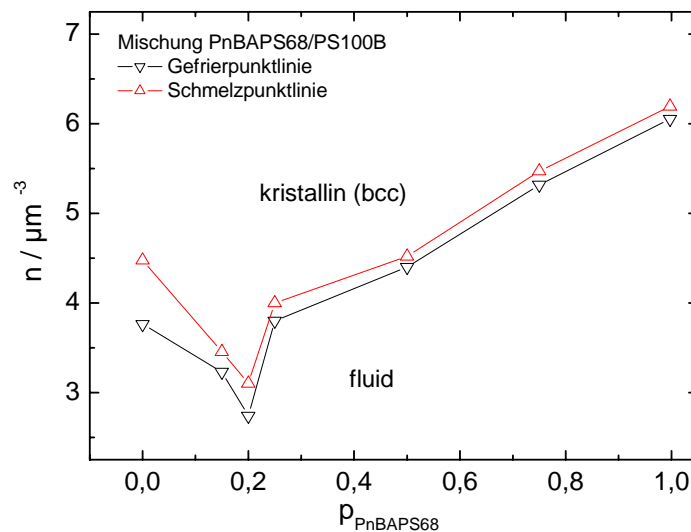


Abbildung 4.2: Fluid- Kristall Phasenübergang der Mischung PnBAPS68 mit PS100B in Abhängigkeit des Anteils der PnBAPS68- Komponente. Es ist sowohl die Schmelzpunkt- als auch Gefrierpunktlinie dargestellt. Bei einem Volumenanteil der PnBAPS68 von 20% liegt der Phasenübergang im Vergleich zu den Einzelkomponenten bei einer signifikant niedrigeren Partikelanzahldichte (aus [148]).

<sup>2</sup>Für polykristalline Proben mit kleinen Partikelanzahldichten können genug Debye- Scherrer- Ringe detektiert werden, um die Struktur zweifelsfrei zu identifizieren. Bei höheren Konzentrationen bewegen sich die Ringe höherer Ordnung aus dem erfassbaren  $q$ - Bereich hinaus. Der Nachweis der Struktur muss dann mit Hilfe der linearen Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration oder mittels des Schermoduls erfolgen. Es reicht dann die Erfassung des Debye- Scherrer- Rings erster Ordnung aus. Die verbleibende Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Partikelanzahldichte liegt für  $n \approx 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$  bei etwa 2%. Die Bestimmung der Partikelanzahldichte in der fluiden Phase kann unter Annahme eine bcc- Nahordnung ebenfalls mittels statischer Lichtstreuung mit einer von Liu et al. [148, 152] kürzlich ermittelten empirische Formel bestimmt werden.

Das Phasenverhalten der Mischung der PnBAPS68 mit der PS100B- Probe wurde im vollentsalzten Zustand bereits von J. Liu im Rahmen ihrer Dissertation durchgeführt [148] und zeigt in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses eine interessante Abweichung von den erwarteten Resultaten. Abbildung 4.2 zeigt dazu den mittels Mikroskopie bestimmte Phasenübergang zwischen fluider und kristalliner Phase in Abhängigkeit des Volumenanteils der PnBAPS68- Suspension. Bei einem Anteil der PnBAPS68 von  $p = 0,2$  und einer Partikelanzahldichte von  $n = (6,8 \pm 0,9)\mu\text{m}^{-3}$  liegt die Partikelanzahldichte der Einzelkomponenten für PnBAPS68 bei  $n = 1,35\mu\text{m}^{-3}$  und der PS100B bei  $n = 5,39\mu\text{m}^{-3}$ . Für eine solch niedrige Partikelanzahldichte der PnBAPS68, die weit unterhalb des Schmelzpunktes liegt, kann in der reinen Suspension kein Kristall mehr geformt werden. Liu beobachtete jedoch keine fluiden Einschlüsse innerhalb der Kristalle, womit eine Phasenseparation ausgeschlossen werden kann. Darüber hinaus wurde bei demselben Mischungsverhältnis ein im Vergleich zu den Einzelkomponenten weitaus niedrigerer Gefrier- und Schmelzpunkt ermittelt. Dieses Phasenverhalten ist noch nicht hinreichend Verstanden. Insbesondere die Frage, ob sich die Anomalie im Phasenübergang auch in anderen Eigenschaften der Mischung widerspiegelt, ist eine interessante Frage, der in dieser Arbeit nachgegangen werden soll. In den Folgenden Tabellen 4.1 und 4.2 sind die wichtigsten Daten und Eigenschaften beider Suspensionen noch einmal zusammengefasst.

Hersteller	Bezeichnung	Durchmesser $2a / \text{nm}$	Ausgangsvolumenbruch $\phi_A$	Oberflächengruppen
BASF AG	PnBAPS68	68	0,11	HSO <sub>4</sub>
Bangs-Laboratories	PS100B	100	0,10	COOH

Tabelle 4.1: Übersicht über die verwendeten Suspensionen.

Bezeichnung	Anzahl der Oberflächengruppen $N$	kristalline Struktur	$\frac{n_F}{\mu\text{m}^{-3}}$	$\frac{n_M}{\mu\text{m}^{-3}}$
PnBAPS68	1450	bcc	$6,0 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,3$
PS100B	49900	bcc	$3,7 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,2$

Tabelle 4.2: Übersicht über wichtige Parameter der verwendeten Suspensionen.

### Zusätzliche Suspensionen

Zusätzlich zu den verwendeten Suspensionen stehen noch die Daten von sechs weiteren Polystyrol- Suspensionen aus geladenen Partikeln mit *COOH*- Oberflächengruppen zur Verfügung, welche in Tabelle 4.3 zusammengefasst sind.

Die bekannten Suspensionsparameter entstammen verschiedenen Arbeiten, die in der Arbeitsgruppe Palberg in den letzten Jahren angefertigt worden sind. Dazu zählen die Diplomarbeit des Autors [153] sowie die Dissertationen von H. J. Schöpe [132], J. Liu [148] und A. Stipp [74]. Zusätzliche Informationen sind diesen Arbeiten zu entnehmen. Die Daten dieser Suspensionen werden in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich zur weiteren Datenauswertung und als Vergleichsquelle herangezogen.

Probe	$\frac{2a}{nm}$	$N$	Struktur	$\frac{n_F}{\mu m^{-3}}$	$\frac{n_M}{\mu m^{-3}}$	$\frac{n_{bcc-fcc}}{\mu m^{-3}}$	Quelle
PS85	85	2320	bcc	$3,8 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,5$	—	[132],[153]
PS90	90	16400	bcc	$4,0 \pm 0,5$	$7,0 \pm 0,5$	—	[132],[153]
PS100A	100	84100	bcc	$3,9 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,2$	—	[132],[153]
PS120	120	3600	$\frac{bcc}{fcc}$	$0,30 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,05$	$2,7 \pm 0,2$ - $4,4 \pm 0,4$	[74],[132]
PS156	156	5180	bcc	$0,28 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,05$	—	[132],[148],[153]
PTFE180	180	-	bcc	$2,7 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$	—	[132]

Tabelle 4.3: Zusammenfassung aller wesentlichen Parameter der zusätzlichen Suspensionen.

## 4.2 Präparation der Suspensionen

### Vorbereitende Präparation

Die von den Herstellern vorliegenden Suspensionen sind zu hoch konzentriert, um an ihnen Messungen mittels kolloidtypischer Messverfahren wie Lichtstreuung oder Mikroskopie vorzunehmen. Deshalb müssen zunächst stark verdünnte Lösungen in einem typischen Konzentrationsbereich von  $n \approx 4 \cdot 10^{19} m^{-3}$  für die PS100B bzw.  $n \approx 1 \cdot 10^{20} m^{-3}$  für die PnBAPS68 hergestellt werden. Die Modellkolloide liegen zunächst als wässrige Suspensionen mit einem hohen Volumenbruch von 10% bzw. 11% vor. Um verdünnte, salzfreie Lösungen herzustellen, müssen diese mit dem Dispersionsmittel verdünnt und auf Ionentauscher<sup>3</sup> angesetzt werden. Die Teilchen wandern anfänglich zum Ionentauscher hin und es kann aufgrund der hohen Konzentration der Teilchen um die Ionentauscherkügelchen zur Koagulatbildung kommen. Um die Entsalzung der so angesetzten Suspension zu beschleunigen, wird diese mit einem Taumelrollenmischer ständig durchmischt. Nach wenigen Tagen ist der Entsalzungsprozess abgeschlossen und es bildet sich kein weiteres Koagulat mehr. Für die weitere Präparation, die gewöhnlich in einem Umpumpkreislauf stattfindet (siehe Kapitel 4.2), müssen die verdünnten Suspensionen mit einem Cellulosenitratfilter (Porengröße  $5 \mu m$ , Schleicher & Schuell, Dassel, Deutschland) gereinigt werden, um das gebildete Koagulat zu entfernen.

### 4.2.1 Präparation im Umpumpkreislauf

Ausgehend von der angesetzten Stammsuspension auf Ionentauscher, wird die weitere Präparation in einem Umpumpkreislauf vorgenommen, wie er von Wittig [101] vorgeschlagen und später von Palberg et al. [154] realisiert wurde. Verbesserungen und Weiterentwicklungen wurden von Würth [155] und Biehl [143] vorgenommen. Ein solcher Umpumpkreislauf bietet die Möglichkeit, die Suspensionsparameter (z.B. Salzgehalt  $c_s$  oder Partikelanzahldichte  $n$ ) und somit die Wechselwirkung genau einzustellen. Die so exakt

<sup>3</sup>Der Ionentauscher ist ein so genannter Mischbettionentauscher. Er besteht aus kleinen, etwa  $0,3 - 0,8 mm$  großen Kunstharzkügelchen, die Träger für Wasserstoff bzw. Hydroxidionen sind.

definierten Parameter helfen, die Suspension mit speziell angefertigten Probenküvetten (siehe Kapitel 4.2.2) mittels Lichtstremethoden oder Mikroskopie zu untersuchen. Abbildung 4.3 zeigt einen typischen Umpumpkreislauf mit Probenküvette und Flachzelle, wie er in dieser Arbeit verwendet wurde. Der Kreislauf besteht aus speziell angefertigten Plexiglasgefäßen verschiedener Größe, die mit Viton-O-Ringen abgedichtet werden, einer Peristaltikpumpe<sup>4</sup> und Teflon-Dreiweghähnen, die über gasdichte Teflon(FEP)<sup>5</sup>-Schläuche (Bohlender, Lauda- Königshofen, Deutschland) miteinander verbunden sind. Da die Teflon(FEP)-Schläuche nicht elastisch genug sind, wird als Pumpschlauch für die Peristaltikpumpe ein kurzes Stück Tygon<sup>®</sup>-Schlauch in den Kreislauf eingebracht. Sämtliche Kreislaufteile, die mit der Suspension in Kontakt kommen, dürfen nicht chemisch mit der Suspension reagieren.

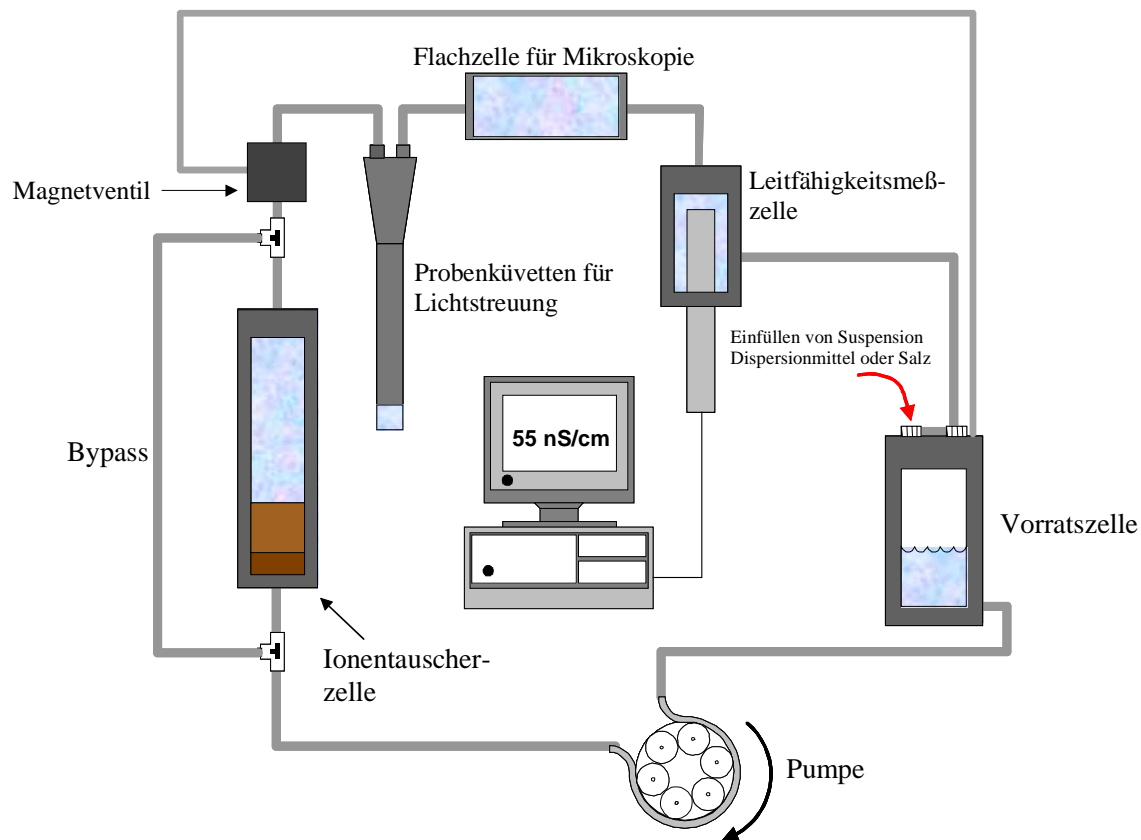


Abbildung 4.3: Schema eines Umpumpkreislaufs

#### 4.2.2 Komponenten und Aufbau eines Umpumpkreislaufs

Im Folgenden sollen die einzelnen Elemente des Umpumpkreislaufs genauer betrachtet werden:

<sup>4</sup>Andere Partikelarten, z. B. PTFE, koagulieren manchmal unter dem Einfluss von Scherkräften, wie sie durch das peristaltische Pumpen ausgeübt werden, sehr schnell und können somit den Kreislauf verstopfen. Zu diesem Zwecke wurde von Decker [120] ein spezielles Pumpsystem entwickelt, welches unter Ausnutzung der Schwerkraft die Suspension durch den Kreislauf treibt.

<sup>5</sup>FEP=Tetrafluorethylen-Perfluorpropylen, chemisch wie thermisch dem PTFE ebenbürtig, durchscheinend bis transparent und porenfrei.

- **Vorratsgefäß**

Über das Vorratsgefäß kann Reinstwasser und Salz zugeführt bzw. Suspension zu- und abgeführt werden. Die Teilchenzahldichte  $n$  und die Salzkonzentration  $c_s$  können somit von hier genau definiert werden. Es kann insbesondere an dieser Stelle zu einem eindiffundieren von  $CO_2$  aus der Luft und somit zu einem Fremdsalzeintrag durch die Bildung von  $H_2CO_3$  kommen. Dies wirkt sich besonders bei längeren Messungen störend aus. Um den  $CO_2$  Eintrag einzuschränken, kann man über die Suspension in der Vorratszelle eine Argonatmosphäre einbringen.

- **Pumpe**

Um die Suspension durch den Kreislauf zu befördern, wird eine Peristaltikpumpe (Typ CD70, Koebl GmbH, Karlsstein, Deutschland) verwendet. Der elastische Pumpschlauch aus Tygon<sup>®</sup> liegt hierbei um einen sich drehenden Rollenkopf, dessen Rollen den Schlauch zusammendrücken und somit die Suspension berührungsfrei durch den Schlauch befördert. Die in der Pumpe auftretenden Scherkräfte können bei verschiedenen Teilchensorten (z.B. PTFE (Teflon)- Partikeln) zur Koagulatbildung führen. In solchen Fällen muss eventuell auf eine Standpräparation zurückgegriffen werden.

- **Ionentauscherzelle**

Diese Zelle dient der Entsalzung der Suspension. Der dafür verwendete Mischbettionentauscher (Amberlite<sup>®</sup> Mischbettionentauscher, Carl Roth GmbH, Karlsruhe) wird dabei durch engmaschige Teflonsiebe (Maschenweite  $\leq 100\mu m$ ) am Entweichen gehindert. Das Tauscherharz nimmt Ionen aus der Suspension auf und gibt je nach Polarität dieser Ionen  $OH^-$  bzw.  $H^+$ - Ionen ab. Die vollständige Entsalzung einer Suspension kann dabei, je nach Versalzungsgrad, eine halbe bis mehrere Stunden dauern. Die Autoprotolyse des Wassers beschränkt diesen minimal erreichbaren Wert. Sie entspricht bei  $25^\circ C$  einer minimalen Protonenkonzentration von  $10^{-7} \frac{mol}{l}$ , was einer Leitfähigkeit von  $\sigma = 55 \frac{nS}{cm}$  entspricht.

- **Leitfähigkeitsmesszelle**

Die Leitfähigkeitsmesszelle wird verwendet, um die Entsalzung der Suspension als auch eine eventuelle Salzzugabe zu überwachen. Darüber hinaus ist die Leitfähigkeit nicht nur eine Überwachungsgröße, sondern ein äußerst wichtiger Messparameter, der im vollentsalztem Zustand der Suspension einen wichtigen Zusammenhang zur Partikelanzahldichte aufweist (siehe Kapitel 4.2.3). Für die Leitfähigkeitsmessung enthält die Plexiglaszelle eine Leitfähigkeitsmesssonde (z.B. LTA01, WTW, Weilheim). Die Leitfähigkeitsmesssonde ist mit einem Konduktometer bzw. Computer (Conductivity Meter LF538, WTW, Weilheim) verbunden. Dieses Gerät bestimmt sowohl Leitfähigkeit als auch Temperatur und berechnet daraus die Leitfähigkeit bei einer Temperatur von  $25^\circ C$ .

- **Dreiwegehähne und Bypass**

Vor und hinter der Ionentauscherzelle befinden sich Teflon-Dreiwegehähne. Hier kann wahlweise eingestellt werden, ob die Suspension durch die Ionentauscherzelle oder durch den sog. Bypass fließt. Der Bypass wird eingesetzt, wenn die Entsalzung durch die Ionentauscherzelle vorgenommen und anschließend eine bestimmte Menge

an Salz hinzugegeben wurde. Somit wird die Salzkonzentration nicht mehr durch den Tauscher vermindert und man kann eine salzabhängige Messung durchführen.

• **Die Probenküvette und die Flachzelle**

Um letztendlich Lichtstreuemessungen und mikroskopische Beobachtungen durchzuführen, wird eine speziell für die verwendete Lichtstreuapparatur angefertigte Durchflussküvette bzw. eine für die Mikroskopie angefertigte Flachzelle verwendet, wie in Abbildung 4.4 bzw. 4.5 dargestellt ist. Der Kreislauf ist bei beiden Zellen über Schläuche mit dem Küvettenkopf bzw. den Küvettenköpfen verbunden.

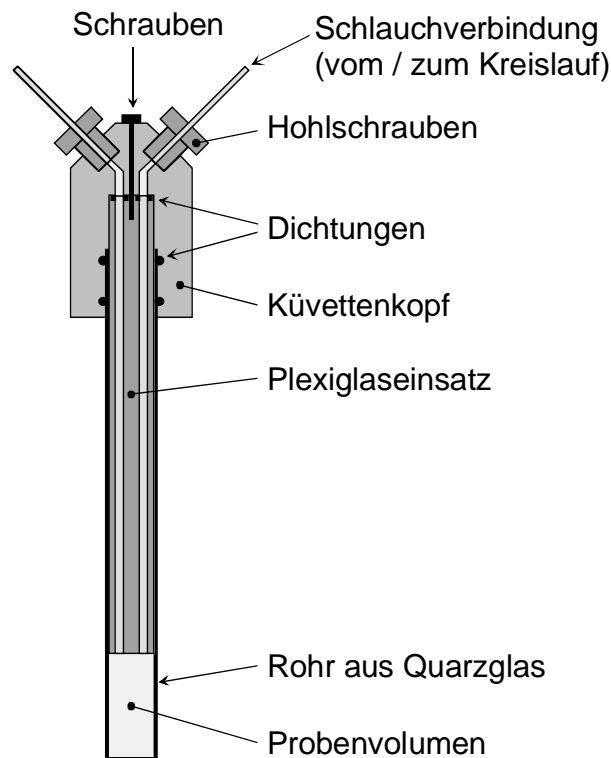


Abbildung 4.4: Schnittzeichnung der verwendeten Probenküvette.

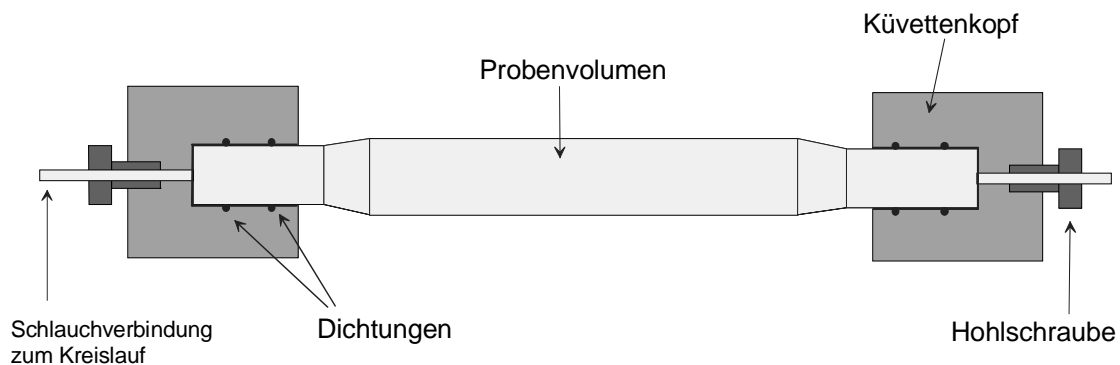


Abbildung 4.5: Schnittzeichnung der verwendeten Flachzelle.

In der Durchflusszelle wird die Suspension über die Bohrungen im Plexiglaseinsatz durch das Probenvolumen geleitet. Das Probenvolumen wird durch ein aus Suprasil Quarzglas angefertigtes Glasrohr (Hellma GmbH & Co. KG, Müllheim, Deutschland) gebildet, welches über den kompletten Plexiglaseinsatz geführt ist und durch die Dichtungen im Küvettenkopf nach außen abgeriegelt wird. Der Probenkörper der Flachzelle besteht ebenfalls aus Quarzglas (Rank Brothers Ltd, Bottisham, Cambridge, England) welcher durch jeweils zwei Dichtungen in den Küvettenköpfen nach außen abgeschlossen wird. Im Anhang B (Bildanhang) finden sich Photographien der verwendeten Messzellen.

- **Magnetventil**

Durch Einschalten des Magnetventils wird die Suspension direkt in das Vorratsgefäß umgeleitet, ohne dass diese durch die optischen Messzellen fließt. Der Durchfluss durch Probenküvette oder Flachzelle wird somit schlagartig unterbrochen. Dies hat den Vorteil, dass beim Abschalten der Pumpe noch langsam nachströmende Suspension etwaige Kristallisationsprozesse bzw. andere strukturbildende Prozesse nicht stört. Andernfalls kann eine geringe Nachströmung z.B. eine unerwünschte Orientierung entstehender Kristalle in Fließrichtung verursachen.

### 4.2.3 Kontrollmöglichkeiten der Partikelanzahldichte und des Salzgehaltes

Nach dem Einfüllen der Suspension und dem anschließenden Entsalzen, kann die Struktur eines eventuell gebildeten kolloidalen Kristalls mittels statischer Lichtstreuung bestimmt werden (siehe Kapitel 3.3.4). Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die angeetzte Stammsuspension eine hinreichende Verdünnung erfahren hat. Ansonsten ist aufgrund der hohen Turbidität oder einem eventuell vorliegenden Glaszustand keine exakte Bestimmung der Teilchenzahldichte möglich. Eine weitere wichtige Möglichkeit, die Partikelanzahldichte zu kontrollieren, stellen Leitfähigkeitsmessungen dar. Im Folgenden soll deshalb zunächst auf die Grundlagen der Konduktometrie kolloidaler Suspensionen eingegangen werden, soweit sie für das weitere Verständnis erforderlich sind.

#### Kontrolle der Partikelanzahldichte durch Konduktometrie

In den letzten Jahrzehnten hat sich gezeigt, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit kolloidaler Suspensionen durch einfache Modelle beschrieben werden kann, die dem Drude-Modell der Leitfähigkeit in Metallen sehr ähnlich sind [156]. Diese einfachen Modelle berücksichtigen weder die Hydrodynamik der Partikel im Dispersionsmittel noch irgendeine Art der Wechselwirkung der Partikel untereinander. Unter anderem hängt die Leitfähigkeit einer Suspension eng mit der Leitfähigkeit einfacher Elektrolyte zusammen, d.h. das kleine Ionen in einem elektrischen Feld  $E$  eine konstante Driftgeschwindigkeit  $v = \mu E$  erfahren, wobei  $\mu$  die elektrophoretische Mobilität des Ions beschreibt [157, 158]. Schon Ende der siebziger Jahre schlug Schaefer [14] eine Beschreibung der Leitfähigkeit wässriger Suspensionen bei Gegenionendominanz mit der Relation

$$\sigma = Z_s^* e n \mu_{H^+} + \sigma_s \quad (4.1)$$

vor. Hierbei ist  $e$  die Elementarladung,  $n$  die Partikelanzahldichte und  $\mu_{H^+}$  die Gegenionenmobilität (in diesem Falle einfache Protonen). In Schaefers Modell drückt sich der zweite additive Beitrag der Leitfähigkeit durch  $\sigma_S = c\lambda_\infty + \sigma_B$  aus, wobei  $\lambda_\infty$  die molare Grenzleitfähigkeit von hinzugefügtem Elektrolyt und  $c$  seine Konzentration ist.  $\sigma_B$  beschreibt die Untergrundleitfähigkeit restlicher Ionen, z.B. durch einen eventuellen  $CO_2$  Eintrag aus der umgebenden Atmosphäre (siehe nächster Abschnitt). Als freier Fitparameter verbleibt die effektive Leitfähigkeitsladung  $Z_\sigma^*$ . Zu beachten ist bei diesem Modell, dass nur kleine Ionen zur Leitfähigkeit der Suspension beitragen, der Beitrag der kolloidalen Partikel selber bleibt vernachlässigt. Spätere Erweiterungen des Modells von Schaefer durch Deggelmann et al. [159] und Hessinger et al. [160] umfassen auch die Beiträge der Kolloidpartikel:

$$\sigma = ne \left( Z_\sigma^* (\bar{\mu}_+ + \mu_P) + M (\bar{\mu}_+ + \bar{\mu}_-) \right) + \sigma_s, \quad (4.2)$$

mit den durchschnittlichen Kationen und Anionen Mobilitäten:

$$\bar{\mu}_+ = \frac{\sum_i \mu_i M_i^+}{\sum_i M_i^+}; \quad \bar{\mu}_- = \frac{\sum_i \mu_i M_i^-}{\sum_i M_i^-}, \quad (4.3)$$

wobei  $M = c_i 1000 N_A / n$  die Anzahldichte kleiner Ionen der Sorte  $i$  pro Partikel darstellt. Hessingers Modell geht davon aus, dass die elektrische Doppelschicht um ein Partikel mit der Oberflächenladung  $Z$  in einen äußeren Bereich mit  $Z^*$  Gegenionen der Mobilität  $\mu_+$  und einen inneren Bereich mit  $Z - Z^*$  nicht beweglichen Gegenionen unterteilt werden kann. Die verhinderte Beweglichkeit der Ionen des inneren Bereichs kann dabei verschiedene Gründe haben, z.B. nach außen ragende Polymerketten auf der Partikeloberfläche oder hydrodynamisch verlangsamte Ionenbewegung. In der Theorie der Ladungsrenormierung ist die Bindung der Gegenionen auf der Oberfläche stets elektrostatischer Natur. Dieses Konzept impliziert dabei keineswegs eine verschwindende Diffusivität oder Mobilität der einzelnen Gegenionen, sondern verlangt lediglich die Konstanz der durchschnittlichen Anzahl an Gegenionen, die an das Partikel in der inneren Schicht gebunden sind. Zwischen innerer und äußerer Schicht ist also ein Austausch von Ionen möglich und es können somit durchschnittliche Mobilitäten der Ionen zur Berechnung der Leitfähigkeit verwendet werden.

Gleichung 4.2 reduziert sich unter salzfreien Bedingungen zu

$$\sigma = ne Z_\sigma^* (\mu_{H^+} + \mu_P) + n_{H^+} \mu_{H^+} + n_{OH^-} \mu_{OH^-} + \sigma_B, \quad (4.4)$$

wobei der Leitfähigkeitsbeitrag des Wassers  $\sigma_{H_2O} = n_{H^+} \mu_{H^+} + n_{OH^-} \mu_{OH^-}$  mit dem Ionenprodukt des Wassers zu  $55 nS/cm$  bei  $25^\circ C$  berechnet werden kann. Die Mobilitäten der  $H^+$  und der  $OH^-$  Ionen betragen dabei  $\mu_{H^+}(25^\circ C) = 36,2 \cdot 10^{-8} m^2/Vs$  und  $\mu_{OH^-}(25^\circ C) = 20,52 \cdot 10^{-8} m^2/Vs$ . Der Beitrag  $\sigma_{H_2O}$  wird im Prinzip erst für sehr geringe Partikelanzahldichten wichtig. Weiterhin ist es notwendig anzumerken, dass die Partikelmobilitäten selber von der Partikelanzahldichte abhängig sein können [161]. In einer Leitfähigkeitsmesszelle wird der elektrische Widerstand zwischen zwei Elektroden in der Suspension bei Wechselspannungen von mehreren hundert Hertz bestimmt. Die Mobilitäten sind von der Frequenz des angelegten Feldes in der Leitfähigkeitsmesszelle abhängig, allerdings finden sich diese Abhängigkeiten erst im MHz-Bereich. Das in dieser Arbeit verwendete Leitfähigkeitsmessgerät arbeitet bei einer Frequenz von einigen  $100 Hz$  und liegt damit deutlich unterhalb des Abhängigkeitsbereichs. Sind alle obigen Punkte erfüllt,

so sollte die Auftragung der reduzierten Leitfähigkeit ( $\sigma - \sigma_0$ ) gegen die Teilchenzahldichte eine Ursprungsgerade ergeben, wobei  $\sigma_0 = \sigma_{H_2O} + \sigma_B$  gilt. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden kann man somit die effektive Oberflächenladung aus der Leitfähigkeit bestimmen. Abbildung 4.6 zeigt eine Beispielmessung an 90nm Polystyrol- Partikeln (Probe: PS90) in Wasser, bei welcher die Leitfähigkeit über die Anzahldichte aufgetragen ist. Der lineare Zusammenhang wird dabei sehr gut bestätigt. Mit Hilfe der angefitzten Eichkurve können nun auch die Partikelanzahldichten in Bereichen außerhalb der kristallinen Ordnung ermittelt werden.

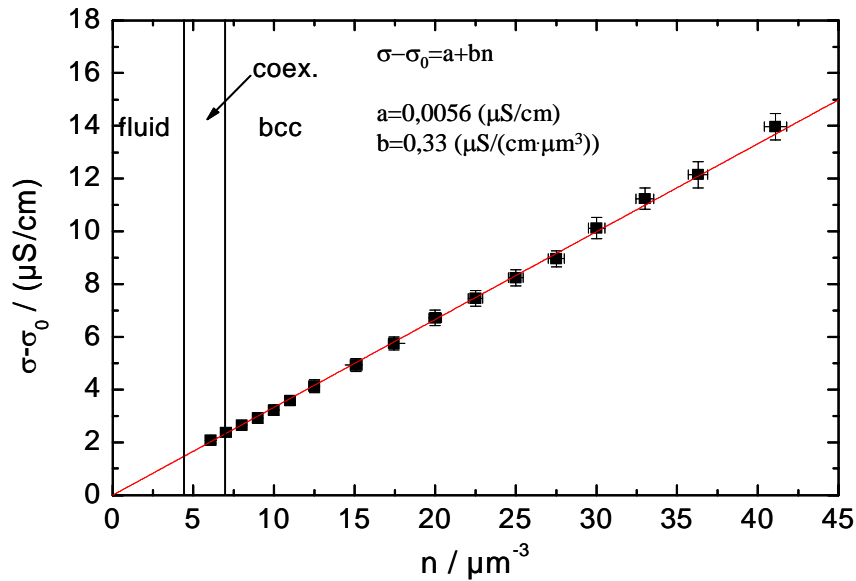


Abbildung 4.6: Gemessene Leitfähigkeit einer PS-Suspension mit 90nm Partikeln (PS90-Probe) in Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte  $n$ . An der Geraden steht das Ergebnis der linearen Regression. Die beiden senkrechten Linien markieren den Bereich des fluid-kristallinen Phasenübergangs.

### Veränderung der Partikelanzahldichte und des Salzgehaltes

Kennt man die Partikelanzahldichte  $n$ , so kann man eine Verdünnungsreihe starten, bei welcher die Teilchenzahldichte sukzessive erniedrigt wird. Die jeweils für die Verdünnung erforderliche Menge an Reinstwasser lässt sich aus folgender Formel bestimmen:

$$n_{neu} = n_{alt} \frac{V_{ges}}{V_{zug} + V_{ges}} \quad (4.5)$$

Dabei ist  $n_{alt}$  die ermittelte Teilchenzahldichte,  $n_{neu}$  die neu einzustellende Teilchenzahldichte,  $V_{zug}$  die erforderliche Zugabemenge an Reinstwasser und  $V_{ges}$  die gesamte Füllmenge des Kreislaufs, wie sie durch Ausmessen bzw. Wiegen des Kreislaufs bestimmt wurde. Der Fehler in  $V_{zug}$  aber vor allem die erste fehlerhafte Bestimmung der Teilchenzahldichte erfordert immer wieder eine exakte Bestimmung der Teilchenzahldichte mit Hilfe der

über statische Lichtstreuung ermittelten Strukturdaten. Sind zwei Teilchenzahldichten sowie die Zugabemenge  $V_{zug}$  hinreichend exakt, kann man die Füllmenge des Kreislaufs nachträglich genauer durch Umformen der Gleichung 4.5 bestimmen:

$$V_{ges} = \frac{V_{zug}}{\left(\frac{n_{alt}}{n_{neu}} - 1\right)} . \quad (4.6)$$

Um den Salzgehalt der Suspension zu verändern, können z.B.  $NaCl$  oder  $KCl$ - Lösungen mit Konzentrationen im millimolaren Bereich z.B.  $10^{-3} mol/l$  zugegeben werden. Diese Lösungen werden durch Verdünnung einer 0,1 molaren Lösung von  $NaCl$  bzw.  $KCl$  (Merck, Darmstadt), die als Referenz für Leitfähigkeitsmessungen dienen, hergestellt. Zur Verdünnung der Salzlösungen wird gefiltertes Reinstwasser verwendet. Die in der Suspension eingestellten Salzkonzentrationen  $c_{Salz}$  werden aus der Konzentration der Zugabelösung  $c_{Zugabe}$ , der Zugabemenge  $V_{Zugabe}$  und dem Flüssigkeitsvolumen im Bypasskreislauf  $V_{Bypass}$  errechnet:

$$c_{Salz} = \frac{c_{Zugabe}}{V_{Bypass}} V_{Zugabe} . \quad (4.7)$$

Diese Salzkonzentration muss dann allerdings noch um die eingetragenen Fremdsalze korrigiert werden. Insbesondere muss hier eventueller Fremdsalzeintrag durch das Kohlendioxid ( $CO_2$ ) der Luft berücksichtigt werden. Eingetragenes  $CO_2$  dissoziiert in ein Proton und ein Hydrogencarbonat- Ion  $HCO_3^-$ , wobei beide Ionen eine molare Leitfähigkeit von  $\Lambda_{H_2CO_3} = 394,15 \cdot 10^{-3} \frac{S \cdot l}{cm \cdot mol}$  aufweisen. Die eingetragene Salzkonzentration berechnet sich dann aus der eingetragenen, erhöhten Leitfähigkeit zu:

$$c_{Eintrag} = c_{H_2CO_3} = \frac{\sigma_{Eintrag}}{\Lambda_{H_2CO_3}} . \quad (4.8)$$

Eine einfache Methode zur Ermittlung der eingetragenen Leitfähigkeit und deren Unterscheidung zur erhöhten Leitfähigkeit durch gezielte Salzzugabe findet sich bei Hessinger et al. [160]. Die einzelnen positiven und negativen Ionensorten werden nun nicht mehr weiter unterschieden; die relevante Größe ist die Gesamtkonzentration des Salzes in der Suspension:  $c_{ges} = c_S + c_{H_2CO_3}$ .

#### 4.2.4 Qualität des Kreislaufs

Bevor der Kreislauf mit Suspension aufgefüllt wird, ist er mit Reinstwasser zu befüllen. Weiterhin dient die Befüllung mit Reinstwasser dazu, eventuelle Luftblasen zu entfernen und den Kreislauf letztendlich auf seine Dichtigkeit hin zu überprüfen. Idealerweise ist ein Kreislauf dicht gegen Lufteintrag, und eine einmal eingestellte Leitfähigkeit könnte sich auch nicht mehr ändern. Die Autoprotolyse des Wassers würde die niedrigste erreichbare Leitfähigkeit von  $\sigma = 55 \frac{nS}{cm}$  bestimmen. Ein realer Umpumpkreislauf kann jedoch an den zahlreichen Verbindungsstellen Undichtigkeiten aufweisen, an denen es zu einem  $CO_2$  Eintrag aus der Luft kommen kann. Dazu wurden von Biehl die Eintragungsmessungen exemplarisch mit dem gesamten Kreislauf in einer Argonatmosphäre vorgenommen. Der sich ergebende Unterschied zu den Messungen ohne Argonatmosphäre lässt auf eine Kontamination schließen, die nicht alleine auf die umgebende Atmosphäre, sondern auch durch das Ausdiffundieren von ionischen Bestandteilen aus dem Kreislaufmaterial, wie z.B. Na- Ionen aus den Glasbestandteilen, hervorgerufen werden kann. Die aus der Gasdurchlässigkeit des Kreislaufmaterials berechnete Zeit, die das Gas benötigt, um durch

die Schlauchdicke zu diffundieren, liegt im Bereich von einigen tausend Stunden. Dies bedeutet, dass im Material befindliches Kohlendioxid ausdiffundiert und die Suspension kontaminiert. Aus den aufgeführten Gründen liegt die tatsächliche Leitfähigkeit höher als  $55 \frac{nS}{cm}$ , sollte jedoch  $80 \frac{nS}{cm}$  nicht übersteigen. Liegt der vollentsalzte Zustand vor, wird die Suspension an der Ionentauscherzelle vorbei durch den Bypass geleitet. Dabei wird die Leitfähigkeit über die Zeit beobachtet. Sie steigt in den ersten Minuten aufgrund des  $CO_2$  Eintrags sehr rasch und kann hier bis zu  $4 \frac{nS}{cm}/min$  betragen, verläuft dann immer flacher und geht schließlich nach einigen Stunden in die Sättigung über.

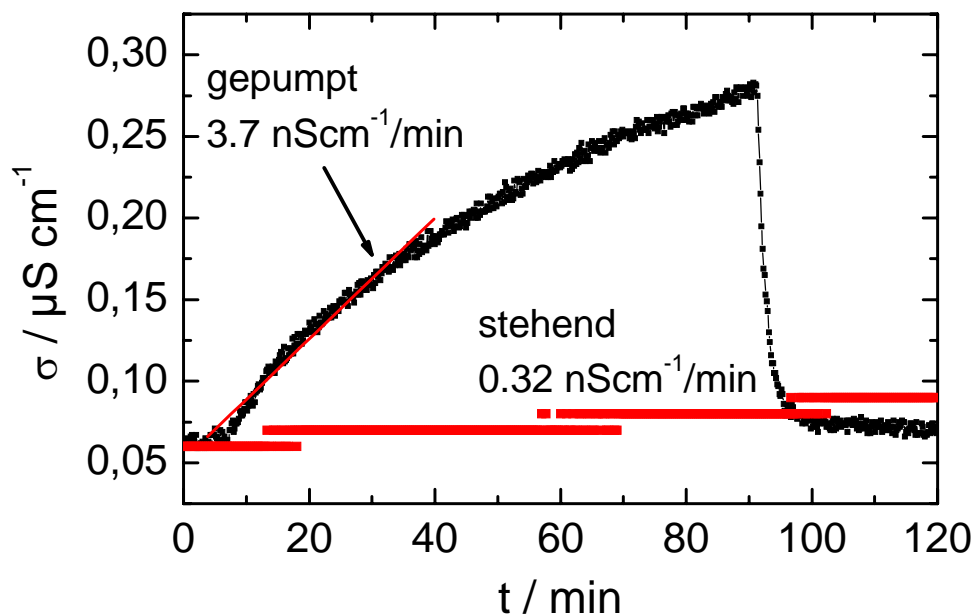


Abbildung 4.7: Vergleich zweier typischer Leitfähigkeitsverläufe über die Zeit für Reinstwasser. Die obere (schwarze) Kurve wurde während des Pumpvorgangs über den Bypass aufgezeichnet. Die anfängliche Steigung beträgt hier  $3,7 \frac{nS}{cm}/min$ . Nach etwa 90min wird die Suspension wieder durch die Ionentauscherzelle gepumpt, was zu einem raschen Absinken der Leitfähigkeit führt. Die untere (rote) Kurve wurde bei Stillstand der Pumpe aufgenommen. Die Zunahme liegt hier mit  $0,32 \frac{nS}{cm}/min$  deutlich niedriger.

Die zusätzliche Salzkonzentration  $c_s$  durch zusätzliche Kohlendioxidkontamination berechnet sich aus der zusätzlichen Leitfähigkeit  $\Delta\sigma$  durch  $c_s = \Delta\sigma/\Lambda_{H_2CO_3}$ . Andererseits kann die Pumpe einfach nur abgestellt und die Leitfähigkeit somit im Stillstand beobachtet werden. Dies entspricht den experimentellen Bedingungen in einer Messzelle während mikroskopischer oder lichtstreutechnischer Untersuchungen. Die Zunahme der Leitfähigkeit verläuft in diesem Fall deutlich flacher (siehe Abbildung 4.7). Der steile Leitfähigkeitsanstieg im ersteren Fall wird durch den hohen  $CO_2$  Eintrag über das komplette Umpumpsystem verursacht, während im letzteren nur der deutlich geringere Eintrag in unmittelbarer Umgebung der Leitfähigkeitsmesszelle einen Einfluss hat. Genauere Informationen hierzu

finden sich in der Dissertation von R. Biehl [143].

### 4.3 Dimethylsulfoxid/Wasser- Gemische als Dispersionsmittel

Die Verwendung anderer Dispersionsmittel als Wasser kann den angesprochenen Brechungsindexunterschied zwischen den Partikeln und dem Lösungsmittel weiter reduzieren, so dass die PS- und PnBAPS- Suspensionen auch in höheren Konzentrationsbereichen durch optische Methoden zugänglich sind. Solche Dispersionsmittel können z.B. Glycerin ( $\nu = 1,457$ ) oder Dimethylsulfoxid (DMSO) ( $\nu = 1,47$ ) sein bzw. Gemische dieser Substanzen mit Wasser. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig für die PnBAPS68- Partikel neben Wasser auch Dimethylsulfoxid/Wasser- Gemische als Dispersionsmittel verwendet und diese Suspensionen mittels der Umpumpttechnik präpariert. Die Schwierigkeit, die allerdings mit der Ersetzung des Dispersionsmittels einhergeht, ist die Veränderung physikalisch- chemischer Eigenschaften. So ist in geladenen Systemen die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung für die Wechselwirkung der Kolloidpartikel (siehe Gleichung 2.15), ebenso wie eine veränderte Viskosität signifikanten Einfluss auf die diffusiven Eigenschaften des kolloidalen Systems nimmt. Hier soll deshalb kurz auf die relevanten physikalisch- chemischen Eigenschaften von Dimethylsulfoxid und Gemische desselben mit Wasser eingegangen werden. Für eine ausführliche Darstellung der Eigenschaften von Dimethylsulfoxid sei auf die Veröffentlichungen von Butler [162] und Gutmann [163] verwiesen.

#### Eigenschaften von DMSO/Wasser- Gemischen

Dimethylsulfoxid (DMSO),  $(CH_3)_2SO$ , ist ein farbloses, aprotonisches, dipolares organisches Lösungsmittel mit sehr guten Lösungseigenschaften für anorganische und organische Verbindungen. Es ist stark hygroskopisch und liegt im flüssigen Zustand in einem hochgeordneten Zustand vor, wie spektroskopische Untersuchungen bestätigen [162]. Bei  $25^\circ C$  besitzt es eine moderate dielektrische Konstante ( $\epsilon = 46,7$ ), ein hohes Dipolmoment ( $3,96 Debye$ ), eine geringe Viskosität ( $\eta = 1,96 mPas$ ) und einen hohen Schmelzpunkt von  $18,6^\circ C$ . Die für diese Arbeit relevanten physikalischen Eigenschaften (Viskosität, Brechungsindex, Dichte, Dielektrizitätszahl) von DMSO/Wasser- Mischungen in Abhängigkeit des DMSO- Volumenbruches sind in Abbildung 4.8 zusammengestellt. Sämtliche Daten stammen aus dem Tabellenwerk von Landoldt und Börnstein [164]. Es fällt auf, dass die DMSO/Wasser- Mischungen ein stark nicht ideales Verhalten zeigen. Dies ist besonders auffällig bei Viskosität und Dichte, die bei einem Volumenbruch von  $(70 - 80)\%$  DMSO ein ausgeprägtes bzw. ein weniger ausgeprägtes Maximum zeigen. Der Grund dafür liegt in den starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und DMSO- Molekülen. Sowohl Neutronenbeugungsexperimente [165] als auch zahlreiche Computersimulationen [166, 167, 168] zeigen die Existenz von stabilen Strukturen der Form 1DMSO:2Wasser, vor allem in dem Volumenbruchbereich, in welchem die Maxima in Dichte und Viskosität auftreten. Der Volumenbruch von 70% DMSO entspricht einem Molenbruch von etwa 30% DMSO, d.h. auf ein DMSO- Molekül kommen zwei Wassermoleküle, was letztendlich zu einer besonders zahlreichen Ausbildung solcher stabilen Aggregate führt. Die zwei Wassermoleküle bilden dabei die Wasserstoffbrücken mit dem Sauerstoffatom eines DMSO-

Moleküls aus, so wie es in Abbildung 4.9 gezeigt wird.

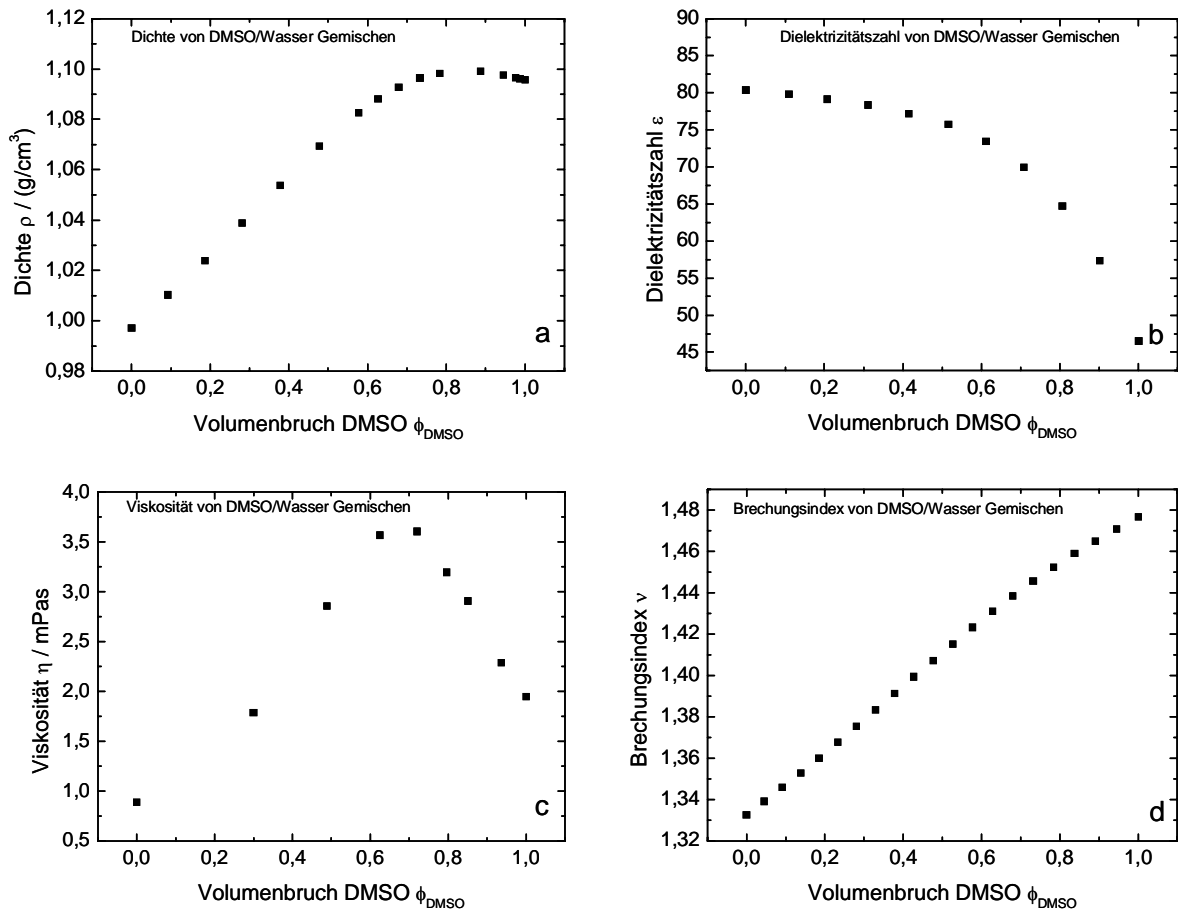


Abbildung 4.8: *Physikalische Eigenschaften von Dimethylsulfoxid(DMSO)/Wasser- Gemischen: a) Dichte, b) Dielektrizitätskonstante, c) Viskosität, d) Brechungsindex (bei  $\lambda = 520\text{nm}$ ). Man beachte das nicht ideale Verhalten der Dichte und der Viskosität, welches auf die besonders zahlreiche Ausbildung stabiler DMSO/Wasser- Molekülaggregate zurückgeführt werden kann.*

In dieser Arbeit werden PnBAPS68- Partikel in DMSO/Wasser- Gemischen mit einem Mischverhältnis von 50/50, 70/30 und 90/10 (Angaben in Volumenprozent) präpariert. Das erste Ansetzen von Suspensionen mit Partikelvolumenbrüchen von 2% aus der Stammsuspension erfordert einige zu beachtende Maßnahmen. Die Mischung von Dimethylsulfoxid und Wasser sollte vor der Zugabe der Partikel durchgeführt werden, da es durch die hohe Mischungsenthalpie eine starke Wärmeentwicklung gibt, welche die Kolloidpartikel zerstören oder nachhaltig verändern könnte. Dabei sollte Reinstwasser verwendet und das DMSO vorher mit Ionentauscher gereinigt werden, um einen nahezu salzfreien Zustand zu gewährleisten. Nach dem Abkühlen des Gemisches ist die Stammsuspension bei ständigem Umrühren langsam mit Hilfe einer Bürette einzuträufeln, ansonsten kann es zu einer Koagulatbildung kommen. Dabei muss der Wasseranteil in der Stammsuspension

sion berücksichtigt werden, um nicht das Mischungsverhältnis von DMSO und Wasser zu verfälschen.

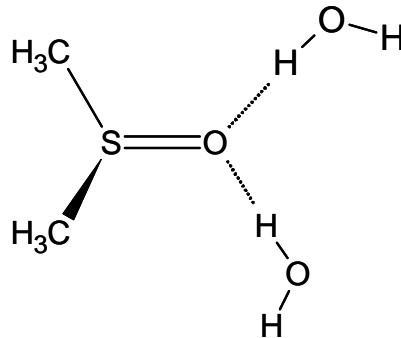


Abbildung 4.9: Die Skizze zeigt ein nahezu tetraedrisches Molekülaggregat aus einem DMSO- Molekül und zwei Wasser Molekülen, die über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind. Solche stabilen Aggregate treten in großer Zahl bei einem Molenbruch von 30% DMSO (entspricht einem Volumenbruch von 70%) auf und erklärt somit das nicht ideale Verhalten von DMSO/Wasser- Gemischen.

### 4.3.1 Untersuchungen zur Anwendbarkeit

Um zu entscheiden, ob die im neuen Dispersionsmittel angesetzten Proben überhaupt für weitere Untersuchungen in Frage kommen, lassen sich Standardmessungen zur Suspensionscharakterisierung durchführen. Von entscheidender Wichtigkeit ist hierbei das Phasenverhalten. Zeigen also die Suspensionen einen für geladene Systeme typischen fluidkristallinen Übergang bei Erhöhung der Partikelkonzentration und wenn ja, hängt dieser Übergang von der Zusammensetzung des Dispersionsmittels ab? Des Weiteren kann in stark verdünnten Suspensionen der hydrodynamische Radius als charakterisierendes Merkmal bestimmt werden.

**Phasenverhalten:** Das Phasenverhalten wurde über einfache Messungen der statischen Lichtstreuung ermittelt, die zu den in Tabelle 4.4 aufgelisteten Gefrier- und Schmelzpunkten führen. Ein bei der 70/30- Mischung beobachteter bcc- fcc- Phasenübergang wurde ebenso eingetragen. Die 90/10 DMSO/Wasser- Mischung zeigt keine Kristallisation, womit sie für weitere Untersuchungen in dieser Arbeit ausgeschlossen wird. Auffällig beim Phasenverhalten ist, dass die Phasengrenzen des fluid- kristallinen Übergangs bei den DMSO- Gemischen andere Werte besitzen als die rein wässrige Suspension der PnBAPS68- Partikel. Während in der 50/50- Mischung eine leichte Erniedrigung der Phasengrenze beobachtet wird, zeigt sich in der 70/30- Mischung eine deutliche Verschiebung zu höheren Werten. Mögliche Gründe hierfür werden in Kapitel 5.1.5 diskutiert.

**Hydrodynamischer Radius:** Über Messung der Intensitätsautokorrelationsfunktion mittels dynamischer Lichtstreuung kann an wechselwirkungsfreien Proben der hydrodynamische Radius  $a_H$  bestimmt werden (siehe Kapitel 3.3.5). Der hydrodynamische Radius

ergibt sich aus der Zeitkonstanten der abfallenden Exponentialfunktion:

$$g^{(2)}(\mathbf{q}, \tau) = \exp(-2\mathbf{q}D_0\tau) + 1 \quad \text{mit} \quad D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a_H} \quad . \quad (4.9)$$

Er ist in der Regel 5 – 10% größer als der geometrische Radius, der vom Hersteller durch TEM oder Ultrazentrifugation(UZ) ermittelt wurde. Verschiedene Effekte können hierfür als Ursache genannt werden. Zum einen vergrößern durch den Herstellungsprozess bedingte Polymerketten auf der Oberfläche der Partikel den Partikelradius bei Diffusion [169]. Eine weitere Möglichkeit, den größeren hydrodynamischen Radius zu begründen, ist der elektroviskose Effekt [170]. Als dritte Möglichkeit kann die laminare Grenzschicht um das Partikel in Verbindung mit einer auf der Partikeloberfläche kondensierten Gegenionenschicht bei Diffusion durch das Lösungsmittel einen vergrößerten hydrodynamischen Radius erklären [171]. Die hydrodynamischen Durchmesser für die PnBAPS68- Partikel wurden für die DMSO/Wasser- Gemische bei Mischungsverhältnissen von 50/50, 70/30 und 90/10 ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Auffällig ist hierbei die Zunahme des hydrodynamischen Radius der PnBAPS68- Partikel mit steigendem Volumenanteil von DMSO im Lösungsmittel. Dies kann zumindest für einen Anteil von 50% und 70% DMSO auf Quellung zurückgeführt werden. Hierbei kann aufgrund des hydrophoben Charakters des Polystyrolnetzwerkes im Inneren eines Partikels das DMSO als organisches Lösungsmittel eindringen und diese Struktur zum Aufquellen bringen.

Probe	Lösungsmittel	Hydrodynam. Durchmesser $2a_H / nm$	Struktur	$\frac{n_F}{\mu m^{-3}}$	$\frac{n_M}{\mu m^{-3}}$	$\frac{n_{bcc-fcc}}{\mu m^{-3}}$
PnBAPS68	Wasser	$87,0 \pm 2,4$	bcc	$6,0 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,3$	-
PnBAPS68	DMSO/Wasser 50/50	$90,1 \pm 4,1$	bcc	$4,1 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,5$	-
PnBAPS68	DMSO/Wasser 70/30	$94,1 \pm 4,2$	bcc/fcc	$13,1 \pm 0,5$	$15,0 \pm 0,5$	$100 \pm 0,5$ - $118 \pm 0,5$
PnBAPS68	DMSO/Wasser 90/10	$151,2 \pm 15,5$	keine Kristallisation	-	-	-

Tabelle 4.4: *Eigenschaften der PnBAPS68- Partikel in DMSO/Wasser- Gemischen.*

Das Netzwerk verhält sich also wie seine eigene semipermeable Membran, weshalb man das Quellen als einen osmotischen Prozess betrachten kann. Diese Netzverbindungen wirken allerdings dem entstehenden Druck mit zunehmender Quellung immer mehr entgegen. Daher setzt sich das Anwachsen des Durchmessers fort, bis die Summe der durch das Polymernetzwerk ausgeübten Kräfte gleich der Kraft des osmotischen Druckes ist [172]. Die Zunahme des hydrodynamischen Radius kann also durch quellungsbedingte Zunahme des eigentlichen Partikelradius von  $a = 34nm$  auf  $35,5nm$  für die 50/50- Mischung bzw.  $37,5nm$  für die 70/30- Mischung begründet werden. Das starke Anwachsen des Durchmessers bei einem 90%- Anteil von DMSO kann allerdings nicht mehr auf das Quellverhalten zurückgeführt werden. Hier scheint wohl eher eine Koagulatbildung eingesetzt zu haben, die auf die mangelnde Dissoziation von Oberflächengruppen in organischen Lösungsmitteln und somit auf den weitgehenden Wegfall der elektrostatischen Stabilisierung zurückgeführt werden kann. Dafür sprechen die hohe ‘‘Polydispersität’’ und die

Tatsache, dass diese Suspension im vollentsalzten Zustand auch bei höheren Partikelanzahldichten nicht kristallisiert. Die anderen Suspensionen mit DMSO/Wasser- Gemischen als Dispersionsmittel (50/50, 70/30) wurden zu weiteren Untersuchungen hinsichtlich ihrer Wechselwirkung und ihrer Nukleationskinetik herangezogen, deren Ergebnisse in Kapitel 5 einer systematischen Auswertung unterzogen werden.

In den vorhergehenden drei Kapiteln wurden die zum Verständnis und Analyse der Experimente benötigten Begriffe und Verfahren eingeführt. In dem nun folgenden Kapitel werden vielfältige Eigenschaften geladener Kolloidsysteme, insbesondere effektive Wechselwirkungen, Struktur und Phasenverhalten, dynamische Eigenschaften und Kristallisationskinetik mit Hilfe der vorgestellten Mess- und Präparationsmethoden untersucht.

# Kapitel 5

## Messergebnisse und Diskussion

### 5.1 Bestimmung und Vergleich effektiver Ladungen

#### 5.1.1 Einführung und Stand der Forschung

Die Kontrolle von geladenen kolloidalen Suspensionen sowie Aussagen über Stabilität und Phasenverhalten hängen sowohl vom theoretischen Verständnis der elektrostatischen Wechselwirkung als auch von den experimentellen Techniken ab, mit der diese Wechselwirkungen charakterisiert werden. Die elektrostatische Stabilisierung geladener Kolloidpartikel kann theoretisch durch die DLVO- Theorie dargestellt werden, die sich wiederum aus dem repulsiven Debye- Hückel- Potential und der, bei sehr kurzen Distanzen von der Partikeloberfläche wirkenden van der Waals- Attraktion zusammensetzt (siehe Kapitel 2.2.2). Die Struktur der elektrischen Doppelschicht, die unter anderem dem Debye- Hückel- Potential zugrunde liegt, kann nur äußerst schwer mit experimentellen Methoden aufgeklärt werden, wobei die Gründe hierfür vor allem in den äußerst kleinen Ausdehnungen der elektrischen Doppelschicht und den sehr kurzen Zeitskalen liegen, mit denen sich Veränderungen der Ionenkonzentration innerhalb der Doppelschicht und damit in der Wechselwirkung vollziehen. Nur unter bestimmten Umständen ist es möglich, die Ionenverteilung z.B. mittels NMR in der Nähe der Partikeloberfläche direkt zu bestimmen.

Sowohl das Potential im Fernfeld als auch die effektive Wechselwirkung von Kolloidpartikeln untereinander lassen sich oft sehr gut durch die Benutzung eines Debye- Hückel- Potentials unter Anwendung einer effektiven Oberflächenladung  $Z^*$  beschreiben. Die effektive Ladung trägt als Schlüsselparameter sowohl den Details der Wechselwirkung in inneren Bereichen der elektrischen Doppelschicht als auch Überlappungseffekten der Doppelschichten benachbarter Partikel Rechnung. Im Folgenden sollen verschiedene Verfahren zur Anwendung kommen, mit denen sich effektive Ladungen ermitteln lassen. Die Verfahren werden anschließend insbesondere im Hinblick auf eine konsistente Beschreibung des Phasenverhaltens der Suspensionen miteinander verglichen. Zunächst soll dafür der Zusammenhang verschiedener Ladungszahlen untereinander herausgestellt und ein Überblick über die bis dato angewendeten experimentellen Methoden verschiedener Autoren gegeben werden.

### Ladungsgruppenzahl, reale Ladung und effektive Ladung

Die durch den Synthetisierungsprozess der Partikel bestimmte Anzahl der Ladungsgruppen auf der Oberfläche eines Partikels wird als Ladungsgruppenzahl  $N$  bezeichnet. Sie entspricht im Falle monovalenter Ionen der tatsächlichen Anzahl von dissoziierbaren Gruppen. Ihre Bestimmung erfolgt über das Verfahren der konduktometrischen Titration mit Natriumhydroxidlösung<sup>1</sup>. Für die verwendeten Partikel sind diese bereits in den Tabellen 4.2 und 4.3 zusammengetragen worden.

Im Gegensatz zur Ladungsgruppenzahl  $N$  ist die reale Ladung  $Z$  definiert als die totale Anzahl von Elementarladungen auf der Partikeloberfläche, deren typische Werte im Bereich von 100-100000 liegen. Sie wird durch die Oberflächenchemie bestimmt und ist somit eine thermodynamische Größe, die durch ein geeignetes Experiment direkt zugänglich ist. In geladenen kolloidalen Suspensionen mit Partikelvolumina  $V_p$  und gemessenen Gegenionenkonzentrationen  $c_i$  (bei Annahme von monovalenten Ionen) kann die reale Ladung durch die Gleichung

$$Z = \left( V_p N_A \frac{1 - \phi}{\phi} \right) \sum_i c_i \quad (5.1)$$

berechnet werden. Hierbei ist  $N_A$  die Avogadro-Zahl und  $\phi$  der Volumenbruch der Partikel. Die Gegenionenkonzentrationen  $c_i$  werden auf das freie Volumen  $V_T(1 - \phi)$  bezogen, wobei  $V_T$  das komplette Volumen der Suspension ist. Gleichung 5.1 entspricht dabei der Forderung nach Ladungsneutralität der gesamten Suspension. Jede der in dieser Gleichung auftretenden Größen ist eine direkt messbare thermodynamische Größe. Die Ladungsgruppenzahl ist im Allgemeinen größer als die reale Oberflächenladung, außer im Falle der kompletten Dissoziation, für den  $Z = N$  gilt<sup>2</sup>.

Um die Gültigkeit des Debye-Hückel-Potentials in größeren Distanzen von der Partikeloberfläche (das kann z.B. der nächste Nachbarabstand  $d_{NN}$  sein) zu sichern, ist die Einführung einer effektiven Ladung  $Z^*$  nötig, welche der Abschirmung der realen Oberflächenladung  $Z$  durch die abdissoziierten Gegenionen Rechnung trägt. Theoretisch kann sie z.B. mit Hilfe der numerischen Lösung der nichtlinearen Poisson-Boltzmann-Gleichung und deren Anpassung an das Potential im Fernfeld bestimmt werden (PBC-Modell, siehe Kapitel 2.2.2). Aufgrund der abschirmenden Wirkung der Gegenionen ist die effektive Ladung stets kleiner als die reale Ladung bzw. Ladungsgruppenzahl.

### Experimentelle Methoden: Überblick

Zahlreiche experimentelle Methoden wurden bisher angewendet, um effektive Ladungen kolloidaler Partikel sowohl in wässriger Lösung als auch in anderen organischen Lösungsmitteln zu bestimmen. Grob lassen sich die dazu angewendeten Verfahren in zwei Kategorien einteilen. Solche mit denen sich die effektive Ladung aus dem elektrostatischen Potential zwischen den Partikeln ergibt und solche, die jedes Partikel und seine Gegenionen innerhalb eines Ensembles als isoliert betrachten und nur die Wechselwirkung der Gegenionen mit dem Partikel berücksichtigen. Die erste Kategorie der Verfahren soll kurz als "Potentialmethoden", die letztere als "Zahlenmethoden" bezeichnet werden.

<sup>1</sup>Häufig wird die Ladungsgruppenzahl deshalb auch als titrierte Ladung bezeichnet.

<sup>2</sup>Der Dissoziationsgrad der Oberflächengruppen wird vom pK-Wert bestimmt. Besonders niedrige pK-Werte liegen bei Sulfatgruppen vor ( $-SO_4$ ,  $pK \approx (-0,5) - 2$ ), die dementsprechend nahezu komplett dissoziieren. Bei schwach sauren Carboxylgruppen ( $-COOH$ ,  $pK \approx 4 - 5$ ) bleibt ein Teil der Oberflächengruppen undissoziiert [151].

Zunächst sollen Potentialmethoden vorgestellt werden. Erst hier gelang es vor wenigen Jahren Crocker und Grier erste direkte Messungen unter Anwendung optischer Fallen (optische Tweezer) an isolierten Paaren geladener Partikel durchzuführen [173]. Hierbei wurde der exponentielle Abfall des elektrostatischen Paarpotentials im Fernfeld bestätigt und es konnten daraus effektive Ladungen ermittelt werden. Während Crockers und Griers Methode auf ein isoliertes Partikelpaar zurückgreifen, bestimmen viele andere Methoden das Potential im Ensemble. So führte Brunner et al. [50] Beobachtungen im Ortsraum an einem zweidimensionalen Ensemble von etwa 500 Partikeln durch und ermittelte über videomikroskopische Analyse die Paarverteilungsfunktion, die einen Rückschluss auf die effektive Wechselwirkung zulässt. Eine ähnliche Methode wurde ebenfalls im Ortsraum über Videomikroskopie von Larsen et al. durchgeführt [174]. Ein indirekteres Vorgehen wird mit der Beobachtung im reziproken Raum über Licht- und/oder Neutronenstreuung angewendet, die das effektive Wechselwirkungspotential aus dem gemessenen Strukturfaktor ermittelt [151, 175, 176, 177]. Andere Potentialmethoden greifen auf die Messung elastischer Konstanten und deren Zusammenhang mit dem Wechselwirkungspotential zurück [131, 180, 181].

Die Zahlenmethoden können in der Großzahl auf die Bestimmung von Transportgrößen, wie der elektrischen Leitfähigkeit im Ensemble zurückgeführt werden [14, 35, 178, 179]. Die Elektrophorese bestimmt die Bewegung der Partikel im elektrischen Feld, um daraus auf ihr Mobilitätsverhalten zurückzuschließen, das nach dem elektrokinetischen Standardmodell mit dem Zeta-Potential der elektrischen Doppelschicht in Verbindung steht [182, 183]. Ein selten angewendetes Verfahren in diesem Zusammenhang stellt die voltametrische Messung der transportbegrenzten Ströme für die Reduktion der Gegenionen an einer Platin-Mikroelektrode in einer deionisierten Suspension dar, wie sie von Roberts et al. durchgeführt wurde [184]. Einen anderen Zugang wählte Reus et al. über die Bestimmung des osmotischen Druckes der kolloidalen Suspensionen gegenüber dem Lösungsmittel, der hauptsächlich von den Gegenionen bestimmt wird [185].

In allen oben genannten Fällen wird die effektive Ladung als ein Fitparameter angenommen, der an ein theoretisches Modell angepasst wird, d.h. wird für die zu messende Größe  $j$  ein passendes Modell verwendet, so verbleibt als einziger Fitparameter die effektive Ladung  $Z_j^*$ . Während die mittels unterschiedlicher Methoden bestimmten  $Z_j^*$  dieselbe Größenordnung aufweisen, bestehen dennoch signifikante experimentabhängige Unterschiede, für die man bis heute keine Erklärung gefunden hat.

Weiterhin existiert eine große Anzahl theoretischen Studien und Computersimulationen zu dieser Problematik [7, 33, 37, 151, 186, 187, 188, 189]. Hier kommen vor allem Zellenmodell-Rechnungen als auch Simulationsuntersuchungen an isolierten Partikeln zum Einsatz. Einige dieser Arbeiten geben eine große Anzahl interessanter und detaillierter theoretischer Vorhersagen über die Abhängigkeit von  $Z^*$  von der titrierten Oberflächenladung, von der Partikelanzahldichte und von der Konzentration hinzugegebenen Salzes. Diese Vorhersagen werden allerdings bisher nur von einer sehr geringen Anzahl an experimentellen Studien begleitet.

In der vorliegenden Arbeit sollen deshalb effektive Ladungen von Partikeln unterschiedlicher Radien und titrierter Ladungen miteinander verglichen werden, um eventuelle Korrelationen zwischen diesen Größen aufzuzeigen. Der einzige variable Parameter der verwendeten Suspensionen war dabei lediglich die Partikelanzahldichte. Zur Untersuchung der insgesamt acht verschiedenen Proben wurden zwei experimentelle Methoden gewählt, für welche die entsprechende Theorie zur Interpretation der gewonnenen Daten als

gesichert gilt und keinen Ungenauigkeiten durch numerische Berechnungen unterliegt. Mit Hilfe der torsionalen Resonanzspektroskopie (TRS) (siehe Kapitel 3.2) erhält man die effektive Schermodulladung  $Z_G^*$  über die Messung des Schermoduls  $G$ . Gleichzeitig wird die effektive Leitfähigkeitsladung  $Z_\sigma^*$  durch die Bestimmung der untergrundkorrigierten Leitfähigkeit im Präparationskreislauf ermittelt (siehe Kapitel 4.2 und 4.2.3). Die Bestimmung der effektiven Ladung mittels TRS entstammt also der Kategorie der Potentialmethoden, wogegen die Leitfähigkeitsmessungen der Kategorie der Zahlenmethoden zuzuordnen ist. Danach sollen die Ergebnisse zunächst mit den Vorhersagen theoretischer Modelle, insbesondere mit denen des PBC- Modells, verglichen werden, wonach sich ein Vergleich der beiden experimentellen Verfahren besonders im Hinblick auf eine konsistente Beschreibung des Phasenverhaltens anschließt. Abschließend erfolgt eine Gegenüberstellung mit den experimentellen Ergebnissen anderer Autoren.

### 5.1.2 Bestimmung effektiver Ladungen

Für die Durchführung der Experimente wurde die in Kapitel 3.3 vorgestellte Kombinationslichtstreuapparat verwendet, die mit einem Präparationskreislauf und Zellen für Streuexperimente verbunden ist und somit die quasi gleichzeitige Messung von Struktur, Phasenverhalten, Schermodul und Leitfähigkeit ermöglicht. Struktur und Phasengrenzen wurden bereits in Kapitel 4.1 tabellarisch für alle Partikelsorten aufgelistet. Es sei hier noch einmal auf den bcc- fcc- Phasenübergang der PS120- Probe hingewiesen, der in den anschließenden Ausführungen besonders herausgehoben wird. Im Folgenden sollen die in dieser Arbeit verwendeten Bestimmungsmethoden für effektive Ladungen zunächst gesondert beschrieben und die Ergebnisse in Tabellenform dargestellt werden.

#### Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsexperimente werden bei einer Frequenz von  $\omega = 400Hz$  durchgeführt (Elektroden LTA01 und LR325/01 mit Leitfähigkeitsmessgerät LF538 oder Elektrode LR325/001 mit Leitfähigkeitsmessgerät LF340, WTW Weilheim, Deutschland). Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu testen, wurden Leitfähigkeitswerte bei verschiedenen Frequenzen  $\omega \leq 1kHz$  miteinander verglichen. Eine Abhängigkeit von der Frequenz  $\omega$  wurde jedoch nicht gefunden. Die Temperatur wurde bei den Messungen innerhalb einer Toleranz von  $0,5K$  konstant auf einem Wert von  $278K$  gehalten. Die Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeitsmesswerte lag damit selbst bei niedrigen Leitfähigkeiten ( $0,5\mu S/cm$ -Bereich) innerhalb einer 5% Toleranz. In Abbildung 5.1 sind Beispielmessungen für die untergrundkorrigierte Leitfähigkeit der PnBAPS68 und der PS120- Proben gegeben. Die Leitfähigkeit steigt linear mit zunehmender Partikelanzahldichte an. Der lineare Anstieg kann dabei sehr gut durch das Modell der unabhängigen Ionenwanderung (Gleichung 4.4) beschrieben werden. Aus den Steigungen  $m$  der linearen Fits für die Datenpunkte ergibt sich die effektive Leitfähigkeitsladung zu:

$$Z_\sigma^* = \frac{m}{e(\mu_P + \mu_{H^+})} . \quad (5.2)$$

Die elektrophoretischen Mobilitäten der PnBAPS68 und der PS120- Probe wurden in der kristallinen Phase mittels Laser- Doppler- Velocimetrie von M. Medebach zu  $6 \cdot 10^{-8} \frac{m^2}{Vs}$  bzw.  $7,2 \cdot 10^{-8} \frac{m^2}{Vs}$  bestimmt [161]. Die Mobilitätsdaten der anderen Partikel lagen nicht

vor. Daher wurden die Mobilitäten mit  $\mu_P = 5 \cdot 10^{-8} \frac{m^2}{Vs}$  abgeschätzt, was innerhalb des Bereichs experimenteller Mobilitäten liegt. Zusätzlich wurden die effektiven Ladungen für die Mobilitäten  $\mu_P = 1 \cdot 10^{-8} \frac{m^2}{Vs}, 2 \cdot 10^{-8} \frac{m^2}{Vs}, \dots, 10 \cdot 10^{-8} \frac{m^2}{Vs}$  zur Fehlerabschätzung bestimmt.

Ein sehr wichtiges Ergebnis ist die Unabhängigkeit des Leitfähigkeitsverlaufs von dem Phasenverhalten der Suspension, wie in Abbildung 5.1 an den eingezeichneten Phasengrenzen zu erkennen ist. Die Ergebnisse für alle effektiven Leitfähigkeitsladungen  $Z_\sigma^*$  sind in Tabelle 5.1 (siehe unten) zusammen mit den bereits in Kapitel 4.1 angegebenen titrierten Ladungen und den Phasengrenzlagen aufgelistet.

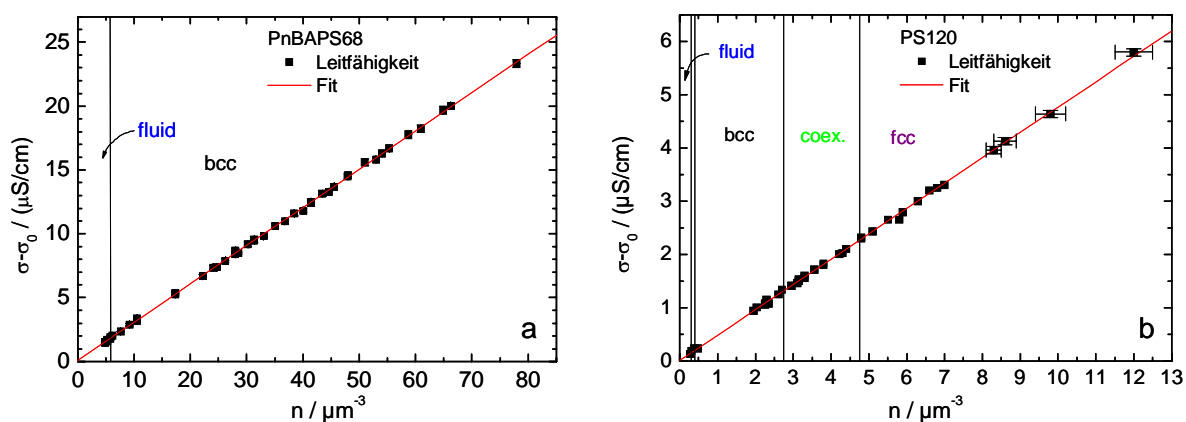


Abbildung 5.1: Untergrundkorrigierte Leitfähigkeit aufgetragen gegen die Partikelanzahldichte für die PnBAPS68- Probe (a) und die PS120- Probe (b) im voll entsalzten Zustand. Die Leitfähigkeit steigt linear mit  $n$  an. Die vertikalen Linien markieren die Phasengrenzlagen zwischen verschiedenen Strukturen der Suspension. Es zeigt sich kein Einfluss der Phasenübergänge auf den Verlauf der Leitfähigkeit. Die Fits ergeben eine effektive Leitfähigkeitsladung von  $450 \pm 16$  für PnBAPS68 bzw.  $685 \pm 10$  für PS120.

### Schermodulmessungen

Die Elastizität kolloidaler Festkörper wird in einer zylindrischen Probenzelle mittels TRS bestimmt. Die in der Zylinderzelle angeregten Schwingungsmoden werden dabei in Abhängigkeit der Frequenz detektiert und mit Lock-In-Technik analysiert (siehe Kapitel 3.3.6). Die Resonanzmoden hängen mit dem Schermodul  $G$  über Gleichung 3.54 zusammen. Radius und Höhe der zylindrischen Zelle wurden dabei so gewählt, dass der Geometriefaktor bei  $\alpha = 0,5$  liegt, was eine sehr gute Zuordnung der Resonanzmoden bei ausreichender Trennung zulässt (siehe Abbildung 3.8). Dieses Verfahren ermöglicht somit die Bestimmung der Schermoduli in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte. Alle Messungen wurden wiederum im salzfreien Zustand ( $c \leq 2 \cdot 10^7 mol/l$ ) durchgeführt. Abbildung 5.2 zeigt exemplarisch die Schermodulverläufe der PnBAPS68 und der PS120- Probe. Der Schermodul der PnBAPS68- Suspension steigt von  $0,5 Pa$  bei  $n = 8 \mu m^{-3}$  bis auf  $6,85 Pa$  bei  $n = 66 \mu m^{-3}$ . Jeder einzelne Messpunkt ist das Ergebnis einer Mittelung von 3-5 Einzel-

messungen. Über den beobachteten Konzentrationsbereich zeigt der Schermodulverlauf einen streng monotonen Anstieg. Anders bei der PS120- Probe. Hier tritt auch der Phasenübergang von der bcc- zur fcc- Struktur in Erscheinung. Der Schermodul steigt hier zunächst von  $0,05\text{Pa}$  bei  $n = n_M$  auf  $0,25\text{Pa}$  bei  $n = 2,7\mu\text{m}^{-3}$ . Im Koexistenzbereich zwischen reiner bcc- und fcc- Struktur bleibt der Schermodul näherungsweise konstant und steigt nach dem vollständigen Übergang wieder streng monoton mit  $n$  an.

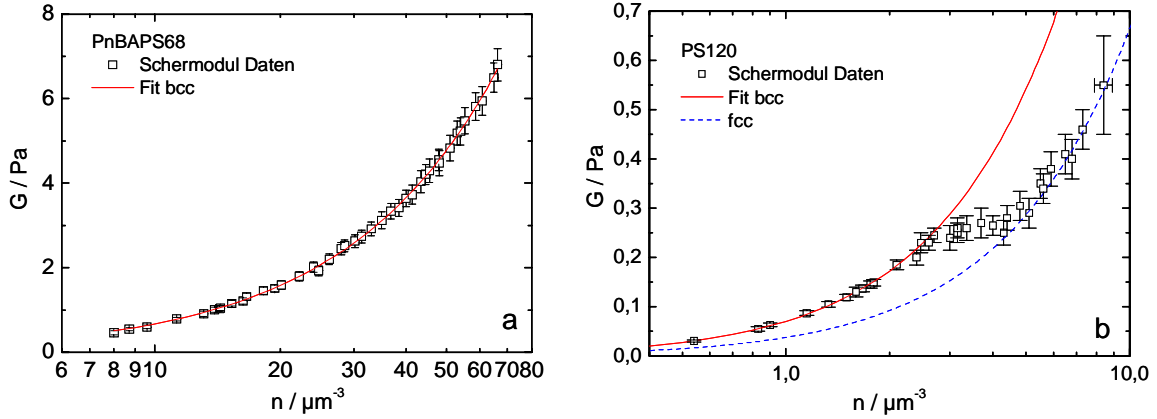


Abbildung 5.2: Schermodul  $G$  für die PnBAPS68 (a) und die PS120- (b) Suspensionen aufgetragen gegen die Partikelanzahldichte. Alle Proben wurden unter deionisierten Bedingungen präpariert. Für die PnBAPS68- Probe werden die Messdaten sehr gut durch einen Zweiparameterfit der Gleichung 5.6 wiedergegeben. Für die PS120- Partikel spiegelt sich der bcc-fcc- Phasenübergang in einer Verschiebung der Datenpunkte nach rechts wieder. Im Bereich des Phasenübergangs bleibt  $G$  nahezu konstant. Die durchgezogene rote Kurve ist der beste Zweiparameterfit an die Datenpunkte der bcc- Phase. Die daraus erhaltene effektive Ladung,  $Z_G^* = 474 \pm 10$ , wird bei gleichbleibender Salzkonzentration von  $c_s = 2 \cdot 10^{-7} \text{mol/l}$  verwendet, um den Schermodulverlauf für die fcc- Phase mit Gleichung 5.7 zu berechnen.

Theoretisch kann der Schermodulverlauf für polykristalline Kolloidsysteme mit kubischer Symmetrie unter Annahme eines zwischen den Partikeln wirkenden Debye- Hückel- Potentials durch die im Abschnitt 2.5 abgeleiteten Gleichungen

$$G_{bcc} = f \frac{4}{9} n \cdot V(d_{bcc}) \cdot \kappa^2 d_{bcc}^2, \quad (5.3)$$

$$G_{fcc} = f \frac{1}{2} n \cdot V(d_{fcc}) \cdot (\kappa^2 d_{fcc}^2 - \kappa d_{fcc} - 1), \quad (5.4)$$

beschrieben werden. Für die nächsten Nachbardistanzen  $d$  im jeweiligen Kristallgitter gilt:

$$d_{bcc} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt[3]{4n}}, \quad d_{fcc} = \frac{\sqrt[6]{2}}{\sqrt[3]{n}}. \quad (5.5)$$

Setzt man diese nächsten Nachbarabstände zusammen mit dem in Gleichung 2.15 gegebenen Debye- Hückel- Potential unter Verwendung der Bjerrum- Länge  $\lambda_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T$

ein, so erhält man den endgültigen Fitausdruck für die Schermoduli in Abhängigkeit von der effektiven Ladung, der Salzkonzentration und der Partikelanzahldichte für die bcc-Struktur:

$$G_{bcc}(Z_G^*, c_s, n) = f \frac{\sqrt[3]{16} (Z_G^*)^2 e^2}{\sqrt{27} 4\pi\epsilon_0\epsilon} \times \frac{\exp\left[-\sqrt{4\pi\lambda_B (nZ_G^* + 2000N_{Ac_s})} \left(\frac{\sqrt[3]{3}}{\sqrt[3]{4n}} - 2a\right)\right]}{\left(1 + a\sqrt{4\pi\lambda_B (nZ_G^* + 2000N_{Ac_s})}\right)^2}, \quad (5.6)$$

$$\times \left(4\pi\lambda_B (nZ_G^* + 2000N_{Ac_s}) \sqrt[3]{n^2}\right)$$

und für die fcc- Struktur:

$$G_{fcc}(Z_G^*, c_s, n) = f \frac{1}{2} \frac{(Z_G^*)^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} n \times \frac{\exp\left[-\sqrt{4\pi\lambda_B (nZ_G^* + 2000N_{Ac_s})} \left(\frac{\sqrt[6]{2}}{\sqrt[3]{n}} - 2a\right)\right]}{\left(1 + a\sqrt{4\pi\lambda_B (nZ_G^* + 2000N_{Ac_s})}\right)^2}. \quad (5.7)$$

$$\times \left( \frac{4\pi\lambda_B (nZ_G^* + 2000N_{Ac_s}) \left(\frac{\sqrt[3]{2}}{\sqrt[3]{n^2}}\right) - \sqrt{4\pi\lambda_B (nZ_G^* + 2000N_{Ac_s})} \left(\frac{\sqrt[6]{2}}{\sqrt[3]{n}}\right) - 1}{\sqrt{4\pi\lambda_B (nZ_G^* + 2000N_{Ac_s})} \left(\frac{\sqrt[6]{2}}{\sqrt[3]{n}}\right) - 1} \right)$$

Wie oben bereits erwähnt, wird die Partikelanzahldichte variiert und durch Messungen des statischen Strukturfaktors bestimmt. Die effektive Ladung  $Z_G^*$  sowie die Salzkonzentration  $c_s$  werden als Fitparameter benutzt, um die theoretischen Ausdrücke an die gemessenen Kurvenverläufe anzupassen. Die rote Linie in Abbildung 5.2a ist der beste Zweiparameterfit für den Schermodulverlauf der PnBAPS68- Suspension, aus dem eine effektive Schermodulladung von  $Z_G^* = 331 \pm 3$  und eine Salzkonzentration von  $c_s = (2, 2 \pm 2, 1) \cdot 10^{-7} mol/l$  resultiert. Theoretischer Verlauf und experimentelle Daten stimmen dabei sehr gut überein. Der  $\chi^2$ -Test ergibt einen Wert von 0,0022. Ein Einparameterfit mit einer festgehaltenen Salzkonzentration von  $10^{-6} mol/l$  ergibt eine effektive Schermodulladung von  $Z_G^* = 341 \pm 10$  und beschreibt die Daten weniger gut. Die Frage, die sich hier allerdings stellt, ist, ob die in Zweiparameterfits resultierende Salzkonzentration die Leitfähigkeitsmessungen beeinflussen kann. Dafür wird die Konzentration von Protonen ( $H^+$ - Ionen) bei der niedrigsten eingestellten Konzentration von  $n = 4,5 \mu m^{-3}$  abgeschätzt. Es gilt  $c_{H^+} = \frac{nZ_G^*N_A}{1000} = 3,36 \cdot 10^{-6} mol/l$ , d.h. selbst bei dieser niedrigen Partikelanzahldichte liegt die Protonenkonzentration, die maßgeblich zur Leitfähigkeit beiträgt, um eine Größenordnung höher als der Salzuntergrund.

Für die PS120- Probe in Abbildung 5.2b wird zunächst nur der bcc- Bereich gefittet. Die effektive Ladung ergibt hier einen Wert von  $Z_G^* = 474 \pm 10$  und eine Salzkonzentration von  $c_s = (2 \pm 1, 8) \cdot 10^{-7} mol/l$ . Im Bereich der fcc- Struktur wird der Schermodulverlauf dagegen nicht angefittet, sondern mit Gleichung 5.7 durch Einsetzen der bcc- Fitdaten berechnet. Die Schermoduldaten im fcc- Bereich zeigen auch hier eine sehr gute Übereinstimmung. Beide Phasenbereiche werden also durch ein und dieselbe effektive Schermodulladung beschrieben, ebenso wie es bei der effektiven Leitfähigkeitsladung der Fall ist. Insgesamt lassen sich die theoretischen Schermodul- Konzentrationsabhängigkeiten

aller untersuchten Proben in derselben Weise an die Messdaten anpassen. Die dadurch bestimmten effektiven Ladungen sind allesamt in Tabelle 5.1 mit den dazugehörigen titrierten Ladungen und den Phasengrenzen aufgelistet. In den folgenden Abschnitten sollen nun die effektiven Ladungen mit theoretischen Vorhersagen aus Modellrechnungen sowie untereinander verglichen werden.

Probe	$\frac{2a}{nm}$	$N$	Struk.	$Z_{\sigma}^*$	$Z_G^*$	$\frac{n_F}{\mu m^{-3}}$	$\frac{n_M}{\mu m^{-3}}$	$\frac{n_{bcc-fcc}}{\mu m^{-3}}$
PnBAPS68	68	1450	bcc	$450 \pm 16$	$331 \pm 3$	$6,0 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,3$	—
PS85	85	2320	bcc	$530 \pm 32$	$350 \pm 20$	$3,8 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,5$	—
PS90	90	16400	bcc	$504 \pm 30$	$315 \pm 8$	$4,0 \pm 0,5$	$7,0 \pm 0,5$	—
PS100/A	100	84100	bcc	$527 \pm 30$	$349 \pm 10$	$3,9 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,2$	—
PS100/B	100	49900	bcc	$530 \pm 38$	$327 \pm 10$	$3,7 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,2$	—
PS120	120	3600	$\frac{bcc}{fcc}$	$685 \pm 10$	$474 \pm 10$	$0,30 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,05$	$2,7 \pm 0,2$ - $4,4 \pm 0,4$
PS156	156	5180	bcc	$945 \pm 70$	$615 \pm 50$	$0,28 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,05$	—
PTFE180	180	-	bcc	$520 \pm 50$	$350 \pm 20$	$2,7 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$	—

Tabelle 5.1: Zusammenfassung aller gemessenen Suspensionsparameter.

### 5.1.3 Vergleich mit Vorhersagen aus Zellenmodell- Rechnungen

Zellenmodell- Rechnungen und weiterentwickelte Näherungsmethoden liefern eine Vielzahl an interessanten Aussagen über effektive Ladungen. Eine sehr wichtige Aussage ist die Sättigung der effektiven Ladung mit ansteigender realer Oberflächenladung  $Z$  sowie die Unabhängigkeit der effektiven Ladung von der titrierten Ladungszahl  $N$ . Diese Ergebnisse der Poisson- Boltzmann- Zellenmodell (PBC)- Rechnungen von Alexander et al. [33] wurde bereits in Kapitel 2.2.2 vorgestellt und von Palberg et al. [35] an ladungsvariablen Partikeln durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt. Insbesondere ist nach deren Ergebnissen der Sättigungswert eine Funktion der Partikelgröße:

$$Z^* = A \frac{a}{\lambda_B}, \quad (5.8)$$

wobei  $\lambda_B$  die Bjerrum- Länge und  $A$  eine Proportionalitätskonstante ist. Alexander fand dabei für  $a/\lambda_B = 100$ , welcher dem Wert für die PnBAPS68- Probe sehr nahe kommt, und einem Volumenbruch von  $\phi = 0,125$  eine konstante Proportionalität in der Größenordnung von  $A = 10$ . Diese Resultate werden auch durch die theoretischen Arbeiten von Stevens et al. [186] und unabhängig davon von Bocquet et al. [190] gestützt. Beide Autoren untersuchten zusätzlich noch die Volumenbruchabhängigkeit des Proportionalitätsfaktors und beobachteten einen Anstieg von  $A = 8$  bis  $A = 30$  bei einer Volumenbrucherhöhung von  $\phi = 0,01$  bis  $\phi = 0,4$ . Niedrigere Volumenbrüche wurden durch Zellenmodell- Rechnungen mit und ohne Ladungsregulierung untersucht. Unterhalb eines Volumenbruchs von  $\phi \approx 0,001$  sagt das PBC- Modell mit unendlicher Ladung ( $Z = N = \infty$ ) einen Anstieg der effektiven Ladung aus entropischen Gründen voraus [151, 188]. Andere Autoren untersuchten realistischere Modelle mit Ladungsregulierung. Diese fanden ein Minimum des Proportionalitätsfaktors  $A$  im Volumenbruchbereich von  $10^{-3} < \phi < 10^{-2}$ , was in etwa dem hier untersuchten Konzentrationsbereich entspricht, d.h. die gesättigte effektive Ladung zeigt eine Konzentrationsabhängigkeit.

Bis heute wurde weder die Partikelgrößenabhängigkeit der effektiven Ladung noch ihre Abhängigkeit von der titrierten Ladung ausreichend untersucht. Um die theoretischen Vorhersagen nun zu überprüfen, wird zunächst die effektive Ladung  $Z_j^*$  gegen den Partikeldurchmesser  $2a$  aufgetragen.

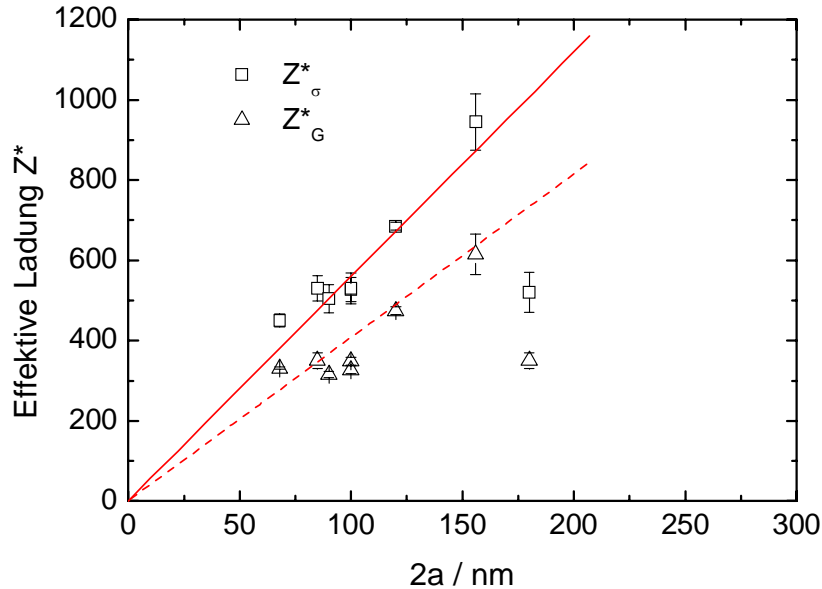


Abbildung 5.3: Effektive Ladung  $Z_j^*$  aufgetragen gegen den Partikeldurchmesser  $2a$ . Außer der PTFE180 Probe steigt  $Z_j^*$  linear mit dem Durchmesser an. Einparameterfits der Form  $Z_j^* = A(a/\lambda_B)$  ergeben unter Ausschluss der PTFE180 Partikel für den Proportionalitätsfaktor  $A_\sigma = 8,32 \pm 0,10$  und  $A_G = 6,11 \pm 0,05$ . Die effektiven Leitfähigkeitsladungen sind systematisch um etwa 40% größer als die effektiven Schermodulladungen.

Das Ergebnis zeigt Abbildung 5.3. Der Verlauf der Datenpunkte lässt sich für beide effektiven Ladungen jeweils sehr gut durch eine Ursprungsgerade mit unterschiedlicher Steigung beschreiben. Die Steigungen der linearen Fits ergeben sich aus  $dZ_j^*/da = A_j/\lambda_B$ . Für die Proportionalitätskonstante  $A$  ergeben sich  $A_\sigma = 8,06 \pm 0,09$  und  $A_G = 5,87 \pm 0,04$ . Die Werte der effektiven Ladungen der PTFE180-Suspension zeigt jedoch eine starke Abweichung zu kleineren Werten. Möglicherweise befindet sich diese Probe nicht im Sättigungslimit der effektiven Ladung, was entweder an der niedrigen Anzahl der Oberflächenladungsgruppen und/oder an schwach sauren Oberflächengruppen liegen kann, die nicht vollständig dissoziieren. Wird diese Probe in der Auswertung nicht berücksichtigt, so ergeben sich leicht größere Werte für  $A_j$  ( $A_\sigma = 8,32 \pm 0,10$ ,  $A_G = 6,11 \pm 0,05$ ). Beide Werte  $A_j$  sind kleiner als diejenigen, die aus Berechnungen mit Hilfe des PBC-Modells mit unendlicher Oberflächenladung erwartet werden ( $A_{\min} = 8,7$  für  $\phi = 4 \cdot 10^{-3}$  und  $a/\lambda_B = 72$ ) [151]. Sie stimmen jedoch recht gut mit den Vorhersagen von Zellenmodellen überein, welche eine Ladungsregulation einschließen. Ähnliche Ergebnisse werden experimentell auch von anderen Autoren berichtet [187, 191, 192]. Es scheint im Allgemeinen so zu sein, dass PBC-Modellrechnungen mit unendlicher Ladung systematisch die effektive Ladung etwas zu hoch einschätzen, und dass Modelle mit Ladungsregulierung bessere

Übereinstimmungen mit den Werten aus Leitfähigkeitsmessungen ergeben. Die Proportionalitätsfaktor der effektiven Schermodulladungen,  $A_G$ , ist dagegen in allen Fällen deutlich kleiner als die theoretischen Vorhersagen. Für dieses Verhalten gibt bis jetzt noch keine schlüssige Erklärung. Besonders deutlich wird dies in Abbildung 5.4.

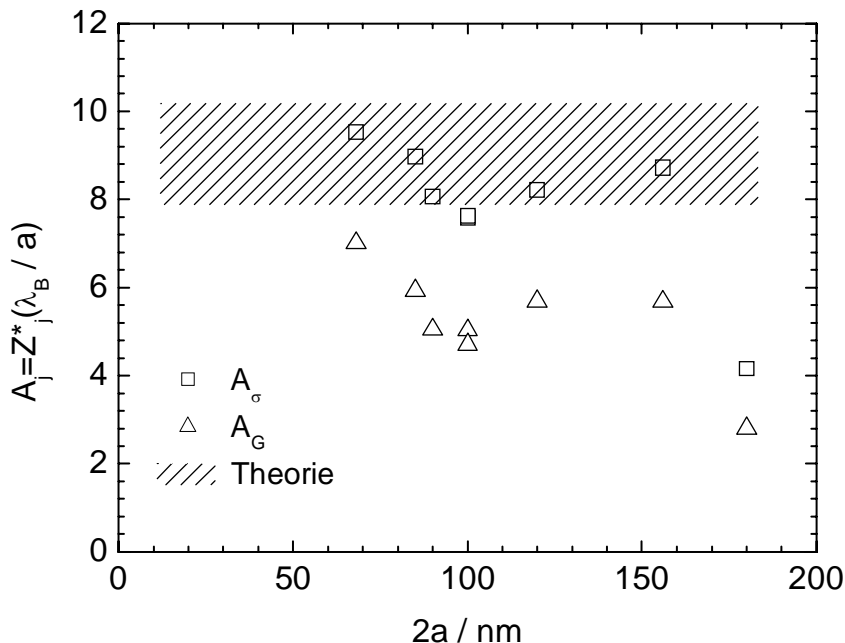


Abbildung 5.4: Proportionalitätsfaktor  $A$  aus Leitfähigkeit und Schermodulmessungen aufgetragen gegen den Partikeldurchmesser. Die theoretische Erwartung für  $A$  aus PBC-Modellrechnungen im deionisierten Zustand wird durch die schraffierte Fläche markiert. Die  $A_\sigma$  fallen in den Bereich der theoretischen Vorhersage, wogegen die  $A_G$  deutlich zu kleineren Werten verschoben sind.

Die einzelnen Proportionalitäten  $A_j$  sind hier gegen den Partikeldurchmesser aufgetragen. Diese Werte werden mit Vorhersagen aus PBC-Modellrechnungen, die in einem Volumenbruchbereich zwischen  $10^{-4} \leq \phi \leq 10^{-2}$  bestimmt worden sind, verglichen, wobei im Diagramm die theoretische Vorhersage durch die schraffierte Fläche gekennzeichnet wird. Aus dieser Abbildung ist weiterhin zu erkennen, dass die  $A_j$  keine systematische Abhängigkeit von der Partikelgröße zeigen. Zuletzt hat die lineare Abhängigkeit der effektiven Ladungen von der Partikelgröße noch eine interessante Konsequenz für die Polydispersität der Partikel kolloidaler Suspensionen: Eine Polydispersität in der Größe schlägt sich in einer Ladungspolydispersität nieder.

Als nächstes zeigt Abbildung 5.5a die Auftragung der effektiven Ladung gegen die titrierte Ladungszahl  $N$ . Hierbei ist keine Korrelation zu erkennen. Jedoch ist ein 15% Abfall der  $A_j$  mit steigendem  $N$  klar in Abbildung 5.5b zu beobachten. Weiterhin zeigt sich keine Abhängigkeit der effektiven Ladungen von der Partikelanzahldichte, wie aus dem Verlauf der Leitfähigkeiten und der Schermoduli in Abbildung 5.1 bzw. 5.2 bestätigt wird.

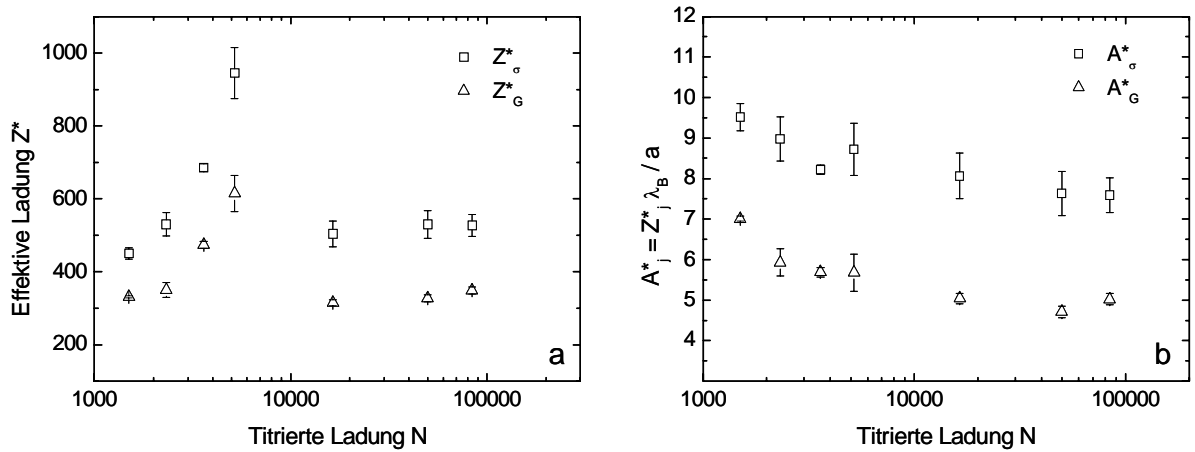


Abbildung 5.5: Diagramm a) zeigt die Auftragung der effektiven Ladung  $Z_j^*$  gegen die titrierte Ladung  $N$ . Entsprechend den theoretischen Vorhersagen ist keine Korrelation zwischen den beiden Größen zu erkennen. Diagramm b) zeigt die Auftragung der einzelnen  $A_j = Z_j^* \lambda_B / a$  gegen die titrierte Ladung. Ein kleiner aber signifikanter Abfall der  $A_j$  mit zunehmenden  $N$  von etwa 15% ist zu beobachten, der bis dato theoretisch noch nicht verstanden ist.

Die meisten der untersuchten Suspensionen können mit beiden Methoden über mehr als zwei Dekaden in  $n$  bzw. in  $\phi$  erfasst werden. Z.B. wurde die PnBAPS68- Probe sowohl mit Leitfähigkeitsmessungen als auch mit Schermodulmessungen in einem Bereich zwischen  $n = 6 \mu\text{m}^{-3}$  und  $n = 66 \mu\text{m}^{-3}$  vermessen. Über diesen Bereich liefern beide Methoden innerhalb der Fehlertoleranzen konstante effektive Ladungen. Die Obergrenzen für die Unsicherheiten der untersuchten Proben in  $Z_j^*$  ergeben  $\Delta Z_\sigma^* / Z_\sigma^* \leq 0,03$  und  $\Delta Z_G^* / Z_G^* \leq 0,05$ . Diese Fehler liegen innerhalb der Varianz der effektiven Ladungen, die sich aus PBC- Rechnungen ergeben. Abbildung 5.6 zeigt den von Medebach [161] bestimmten Verlauf der  $Z_{PBC}^*$  für die PnBAPS68- Probe in Abhängigkeit des Volumenbruchs<sup>3</sup>. Die effektive Ladung  $Z_{PBC}^*$  durchläuft ein Minimum, dessen relative Abweichung vom Maximalwert innerhalb des markierten Volumenbruchbereichs kleiner ist als die relativen Abweichungen aus den Experimenten. Allgemein ist dieses Minimum für stark saure Oberflächengruppen ausgeprägter als für schwach saure Gruppen. Der Vergleich der Messdaten und ihrer Fehlertoleranzen mit den Berechnungen schließt also die Existenz eines schwachen Minimums und damit eine Konzentrationsabhängigkeit nicht aus. Der steilere Anstieg von  $Z_{PBC}^*$  bei großen Volumenbrüchen ist eine Folge des Selbstabschirmungseffektes der Gegenionen, deren Konzentration ebenfalls mit zunehmenden  $\phi$  ansteigt. Die Zunahme der effektiven Ladung bei kleineren Volumenbrüchen ist ein entropischer Effekt, bei dem es zu einer begünstigten “Verdampfung” von Gegenionen in unmittelbarer

<sup>3</sup>Die PBC- Berechnungen wurden mit einem von L. Belloni zur Verfügung gestellten Programm durchgeführt [193, 194]. Dieses Programm berücksichtigt eine Ladungsregulierung und besitzt als Eingabeparameter  $a$ ,  $c_s$ ,  $\phi$ ,  $N$  und den Oberflächen-  $pK$ . Der  $pK$ - Wert der Sulfatgruppen ( $-HSO_4$ ) wurde dabei zu  $pK = 0,5$  gewählt. Dieser Wert lässt sich nicht genau bestimmen, jedoch zeigt sich bei einer Variation zwischen  $pK = 0,5$  und 2 kein nennenswerter Einfluss auf  $Z_{PBC}^*$ .

Nachbarschaft der Partikeloberfläche kommt.

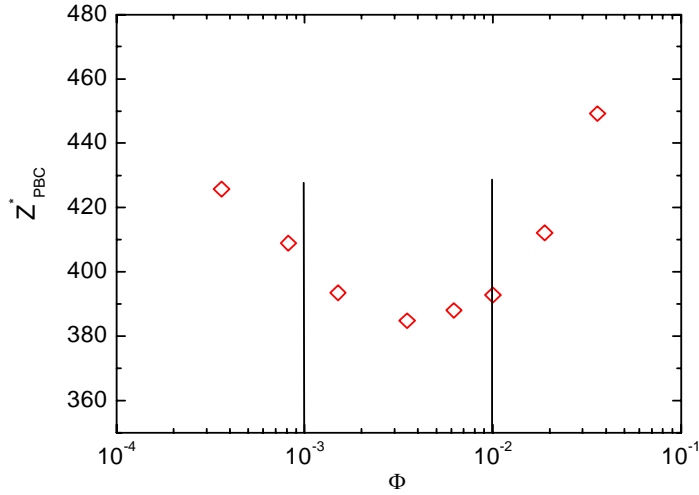


Abbildung 5.6: Numerische Bestimmung der effektiven Ladung  $Z_{PBC}^*$  in Abhängigkeit des Volumenbruchs. Der Volumenbruchbereich entspricht dem Partikelanzahldichtebereich  $n = 2 - 200 \mu\text{m}^{-3}$ . Bei  $n = 23 \mu\text{m}^{-3}$  ist ein nicht stark ausgeprägtes Minimum zu beobachten. Die senkrechten Linien grenzen hier den experimentell untersuchten Bereich ein.

#### 5.1.4 Vergleich der effektiven Ladungen

Es soll nun der Vergleich der effektiven Ladungen  $Z_j^*$  im Mittelpunkt stehen. Zunächst soll eine konsistente Beschreibung des Phasenverhaltens der Suspensionen versucht werden. Dazu wird zunächst mit den experimentell bestimmten Suspensionsparametern  $n$ ,  $c_s$  und  $Z_j^*$  die inverse reduzierte Wechselwirkungsenergie  $k_B T / V(d_{NN})$  berechnet und gegen den Kopplungsparameter  $\lambda = \kappa d_{NN}$  aufgetragen. Der nächste Nachbarabstand  $d_{NN}$  wird dabei durch  $d_{NN} = n^{-1/3}$  angenähert und für  $V(r)$  das Debye-Hückel-Potential verwendet. Diese universelle Auftragung wurde bereits in Kapitel 2.3.1 eingeführt und erlaubt den Vergleich mit fluid-bcc bzw. bcc-fcc-Phasenübergängen aus Computersimulationen. Für die PnBAPS68 und die PS120-Probe zeigen die Abbildung 5.7a) und b) jeweils zwei Berechnungen der so genannten Zustandslinien mit Hilfe der effektiven Leitfähigkeitsladung (a) und der effektiven Schermodulladung (b). Für die Berechnungen wurde die Salzkonzentration konstant gehalten ( $c_s = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ ) und  $n$  als ansteigende Variable gewählt. Da  $Z_\sigma^*$  systematisch größer als  $Z_G^*$  ist, resultieren jeweils zwei unterschiedliche Zustandslinienverläufe für die Proben. Die durchgezogene Linie und die gestrichelte Linie beschreiben den fluid-bcc bzw. den bcc-fcc-Übergang nach Simulationen von Robbins et al. [47], die punktierte Linie den fluid-bcc-Übergang nach Simulationen von Meijer und Frenkel [195]. Die großen Symbole markieren die experimentell bestimmten Gefrierpunkte  $n_F$  und bei der PS120-Suspension zusätzlich noch die Grenzen des bcc-fcc-Übergangs. Man erkennt das der fluid-bcc-Übergang bei Verwendung von  $Z_G^*$  nahezu quantitativ richtig wiedergegeben wird, wogegen die Diskrepanz zu den theoretischen Vorhersagen

bei Anwendung von  $Z_\sigma^*$  sehr viel größer ist. Diese Beobachtung wird auch bei allen anderen untersuchten Proben gemacht. Der bcc- fcc- Übergang kann dagegen im RKG-Phasendiagramm weder bei Anwendung der effektiven Leitfähigkeitsladung noch mit der effektiven Schermodullladung korrekt beschrieben werden. Der Grund hierfür kann in einer hohen Größen- bzw. Ladungspolydispersität liegen, die in den Simulationen nicht berücksichtigt wird. Ihre Einbeziehung sollte zu einer Destabilisierung der kristallinen Phase führen. Alle anderen Parameter sind aber mit einer hohen Genauigkeit bekannt. Der verbleibende leichte Unterschied zwischen Theorie und experimenteller Vorhersage der fluid- bcc- Phasengrenze bei Verwendung der effektiven Schermodullladung ist wahrscheinlich auf den Umstand zurückzuführen, dass in der Simulation die Wechselwirkung zwischen allen Partikeln berücksichtigt wird, wogegen in der Bestimmung von  $Z_G^*$  nur die nächste Nachbarwechselwirkung eingeht. Der Unterschied in der Vorhersage des fluid-bcc- Phasenübergangs bei Verwendung der effektiven Leitfähigkeitsladung wurde auch von Monovoukas und Gast [12] sowie von Okubo [196] beobachtet. Diese Autoren mussten ihre über Leitfähigkeitsmessungen bestimmten effektiven Ladungen um einen Faktor von 1,36 reduzieren, um eine Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen von Robbins et al. zu erzielen.

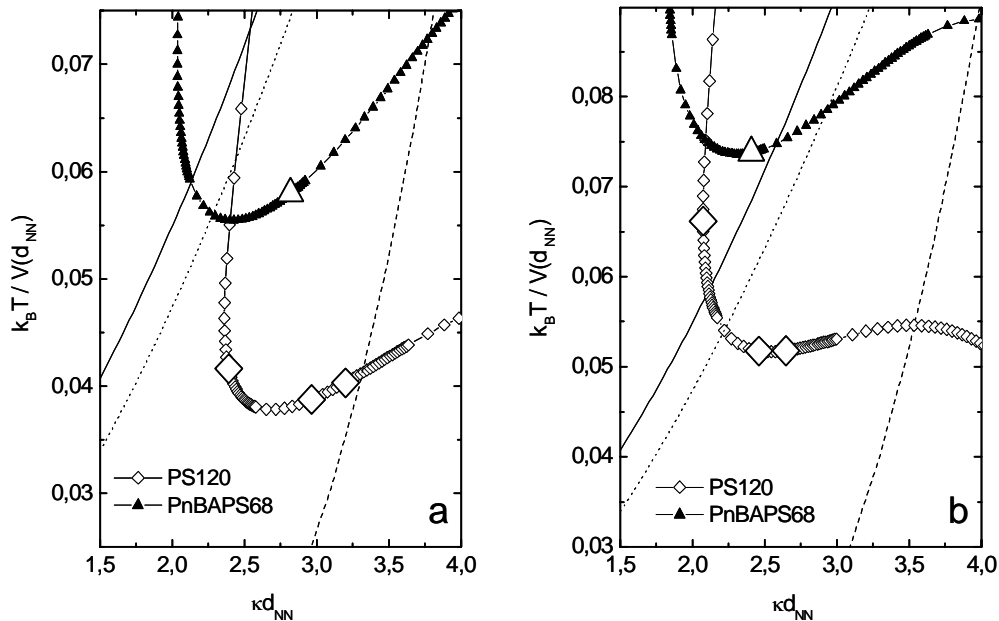


Abbildung 5.7: Repräsentative Zustandslinien der PnBAPS68 und der PS120- Probe im deionisierten Zustand eingetragen in das universelle Phasendiagramm von Robbins et al. [47], wobei die durchgezogene Linie den fluid-bcc- Übergang und die gestrichelte Linie den bcc-fcc- Phasenübergang darstellt. Die punktierte Linie beschreibt den fluid-bcc- Übergang nach den Simulationen von Meijer und Frenkel [195]. Die großen Symbole markieren den experimentell bestimmten Phasenübergang für den Fall, dass a) die effektive Leitfähigkeitsladung  $Z_\sigma^*$  und b) die effektive Schermodullladung  $Z_G^*$  für die Berechnung der Zustandslinien verwendet wird. Für  $Z_\sigma^*$  ist die Diskrepanz zur theoretischen Vorhersage wesentlich größer als bei Anwendung von  $Z_G^*$ .

In derselben Weise kann auch bzgl. der hier untersuchten Proben das Phasenverhalten durch Verminderung der effektiven Leitfähigkeitsladungen  $Z_{\sigma}^*$  um einen Faktor von  $1,38 \pm 0,05$  mit der Theorie in Übereinstimmung gebracht werden, d.h. die effektive Schermodulladung kann sehr gut mit der durch die Phasengrenzlage (fluid/kristallin) im RKG-Phasendiagramm bestimmten effektiven Ladung identifiziert werden:  $Z_G^* \cong Z_{RKG}^*$ .

Als nächstes soll auf die interessante Frage einer möglichen Korrelation zwischen den beiden effektiven Ladungen eingegangen werden. In Abbildung 5.8 sind dazu  $Z_{\sigma}^*$  und  $Z_G^*$  gegeneinander aufgetragen. Die Datenpunkte lassen sich näherungsweise durch eine Ursprungsgerade beschreiben, d.h. eine Korrelation zwischen den beiden Ladungen wird tatsächlich bestätigt. Diese Beobachtung weist eine Ähnlichkeit mit den Korrelationen effektiver Ladungen auf, die mit unterschiedlichen theoretischen Modellen von Stevens et al. [186] bestimmt wurden. Diese Autoren ermittelten effektive Ladungen aus PBC-Modellrechnungen und aus Fits an den Verlauf des osmotischen Druckes der Gegenionen. In dieser Arbeit werden effektive Ladungen durch Fits an den Schermodulverlauf, d.h. an die erste und zweite Ableitung des Potentials bestimmt (siehe Gleichung 2.73 und 2.74), sowie durch Leitfähigkeitsmessungen die Anzahl der frei beweglichen Gegenionen gemessen. Dadurch stellt sich die Frage nach einer intrinsischen Relation zwischen verschiedenen Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht. Dies kann jedoch nach dem jetzigen Kenntnisstand nicht genauer diskutiert werden. Um des Weiteren eine mögliche Partikel-

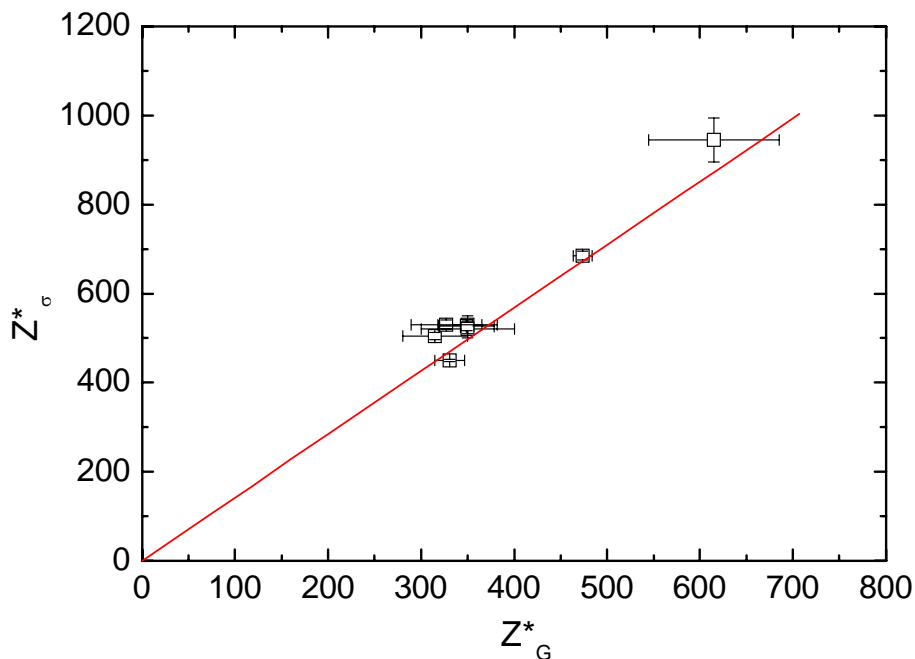


Abbildung 5.8: Effektive Leitfähigkeitladung  $Z_{\sigma}^*$  aufgetragen gegen die effektive Schermodulladung  $Z_G^*$ . Die Datenpunkte lassen sich näherungsweise durch eine Ursprungsgerade wiedergeben. Innerhalb der Messfehler zeigt sich eine klare Korrelation der beiden effektiven Ladungen für alle untersuchten Proben, eingeschlossen der PTFE180- Probe.

größenabhängigkeit der gefundenen Korrelation zu untersuchen, ist das Verhältnis von  $Z_\sigma^*$  und  $Z_G^*$  gegen den Partikeldurchmesser in Abbildung 5.9a aufgetragen. Auf die so erhaltenen Datenpunkte werden zwei Fitroutinen angewendet. Als erstes wird angenommen, dass das Verhältnis  $Z_\sigma^*/Z_G^*$  unabhängig vom Partikelradius ist und somit wird die mögliche Steigung eines Geradenfits auf null gesetzt. Das Ergebnis dieses Fits liefert für das Ladungsverhältnis  $Z_\sigma^*/Z_G^* = 1,44 \pm 0,03$ . Dann wird eine endliche Steigung des Geradenfits zugelassen. Das Ergebnis lautet nun:  $Z_\sigma^*/Z_G^* = (1,31 \pm 0,13) + (0,00129 \pm 0,00127) a$ . Der im letzteren Fit erhaltene leichte Anstieg des Verhältnisses der effektiven Ladungen zeigt dieselbe Größenordnung wie die Unsicherheit des Fits. Somit kann eine Radiusabhängigkeit nicht ausgeschlossen werden. Existiert sie wirklich, so ist sie auf jeden Fall sehr klein. Die PTFE180- Probe fällt interessanterweise in Abbildung 5.8 auch in den Fitbereich. Dies deutet darauf hin, dass die beobachtete Korrelation auch für den Fall effektiver Ladungen  $Z_j^*$  außerhalb des Sättigungsbereichs Gültigkeit zeigt. Aus diesem Ergebnis kann auf einen rein konzeptionellen Unterschied zwischen Potential- und Zahlenmethoden geschlossen werden. Eine Korrelation des Verhältnisses effektiver Ladungen und der titrierten Ladung ist dagegen nicht zu beobachten, wie aus Abbildung 5.9b hervorgeht; innerhalb der Fehlertoleranzen der einzelnen Datenpunkte zeigt sich hier keine Abhängigkeit von  $N$ .

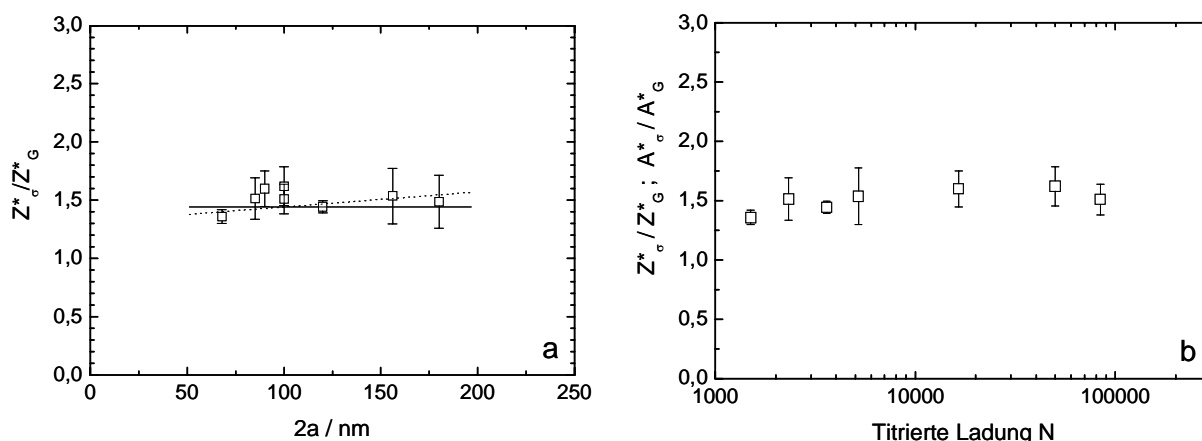


Abbildung 5.9: Die Auftragung in a) zeigt das Verhältnis der effektiven Ladungen  $Z_\sigma^*/Z_G^*$  gegen den Partikeldurchmesser. Die durchgezogene Linie ist ein Geradenfit mit einer Steigung von null, der als Ergebnis das durchschnittliche Verhältnis der effektiven Ladungen wiedergibt:  $Z_\sigma^*/Z_G^* = 1,44 \pm 0,03$ . Die gestrichelte Linie ist ein Geradenfit mit variabler Steigung:  $Z_\sigma^*/Z_G^* = (1,31 \pm 0,13) + (0,00129 \pm 0,00127) a$ . Innerhalb des Fehlers in der Steigung ist keine signifikante Abhängigkeit vom Partikelradius zu beobachten. Diagramm b) zeigt das effektive Ladungsverhältnis in Abhängigkeit der titrierten Ladung. Innerhalb der experimentellen Fehler ist keine Abhängigkeit zu beobachten.

Bevor zum Vergleich mit Daten aus experimentellen Untersuchungen anderer Autoren fortgeschritten werden soll, wird eine zusammenfassende Betrachtung der Kernaussagen gegeben, die bis hierher erzielt wurden.

### Zusammenfassung der Kernaussagen

1. Die Leitfähigkeit der kolloidalen Suspensionen steigt, ohne durch die Struktur und damit durch die Phasengrenzen beeinflusst zu werden, linear mit der Partikelkonzentration  $n$  an.
2. Die Ergebnisse der effektiven Ladungen aus Berechnungen mittels des Poisson-Boltzmann- Zellenmodells (PBC- Modell),  $Z_{PBC}^*$ , stimmen gut mit den effektiven Leitfähigkeitsladungen  $Z_\sigma^*$  überein. Auch die Skalierung mit dem Partikeldurchmesser liegt, wie man an der Auftragung des Faktors  $A_j$  gegen den Partikeldurchmesser  $2a$  in Abbildung 5.4 ersehen kann, im gleichen Bereich.
3. Es existieren mit der Leitfähigkeitsladung  $Z_\sigma^*$  und der Schermodulladung  $Z_G^*$  zwei Arten von effektiven Ladungen. Die erstere entspringt messtechnisch einer Zahlenmethode, die letztere einer Potentialmethode. Während  $Z_\sigma^*$  eine gute Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen durch PBC- Modellrechnungen aufweist, zeigt die effektive Schermodulladung  $Z_G^*$  eine gute Wiedergabe der Phasengrenzlage im Robbins- Kremer- Grest- Phasendiagramm, so dass die effektive Schermodulladung mit der aus dem Phasendiagramm resultierenden effektiven Ladung  $Z_{RKG}^*$  identifiziert werden kann ( $Z_G^* \cong Z_{RKG}^*$ ). Auffällig ist dabei, dass die effektive Schermodulladung gegenüber der effektiven Leitfähigkeitsladung systematisch um etwa 40% niedriger liegt. Beide Größen bilden unabhängig von der Partikelgröße ein konstantes Verhältnis von  $Z_\sigma^*/Z_G^* = 1,44 \pm 0,03$ .

### Vergleich mit der Literatur

**ad 1:** Der lineare Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit von Suspensionen geladener Partikel und ihrer Partikelanzahldichte wurde auch von anderen Autoren gefunden. Die ersten Untersuchungen wurden hierzu von Schaefer vorgestellt, der die Leitfähigkeit geladener Polystyrol- Partikel in einer fluid geordneten Phase erfasste [14]. In seine Auswertungen wird das in Kapitel 4.2.3 vorgestellte Drude- artige Leitfähigkeitsmodell der unabhängigen Ionenbewegung ohne Berücksichtigung der Partikelbeiträge verwendet. Experimente in der kristallinen Phase wurden von Deggelmann et al. [159] vorgenommen, die zum ersten mal die Partikelbeiträge in der Leitfähigkeit der Suspension mit berücksichtigten. Außerdem konnten Deggelmann et al. den konstant linearen Anstieg der Leitfähigkeit über die fluid-kristalline Phasengrenze nachweisen. Systematische Untersuchungen zum Leitfähigkeitsverhalten ladungsstabilisierter Systeme liegen von Hessinger et al. vor [160]. Medebach [161] stellte weiterführende Fragen nach der Konzentrationsabhängigkeit der Partikelmobilitäten und fand dabei, dass eine Erhöhung der Partikelkonzentration zu niedrigeren Mobilitäten führt, diese jedoch keinen signifikanten Einfluss auf den linearen Anstieg der Leitfähigkeit in wässrigen Suspensionen haben, da die Konzentrationsabhängigkeit der Partikelmobilität gegenüber dem großen Beitrag der  $H^+$ - Ionen vernachlässigt werden kann.

**ad 2:** Garbow et al. [197] bestimmten Ladungsdaten für kolloidale Partikel mit Hilfe elektrophoretischer Experimente von zahlreichen geladenen kolloidalen Systemen und verglichen ihre Ergebnisse mit anderen experimentellen Daten sowie mit theoretischen Vorhersagen. Da es sich bei der Elektrophorese um eine Zahlenmethode handelt, können

die daraus erzielten Ergebnisse in erster Linie mit den Leitfähigkeitsexperimenten verglichen werden. Dazu lohnt sich zunächst eine genauere Betrachtung der von Garbow et al. verwendeten Methoden.

Werden geladene Partikel einem homogenen elektrischen Feld ausgesetzt, so bewegen sie sich mit einer konstanten Driftgeschwindigkeit, die durch die elektrophoretische Mobilität  $\mu$  und die elektrische Feldstärke  $E$  bestimmt ist:  $v = \mu E$ . Diese Driftgeschwindigkeit wurde von den Autoren mit zwei unterschiedlichen Elektrophoreseapparaturen bestimmt. In erster Linie wurde die Methode der Laser- Doppler- Velocimetrie angewendet. Die Messungen wurden in nahezu salzfreier Umgebung bei sehr geringen Partikelvolumenbrüchen ( $\phi \approx 10^{-6}$ ) über einen sehr großen Bereich von Partikelradien ( $45nm < a < 1500nm$ ) durchgeführt. Zusätzlich wurden für einige Proben Messungen mit einer kürzlich neu entwickelten Methode, die so genannte Optical Tweezing Elektrophoresis (OTE) [198], vorgenommen, mit der neben der elektrophoretischen Mobilität zusätzlich die Partikelgröße bestimmt werden kann<sup>4</sup>. Mit beiden experimentellen Methoden findet man für Salzkonzentrationen  $c_S < 5 \cdot 10^{-5} mol/l$  eine konstante Mobilität. Um aus den Mobilitäten weiterhin die effektiven Ladungen zu bestimmen, wendeten die Autoren das so genannte elektrokinetische Standardmodell an, welches Retardations- (Ströme kleiner Ionen) und Relaxationseffekte (Polarisation der elektrischen Doppelschicht) mit berücksichtigt. Für nicht wechselwirkende Partikel hängt dabei die Mobilität vom Zeta( $\zeta$ )- Potential ab. Im Grenzbereich sehr großer elektrischer Doppelschichten ( $\kappa a \ll 1$ ) lässt sich dieser Zusammenhang durch  $\mu = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_0 \epsilon}{\eta} \zeta$  wiedergeben. Durch Anwendung eines effektiven abgeschirmten Coulomb- Potentials gilt für das Zetapotential  $\zeta = \frac{Z_\mu^* e}{4\pi \epsilon \epsilon_0 a}$  und somit kann die effektive elektrophoretische Ladung bestimmt werden:

$$Z_\mu^* = \frac{6\pi\mu\eta a}{e} . \quad (5.9)$$

Garbow et al. fanden für diese effektiven Ladungen  $Z_\mu^* \ll Z < N$ . Selbst für schwach geladene Oberflächengruppen ( $pK = 4, 5$  für Carboxylgruppen) ist  $Z_\mu^*$  um zwei Größenordnungen kleiner als  $Z$ . Für stark saure Oberflächengruppen gilt  $Z_\mu^* \ll Z \approx N$ . Die effektiven Ladungen wurden auch auf mögliche Korrelationen mit der titrierten Ladungszahl  $N$  und dem Partikeldurchmesser  $2a$  untersucht. Die Ergebnisse sind den in der vorliegenden Arbeit erzielten sehr ähnlich. Während zwischen  $Z_\mu^*$  und  $N$  keine klare Korrelation beobachtet wird, zeigt die Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser einen linearen Zusammenhang. Die Ergebnisse werden zusammen mit den Daten für  $Z_\sigma^*$  und  $Z_G^*$  in Abbildung 5.10a gezeigt. Die effektiven elektrophoretischen Ladungen in Wasser und Wasser/Glycerin- Gemischen liegen unterhalb der mit dem PBC- Modell vorhergesagten Ladungen, jedoch lassen sich die Datenpunkte auch für diese Ladungen in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers sehr gut durch Ursprungsgeraden beschreiben. Dabei liegen die Daten für die Wasser/Glyzerin- Gemische aufgrund der geringeren Dielektrizitätskonstante etwas unterhalb der Reinstwasserdaten. Unter Annahme einer Sättigungsladung nach

<sup>4</sup>Bei dieser Tweezer- Methode wird ein Laserstrahl ( $\lambda = 532nm$ ) durch ein Mikroskopobjektiv in eine Quarzzelle fokussiert, die eine stark verdünnte Suspension enthält. Der Lichtdruck drückt ein einzelnes gefangenes Teilchen entlang der optischen Falle, so dass das Teilchen nicht ohne weiteres in der Falle gehalten werden kann. Durch Rückkopplung wird das Objektiv allerdings in dieselbe Richtung wie das Partikel bewegt, um somit das Partikel im Fokus des Laserstrahls zu halten. Senkrecht zur Einfallrichtung des Laserstrahls werden elektrische Felder angelegt und dadurch seitliche Auslenkungen induziert. Diese Auslenkungen können durch das vom Partikel zurück gestreute Licht detektiert werden und geben somit Auskunft über die Bewegung im elektrischen Feld.

Gleichung 5.8 resultieren für den Proportionalitätsfaktor  $A$  weitaus geringere Werte als in Leitfähigkeits- oder Schermodulmessungen. Es ergibt sich  $A_\mu = 2,24 \pm 0,07$  für die Proben in Wasser und  $A_\mu = 2,04 \pm 0,06$  für die Wasser/Glyzerin- Proben. Die Proportionalität  $A$  ist in Abbildung 5.10b gegen die titrierte Ladung  $N$  aufgetragen. Man erkennt auch bei den elektrophoretischen Daten eine 10% Varianz in  $A$ , jedoch keine Korrelation. Auffällig ist, dass hier die Wasser und Wasser/Glyzerin- Daten weitgehend übereinstimmen. Die großen Unterschiede bzgl. den  $A_j$  können der Verschiedenheit der experimentellen Methoden zugeschrieben werden. Während in Leitfähigkeitsmessungen die Messung der frei beweglichen Ionen vorgenommen wird und Elastizitätsmessungen auf die erste und zweite Ableitung des Wechselwirkungspotentials sensitiv sind, wird in elektrophoretischen Experimenten das Oberflächenpotential isolierter Partikel bestimmt.

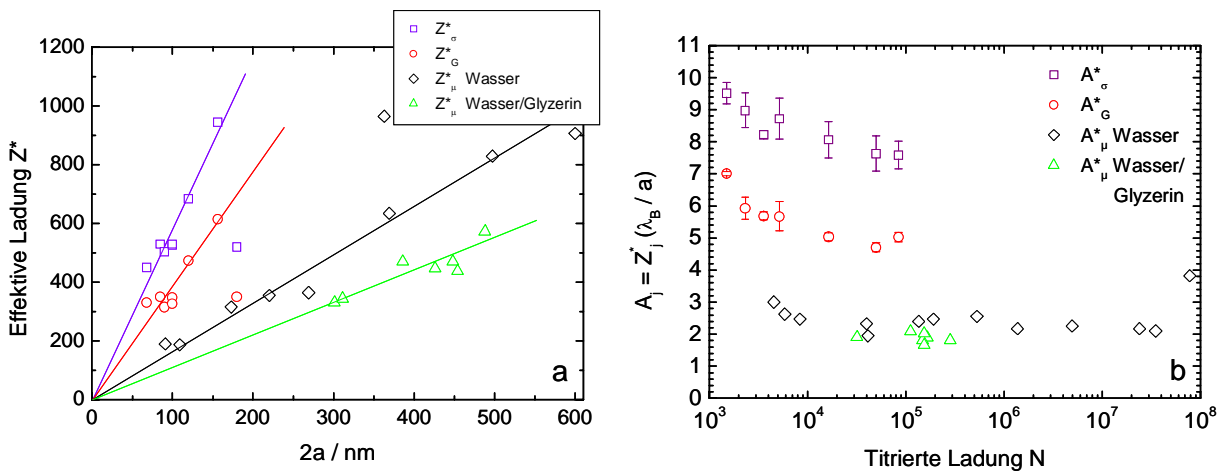


Abbildung 5.10: Diagramm a) zeigt die effektiven Ladungen aus verschiedenen Experimenten aufgetragen gegen den Partikeldurchmesser im Vergleich. Die Daten für die effektive elektrophoretische Ladung entstammen der Arbeit von Garbow et al. [197] und wurden in salzfreier Umgebung bei sehr kleinen Volumenbrüchen am quasi isolierten Partikel vorgenommen ( $\phi \approx 10^{-6}$ ). Die linearen Fits sind Ursprungsgeraden und die Proportionalitätskonstante  $A$  bei Annahme einer Sättigungsladung ergibt:  $A_\mu = 2,24 \pm 0,07$  für die Proben in Wasser und  $A_\mu = 2,04 \pm 0,06$  für die Wasser/Glyzerin- Proben. Diagramm b) zeigt die  $N$ - Abhängigkeit von  $A$  für die verschiedenen Experimente. Alle Daten zeigen einen leichten Abfall, welcher für die elektrophoretischen Daten jedoch weniger deutlich ist.

Qualitativ können also die Unterschiede in  $A$  auf die unterschiedlichen experimentenspezifischen Bestimmungen desselben unterliegenden Effektes zurückgeführt werden. Es soll hier jedoch noch einmal betont werden, dass die elektrophoretischen Experimente an isolierten Partikeln vorgenommen wurde, während in den anderen Experimenten kolloidale Fluide oder Kristalle, also Partikel im Ensemble beobachtet wurden. Es gelang jedoch kürzlich in der Arbeitsgruppe durch M. Medebach elektrophoretische Ladungsbestimmung auch an auskristallisierten Suspensionen der PnBAPS68- Probe und einer weiteren Probe aus PnBAPS- Partikeln mit  $122\text{nm}$  Durchmesser (PnBAPS122) vorzunehmen [161, 199]. Die Werte für den Proportionalitätsfaktor betragen hier  $A = 9$  bzw.  $A = 10,8$ . Sie liegen

also deutlich höher im Bereich theoretischer Vorhersagen und sind somit vergleichbar mit den Leitfähigkeitsresultaten.

Weitere Vergleiche zwischen den Vorhersagen von PBC- Modellrechnungen und Leitfähigkeitsexperimenten wurden wiederum von Medebach et al. [161] im Hinblick auf das Temperaturverhalten der effektiven Leitfähigkeitsladung durchgeführt. Medebach stellte die Frage nach der Temperaturabhängigkeit der effektiven Leitfähigkeitsladung  $Z_{\sigma}^*(n, T)$  und verglich die experimentellen Resultate mit effektiven Ladungen aus PBC- Modellrechnungen  $Z_{PBC}^*(n, T)$ . Dazu verwendete er wiederum die PnBAPS68 sowie die PnBAPS122- Probe. Die Messungen wurden in einem temperierbaren Präparationskreislauf unter Argonatmosphäre durchgeführt, wobei die Temperatur in einem Bereich von  $5^{\circ}C < T < 35^{\circ}C$  variierte und die Partikelanzahldichte zwischen  $0,2\mu m^{-3}$  und  $25\mu m^{-3}$  für die PnBAPS122- Probe sowie zwischen  $2,75\mu m^{-3}$  und  $210\mu m^{-3}$  für die PnBAPS68 gewählt wurde. Medebach stellte fest, dass bei fixiertem  $n$  die Leitfähigkeit mit der Temperatur ansteigt und dieser Anstieg umso ausgeprägter erscheint je höher die eingestellte Partikelanzahldichte ist. Die Temperaturabhängigkeiten aller in das verwendete Leitfähigkeitsmodell eingehender Konstanten wurden der Literatur entnommen. Mit der effektiven Ladung als Fitparameter resultiert ein leichter Abfall von  $Z_{\sigma}^*$  mit steigender Temperatur. Dieser Abfall zeigt eine nahezu quantitative Übereinstimmung mit den parallel ermittelten effektiven Ladungen aus PBC- Rechnungen ( $Z_{\sigma}^*(n, T) \cong Z_{PBC}^*(n, T)$ ).

Hessinger et al. [160] und kürzlich Shapran et al. [200] untersuchten die Skalierung effektiver Ladungen mit dem Salzgehalt  $Z^*(n, c_s)$ . Die Suspensionen wurden hier wiederum unter konstanten Bedingungen in einem Umpumpkreislauf präpariert. Die Salzkonzentration  $c_s$  wurde sukzessive in kleinen Schritten von etwa  $0,1 \cdot 10^{-6} mol/l$  erhöht. Während Hessinger sich auf die Bestimmung effektiver Leitfähigkeitsladungen beschränkte, wurden von Shapran zusätzlich mittels TRS auch effektive Schermodulladungen bestimmt. Sowohl Hessinger als auch Shapran stellten eine Zunahme der effektiven Ladung mit zunehmendem Salzgehalt fest. Auch dieses Verhalten wird durch theoretische Berechnungen mittels des PBC- Modells gestützt. Es wurde allerdings auch hier festgestellt, dass die Leitfähigkeitsladungen eine nahezu quantitative Übereinstimmung mit dem PBC- Modell ergeben, die Schermodulladungen aber systematisch niedriger liegen.

Letztendlich können sowohl aus den eigenen Messergebnissen und PBC- Rechnungen als auch mit den in der Literatur zu findenden Resultaten und Vergleichen das nach dem PBC- Modell erwartete Verhalten bzgl. der zahlreichen möglichen Abhängigkeiten der effektiven Ladungen von Konzentration, Partikeldurchmesser, Salzgehalt und Temperatur bestätigt werden.

**ad 3:** Monovoukas und Gast [12] ermittelten mit Hilfe der Kossellinienanalyse das Phasenverhalten einer Suspension von Polystyrol- Partikeln mit  $67nm$  Durchmesser in Abhängigkeit des Volumenbruchs und der Salzkonzentration. Sie verglichen ihre experimentellen Daten mit dem aus Molekulardynamik- Simulationen (MD) gewonnenen Phasendiagramm von Robbins, Kremer und Grest (RKG) [47]. Die dafür benötigte effektive Ladung extrahierten sie aus Leitfähigkeitsmessungen entsprechend dem in dieser Arbeit verwendeten Leitfähigkeitsmodell ohne Berücksichtigung des Partikelbeitrages zu  $Z_{\sigma}^* = 1200$ . Der Vergleich ist in Abbildung 5.11a dargestellt. Mit der Verwendung von  $Z_{\sigma}^*$  liegen die experimentell bestimmten Phasengrenzen weit rechts der RKG- Phasengrenzen. Um das experimentelle Phasenverhalten mit dem theoretischen in Übereinstimmung zu bringen, so wie es in Abbildung 5.11b gezeigt wird, ist eine Division der effektiven Leitfähigkeits-

ladung mit dem Wert 1,36 notwendig, was identisch mit einer Ladungsreduzierung von  $Z_{\sigma}^*$  auf einen Wert von 880 gleichkommt. Dieses Verhältnis der effektiven Leitfähigkeitsladung und der effektiven Ladung aus dem RKG- Phasendiagramm,  $Z_{RKG}^*$ , ist dem in dieser Arbeit ermittelten Verhältnis von  $Z_{\sigma}^*$  und  $Z_G^*$  sehr ähnlich und bestätigt somit die Identifikation der effektiven Schermodulladung mit  $Z_{RKG}^*$  innerhalb von Volumenproben.

Bisherige Untersuchungen mit anderen Potentialmethoden an isolierten Partikelpaaren und Triplets führten dagegen zu diversen Ergebnissen. So bestimmte Bechinger [201] in einer Linienfalle mit Hilfe eines optischen Tweezers das Potential zwischen einem isolierten Partikelpaar (Partikeldurchmesser je  $1200\text{nm}$  mit  $Z = 19000$ ) und daraus eine effektive Partikelladung  $Z_{\text{Paar}}^*$ , die mit der realen Oberflächenladung identisch ist:  $Z_{PBC}^* \ll Z_{\text{Paar}}^* \approx Z$ .

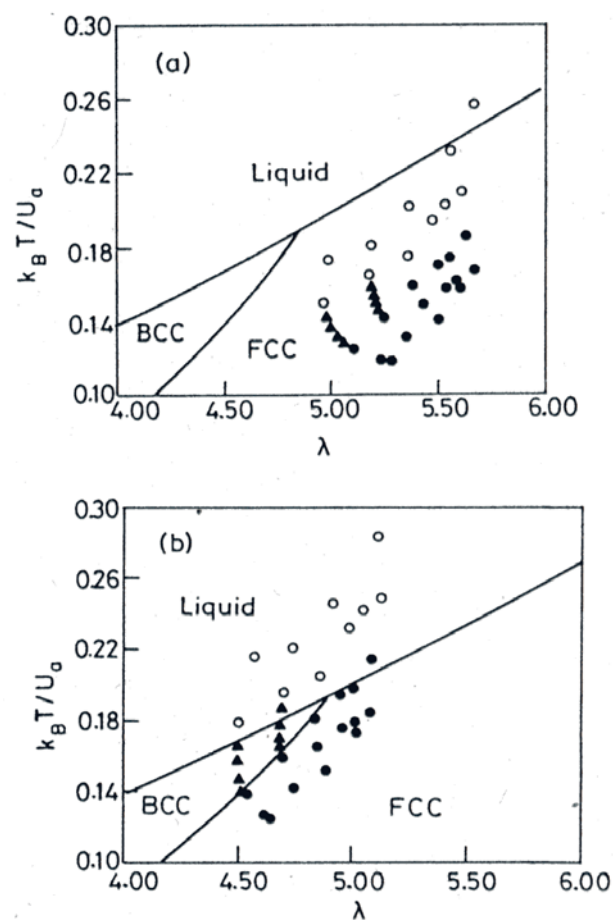


Abbildung 5.11: a) Vergleich der experimentellen Phasengrenzlagen nach Monovoukas und Gast [12] mit den Molekulardynamik (MD) Simulationen von Robbins, Kremer und Grest [47]. Gefüllte Dreiecke: kristalline Phase mit bcc- Struktur; gefüllte Kreise: kristalline Phase mit fcc- Struktur; offene Kreise: fluide Phase. Die durchgezogenen Linien markieren die Phasengrenzlagen nach den MD- Simulationen. b) Die gleichen experimentellen Daten nach der Division der effektiven Leitfähigkeitsladung durch 1,36. Die experimentellen Daten zeigen nun eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen.

Kreer et al. [189] betrachteten mittels Molekulardynamik Simulationen ein Paar von

sphärischen geladenen Partikeln mit jeweils  $Z = 255$  Oberflächenladungen und einem Durchmesser von  $2a = 20\text{nm}$  in einer Simulationsbox mit einem Volumen von  $V = 502.7(2a)^3$  unter periodischen Randbedingungen. Diese Simulationen zeigten ebenfalls keine Ladungsrenormierung:  $Z_{MD}^* \approx Z$ . Die Ergebnisse können selbst für relativ hohe Salzkonzentrationen sehr gut durch die linearisierte Debye- Hückel- Theorie beschrieben werden, was in Übereinstimmung mit früheren Simulationen steht [202, 203].

Weiterhin führte Brunner et al. [204] Experimente an Partikeltriplets durch, um den Einfluss von Dreikörperkräften auf die Paarwechselwirkung zu untersuchen, d.h. bei der Berechnung oder experimentellen Bestimmung des Wechselwirkungspotentials zwischen zwei Partikeln auch die Position eines dritten Partikels mit einzubeziehen. Dazu wurden zwei Partikel in eine optische Linienfalle eingefangen, während das dritte Partikel mittels eines fokussierten Laserstrahls angenähert wurde. Aus der beobachteten Partikelkonfiguration konnte der Einfluss des dritten Partikels auf die Paarwechselwirkung bestimmt werden. Die daraus extrahierte effektive Ladung  $Z_{Tripel}^*$  ist kleiner als die reale Oberflächenladung aber immer noch sehr viel größer als die effektiven Ladungen in Volumenproben:  $Z_{\sigma;G}^* \ll Z_{Tripel}^* < Z$ . Auf die gleichen Ergebnisse kommen auch Kreer et al., die ebenfalls den Einfluss von dritten Partikeln auf die effektive Ladung in Computersimulationen untersuchten [189].

Brunner et al. führten auch Untersuchungen an zweidimensionalen Ensembles geladener Partikel bei verschiedenen Partikelanzahldichten durch [50]. Die Dichtevariation wurde dabei mit einem optischen Tweezer eingestellt, der dazu diente, eine zweidimensionale Begrenzung unterschiedlicher Größe für ein Ensemble mit einer festen Partikelzahl zu kreieren. Aus der gemessenen Radialverteilungsfunktion konnten die effektiven Paarpotentiale der Partikel gewonnen werden. Während für niedrige Partikelanzahldichten eine sehr gute Übereinstimmung mit der Debye- Hückel- Theorie gefunden wurde, ergaben sich bei höheren Dichten beträchtliche Abweichungen. Das effektive Paarpotential nimmt in diesen Fällen die Form eines abgeschnittenen Debye- Hückel- Potentials an, was auf die Störung oder Umordnung der Gegenionenverteilung durch dritte Partikel zurückgeführt werden kann. Die Autoren bezeichnen diesen Effekt als “macroion shielding”. Theoretisch wurde dieser Effekt von Klein et al. beschrieben [205].

Man kann somit vermuten, dass die Ladungsrenormierung selber ein Effekt der Umorganisation der elektrischen Doppelschicht in homogenen Suspensionen darstellt. Derzeit gibt es aber keine gesicherte Erklärung hinsichtlich der Verbindung zwischen den, auf Grundlage der Debye- Hückel- Theorie bestimmten, effektiven Ladungen von Partikelpaaren, Triplets, im Ensemble und in Volumenproben. Jedoch bietet sich Raum für Spekulationen, denen in der anschließenden kurzen Diskussion der Kernaussagen dieses Abschnitts nachgegangen werden soll.

## Diskussion der erzielten Ergebnisse

Die Beobachtung, dass die Leitfähigkeit nicht messbar von der makroionischen Struktur beeinflusst wird, kann darauf zurückgeführt werden, dass es sich hierbei um eine Einzelteilcheneigenschaft in einer konzentrierten Suspension handelt. Das mit unbeweglichen Gegenionen besetzte Makroion kann als ein isoliertes Objekt angesehen werden, welches eine effektive Ladung  $Z^*$  trägt, die wesentlich kleiner als die reale Oberflächenladung ist. Das Makroion ist weiterhin umgeben von einer “verdünnten” Schicht von  $Z^*$  freien Gegenionen. In dem hier verwendeten Leitfähigkeitsmodell wird dieser Tatsache durch die

Erhaltung der frei beweglichen Gegenionen Rechnung getragen, jedoch ist ein Austausch von einzelnen Gegenionen zwischen dem gebundenen und frei beweglichen Zustand erlaubt<sup>5</sup>. Weiterhin liegt am Phasenübergang nur eine sehr geringe Änderung des nächsten Nachbarabstandes sowohl am fluid/bcc- als auch am bcc/fcc- Übergang vor, welche die Gegenionenverteilung um die Partikel nicht messbar beeinflussen kann. Dadurch bleibt die effektive Leitfähigkeitsladung auch am Phasenübergang konstant.

Die bisherigen Betrachtungen ergeben auch ein qualitatives Argument für die Ähnlichkeit der effektiven Ladungen aus PBC- Modellrechnungen und Leitfähigkeitsmessungen: Auch die mittels des PBC- Modell bestimmte effektive Ladung  $Z_{PBC}^*$  geht zurück auf den Betrag an frei beweglichen Gegenionen der elektrischen Doppelschicht, die um das Partikel innerhalb der Wigner- Seitz- Zelle verteilt sind.

Die effektiven Schermodulladungen gehen auf die nächsten Nachbarwechselwirkungen zurück. Die Schermodulmessungen werden dabei mit der einfachen analytischen Debye-Hückel- Theorie ausgewertet und führen zu systematisch niedrigeren Werten, die allerdings das Phasenverhalten der Suspension nach Berechnungen von Robbins et al. richtig wiedergeben. Die Renormierung nach dem PBC- Modell und Leitfähigkeitsmessungen reichen anscheinend nicht aus, um die Wechselwirkung der Partikel in Volumenproben vollständig zu beschreiben. Im Folgenden Erklärungsversuch soll dies auf den Einfluss von Mehrkörperkräften zurückgeführt werden:

Wie in verschiedenen Experimenten und Simulationen gezeigt werden konnte, unterscheidet sich die Wechselwirkung in Partikeltriplets in Abhängigkeit davon, ob die Partikel in einem gleichseitigen Dreieck oder in einer Linie angeordnet sind [189]. Nur wenn größere Ensembles betrachtet werden, führt die Mittelung der Wechselwirkung über alle nächsten Nachbarn zu einem effektiven Potential. Dieses effektive Potential ist allerdings reduziert verglichen mit dem Fall isolierter Partikelpaare in einer Distanz die größer ist als der durchschnittliche Partikelabstand. Für den Fall von geladenen 2D- Systemen wurde experimentell und mit dazu einhergehenden theoretischen Berechnungen gezeigt, dass aufgrund von Vielkörperkräften die effektive Wechselwirkung kleiner ist als die Summe der Paarwechselwirkungen. Die Ursache ist eine Abschirmung der elektrostatischen Repulsion zwischen zwei Partikeln durch ein drittes Partikel, welches sich zwischen den ersten beiden aufhält. Dieser Effekt wird in der Literatur als "macroion shielding" bezeichnet. Im zweidimensionalen Fall nimmt das effektive Potential bei Überschreiten einer bestimmten Partikelkonzentration dadurch eine Form an, die gut durch ein abgeschnittenes Debye- Hückel- Potential angenähert werden kann [50, 205]. Die hier durchgeführten Schermodulmessungen wurden mit Hilfe eines Debye- Hückel- Potentials für die nächste Nachbarwechselwirkung ausgewertet aber auf ein  $Z^*$  für eine langreichweitige Wechselwirkung abgebildet. Anstatt also die wahre effektive Potentialform (abgeschnittenes Debye- Hückel- Potential) zu verwenden, wird die langreichweitige analytische Form des Potentials vorgezogen. Dementsprechend ist eine weitere Reduzierung der effektiven Ladung durch die Abschirmung der Wechselwirkung zwischen zwei Partikeln durch andere Partikel zu erwarten, was sich in den Messungen dieser Arbeit widerspiegelt (siehe Tabelle 5.1 als auch Abbildung 5.3).

---

<sup>5</sup>Einzig und allein die Unterscheidung zwischen gebundenen und ungebundenen "freien" Zustand ist natürlich eine grobe Vereinfachung der Tatsache, dass die elektrostatische Energie mit Annäherung an die Partikeloberfläche monoton ansteigt. Andere Leitfähigkeitsmodelle beziehen dagegen eine Verteilung  $\rho(r)$  sowie eine dichteabhängige Diffusion  $D(\rho)$  der Gegenionen mit ein, jedoch ergeben sich auch mit solchen Modellen sehr ähnliche Resultate, wie sie in dieser Arbeit erzielt wurden [206].

### 5.1.5 Effektive Ladungen kolloidaler Partikel in organischen Lösungsmitteln

Untersuchungen an kolloidalen Systemen mit organischen Lösungsmitteln sind zahlreich in der Literatur zu finden, jedoch beschränkt sich ihre Anwendung hauptsächlich auf HK-Systeme zum Zwecke der Brechungsindexanpassung. Inwiefern das Lösungsmittel Einfluss auf die Suspensionseigenschaften nimmt wird oft gar nicht oder nur qualitativ berücksichtigt. In geladenen kolloidalen Systemen liegt der Fall anders. Das Dispersionsmittel hat hier über seine physikalisch chemischen Eigenschaften einen signifikanten Einfluss auf die Wechselwirkung der Partikel untereinander (siehe Gleichung 2.15). Experimente, welche diesen Einfluss auf fundamentale Eigenschaften des Suspension auflären, existieren nach wissen des Autors nur von Okubo et al. [207, 208], die insbesondere das Phasenverhalten sowie die Nukleationskinetik in Mischungen von Wasser mit verschiedenen Alkoholen in Abhängigkeit des Anteils des jeweiligen Alkohols systematisch durchführten und Erklärungen qualitativer Natur geben. Quantitative Untersuchungen der Veränderung der effektiven Wechselwirkung bzw. der effektiven Ladung in organischen Lösungsmitteln liegen von Garbow et al. [197, 198] vor, die an verschiedenen geladenen kolloidalen Suspensionen in einem Glycerin/Wasser- Gemisch (Glycerinanteil 35%) elektrophoretische Experimente durchführten. Die Ergebnisse wurden bereits im vorliegenden Abschnitt ausführlich diskutiert. Es soll allerdings noch einmal angemerkt werden, dass die verwendeten Messtechniken auf stark verdünnte Suspensionen angewendet und die Lösungsmittelanteile nicht verändert wurden. Den deutlich niedrigeren Proportionalitätsfaktor der Alexander-Relation,  $A$ , in Glycerin/Wasser- Gemischen gegenüber gleichartigen Experimenten in einer Reinstwasserumgebung erklären die Autoren mit der niedrigeren Dielektrizitätskonstanten des Glycerins.

Im Hinblick auf die Verbesserung der Brechungsindexanpassung zwischen Kolloidpartikeln und Lösungsmittel und der sich somit ergebenden Erweiterung des experimentell zugänglichen Konzentrationsbereichs wurden in Kapitel 4.3 erste Untersuchungen zur Anwendbarkeit vorangestellt. So wurden zum ersten Mal als Lösungsmittel für die PnBAPS68- Partikel Dimethylsulfoxid (DMSO)/ Wasser- Mischungen im Verhältnis 50/50 und 70/30 für weitere Untersuchungen herangezogen. In diesem Abschnitt sollen die effektiven Ladungen für die mittels der Umpumptchnik in DMSO/Wasser- Gemischen präparierten PnBAPS68- Partikel durch torsionale Resonanzspektroskopie und Konduktometrie bestimmt werden. Die wichtige Frage, die sich hierbei stellt, ist, ob eine Veränderung der effektiven Ladungen in beiden Experimenten in Abhängigkeit des DMSO- Anteils auftritt und nach Gleichung 5.8 mit der von den Lösungsmittelparametern bestimmten Bjerrumlänge skaliert. Wenn ja, ob das für rein wässrige Suspensionen bestimmte Verhältnis der effektiven Leitfähigkeitsladung zur effektiven Schermodulladung von  $Z_o^*/Z_G^* = 1,44 \pm 0,03$  erhalten bleibt.

#### Effektive Leitfähigkeitsladungen in DMSO/Wasser- Gemischen

Abbildung 5.12 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeiten für die rein wässrige Suspension im Vergleich mit denjenigen, die einen DMSO- Anteil von 50 bzw. 70 Volumenprozent aufweisen. Das Phasenverhalten wurde bereits in Kapitel 4.3 angesprochen. Als Besonderheit zeigt sich bei der 70/30- Mischung ein zusätzlicher bcc- fcc- Phasenübergang mit einem breiten Koexistenzbereich zwischen  $(100 \pm 0,5 - 118 \pm 0,5) \mu\text{m}^{-3}$ , der auf-

grund des sehr günstigen Brechungsindexanpassung bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 457\text{nm}$  vermessen werden konnte. Der untersuchte Konzentrationsbereich der 50/50- Mischung konnte aufgrund der weniger guten Brechungsindexunterschiedes bei einer Wellenlänge von  $488\text{nm}$  nur in einer etwa halb so großen Konzentrationsspanne ermittelt werden. Der Anstieg der Leitfähigkeiten verläuft in den DMSO/Wasser- Gemischen wie schon im rein wässrigen Fall linear und wird auch durch die Phasengrenzen nicht beeinflusst. Die Steigung der Kurven wird aber mit zunehmenden DMSO- Anteil deutlich niedriger.

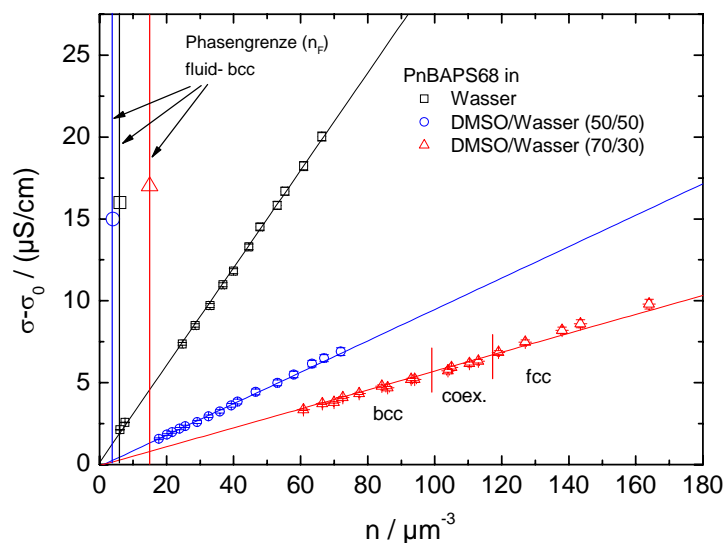


Abbildung 5.12: Leitfähigkeiten kolloidalen Suspensionen aus PnBAPS68- Partikeln in Reinstwasser und zwei DMSO/Wasser- Gemischen. Die Leitfähigkeit steigt in allen Fällen linear an und wird in ihrem Verlauf durch die Phasengrenzen nicht beeinflusst. Die Steigungen sinken mit zunehmenden DMSO- Anteil im Lösungsmittel deutlich ab.

Die Extrahierung effektiver Ladungen gestaltet sich jedoch als schwierig. Die geringeren Steigungen lassen nicht direkt auf veränderte effektive Ladungen schließen, denn sowohl Partikelmobilitäten als auch Gegenionenmobilitäten werden maßgeblich durch die physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels beeinflusst. Zunächst soll auf die Gegenionenmobilitäten eingegangen werden. Aufgrund des Anstiegs der Viskosität der DMSO/Wasser- Mischungen von  $0,89\text{mPas}$  auf  $3,65\text{mPas}$  bei  $25^\circ\text{C}$  ist mit einer Verringerung der Ionenmobilitäten zu rechnen. Hier ist allerdings anzumerken, dass die hohe Mobilität der  $H^+$ - Ionen in Wasser an einen speziellen Leitfähigkeitsmechanismus gebunden ist, der durch die DMSO- Moleküle beeinträchtigt wird<sup>6</sup>. Da für die  $H^+$ - Mobilitäten in DMSO/Wasser- Mischungen keine Daten aus Tabellenwerken vorliegen, wird zu deren

<sup>6</sup>Wassermoleküle sind über Wasserstoffbrücken stark assoziiert. Sowohl für die Protonen als auch für die Hydroxidionen verläuft der Leitungsmechanismus derart, dass nicht die Teilchen selbst, sondern ihre Ladungen durch das System transportiert werden. Dies geschieht durch eine kooperative Umpolarisation der Wasserstoffbrücken unter dem Einfluss eines Hydronium ( $H_3O^+$ )- oder Hydroxidions ( $OH^-$ ) (sog. Grotthuss- Mechanismus), was zu den hohen Ionenmobilitäten führt.

Berechnung das einfache Nernst- Modell verwendet, welches auf der naiven Annahme einer Stokeschen Reibung aufbaut und zu einer einfachen Beziehung zwischen Mobilität, Wertigkeit des Ions und Ionenradius führt [158]:

$$\mu_i = \frac{Ze}{6\pi\eta r_i} . \quad (5.10)$$

Der Ionenradius kann mit dem der Literatur entstammenden Wert der  $H^+$  - Ionenmobilität in reinem Wasser von  $\mu_{H^+}(25^\circ C) = 36,2 \cdot 10^{-8} m^2/Vs$  aus Gleichung 5.10 zu  $r_{H^+} \approx 27pm$  berechnet werden. Dieser Wert für den  $H^+$ - Ionenradius ist dem oft in Standardwerken der Chemie zu findenden Wert von  $30pm$  sehr ähnlich [209, 210]. Mit diesem Ionenradius lassen sich die Mobilitäten in den DMSO/Wasser- Mischungen letztendlich berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammen mit den relevanten Lösungsmitelegenschaften aufgelistet.

Des Weiteren sind die Partikelmobilitäten in den neuen Lösungsmitteln zu bestimmen. Dazu werden die von Medebach für das PnBAPS68- System bestimmten so genannten reduzierten Partikelmobilitäten herangezogen, die von den Eigenschaften des Lösungsmittels unabhängig sind [161]. Eine Darstellung der von Medebach erzielten Ergebnisse gibt Abbildung 5.13a.

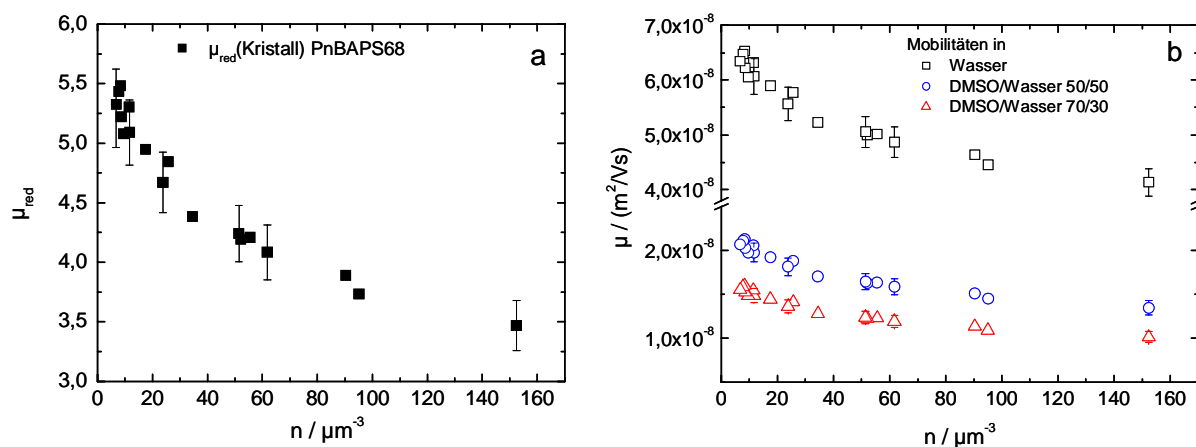


Abbildung 5.13: a) Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Mobilitäten, wie sie in der Arbeitsgruppe von M. Medebach [161] über Laser- Doppler- Velocimetrie bestimmt wurden. b) Umrechnung der reduzierten Mobilitäten für rein wässrige Suspensionen und diejenigen in denen DMSO/Wasser- Gemische im angegebenen Mischungsverhältnis als Lösungsmittel verwendet wurden.

Der Zusammenhang zwischen der reduzierten Mobilität und der im jeweiligen Lösungsmittel vorliegenden Mobilität wird durch die Gleichung

$$\mu_P = \frac{3 \varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{2 \eta} \mu_{red} . \quad (5.11)$$

hergestellt. Medebach stellte dabei über den untersuchten Konzentrationsbereich eine leichte Konzentrationsabhängigkeit der PnBAPS68- Partikel fest. Aufgrund der stark verminderten Gegenionenmobilität kann es sein, dass diese Abhängigkeit nicht mehr wie in der rein wässrigen Suspension vernachlässigt werden kann. Ebenso wie die Gegenionenmobilitäten hängt jedoch auch die Partikelmobilität umgekehrt proportional von der Lösungsmittelviskosität ab, was somit zu einer Reduzierung der Werte im selben Verhältnis führt. Eine geringfügige Verminderung der Partikelmobilitäten wird zusätzlich durch die kleiner werdende Dielektrizitätszahl verursacht. Weiterhin ist anzumerken, dass der leicht durch Quellung zunehmende Partikelradius (siehe Kapitel 4.3) in DMSO/Wasser-Mischungen die Partikelmobilitäten durch den erhöhten Reibungseffekt noch geringfügig verringert, jedoch hier in die Berechnung nicht eingeht. In Abbildung 5.13b sind die nach Gleichung 5.11 aus der reduzierten Mobilität unter Benutzung der lösungsmittelrelevanten Größen berechneten, realen Partikelmobilitäten innerhalb eines Konzentrationsbereichs von  $(6 - 160)\mu\text{m}^{-3}$  für alle drei Lösungsmittel dargestellt. Bei der Betrachtung der Mobilitätsverläufe ergibt sich sowohl für die 50/50- Mischung als auch für die 70/30- Mischung in der gesamten Mobilität ( $\mu_P + \mu_{H^+}$ ) eine maximaler Abweichung von 5%. Es wird deshalb weiterhin aus den konzentrationsabhängigen Daten ein mittlerer Wert mit einem entsprechenden Fehler gewählt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammen mit den relevanten Lösungsmitteldaten und den berechneten Gegenionenmobilitäten aufgelistet. Mit Hilfe von Gleichung 5.2 können nun aus den Steigungen die effektiven Leitfähigkeitsladungen berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 mit samt den effektiven Schermodulladungen (Berechnung im nächsten Abschnitt) und Phasengrenzlagen denjenigen für rein wässrige Suspensionen gegenübergestellt, wobei sich alle Größen auf eine Referenztemperatur von  $25^\circ\text{C}$  beziehen.

PnBAPS68 in	$\eta$ [mPas]	Dielektrizitäts- zahl $\varepsilon$	$\mu_{H^+}$ [ $10^{-8}\text{m}^2/\text{Vs}$ ]	$\mu_P$ [ $10^{-8}\text{m}^2/\text{Vs}$ ]
Wasser	0,89	78	36,2	$6,0 \pm 0,5$
DMSO/Wasser 50/50	3,0	75,9	10,7	$1,84 \pm 0,20$
DMSO/Wasser 70/30	3,65	69,6	8,9	$1,15 \pm 0,1$

Tabelle 5.2: Mobilitäten der PnBAPS68- Partikel in Wasser und DMSO/Wasser- Gemischen.

### Effektive Schermodulladungen in DMSO/Wasser- Gemischen

Die in Abbildung 5.14 dargestellten Schermodulverläufe der Suspensionen zeigen in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels nur leichte Unterschiede. Für die 50/50- Mischung liegen sie in ihrem Verlauf leicht über der rein wässrigen Suspension, während die 70/30- Mischung eine geringe Abweichung zu kleineren Werten zeigt. Die 70/30- Mischung zeigt einen bcc- fcc- Übergang mit Koexistenzbereich in der Art, wie er bereits für die PS120- Probe beobachtet wurde. Der Schermodul zeigt im Koexistenzbereich ein ausge dehntes Plateau und steigt danach wieder monoton an. Die effektiven Ladungen können mit den veränderten Lösungsmiteleigenschaften im Vergleich zu den effektiven Leitfähigkeitsladungen jedoch sehr viel leichter mittels der Gleichungen 5.6 bzw. 5.7 bestimmt

werden. Die Schermodulverläufe werden entsprechend den Gleichungen für die bcc- Phasen angefitet. Die fcc- Phase der 70/30- Mischung wird wiederum anschließend aus den Fitresultaten der bcc- Phase berechnet. Die in die Fitgleichungen eingehenden veränderten Lösungsmittelparameter (Viskosität und Dielektrizitätszahl) können der Tabelle 5.2 entnommen werden, die sich ergebenden effektiven Schermodulladungen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

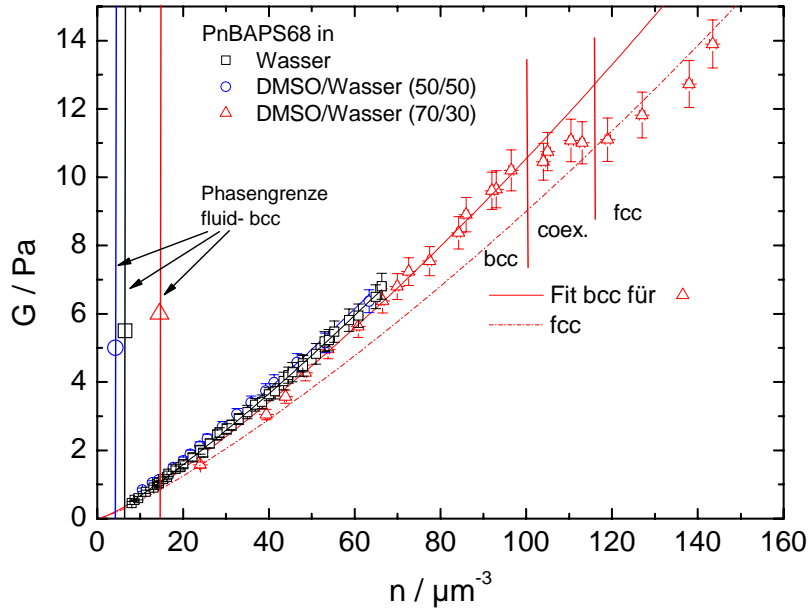


Abbildung 5.14: Das Diagramm zeigt die Schermodulverläufe für die rein wässrige Suspension und in DMSO/Wasser- Gemischen. Zwischen den Verläufen zeigt sich nur ein geringer Unterschied. In der 70/30- Mischung kommt es bei  $n = 100\mu\text{m}^{-3}$  zu einem bcc-fcc- Phasenübergang mit einem ausgedehnten Plateaubereich. Die Fits zur Bestimmung effektiver Schermodulladungen wurden jeweils mit der Gleichung 5.6 für den bcc- Bereich vorgenommen. Die Theoriekurve für den fcc- Bereich der 70/30- Mischung wurde mit den bcc- Fitdaten und Gleichung 5.7 berechnet.

PnBAPS68 in	Struktur	$Z_{\sigma}^*$	$Z_G^*$	$\frac{n_F}{\mu\text{m}^{-3}}$	$\frac{n_M}{\mu\text{m}^{-3}}$	$\frac{n_{bcc-fcc}}{\mu\text{m}^{-3}}$
Wasser	bcc	$450 \pm 16$	$331 \pm 3$	$6,0 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,3$	—
DMSO/Wasser 50/50	bcc	$483 \pm 14$	$342 \pm 12$	$4,1 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,5$	—
DMSO/Wasser 70/30	bcc/fcc	$382 \pm 10$	$294 \pm 10$	$13,1 \pm 0,5$	$15,0 \pm 0,5$	$100 \pm 0,5$ - $118 \pm 0,5$

Tabelle 5.3: Zusammenfassung aller gemessenen Suspensionsparameter in DMSO/Wasser- Gemischen.

### Vergleich effektiver Ladungen der PnBAPS68- Partikel in DMSO/Wasser-Gemischen

**Vergleich mit der Theorie:** Um einen Vergleich mit Zellenmodellrechnungen durchzuführen, wird nach der Alexander- Relation der Proportionalitätsfaktor  $A_j = Z_j^* \lambda_B / a$  im Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels bestimmt. Die wichtige Frage ist, ob die effektiven Ladungen mit der Bjerrumlänge  $\lambda_B$  skalieren, d.h. die  $A_j$  mit den Daten der rein wässrigen Suspension übereinstimmen. Die entsprechenden  $A_j$  Werte sind in Abbildung 5.15 in einem Diagramm gegen den DMSO- Anteil aufgetragen. Der Bereich theoretischer Vorhersagen durch Zellenmodellrechnungen ist durch die schraffierte Fläche markiert.

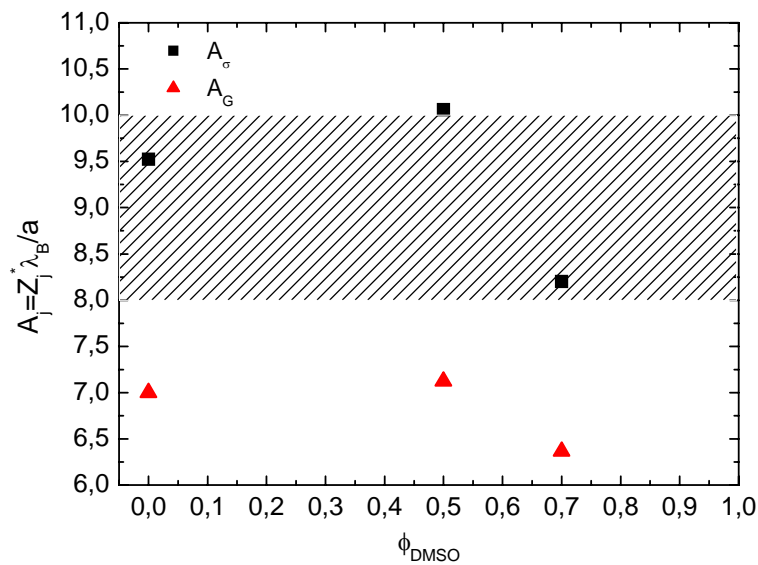


Abbildung 5.15: Auftragung des Proportionalitätsfaktors  $A_j = Z_j^* \lambda_B / a$  gegen den Volumenbruch des DMSO- Anteils im Lösungsmittel für die effektiven Leitfähigkeits- ( $A_{\sigma}$ ) und Schermodulladungen ( $A_G$ ). Der Bereich theoretischer Vorhersagen nach PBC- Modellrechnungen wird durch die schraffierte Fläche dargestellt.

Man erkennt, dass die Leitfähigkeitsresultate mit den theoretischen Vorhersagen besser übereinstimmen, während die Schermoduldaten wie schon in den rein wässrigen Suspensionen zu signifikant niedrigeren Werten verschoben sind. Bei Vergleich der effektiven Ladungen aus beiden Experimenten fällt auf, dass die effektive Ladung bei er 50/50-Mischung leicht über derjenigen der rein wässrigen Suspension ansteigt, bei der 70/30-Mischung schließlich unterhalb der Reinstwasserresultaten zu finden ist. Dies Beobachtung erscheint zunächst nicht einleuchtend, da man aufgrund der mit dem DMSO- Anteil fallenden Dielektrizitätskonstante unter Annahme einer konstanten realen Oberflächenladung von  $Z = 1450$  eine monoton fallende effektive Ladung erwarten würde. Berücksichtigt man jedoch in numerischen PBC- Modellrechnungen die Radienzunahme der Partikel (siehe Kapitel 4.3), so erhält man qualitativ dieselbe Abhängigkeit der effektiven Ladung vom DMSO- Anteil. In Abbildung 5.16 ist zur Verdeutlichung dieses Effekts die Ladung  $Z_{PBC}^*$

in einem weiten Konzentrationsbereich für die unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen berechnet. Für alle Konzentrationen liegen die 50/50- Daten über denjenigen des Reinstwassers, diejenigen der 70/30- Mischungen darunter. Ein steigender Partikelradius wirkt sich bei kompletter Dissoziation der Oberflächengruppen zunächst verkleinernd auf die effektive Ladung aus, da die gleiche Menge an Gegenionen, die vergrößerte Oberfläche und ihre Ladung nicht mehr in demselben Maße abschirmen kann. Andererseits führt eine Erniedrigung der Dielektrizitätszahl aufgrund der geringeren Wechselwirkung der Gegenionen mit der Partikeloberflächenladung zu einer Abnahme der effektiven Ladung. Es handelt sich also um zwei konkurrierende Faktoren. Für die 50/50- Mischung sinkt die Dielektrizitätszahl im Vergleich zu reinem Wasser nur um 3% ab, der Partikelradius eines PnBAPS68- Partikels nimmt um 4% zu. Der Radiumeffekt scheint hier gravierender zu sein und die effektive Ladung erhöht sich zunächst. In der 70/30- Mischung beträgt dagegen die Zunahme des Partikelradius 5%, während die Dielektrizitätszahl im Vergleich zu derjenigen des Wassers um etwa 12% kleiner ist, was die Erhöhung der effektiven Ladung durch die vergrößerte Partikeloberfläche überkompensiert und zu deutlich kleineren Werten führt.

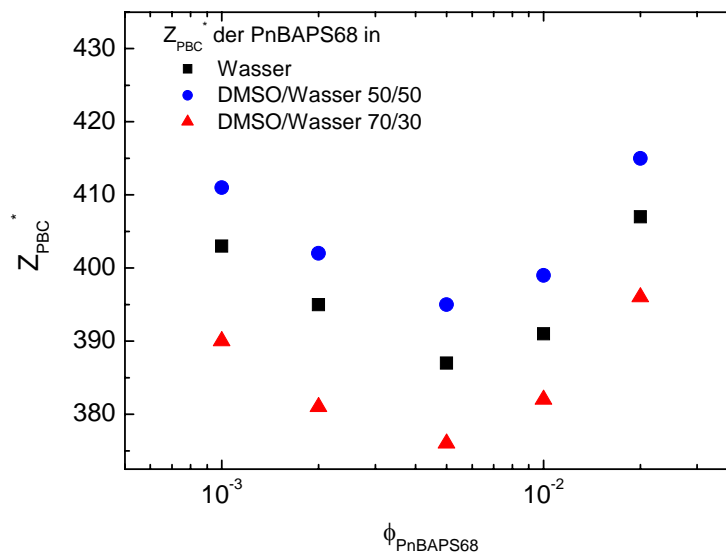


Abbildung 5.16: Mit Hilfe des PBC- Modells berechnete effektive Ladungen in Abhängigkeit des Partikelvolumenbruchs für Reinstwasser und DMSO/Wasser- Gemische als Lösungsmittel. Bei der 50/50- Mischung nimmt die effektive Ladung für alle Partikelvolumenbrüche zunächst zu. Die Werte der 70/30- Mischungen finden sich unterhalb der Reinstwasserdaten. Zugeschrieben wird dieses Verhalten dem durch Quellung im DMSO- haltigen Lösungsmittel zunehmenden Partikelradius und einer gleichzeitig abfallenden Dielektrizitätskonstanten (näheres siehe Text).

**Vergleich der effektiven Ladungen in DMSO/Wasser- Gemischen mit dem RKG- Phasendiagramm:** Die weitere Betrachtung gilt der Überprüfung der konsis-

tenten Beschreibung des Phasenverhaltens der Suspensionen mittels der unterschiedlichen effektiven Ladungen. Dazu wird wiederum mit den Suspensionsparametern  $n$ ,  $c_s$  und  $Z_G^*$  bzw.  $Z_G^*$  die inverse reduzierte Wechselwirkungsenergie  $k_B T/V(\bar{d})$  berechnet und gegen den Kopplungsparameter  $\lambda = \kappa \bar{d}$  aufgetragen. Für  $V(r)$  wird das Debye-Hückel-Potential verwendet. Für die PnBAPS68-Suspensionen mit verschiedenem DMSO-Anteil zeigen die Abbildung 5.17 a) und b) jeweils zwei Berechnungen der Zustandslinien mit Hilfe der effektiven Leitfähigkeitsladung (a) und der effektiven Schermodulladung (b). Für die Berechnungen wurde die Salzkonzentration konstant gehalten ( $c_s = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ ). Aufgrund des Unterschiedes zwischen effektiver Leitfähigkeitsladung und Schermodulladung resultieren zwei unterschiedliche Zustandslinienverläufe für dieselbe Probe. Die durchgezogene Linie und die gestrichelte Linie beschreiben den fluid-bcc bzw. den bcc-fcc-Übergang nach Simulationen von Robbins et al. [47], die punktierte Linie den fluid-bcc-Übergang nach Simulationen von Meijer und Frenkel [195]. Die durchgezogene Linie und die gestrichelte Linie beschreiben den fluid-bcc bzw. den bcc-fcc-Übergang nach Simulationen von Robbins et al. [47], die punktierte Linie den fluid-bcc-Übergang nach Simulationen von Meijer und Frenkel [195].

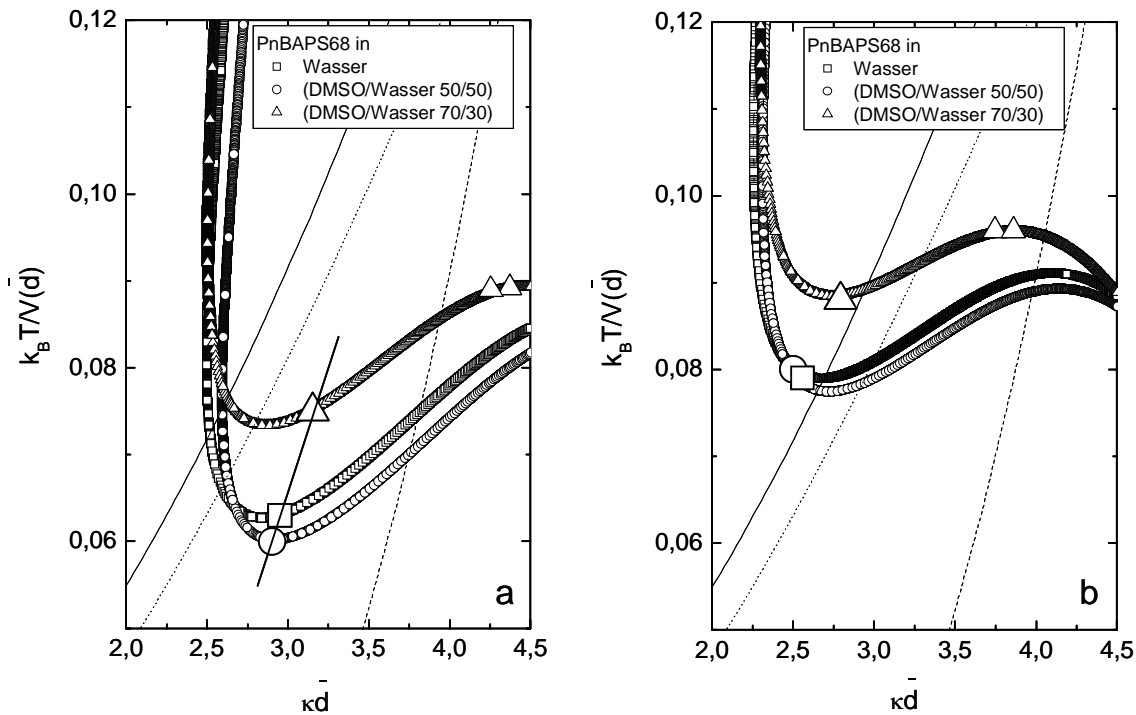


Abbildung 5.17: Zustandslinien der PnBAPS68-Probe in Reinstwasser und DMSO/Wasser-Gemischen (Mischungsverhältnisse 50/50 und 70/30) im deionisierten Zustand, eingetragen in das universelle Phasendiagramm von Robbins et al. [47], wobei die durchgezogene Linie den fluid-bcc-Übergang und die gestrichelte Linie den bcc-fcc-Phasenübergang darstellt. Die punktierte Linie beschreibt den fluid-bcc-Übergang nach den Simulationen von Meijer und Frenkel [195]. Die großen Symbole markieren den experimentell bestimmten Phasenübergang für den Fall, dass a) die effektive Leitfähigkeitsladung  $Z_\sigma^*$  und b) die effektive Schermodulladung  $Z_G^*$  für die Berechnung der Zustandslinien verwendet wird. Für  $Z_\sigma^*$  ist die Diskrepanz zur theoretischen Vorhersage wesentlich größer als bei Anwendung von  $Z_G^*$ .

Die großen Symbole markieren die experimentell bestimmten Gefrierpunkte  $n_F$  und bei der 70/30- Mischung zusätzlich noch die Grenzen des beobachteten bcc-fcc- Übergangs. Die Verläufe der Zustandslinien spiegeln in Diagramm a) und b) die veränderten dielektrischen Eigenschaften des jeweiligen Lösungsmittels und die unterschiedlichen effektiven Ladungen mit zunehmenden DMSO- Anteil wieder. Die Zustandslinien für  $\phi_{DMSO} = 0,5$  verläuft im kristallinen Bereich leicht unterhalb der Reinstwasserzustandslinie, was auf eine erhöhte Wechselwirkung zwischen den Partikeln aufgrund der erhöhten effektiven Ladung zurückzuführen ist. Die nur leicht niedrigere Dielektrizitätskonstante kann das nicht kompensieren. Dementsprechend liegt mit der geringeren effektiven Ladung und Dielektrizitätskonstanten die Zustandslinie der 70/30- Mischung oberhalb der beiden anderen Verläufe. Man erkennt, dass die fluid- bcc- Übergänge bei Verwendung von  $Z_G^*$  unabhängig vom DMSO- Anteil nahezu quantitativ richtig wiedergegeben wird, wogegen die Diskrepanz zu den theoretischen Vorhersagen bei Anwendung von  $Z_\sigma^*$  sehr viel größer ist. Interessanterweise ordnen sich die Phasengrenzlagen in Diagramm a) entlang einer Linie an, die nahezu parallel zu der RKG- Phasengrenze verläuft. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der relative Abstand zur Phasengrenze in etwa gleich ist. Trotz veränderter Suspensionsparameter liegen die effektiven Leitfähigkeitsladungen wiederum systematisch höher als die vergleichbaren effektiven Schermodulladungen. Der bcc- fcc- Phasendiagramm wird bei Anwendung der effektiven Schermodulladung nicht exakt wiedergegeben, zeigt aber im Vergleich zum bcc- fcc- Übergang der PS120- Probe (siehe Abbildung 5.7) eine deutlich bessere Annäherung an die theoretisch ermittelte Phasengrenzlage. Bildet man nun erneut den Quotienten der effektiven Ladungen, so erhält man in Abhängigkeit des DMSO- Anteils die in Tabelle 5.4 angegebenen Verhältnisse.

PnBAPS68 in	$Z_\sigma^*$	$Z_G^*$	$\frac{Z_\sigma^*}{Z_G^*}$
Wasser	$450 \pm 16$	$331 \pm 3$	$1,36 \pm 0,05$
DMSO/Wasser 50/50	$483 \pm 14$	$342 \pm 12$	$1,413 \pm 0,09$
DMSO/Wasser 70/30	$382 \pm 10$	$294 \pm 10$	$1,302 \pm 0,08$

Tabelle 5.4: *Verhältnis der effektiven Ladungen der PnBAPS68- Partikel in DMSO/Wasser- Mischungen.*

Der Mittelwert dieser drei Werte beträgt:  $\overline{(Z_\sigma^*/Z_G^*)} = 1,357 \pm 0,072$ . An den Resultaten der effektiven Ladungen ist weiterhin auffällig, dass sie mit der Lage der Phasengrenzen korrelieren (siehe auch Tabelle 5.3). Die leicht größeren effektiven Ladungen bei der 50/50- Mischung resultieren aufgrund der damit verbundenen stärkeren Wechselwirkung in einem Shift des fluid-bcc- Übergangs zu kleineren Partikelanzahldichten, während die deutlich niedrigere effektive Ladung der 70/30- Mischung zu einer schwächeren Wechselwirkung und somit zu einer Instabilität des Kristalls bei höheren Partikelkonzentrationen führt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Beigabe von DMSO die physikalisch chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels verändert und auch die Partikelradien beeinflusst, mit welchen man die leicht divergierenden Ergebnisse der effektiven Ladungen erklären kann. Die Veränderungen korrelieren in beiden Experimenten miteinander und mit den beobachteten Phasengrenzlagen. Das Verhältnis der Ladungen zueinander liegt in

einem ähnlichen Bereich wie es bereits in Abschnitt 5.1.4 für verschiedene Partikelsorten in Reinstwasser ermittelt wurde. Erstmals liegt auch der bcc- fcc- Übergang wesentlich näher an der theoretisch ermittelten Phasengrenze als bei der PS120- Probe. Diese Tatsache spricht für eine niedrige Polydispersität und bildet eine wichtige Voraussetzung für das stattfinden homogener Nukleationsprozesse, die durch stark unterschiedliche Partikelgrößen und dem damit zusammenhängenden Auftreten autoheterogener Nukleationsprozesse empfindlich gestört werden kann.

## 5.2 Mikroskopische Aspekte der klassischen Nukleationstheorie

### 5.2.1 Einführung und Stand der Forschung

Kolloidale Kristalle können sich in ladungsstabilisierten Systemen in einem Phasenübergang erster Ordnung unter deionisierten Bedingungen in Lösungsmitteln heranbilden, wenn die Partikelanzahldichte den Gefrierpunkt  $n_F$  übersteigt, der typischerweise in der Größenordnung von  $0,1 - 10 \mu\text{m}^{-3}$  liegt. Dies entspricht Volumenbrüchen in der Größenordnung von  $\phi \approx 10^{-4} - 10^{-2}$ . Zum einen bedingt dies einen Partikelabstand innerhalb des Kristalls, der leicht durch optische Methoden zugänglich ist, zum anderen zieht dies eine geringe Scherstabilität nach sich, die es ermöglicht den kolloidalen Festkörper durch geringe mechanische Störungen in den schergeschmolzenen Zustand zu versetzen. Die erneute Formierung der thermodynamisch stabilen kristallinen Phase aus der metastabilen Schmelze durch Nukleations- und Wachstumsprozesse (Rekristallisation) kann mit Lichtstreuung und mikroskopischen Verfahren beobachtet werden. Aufgrund der Größe kolloidaler Partikel liegen typische Zeitskalen auf denen diese Nukleations- und Wachstumsprozesse ablaufen im Vergleich zu atomaren Systemen um mehrere Größenordnungen höher. Dies erlaubt mitunter eine zeitaufgelöste Beobachtung des Verfestigungsprozesses. Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen atomaren und kolloidalen Systemen betrifft die Temperatur. Während in atomaren Systemen der Grad der Metastabilität der Schmelze von der Differenz zwischen Schmelztemperatur und Versuchstemperatur abhängt, hat die Temperatur in kolloidalen Systemen keinen signifikanten Einfluss. Das Lösungsmittel wirkt wie ein Wärmebad und die Nukleation kann somit als ein isothermer Prozess behandelt werden (siehe Kapitel 2.4.1). Die Unterkühlung wird in Hartkugel(HK)- Systemen über den Volumenbruch  $\phi$  und in geladenen Systemen über Partikelanzahldichte  $n$ , Salzkonzentration  $c_s$  und effektive Ladung  $Z^*$  der Partikel kontrolliert. Für diese Systeme gibt es aufgrund ihrer einfach zu handhabenden sphärischen Wechselwirkungspotentiale zahlreiche Computersimulationen und numerische Berechnungen, wobei vor allem Hartkugel-Systeme berücksichtigt werden [211, 212, 213, 214, 215, 216]. Besonders sind hier die kürzlich sowohl an Hartkugel- als auch an schwach ladungsstabilisierten Systemen durchgeführten Simulationen homogener Nukleationsprozesse von Auer und Frenkel zu nennen [217, 218, 219]. Die oben genannten Gründe führen dazu, dass kolloidale Suspensionen ideale Modellsysteme darstellen, um den Verfestigungsprozess im Detail zu untersuchen.

Gerade in den letzten zwei Jahrzehnten wurden zahlreiche experimentelle Verfahren entwickelt, um Verfestigungsprozesse zu analysieren [68, 76, 121, 220, 221, 222]. Auch hier liegt die Anzahl der Untersuchungen an HK- Suspensionen weit über derjenigen ladungsstabilisierter Systeme, wobei in den letzteren meist schwach geladene Partikel in wässriger

Lösung verwendet wurden. Eine sehr interessante Studie wurde dabei kürzlich von Gasser et al. [223] durchgeführt, die in schwach geladenen Systemen den Verfestigungsprozess mit Hilfe dreidimensionaler Laser- Scanning Konfokalmikroskopie beobachtet haben. Diese Methode erlaubt es Keimraten, Morphologie der entstehenden Keime sowie deren weiteres Wachstum auf Zeitskalen von einigen Minuten ortsaufgelöst zu bestimmen. In Abbildung 5.18 ist eine computeranalyisierte Bildfolge eines solchen Nukleationsprozesses gezeigt. Ältere Studien greifen oft auf zeitaufgelöste Lichtstreuung zurück, die Auskunft über die zeitliche Entwicklung der durchschnittlichen Kristallitgröße gibt, jedoch keinen mikroskopischen Einblick gewährt [121, 220]. Untersuchungen an hochgeladenen Systemen mit ihrer langreichweitigen repulsiven Wechselwirkung, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, sind dagegen sehr selten. Dem Autor sind hier bisweilen nur Publikationen von Schöpe et al. [224, 225], Okubo et al. [226] sowie von Dhont et al. [220] bekannt.

Ein großer Nachteil von geladenen Systemen ist die Abhängigkeit der Zeitskalen, auf denen der Verfestigungsprozess stattfindet, von dem Grad der Übersättigung der Schmelze. Für geringe Übersättigung (niedrige Partikelanzahldichte) geht der Verfestigungsprozess sehr langsam vor sich, kann aber im Falle hoher Übersättigung (hohe Partikelanzahldichte) äußerst schnell werden. In hochgeladenen Systemen kann dabei die Dauer der Nukleation von einigen Minuten bis zu Bruchteilen von Sekunden betragen [224].

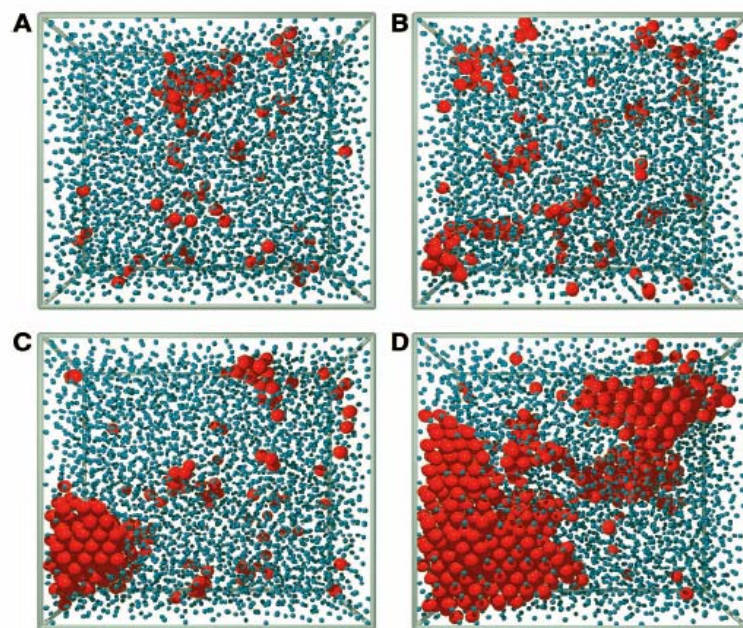


Abbildung 5.18: Vier Sequenzen eines Nukleationsprozesses von schwach geladenen Partikeln in wässriger Lösung mit einem Volumenbruch von  $\phi = 0,45$ . Die Aufnahmen wurden mit Hilfe dreidimensionaler Laser- Scanning Mikroskopie von Gasser et al. aufgenommen und ausgewertet [223]. Die roten Kugeln werden dabei einer kristallinen, die blauen einer fluiden Struktur zugeordnet. (A) 20min nach dem Schmelzen, (B) 43min, (C) 66min und (D) 89min.

Um einen sehr großen Konzentrationsbereich einer systematischen Untersuchung zu unterziehen, ist deshalb eine Kombination von mehreren Methoden nötig. Die Schwierig-

keiten bzw. natürlichen Grenzen in die Beobachtung homogener Nukleation sind denen in atomaren Systemen sehr ähnlich. Nahe der Phasengrenze treten nur noch vereinzelt homogene Nukleationsprozesse auf und das Verfestigungsszenario wird durch das Wachstum heterogen nukleierter Keime an den Probengefäßwänden bzw. an Staubteilchen in der Suspension dominiert. Das Einsetzen heterogener Wandnukleation kann jedoch auf der anderen Seite sehr nutzvoll für die Bestimmung von Wachstumsgeschwindigkeiten sein (siehe 5.2.3). In dem Bereich hoher Übersättigung finden Keimungsprozesse nicht mehr unabhängig voneinander statt. Die Nukleation wird dabei äußerst schnell oder es kann zu einem kinetischen Glasübergang kommen [73, 80]. Daraus folgt, dass zeitaufgelöste Messungen nur bei geringen Übersättigungen der Schmelze durchgeführt werden können. Für eine große Metastabilität ist aufgrund der hohen Nukleationsgeschwindigkeit die direkte Beobachtung der Verfestigung nicht mehr möglich. Allerdings kann die Nukleationsratendichte  $J$  (also die Anzahl der Nukleationsereignisse pro Zeit- und Volumeneinheit) unter der Annahme, dass die Nukleation ein räumlicher Zufallsprozess und die Nukleationsratendichte zeitlich konstant ist, durch morphologische Daten der auskristallisierten Probe mittels Mikroskopie oder statischer Lichtstreuung bestimmt werden. In diesem Fall kann der Nukleationsprozess durch das KJMA-Modell (siehe Kapitel 2.4.2) beschrieben werden. Das KJMA-Modell wurde erstmals in einer mikroskopischen Studie von Astuen et al. [68] auf kolloidale Systeme übertragen. Innerhalb der Arbeitsgruppe wurde es bereits in einigen Studien erfolgreich auf kolloidale Suspensionen aus hochgeladenen Partikeln angewendet [73, 132, 224]. Oft werden Nukleationsratendichten im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie (siehe Kapitel 2.4.1) ausgewertet oder mit Vorhersagen dieser Theorie verglichen. Die klassische Nukleationstheorie stellt die einfachste physikalischen Erklärung von Nukleationsprozessen dar und wurde in zahlreichen Studien an atomaren Systemen [59, 61, 227] als auch in einigen Arbeiten auf die Kristallisation von kolloidalen Systemen angewendet [222, 228, 229]. Auch in der vorliegenden Arbeit wird sie zur späteren Auswertung der gewonnenen Daten von entscheidender Bedeutung sein. Bis heute gibt es keine systematische Untersuchung eines hochgeladenen Systems sphärischer Kolloidpartikel bzgl. Nukleations- und Wachstumsverhalten sowie deren abschließende quantitative Bewertung mit der klassischen Nukleationstheorie. In diesem Kapitel soll dieser Herausforderung Rechnung getragen werden.

### 5.2.2 Verwendetes System

Als System kommt die PnBAPS68-Suspension in betracht (siehe auch Kapitel 4.1 und 5.1). Die Partikel sind im Vergleich zu den anderen bisher untersuchten Suspensionen vergleichsweise klein und besitzen eine geringe Polydispersität (Durchmesser nach Herstellerangaben:  $2a = (68 \pm 3)nm$ ), was die Untersuchung in wässriger Lösung bis zu Partikelanzahldichten von  $n \approx 65\mu m^{-3}$  ermöglicht, ohne dass die Turbidität der Suspension zu groß wird. Die geringe Polydispersität führt auch zu einem niedrigen mittels Mikroskopie bestimmten Gefrier- und Schmelzpunkt, die nahezu identisch sind ( $n_F \approx n_M = (6.1 \pm 0.5)\mu m^{-3}$ ). Die kristalline Struktur besitzt durchgehend eine bcc-Struktur und es ist kein Glasübergang zu beobachten. Damit ist die systematische Untersuchung dieser Probe über einen Partikelanzahldichtebereich von nahezu einer Größenordnung möglich. Im niedrigen Konzentrationsbereich ( $6, 1 \leq n \leq 15$ ) $\mu m^{-3}$  kann die Wachstumsgeschwindigkeit heterogen nukleierter Wandkristalle bestimmt werden. Die Experimente zur Untersuchung homogener Nukleationsprozesse werden in einem Konzentrationsbereich von

( $18 \leq n \leq 67$ )  $\mu\text{m}^{-3}$  im vollentsalzten Zustand ( $c_s \leq 2 \cdot 10^{-7} \text{mol/l}$ ) durchgeführt. Besonders deutlich wird das konzentrationsabhängige Verhalten der Wechselwirkung der PnBAPS68- Probe durch die Darstellung der Zustandslinie im Phasendiagramm nach Robbins, Kremer und Grest (RKG) in Abbildung 5.19 (siehe auch Kapitel 2.3.1), in welchem der hinsichtlich der Nukleation untersuchte Konzentrationsbereich durch rote Balken markiert ist. Zusätzlich ist die experimentell bestimmte Phasengrenze sowie die durch Computersimulationen bestimmten Phasengrenzlagen eingetragen. Innerhalb des untersuchten Bereichs steigt die Wechselwirkungsenergie  $V(d_{NN})$ , welche in der Größenordnung von  $13,5k_B T$  liegt, nicht kontinuierlich mit der Partikelanzahldichte an, sondern zeigt aufgrund der zunehmenden Abschirmung durch die Gegenionen zunächst einen leichten Abfall.

Die Präparation erfolgt im Umpumpkreislauf (siehe Kapitel 4.2), der mit den erforderlichen optischen Zellen ausgerüstet ist. Im Folgenden wird zunächst auf die Wachstumskinetik heterogen Wandkristalle mittels Bragg- Mikroskopie eingegangen. Diese Messungen liefern nicht nur die wichtige Information über die Konzentrationsabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit, sondern sind auch für die Bestimmung der "Unterkühlung"  $\Delta\mu$  für spätere Auswertungen im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie sehr wichtig (siehe Kapitel 2.4.1). Im Weiteren wird eine Methodenkombination von statischer Lichtstreuung und polarisationsmikroskopischer Technik vorgestellt, die sowohl zeitaufgelöste Analyse als auch die Untersuchung der auskristallisierten Probenmorphologie erlaubt (siehe Kapitel 3.1.1 und 3.4).

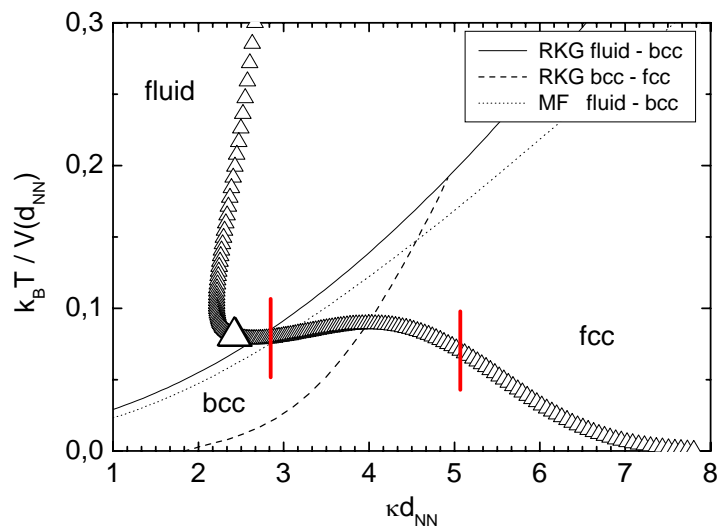


Abbildung 5.19: Zustandslinie (offene Dreiecke) der PnBAPS68- Probe über einen Konzentrationsbereich von  $0,1\mu\text{m}^{-3}$  (oben links) bis  $100\mu\text{m}^{-3}$  (unten rechts) eingetragen in ein RKG- Phasendiagramm (siehe Kapitel 2.3.1). Es ist sowohl die experimentell bestimmte Phasengrenze (großes Symbol) als auch der untersuchte Konzentrationsbereich ( $18 \leq n \leq 66,3$ )  $\mu\text{m}^{-3}$  markiert (rote Balken). Weiterhin sind die aus Computersimulationen bestimmten Phasengrenzlagen nach Robbins, Kremer und Grest (RKG) sowie nach Mejier und Frenkel (MF) dargestellt.

### 5.2.3 Wachstumskinetik der PnBAPS68- Probe

Um die Konzentrationsabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit und die chemische Potentialdifferenz zwischen Schmelze und Festkörper zu bestimmen, wurden in der Arbeitsgruppe durch J. Liu<sup>7</sup> im großen Umfang Wachstumsprozesse bei kleinen Partikelanzahldichten mittels Bragg- Mikroskopie durchgeführt. Auf der Probenzellenoberfläche wirken bei dieser Methode scherorientierte Benetzungsschichten als heterogene Keime. Somit wachsen von den Zellenwänden orientierte bcc- Kristalle in [110]- Richtung zur Zellenmitte hin. Über die Ausdehnung der Wandkristalle mit der Zeit  $d(t)$  kann dann die Wachstumsgeschwindigkeit für die jeweils eingestellte Konzentration bestimmt werden (siehe Kapitel 3.5). Übereinstimmend mit früheren Ergebnissen sind die Wachstumsgeschwindigkeiten der PnBAPS68- Probe zeitunabhängig und zeigen bei Partikelkonzentrationen nahe der Phasengrenze eine starke  $n$ - Abhängigkeit. Mit zunehmender Partikelanzahldichte sättigt die Wachstumsgeschwindigkeit jedoch ab [76, 73]. Dieses Wachstumsverhalten kann sehr gut durch das in Kapitel 2.4.3 eingeführte Wilson- Frenkel- Gesetz beschrieben werden:

$$v = v_{\infty} \left( 1 - \exp \left( \frac{-\Delta\mu}{k_B T} \right) \right) , \quad (5.12)$$

wobei  $v_{\infty}$  die Sättigungsgeschwindigkeit darstellt. Für die weitere Auswertung der Geschwindigkeitsdaten benötigt man eine Abschätzung für die  $n$ - Abhängigkeit der chemischen Potentialdifferenz  $\Delta\mu$ . Astuen et al. [76] machten die einfache Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen  $\Delta\mu$  und der Differenz zwischen der eingestellten Partikelkonzentration  $n$  und dem Gefrierpunkt  $n_F$ :  $\Delta\mu = B \cdot k_B T \cdot (n - n_F)/n_F$ , wobei  $B$  eine Konstante ist (siehe auch Gleichung 2.56). Jedoch werden durch diese Näherung Veränderungen im Abschirmparameter  $\kappa$  aufgrund der Veränderungen der Partikeldichte in geladenen Systemen nicht berücksichtigt. Eine weitreichendere Näherung wurde deshalb von Würth et al. eingeführt, welche das Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Partikeln mit einbezieht [53]. Dabei wird  $\Delta\mu$  auf die normierte Differenz der Wechselwirkungsenergie  $\Pi^*$  zwischen der fluiden Phase am Gefrierpunkt und der jeweiligen betrachteten kristallinen Phase zurückgeführt:

$$\Delta\mu = B \cdot k_B T \cdot \Pi^* , \quad (5.13)$$

wobei  $B$  wiederum eine Konstante ist. Um die Energiedichte einer Phase zu bestimmen, müsste man idealerweise über alle Partikelpositionen summieren. In erster Näherung brauchen jedoch nur die nächsten Nachbarn im Abstand  $d_{NN}$  berücksichtigt zu werden. Beschreibt man die Anzahl nächster Nachbarn in der Schmelze durch die Koordinationszahl  $\alpha$ , so kann die Energiedichte wie folgt angegeben werden:

$$\Pi = n \cdot \alpha \cdot V(d_{NN}) . \quad (5.14)$$

Legt man in der fluiden Phase eine bcc- Nahordnung zugrunde, so kann man die normierte Energiedichte wie folgt beschreiben:

$$\Pi^* = \frac{\Pi - \Pi_F}{\Pi_F} = \frac{nV(d_{NN})}{n_F V(d_{NN,F})} - 1 . \quad (5.15)$$

---

<sup>7</sup>Die Messdaten wurden von J. Liu aufgenommen [148] und für die Zwecke dieser Arbeit weiter ausgewertet.

Der Index  $F$  kennzeichnet hier die entsprechenden Größen am Gefrierpunkt. Durch Einsetzen der Debye- Hückel- Wechselwirkungsenergie nach Gleichung 2.15 ergibt sich unter Vernachlässigung der Volumenausschlusssterme<sup>8</sup> und Herauskürzen sämtlicher Konstanten:

$$\Pi^* = B \left[ \frac{\frac{\exp(-\kappa d_{NN})}{d_{NN}} n}{\frac{\exp(-\kappa d_{NN,F})}{d_{NN,F}} n_F} - 1 \right]. \quad (5.16)$$

In dieser Gleichung sind im Allgemeinen die zwei Parameter Salzkonzentration  $c_s$  und Partikelanzahldichte  $n$  frei variierbar, wobei sich eine Änderung von  $n$  in  $\kappa$  bzw.  $d_{NN}$  und eine Änderung von  $c_s$  in  $\kappa$  bemerkbar macht. Im Falle der salzfreien Präparation ergibt sich für Gleichung 5.16 eine enorme Vereinfachung, wenn für die Salzkonzentration  $c_s = 0$  gesetzt wird.

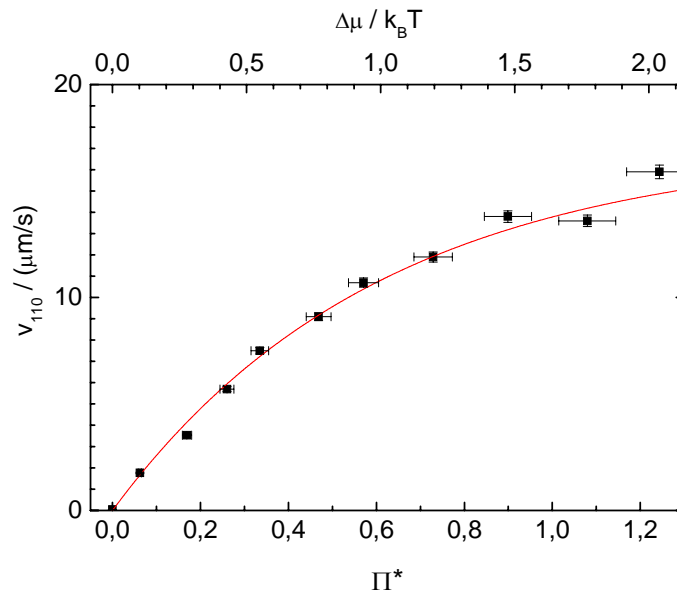


Abbildung 5.20: Wachstumsgeschwindigkeiten aufgetragen gegen die normierte Energiedichte. Die Anpassung des Wilson- Frenkel- Gesetzes (rote Kurve) ergibt eine Sättigungsgeschwindigkeit von  $v_\infty = (17,1 \pm 0,3) \mu\text{m/s}$  und einen Vorfaktor von  $B = (1,64 \pm 0,20)$ . Aus den Fitdaten resultiert für die chemische Potentialdifferenz die obere Skalierung. Zur Bestimmung des Fits wurden die erforderlichen Parameter  $n_F$  und  $Z_G^*$  aus Tabelle 5.1 entnommen.

Da die restlichen Parameter Konstanten sind, reduziert sich die Abschirmlänge auf  $\kappa \sim \sqrt{d_{NN}}$ . Annäherung des nächsten Nachbarabstandes durch  $d_{NN} = n^{-1/3}$  führt letztendlich

<sup>8</sup>Im Falle kleiner Partikeldurchmesser und niedrigen Partikelanzahldichten, wie sie hier vorliegen, resultiert für die Wechselwirkungsenergie am Ort des nächsten Nachbarpartikels  $V(d_{NN})$  durch Vernachlässigung des Volumenausschlusssterms eine relative Abweichung, die innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs 0,5% nicht übersteigt.

auf

$$\Pi^* = B \left\{ \left( \frac{n}{n_F} \right)^{\frac{4}{3}} \exp \left[ \sqrt{\frac{e^2 Z_G^*}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}} \left( n_F^{\frac{1}{6}} - n^{\frac{1}{6}} \right) \right] - 1 \right\}. \quad (5.17)$$

Es ist zu beachten, dass hier die effektive Schermodulladung verwendet wird, welche den theoretisch ermittelte Phasentübergang nach Abbildung 5.7 deutlich besser beschreibt als die effektiven Leitfähigkeitsladung.

Die explizite Erfassung von Entropiebeiträgen in  $\Delta\mu$  ist mit Gleichung 5.17 nicht möglich. Diese Situation ist vergleichbar mit der theoretischen, wo ebenfalls bisher nur energetische Beiträge berücksichtigt werden konnten [230].

In Abbildung 5.20 sind die gemessenen Wachstumsgeschwindigkeiten gegen die normierte Energiedichte aufgetragen. Passt man mit Hilfe von Gleichung 5.13 die Datenpunkte durch das Wilson- Frenkel- Gesetz mit den frei wählbaren Parametern  $v_\infty$  und  $B$  an, so erhält man die chemische Potentialdifferenz  $\Delta\mu$ , die im Diagramm in der oberen Skalierung in Einheiten von  $k_B T$  aufgetragen ist. Mit dieser Fitprozedur ergeben sich für die Sättigungsgeschwindigkeit  $v_\infty = (17,1 \pm 0,3)\mu\text{m}/\text{s}$  und für den Vorfaktor  $B = (1,64 \pm 0,20)$ . Die Unsicherheit in  $B$  resultiert dabei hauptsächlich durch den Fehler in der Bestimmung des Gefrierpunktes  $n_F$ . Gefrierpunkt und die effektive Schermodulladung von  $Z_G^* = 331 \pm 3$  sind Tabelle 5.1 entnommen.

## 5.2.4 Bestimmung von Nukleationsratendichten

Aufgrund des großen zu untersuchenden Partikelanzahldichtebereichs von  $(18 \leq n \leq 66)\mu\text{m}^{-3}$  wird zur Bestimmung von Nukleationsratendichten eine Kombination von drei verschiedenen Methoden angewendet. Bei kleinen Partikelanzahldichten können Nukleationsprozesse direkt mit Hilfe der Videomikroskopie analysiert werden. Bei mittleren und hohen Partikelanzahldichten werden die Nukleationsprozesse zu schnell, um sie direkt beobachten zu können. In diesem Falle werden die mittlere Kristallitgrößen entweder durch Polarisationsmikroskopie oder durch statische Lichtstreuung bestimmt und in Kombination mit der KJMA- Theorie der Nukleation ausgewertet. Im Folgenden sollen diese Methoden und die damit erzielten Messergebnisse im Einzelnen vorgestellt werden. Es soll mit der naheliegenden und bisher am häufigsten angewendeten Methode, der statischen Lichtstreuung, begonnen werden.

### Statische Lichtstreuung

Die winkelkorrigierte Streuintensität  $I_{\text{kor}}(q)$  wird mittels der Debye- Scherrer- Technik (siehe Kapitel 3.1.1) an auskristallisierten Proben, die in einer zylindrischen Durchflusszelle (Abbildung 4.4) präpariert wurden, aufgenommen. Die Intensitätsverteilungen werden dabei kurz nach der vollständigen Verfestigung der Probe aus der Scherschmelze vermessen, bevor eventuell einsetzende Reifungsprozesse die Probenmorphologie signifikant verändern können. Mit Hilfe der so aufgenommenen Verteilungen kann die Partikelanzahldichte mit einer Genauigkeit von  $\leq 2\%$  bestimmt werden. Die PnBAPS68- Probe zeigt dabei durchgehend eine bcc- Struktur. Mit zunehmender Partikelanzahldichte beobachtet man nicht nur eine entsprechende Verschiebung der Intensitätspeaks zu größeren  $q$ - Vektoren, sondern auch eine signifikante Verbreiterung derselben. Repräsentative winkelkorrigierte Debye- Scherrer- Muster der PnBAPS68- Probe über den vermessenen Konzentrationsbereich von  $n = 24,7\mu\text{m}^{-3}$  bis zu  $n = 66,3\mu\text{m}^{-3}$  sind in Abbildung 5.21

zusammengefasst. Durchgehend über alle Konzentrationen tritt der (110)- Reflex in Erscheinung, unterhalb einer Konzentration von  $n \approx 37\mu\text{m}^{-3}$  auch der (200)- Peak. Alle Intensitätsverläufe wurden bei einer Laserwellenlänge von  $\lambda = 488\text{nm}$  aufgenommen. Für Partikelanzahldichten  $n \leq 24,7\mu\text{m}^{-3}$  werden die Kristallite zu groß und somit ihre Anzahl im Streuvolumen zu klein, um eine ausreichende Statistik zur Bildung eines Debye- Scherrer- Musters zu gewährleisten. Die einzelnen Debye- Scherrer- Ringe brechen dann in eine Vielzahl einzelner Bragg- Reflexe auf. In diesem Falle müssen die Partikelanzahldichten über den linearen Zusammenhang mit der Leitfähigkeit bestimmt werden (siehe Kapitel 4.2.3). Für Konzentrationen oberhalb von  $70\mu\text{m}^{-3}$  wird die Mehrfach- und Rückstreuung der Probe zu groß. Dies äußert sich in einem steilen Anstieg der Streuintensität bei großen Winkeln bzw. großen Streuvektoren, wie es in Abbildung 5.21 bereits für Konzentrationen  $n \geq 56\mu\text{m}^{-3}$  zu erkennen ist.

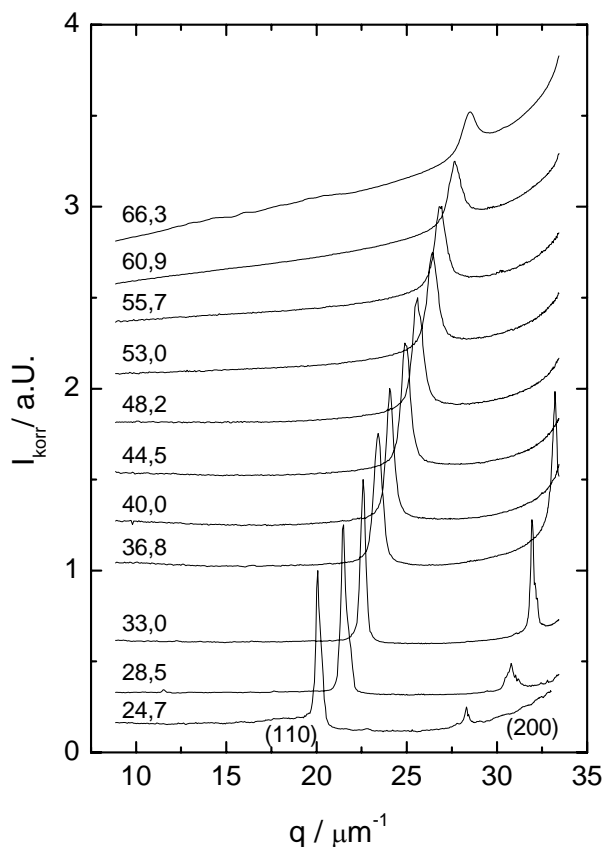


Abbildung 5.21: Repräsentative winkelnormierte Intensitätsverteilungen  $I_{\text{korr}}(q)$  von vollentsalzten PnBAPS68- Proben für verschiedene Partikelanzahldichten. Zur Steigerung der Übersichtlichkeit sind die Messkurven gestaffelt dargestellt und auf die Höhe des (110)- Reflexes normiert. Die Partikelanzahldichten stehen in Einheiten von  $\mu\text{m}^{-3}$  an den Messkurven. Die Probe zeigt über den gesamten Konzentrationsbereich eine bcc- Struktur. Mit zunehmender Partikelanzahldichte nehmen die Halbwertsbreiten des (110)- Reflexes deutlich zu.

Ein quantitativer Zugang zur durchschnittlichen Kristallitgröße  $\bar{L}$  erhält man über die Bestimmung der mittels der Apparatefunktion korrigierten Halbwertbreiten  $\Delta q$  der (110)-Intensitätspeaks:

$$\bar{L} = \frac{2\pi K}{\Delta q} \quad , \quad (5.18)$$

mit der Scherrer-Konstanten  $K$ , die für kubische Strukturen einen Wert von  $K = 1,115$  annimmt (siehe auch Kapitel 3.1.2 und 3.3.4). Zur Bestimmung der Halbwertsbreiten werden bei einer Konzentration bis zu fünf Intensitätsverteilungen hintereinander aufgenommen, wobei zwischen jeder einzelnen Messung die Suspension wieder in den schergeschmolzenen Zustand versetzt wird und somit von neuem auskristallisiert. Dadurch wird sichergestellt, dass die Messungen jeweils an unterschiedlichen Kristallitensembles im Streuvolumen durchgeführt werden. Die so ermittelten Halbwertbreiten werden mit der Apparatefunktion korrigiert und anschließend aus deren Mittelwert die durchschnittliche Kristallitgröße berechnet; die Standardabweichung dient als Fehlerangabe. Abbildung 5.22a zeigt einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite  $\Delta q$  und der Partikelkonzentration. Die Kristallitgröße  $\bar{L}$  fällt dementsprechend in Abbildung 5.22b hyperbolisch von  $36\mu\text{m}$  bei  $n = 24,7\mu\text{m}^{-3}$  auf  $8\mu\text{m}$  bei  $n = 66,3\mu\text{m}^{-3}$  ab. Ein solcher rapider Abfall der Kristallitgrößen mit steigendem  $n$  wurde schon in früheren Arbeiten anderer Autoren beobachtet [121, 224, 225, 226].

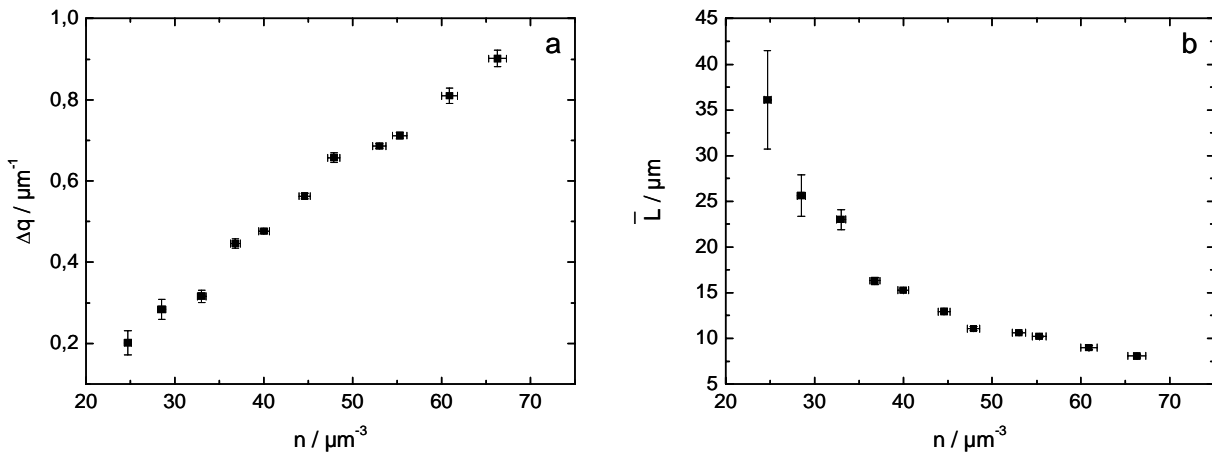


Abbildung 5.22: a) Über den (110)- Peak bestimmte und mit der Apparatefunktion korrigierte Halbwertbreiten aufgetragen gegen die Partikelanzahldichte. b) Mit Hilfe von Gleichung 5.18 aus den Halbwertsbreiten bestimmte durchschnittliche Kristallitgrößen  $\bar{L}$  in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte.

Die zunehmende Anzahl kleiner Kristalle mit steigender Partikelanzahldichte bzw. zunehmender Übersättigung der Schmelze kann mit Hilfe des KJMA- Modells der Nukleation verstanden werden. Dieses in Kapitel 2.4.2 vorgestellte Modell ist anwendbar für den Fall einer konstanten Nukleationsratendichte und einer räumlich sowie zeitlich isotropen Wachstumsgeschwindigkeit der entstandenen Kristallkeime. Weiterhin wird angenommen, dass die Kristallite räumlich zufallsverteilt entstehen und zunächst ungestört wachsen, bis

sie schließlich zusammentreffen. Die nach vollständiger Verfestigung der Probe resultierende Anzahldichte der Kristallite  $\rho_k$  hängt dann mit der Wachstumsgeschwindigkeit und der Nukleationsratendichte über die Relation

$$J_{AVR} = 1,158 \cdot v \cdot \rho_k^{\frac{4}{3}} \quad (5.19)$$

zusammen. Um die so bestimmten Nukleationsratendichten später von anderen Methoden zu unterscheiden, wird der Index *AVR* als Kennzeichnung für die Anwendung des KJMA-Modells angefügt. Die Kristallitanzahldichte ist unter der Annahme kubisch geformter Kristalle durch  $\rho_k = 1/\bar{L}^3$  gegeben. Für die Geschwindigkeit  $v$  wurde die über Bragg-Mikroskopie und das Wilson-Frenkel-Gesetz bestimmte Sättigungsgeschwindigkeit  $v_\infty$  gewählt. Wie von Stipp und Maaroufi gezeigt wurde, liegen die zwischen allen Kristallorientierungen gemittelten Wachstumsgeschwindigkeiten zwischen  $v_{110}$  und  $1,1 \cdot v_{110}$ , wobei  $v_{110}$  die Geschwindigkeit des Wachstums in  $[110]$ -Richtung angibt [231, 232]. Für weitere Rechnungen wird deshalb bei Konzentrationen  $n \geq 15 \mu\text{m}^{-3}$  das 1,05-fache der Sättigungsgeschwindigkeit der heterogen nukleierten Wandkristalle gewählt:  $v = 1,05 \cdot v_\infty$ . In Abbildung 5.23 sind die mit Gleichung 5.19 berechneten Nukleationsratendichten mit logarithmischer Skalierung gegen die Partikelanzahldichte aufgetragen.

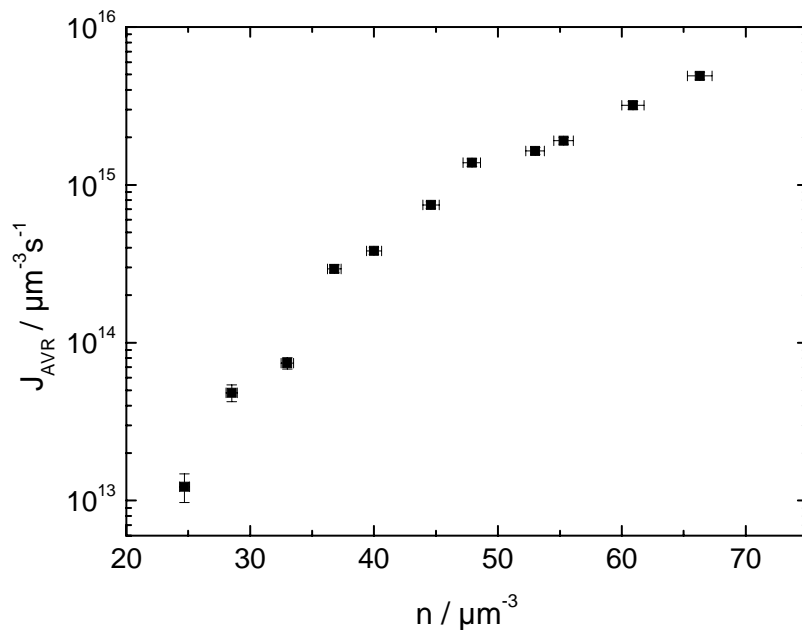


Abbildung 5.23: Über Lichtstreuungsmessungen bestimmte Nukleationsratendichte der *PnBAPS68*- Probe im deionisierten Zustand aufgetragen gegen die Partikelanzahldichte. Die Daten zeigen zunächst einen steilen Anstieg der mit zunehmender Übersättigung jedoch immer mehr abnimmt.

$J_{AVR}$  steigt dabei in dem untersuchten Konzentrationsbereich über drei Größenordnungen und zeigt eine leichte aber signifikante Abflachung mit steigendem  $n$ . Bevor die

gewonnenen Nukleationsdaten einer systematischen Auswertung unterzogen werden, soll auf die mikroskopische Methoden zur Erweiterung des untersuchten Konzentrationsbereichs in Richtung kleinerer Konzentrationen eingegangen werden.

### Mikroskopische Methoden

**Analyse vollständig verfestigter Proben:** Die Kristallisation einer Scherschmelze kann mit Hilfe mikroskopischer Methoden beobachtet werden. Dazu werden spezielle optische Flachzellen (Abbildung 4.5) mit rechteckigem Querschnitt verwendet ( $2\text{mm} \times 10\text{mm}$  oder  $1\text{mm} \times 10\text{mm}$ , Rank Brothers, Bottisham Cambridge, UK). Mit Hilfe einer CCD-Kamera und Bildverarbeitungsprogrammen können die Nukleationsprozesse analysiert werden. Aufnahmen werden dabei allesamt mit einem Objektiv geringer Tiefenschärfe (Leica NPL Fluotar  $5\times/0.09\text{DF}$ ) in 50-facher Vergrößerung vorgenommen. Ein typisches Bild einer auskristallisierten PnBAPS68- Probe zeigt Abbildung 3.25. Die Kristallite erscheinen in einer mosaikartigen Struktur mit verschiedenen Farben, die von der jeweiligen Orientierung der Kristallite abhängt. Mit Hilfe solcher Aufnahmen können die Abmessungen der Kristallite über eine Flächenanalyse bestimmt werden.

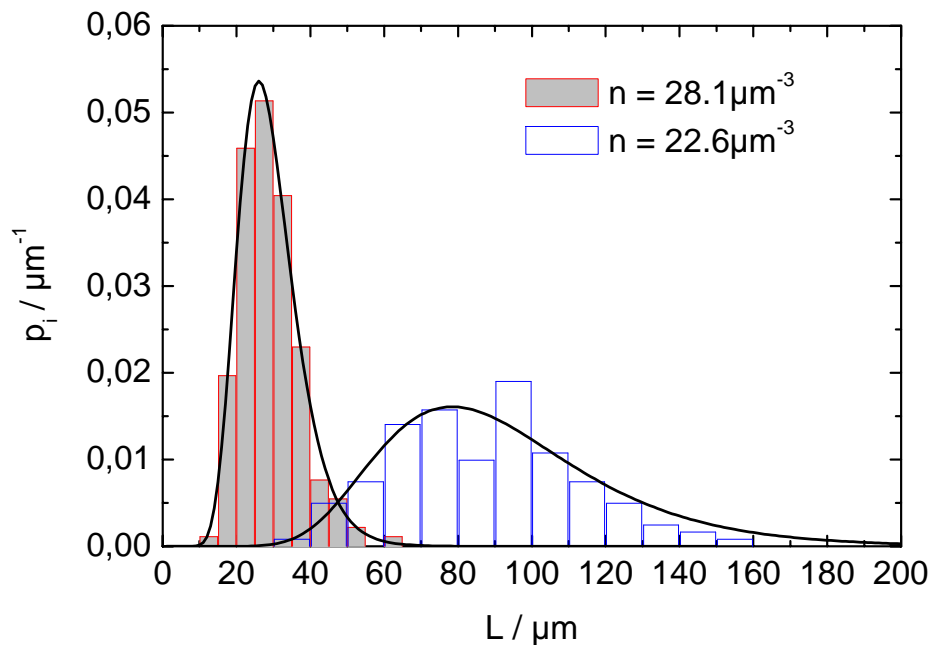


Abbildung 5.24: Kristallitgrößenverteilungen für zwei Konzentrationen der PnBAPS68- Probe in Form von Wahrscheinlichkeitsdichten  $p_i$ . Die Daten wurden durch Flächenanalyse polmikroskopischer Aufnahmen vollständig verfestigter Proben in einer Flachzelle gewonnen. Die Verteilungen sind leicht asymmetrisch und können sehr gut durch eine logarithmische Normalverteilung beschrieben werden.

Diese Methode wurde schon von Monovoukas und Gast [145] sowie von Schwarz [235]

angewendet. Letzterer führte mit Objektiven hoher Tiefenschärfe unter anderem Tiefenscans in der Probenzelle durch, die durch 3D- Konturanalyse einen direkten Zugang zum Kristallitvolumen und somit auf die durchschnittliche Kantenlänge der Kristallite zulässt. Schwarz fand keine signifikanten Unterschiede zu den Kantenlängen, die mit einfachen 2D- Aufnahmen mittels Objektiven geringer Tiefenschärfe erzielt wurden. Typischerweise zeigt eine Aufnahme je nach Konzentration 30-150 Kristallite. Bei niedrigen Konzentrationen reichen die Kristallitanzahlen nicht aus, um sie einer statistischen Analyse zu unterziehen. In einem solchen Fall werden mehrere Aufnahmen an verschiedenen Stellen der Flachzelle aufgenommen. Wie bei der statischen Lichtstreuung ist darauf zu achten, dass die Aufnahmen kurz nach der vollständigen Auskristallisierung der Probe gemacht werden, um so Veränderungen im kristallinen Gefüge durch Reifungsprozesse zu vermeiden. Mit Hilfe einer Flächenanalyse können unter Annahme einer kubischen Gestalt die Kantenlängen der Kristallite ermittelt werden. Auf diese Weise erhält man für jede Konzentration Histogramme der Kristallitgrößenverteilung. Mit den Histogrammen können die Wahrscheinlichkeitsdichten durch

$$p_i = \frac{m_i}{m \cdot \Delta L} \quad (5.20)$$

berechnet werden. Hierbei ist  $m_i$  die Anzahl der Kristallite, welche in die  $i$ -te Größenklasse der Breite  $\Delta L$  um  $i \cdot \Delta L$  fallen und  $m$  ist die komplette Anzahl gezählter Kristallite. Zwei Ergebnisse der Wahrscheinlichkeitsdichten sind in Abbildung 5.24 dargestellt. Die Verteilungen zeigen meist eine leichte Asymmetrie: Die Fläche rechts des Maximums ist leicht größer als die Fläche links des Maximums. Solche Verteilungen können sehr gut durch eine logarithmische Normalverteilung beschrieben werden:

$$p(L) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta L^2}} \exp\left(-\frac{\{\ln(L/L_{\max})\}^2}{2\beta^2}\right), \quad (5.21)$$

mit der wahrscheinlichsten Kristallitgröße (d.h. das Maximum der Verteilung)  $L_{\max}$  und dem Parameter  $\beta$ , der mit der Standardabweichung  $\sigma$  und der mittleren Kristallitgröße  $\bar{L}$  über die Relation

$$\exp(\beta^2) = 1 + \left(\frac{\sigma}{\bar{L}}\right)^2 \quad (5.22)$$

verknüpft ist. Die mittleren Kristallitgrößen  $\bar{L}$  sind dabei leicht größer als die wahrscheinlichsten Kristallitgrößen  $L_{\max}$ . Mit zunehmender Partikelanzahldichte werden die Verteilungen immer enger und die mittlere Kristallitgröße fällt sehr schnell ab. Mit dieser Vorgehensweise können mittlere Kristallitgrößen der PnBAPS68- Probe in einem Konzentrationsbereich von  $(18 \leq n \leq 28) \mu\text{m}^{-3}$  ermittelt und über Gleichung 5.19 die Nukleationsratendichten  $J_{AVR}$  berechnet werden. Beide Größen sind in Abbildung 5.25 gegen die Partikelanzahldichte aufgetragen. Die Kristallitgrößen nehmen, ähnlich den Ergebnissen aus Lichtstreuungsmessungen, hyperbolisch mit steigendem  $n$  ab. Die Nukleationsratendichten  $J_{AVR}$  wachsen über den untersuchten Konzentrationsbereich um vier Größenordnungen an. In einer halblogarithmischen Darstellung flacht die Steigung von  $J_{AVR}$  bei größeren  $n$ - Werten etwas ab, wie aus dem Vergleich eines linearen Fits an die ersten drei Datenpunkte hervorgeht. Weiterhin stimmen die Daten mit den aus Lichtstreuexperimenten erzielten Nukleationsratendichten innerhalb des überlappenden Partikelkonzentrationsbereichs  $(24, 7 \leq n \leq 28, 1) \mu\text{m}^{-3}$  quantitativ sehr gut überein. Ein genauer Vergleich wird im nächsten Abschnitt gegeben.

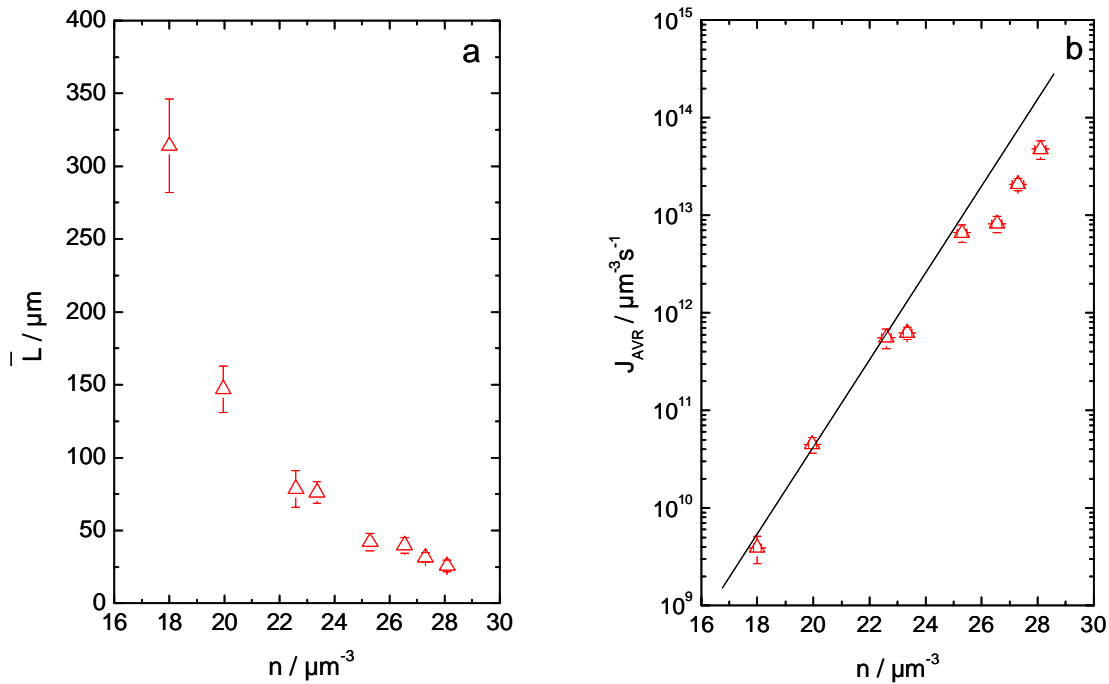


Abbildung 5.25: a) Mittlere Kristallitgrößen aus Kristallitgrößenverteilungen aufgetragen gegen die Partikelanzahldichte. b) Halblogarithmische Darstellung der Nukleationsraten-dichte  $J_{AVR}$  gegen die Partikelanzahldichte. Berechnet wurden die Datenpunkte mit den in a) dargestellten mittleren Kristallitgrößen unter Anwendung von Gleichung 5.19. Die Daten ordnen sich in etwa entlang einer Geraden an. Dieses unterstreicht die exponentielle Abhängigkeit der Nukleationsratendichte von dem Grad der Übersättigung, welche in diesem Konzentrationsbereich nahezu linear von  $n$  abhängt. Zum Vergleich wurde ein linearer Fit durch die ersten drei Datenpunkte gelegt. Bei höherer Partikelanzahldichte zeigt sich eine leichte Abflachung des Kurvenverlaufs, welche bei noch höheren Partikelanzahldichten immer signifikanter wird, wie aus Abbildung 5.23 hervorgeht.

**Zeitaufgelöste Videomikroskopie:** Für höhere Konzentrationen ( $n > 30\mu\text{m}^{-3}$ ) werden die Kristallite zu klein, so dass die polmikroskopische Analyse vollständig verfestigter Proben nicht mehr angewendet werden kann. Stärkere Vergrößerungen gehen nur zu lasten des Auflösungsvermögens und des Kontrastes. Für zu niedrige Konzentrationen ( $n < 15\mu\text{m}^{-3}$ ) kommt es zur Konkurrenz zwischen homogener Nukleation und heterogen induzierten Wandkristallwachstum, wie dies eindrucksvoll in Abbildung 5.26 gezeigt wird. Diese Sequenz von Aufnahmen einer PnBAPS68- Probe bei  $n = (11, 1 \pm 0, 5)\mu\text{m}^{-3}$  wurde von J. Liu mit Bragg- Mikroskopie in seitlicher Montierung einer  $2\text{mm}$  dicken Flachzelle erzielt. Während dunkelblau erscheinende Wandkristalle von oben und unten zur Zellenmitte wachsen, nukleiert in der Mitte ein homogener, zunächst sphärisch anwachsender Kristallit, der schließlich durch das Zusammentreffen mit den Wandkristallen in eine ellipsoide Form gezwungen wird. Bei Erhöhung der Partikelanzahldichte gewinnt die homogene Nukleation die Überhand und wird letztendlich zum dominanten Prozess der Verfestigung, durch welche das Wandkristallwachstum frühzeitig aufgehalten wird [233, 234].

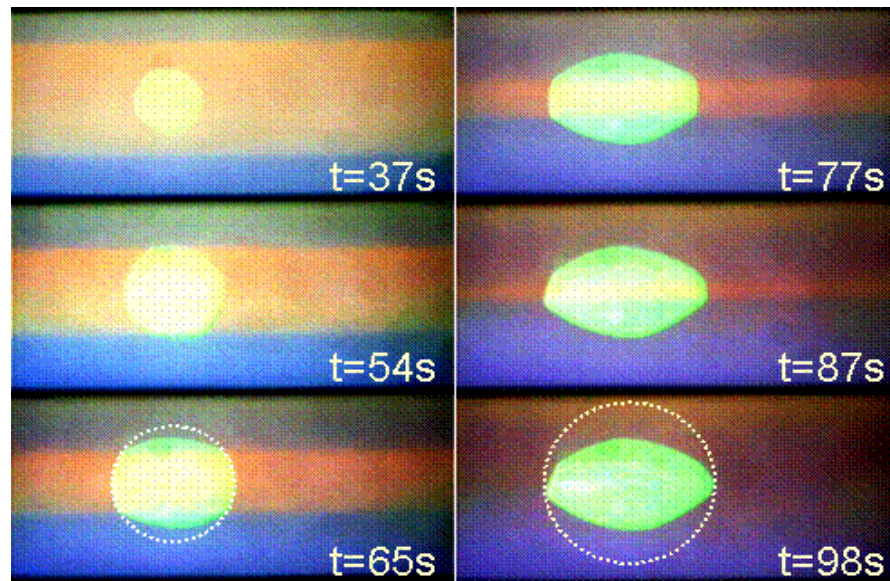


Abbildung 5.26: Bragg- mikroskopische Aufnahmen des Verfestigungsprozesses einer Schmelze der PnBAPS68- Probe bei einer Konzentration von  $n = (11,1 \pm 0,5)\mu\text{m}^{-3}$  im salzfreien Zustand. Die Aufnahmen wurden zu den angegebenen Zeiten nach Beendigung der Scherung bei  $t = 0$  gemacht. Die Höhe eines Bildes entspricht 2mm. Der Beleuchtungswinkel wurde für den homogen nukleierten Kristall in der Zellenmitte optimiert. Die orange gefärbte Region in der Zellenmitte ist die Scherschmelze, die dunkelblauen und aubergine gefärbten Regionen an den Zellenwänden sind die heterogen nukleierten Wandkristalle. Der helle, gelblich gefärbte und homogen nukleierte Kristallit wächst mit einer anderen Orientierung als die Wandkristalle zunächst sphärisch, bis er mit den Wandkristallen zusammenstößt, in dieser Richtung sein Wachstum einstellt und somit nach der kompletten Verfestigung eine ellipsoide Form besitzt. Der gestrichelte Kreis markiert die Oberfläche des Kristalls im Falle eines ungestörten Wachstums. Der sich somit ergebenden Überlappungsregion zwischen Wandkristall und Bulk- Kristall wird in der erweiterten KJMA- Theorie Rechnung getragen.

Dies wird besonders deutlich an Abbildung 5.27, in der drei zeitlich aufeinander folgende Aufnahmen der PnBAPS68- Suspension während des Nukleationsprozesses bei einer Konzentration von  $n = 19\mu\text{m}^{-3}$  zu sehen sind. Es erscheinen mit fortschreitender Zeit zahlreiche homogen nukleierte und sphärisch wachsende Kristallite, die so lange ungestört an Volumen zunehmen bis sie schließlich zusammenstoßen. Nach vollständiger Kristallisation des Probenvolumens zeigt sich ein Bild ähnlich der mosaikartigen Kristallitanordnung in Abbildung 3.25. Es sei hier darauf hingewiesen, dass die in Abbildung 5.27 gezeigten Einzelaufnahmen denen in Abbildung 3.29 entsprechen, jedoch mit einem Bildanalyseprogramm die Farben der Kristallite intensiviert und der Kontrast gesteigert wurde. Eine solche direkte Beobachtung der Nukleationsprozesse wurde insgesamt bei Partikelanzahl-dichten von  $18\mu\text{m}^{-3}$ ,  $19\mu\text{m}^{-3}$  und  $19,9\mu\text{m}^{-3}$  durchgeführt. Die Technik der zeitaufgelösten Videopolarisationsmikroskopie ermöglicht die Auszählung neu entstandener wachstumsfähiger Keime innerhalb eines Zeitintervalls und gibt somit einen Zugang zur Zeitabhängigkeit der Nukleationsrate. Um eine ausreichende Menge an Kristalliten zu zählen, werden bei jeder Konzentration  $k = 5 - 7$  Wachstumsprozesse bis zur vollständigen Verfestigung

in einem Volumen von  $V_0 = 1,789\text{mm}^3$  beobachtet. Es wird immer die Anzahl neu erscheinender Kristallite  $m_i(t)$  zur Zeit  $t = i \cdot \Delta t$  innerhalb des Zeitintervalls  $\Delta t$  nach Beginn der Nukleation zum Zeitpunkt  $t = 0$  gezählt. Für den untersuchten Konzentrationsbereich erwies sich dabei die Wahl von  $\Delta t = 0,2\text{s}$  als günstig.

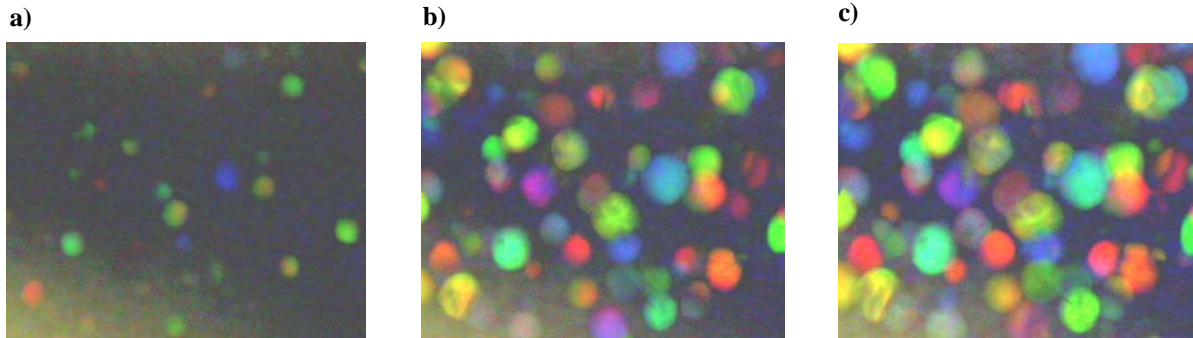


Abbildung 5.27: *Homogene Nukleation und Wachstum der PnBAPS68- Probe beobachtet mit Videopolarisationsmikroskopie ( $n = 19\mu\text{m}^{-3}$ , Bildgröße:  $1,55 \times 1,16\text{mm}^2$ , Zellentiefe:  $1\text{mm}$ ). Aufnahmen wurden a)  $3\text{s}$ , b)  $5\text{s}$ , c)  $7\text{s}$  nach Beendigung der Scherung vorgenommen. Die Bildfolge ist identisch mit derjenigen in Abbildung 3.29, wurde jedoch mit Bildanalyseprogrammen farbtintensiviert und im Kontrast erhöht. Dies erleichtert die Identifizierung einzelner Kristalle nach ihrer Entstehung, bis es zur optischen Überlappung kommt. Bei hohen Partikelanzahldichten und kleinen Kristallitgrößen schränkt die zunehmende optische Überlappung die Anwendbarkeit dieser Analysemethode stark ein.*

Für eine Folge von sechs gefilmten Nukleationsprozessen bei  $n = 19\mu\text{m}^{-3}$  ist das resultierende Histogramm in Abbildung 5.28 dargestellt. Die Anzahl der über einen Beobachtungszeitraum  $t$  gezählten Kristallite,  $M(t) = \sum_{i,k} m_i(t)$ , steigt zunächst steil an und sättigt schließlich bei einem Endwert von 340 ab. Die Nukleationsraten  $\Gamma_i(t)$  werden aus den Histogramm Daten als gleitender Durchschnitt über Zeitintervalle von  $1\text{s}$  in Einheiten von  $\text{s}^{-1}$  berechnet, d.h. die Summe der  $m_i(t)$  von  $i-2$  bis  $i+2$  wird bestimmt und anschließend der Durchschnitt berechnet. Nach einer kurzen Induktionszeit steigt  $\Gamma(t)$  steil an und geht schließlich in ein flach verlaufendes Maximum über, um danach zunächst steil, dann immer flacher abzufallen. Bis zu einer Zeit von  $t = 7\text{s}$  können ausreichend viele Kristallite pro Zeitintervall  $\Delta t$  gezählt werden. Eventuelle optische Überlappungen von Kristallen aus unterschiedlichen Zellentiefen und damit verbundene Verfärbungen können vernachlässigt werden. Bei größeren Zeiten und insbesondere bei höheren Konzentrationen sowie den damit verbundenen kleineren Kristalliten kann die Nukleationsrate leicht unterschätzt werden, da Kristallkeime in oberen Zellenregionen dahinter liegende Nukleationsereignisse verdecken können. Ein Beispiel einer optischen Überlappung mehrerer Kristallite, die trotzdem noch deutlich trennbar sind, ist in Abbildung 5.27b und c in der oberen rechten Ecke zu erkennen. Für die Nukleationsraten in Abbildung 5.28 bedeutet dies, dass der beobachtete Abfall bei  $t \approx 5,5\text{s}$  nicht durch ungezählte Nukleationsereignisse zustande kommt. Für Zeiten  $t > 9\text{s}$  können jedoch solche versteckten Nukleationsereignisse nicht mehr ausgeschlossen werden.

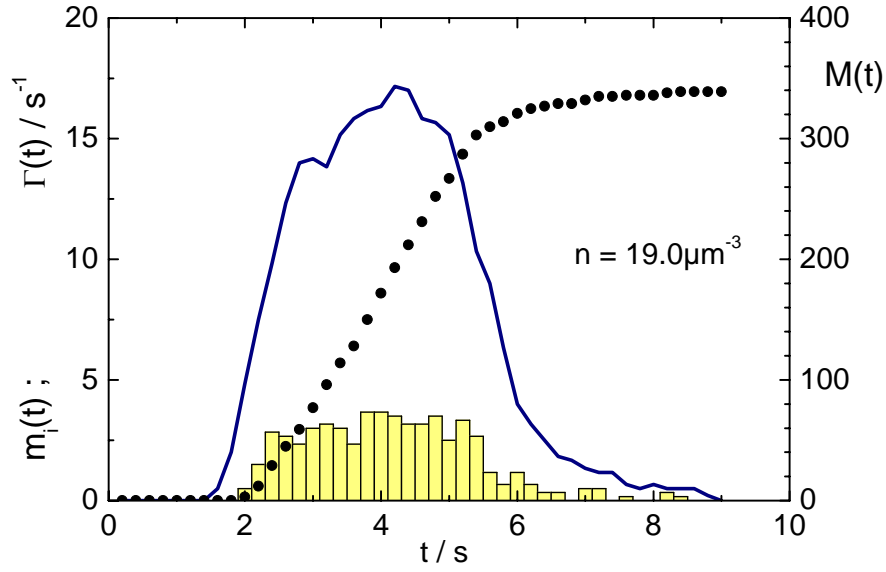


Abbildung 5.28: Aus den videomikroskopischen Filmaufnahmen eines Nukleationsprozesses der PnBAPS68-Probe bei  $n = 19\mu\text{m}^{-3}$  im salzfreien Zustand extrahierte Daten. Das Beobachtungsvolumen betrug  $V_0 = 1,789\text{mm}^3$ . Das Balkendiagramm (linke Skalierung) gibt die Anzahl  $m_i(t)$  der neu erscheinenden Kristallite in  $0,2\text{s}$ - Intervallen wieder. Die Rauten (rechte Skalierung) beschreiben die komplette Anzahl der gezählten Kristallite  $M$  summiert über sechs unabhängige Videosequenzen zu einem Zeitpunkt  $t$ . Die durchgezogene Kurve stellt die zeitabhängige Nukleationsrate  $\Gamma(t)$  als gleitenden Durchschnitt über Zeitintervalle von  $1\text{s}$  dar. Nach einer kurzen Induktionsperiode steigt die Rate steil an und passiert zwischen  $2,5\text{s}$  und  $5,5\text{s}$  ein flach verlaufendes Maximum von ungefähr  $15\text{s}^{-1}$ . Danach fällt die Nukleationsrate zunächst steil, dann flacher ab. Nach einer Zeit von  $9\text{s}$  können keine Nukleationsereignisse mehr beobachtet werden.

### Nukleationsratendichten aus direkten videomikroskopischen Beobachtungen:

Während die Nukleationsraten  $\Gamma(t)$  direkt aus videomikroskopischen Beobachtungen zugänglich sind, erfordert der Vergleich mit Aussagen der klassischen Nukleationstheorie die Angabe der Nukleationsratendichte  $J(t) = \Gamma(t)/V_F(t)$ , wobei  $V_F(t)$  das zum Zeitpunkt  $t$  frei zugängliche Volumen beschreibt.  $V_F(t)$  ist allerdings nicht direkt messbar. Lediglich zu Beginn des Nukleationsprozesses ist dieses Volumen identisch mit dem Beobachtungsvolumen  $V_0 = 1,789\text{mm}^3$ . Deshalb benötigt man ein Modell, welches die Zeitabhängigkeit des frei zugänglichen Volumens wiedergibt. Dazu werden die grundlegenden Annahmen des KJMA- Modells übernommen. Solange die einzelnen Kristallite weit voneinander entfernt liegen, wird das durch homogene Nukleationsprozesse eingenommene Volumen durch

$$V_B(t) = \sum_i \frac{4\pi}{3} m_i (v \cdot (t - \tau_i))^3 \quad (5.23)$$

ausreichend beschrieben. Die Anzahl  $m_i$  der zu einem Zeitpunkt  $\tau_i$  nukleierten Kristallite kann durch videomikroskopische, die Wachstumsgeschwindigkeit durch Bragg- mikroskopische Messungen angegeben werden. Das relative freie Volumen in einer solch frühen

Phase des Verfestigungsprozesses beträgt damit:

$$F(t) = \frac{V_F(t)}{V_0} = \frac{V_0 - V_B(t)}{V_0}. \quad (5.24)$$

Wie aus Abbildung 5.27a hervorgeht, können die Kristallite im Anfangsstadium tatsächlich in guter Näherung als sphärisch betrachtet werden, jedoch treffen sie im fortgeschrittenen Stadium aufeinander und/oder stoßen mit den heterogen nukleierten Wandkristallen zusammen. In die jeweilige Richtung stellen sie dadurch ihr Wachstum ein und tragen somit weniger effektiv zur Reduzierung des freien Volumens bei. Der einfache Ansatz mit Gleichung 5.24 kann also mit fortschreitender Zeit nicht mehr in der angegebenen Form angewendet werden. Gut zu beobachten ist dies in Abbildung 5.26. Der homogene Kristallit trifft mit fortschreitender Zeit mit den von beiden Seiten aufwachsenden Wandkristallen zusammen und stellt somit sein Wachstum in vertikaler Richtung ein. In horizontaler Richtung wächst er weiter an, was schließlich zu seiner linsenartigen Form führt.

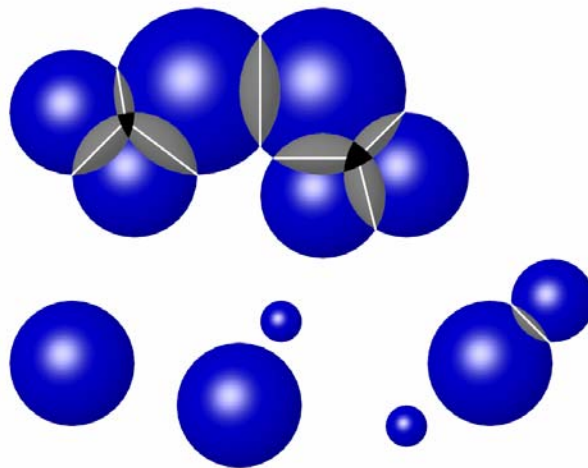


Abbildung 5.29: Schematische Darstellung der Überlappungsregionen sphärisch wachsender Kristallite. Im realen Fall stellt sich das Wachstum beim Zusammentreffen zweier Kristallite ein (weiße Linien). In dem KJMA-Modell ist eine Überlappung erlaubt (graue Zonen (2-fache Überlappung) und schwarze Zonen (3-fache Überlappung)), wird aber in der Berechnung des relativen freien Volumens (Gleichung 5.25) berücksichtigt.

Die gestrichelte Linie markiert das Volumen, welches der Kristallit ohne Beeinflussung des isotropen Wachstums einnehmen würde. Ebenso kann eine solche Situation zwischen zwei oder mehreren sphärischen Kristalliten eintreten, wie dies in Abbildung 5.29 schematisch dargestellt ist. Dieses so genannte Überlappvolumen muss in der Berechnung des relativen freien Volumens mit dem einfachen Ansatz nach Gleichung 5.24 unter anderem einkalkuliert werden. Die Herleitung des letzteren Falls ist schon in der Einführung des KJMA-Modells als wichtiges Zwischenergebnis aufgetreten (siehe Kapitel 2.4.2, Gleichung 2.43). Das relative freie Volumen für rein homogene Prozesse unter Berücksichtigung des

Überlappvolumens lässt sich danach durch

$$F(t) = \exp\left(\frac{-V_B(t)}{V_0}\right) = \exp\left(\frac{-\sum_i \frac{4\pi}{3} m_i (v \cdot (t - \tau_i))^3}{V_0}\right) \quad (5.25)$$

beschreiben. Dieses Resultat wird für videomikroskopische Beobachtungen bei  $n = 19 \mu\text{m}^{-3}$  in Abbildung 5.31a als offene quadratische Symbole dargestellt. Die Kurve zeigt zunächst keine gravierende Änderung, fällt jedoch nach 6s mit zunehmender Steigung ab und läuft dann schließlich asymptotisch gegen Null. In der hier angewendeten Form mikroskopischer Beobachtung in einer Flachzelle müssen allerdings zwei Schwierigkeiten berücksichtigt werden. Zunächst erscheinen kleine Kristallite äußerst intensitätsschwach und sind deshalb erst ab einem Radius von  $R_0 \approx 20 \mu\text{m}$  zu erkennen. Des Weiteren wächst ein Wandkristall mit der konstanten Geschwindigkeit  $v_W = v_\infty$  von der Zellenoberfläche der Größe  $A$  in Richtung der Zellenmitte, dessen Einfluss auf die Volumenreduzierung beachtet werden muss. Außerdem kann unter bestimmten Präparationsbedingungen (abhängig von Übersättigungsgrad der Schmelze und der auferlegten Scherrate im Präparationskreislauf) ein Wandkristallkeim mit einer Dicke  $d_0$  schon vor der Unterbrechung der Scherung präsent sein, der das freie Volumen von Anfang an verkleinert.

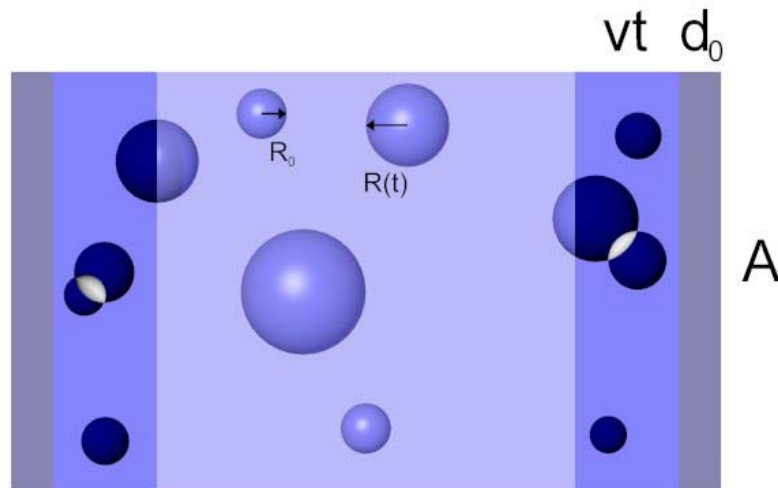


Abbildung 5.30: Querschnitt eines Nukleationsprozesses in einer Flachzelle. Die violetten Bereiche stellen die Wandkristallkeime zum Zeitpunkt  $t = 0$  mit der Dicke  $d_0$  dar. Die Wandkristalle wachsen mit der Geschwindigkeit  $v$  auf dem Wandkeim auf und überlappen mit den homogen nukleierten Kristallen. Diese Überlappungen sind dabei dunkelblau dargestellt, die der homogenen Kristallite untereinander sind weiß unterlegt. Die homogenen Keime sind erst ab einem Radius von  $R_0$  sichtbar und wachsen sphärisch mit  $R(t)$  an.

Die notwendige Erweiterung der Gleichung 5.25, die beschriebene Komplikationen berücksichtigt, soll im Folgenden hergeleitet werden. Dazu ist Abbildung 5.30 zu betrachten. Zur Zeit  $t = 0$  ist das gesamte Volumen  $V_0$  von der Schmelze eingenommen, mit Ausnahme zweier, von Wandkristallkeimen belegter Bereiche mit dem Volumen  $V_N = 2Ad_0$ . Der ab  $t = 0$  mit  $v_W$  aufwachsende Wandkristall füllt nach der Zeit  $t$  ein Volumen

von  $V_W = 2Av_W t$ . Homogen nukleierte Kristalle entstehen räumlich zufallsverteilt in der Schmelze mit einem Anfangsradius von  $R_0$  und wachsen sphärisch mit der Geschwindigkeit  $v$ . Um  $F(t)$  zu bestimmen, wird zunächst von einer vereinfachten Situation ausgegangen, in der weder Wandkristallkeime noch Wandkristalle präsent sind ( $d_0 = 0$ ,  $v_W = 0$ ). Der Verfestigungsprozess bleibt also auf die homogene Nukleation beschränkt. Weiterhin soll der Keimbildungsprozess in  $k$  aufeinander folgenden, diskreten Nukleationsereignissen zu den Zeiten  $\tau_i = \tau_1, \tau_2, \dots, \tau_k$  stattfinden und beim jeweiligen Ereignis  $m_i$  wachstumsfähige Kristallkeime entstehen. Es bezeichne nun  $q_i(t - \tau_i)$  den Volumenanteil der Schmelze zum Zeitpunkt  $t$  nach einem einzigen Nukleationsereignis zum Zeitpunkt  $\tau_i$  mit  $t > \tau_i$ . Mit  $\rho_i = m_i/V_0$  berechnet sich dieser Volumenanteil zu  $q_i(t - \tau_i) = \exp\left(-\frac{4\pi}{3}\rho_i(v \cdot (t - \tau_i))^3\right)$ . Dieser Ausdruck umfasst den Überlapp der sphärischen Kristallite. Für ein einziges Nukleationsereignis zum Zeitpunkt  $\tau_1 = 0$  mit  $m_1$  Keimen reduziert sich dies zu

$$F(t) = \exp\left(-\frac{4\pi}{3}\rho \cdot R(t)^3\right) \quad (5.26)$$

mit  $R(t) = vt$ . Für  $k$  aufeinander folgende Ereignisse berechnet sich dann das relative freie Volumen für  $\tau_{j+1} > t > \tau_j$  (mit  $1 \leq j \leq k$ ) als Produkt der relativen freien Volumina der Einzelereignisse:

$$F(t) = Q(t) = \prod_{i=1}^j q_i(t - \tau_i) = \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^j \rho_i (v \cdot (t - \tau_i))^3\right). \quad (5.27)$$

Die Einführung des Wandkristallwachstums hat nun zwei Effekte. Zum einen reduziert sich dadurch das freie Volumen, zum anderen wird die Keimdichte  $\rho_i$  im Experiment beeinflusst, da das Referenzvolumen zum Nukleationszeitpunkt  $\tau_i$  von  $V_0$  auf  $V_0 - 2Av_W\tau_i$  geschrumpft ist. Deshalb verändert sich der Ausdruck für  $q_i(t - \tau_i)$  wie folgt:

$$q_i(t - \tau_i) = \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \frac{m_i}{V_0 - 2Av_W\tau_i} (v \cdot (t - \tau_i))^3\right). \quad (5.28)$$

Für  $k$  aufeinanderfolgende Ereignisse ergibt sich dann:

$$Q(t) = \prod_{i=1}^j q_i(t - \tau_i) = \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^j \frac{m_i}{V_0 - 2Av_W\tau_i} (v \cdot (t - \tau_i))^3\right), \quad (5.29)$$

wobei wieder  $\tau_{j+1} > t > \tau_j$  gilt. Das relative freie Volumen erhält man nun mit dieser Formel durch Subtraktion des relativen Wandkristallvolumens:  $F(t) = Q(t) - W(t)$ . Ohne Berücksichtigung des homogen nukleierten Kristallvolumens würde sich der Wandanteil einfach durch  $W(t) = (2Av_W t)/V_0$  angeben lassen. Mit Berücksichtigung des homogen nukleierten Anteils ist  $W(t)$  kleiner (siehe Abbildung 5.30). Der Ansatz für  $W(t)$  lautet damit:  $W(t) = (2Av_W t)/V_0 - B(t)$ , wobei  $B(t)$  den Volumenanteil der Überlappungsregionen zwischen Wandkristall und sphärischen Kristalliten darstellt. Dieser Anteil kann bestimmt werden mit Hilfe des Volumenanteils der homogen nukleierten Kristalle  $(1 - Q(t))$  gewichtet mit dem Wandkristallanteil, der die homogenen Kristallkeime nicht berücksichtigt:

$$B(t) = \frac{2Av_W t}{V_0} \left(1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^j \frac{m_i}{V_0 - 2Av_W\tau_i} (v \cdot (t - \tau_i))^3\right)\right). \quad (5.30)$$

Damit folgt für den freien Volumenanteil:

$$\begin{aligned}
 F(t) &= Q(t) - W(t) = Q(t) - \frac{2Av_W t}{V_0}(1 - Q(t)) \\
 &= \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^j \frac{m_i}{V_0 - 2Av_W \tau_i} (v \cdot (t - \tau_i))^3\right) \\
 &\quad - \left(\frac{2Av_W t}{V_0} - \frac{2Av_W t}{V_0} \left(1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^j \frac{m_i}{V_0 - 2Av_W \tau_i} (v \cdot (t - \tau_i))^3\right)\right)\right),
 \end{aligned}$$

was sich reduzieren lässt zu:

$$F(t) = \left(\frac{V_0 - 2Av_W t}{V_0}\right) \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^j \frac{m_i}{V_0 - 2Av_W \tau_i} (v \cdot (t - \tau_i))^3\right). \quad (5.31)$$

In dieser Gleichung müssen nun die Wandkristallkeime der Dicke  $d_0$  mit einbezogen werden. Da diese für Zeiten  $t \geq 0$  vorhanden sind, reduziert sich das anfängliche Volumen  $V_0$  auf  $V_0 - 2Ad_0$ . Des Weiteren wird der anfängliche Radius der sphärischen Keime  $R_0$  in der Zeitabhängigkeit der Kristallitradien für  $t > \tau_i$  durch  $R(t) = R_0 + v \cdot (t - \tau_i)$  berücksichtigt. Damit lautet das Endresultat:

$$\begin{aligned}
 F(t) &= \left(\frac{V_0 - 2Ad_0 - 2Av_W t}{V_0 - 2Ad_0}\right) \cdot \\
 &\quad \exp\left(-\frac{4\pi}{3} \sum_{i=1}^j \frac{m_i}{V_0 - 2Ad_0 - 2Av_W \tau_i} (R_0 + v \cdot (t - \tau_i))^3\right). \quad (5.32)
 \end{aligned}$$

In Abbildung 5.31a werden einige Verläufe des freien Volumenanteils  $F$  für unterschiedlich gewählte Parameter gezeigt. Mit  $d_0 = 0$ ,  $R_0 = 0$  und  $v_W = 0$  reduziert sich Gleichung 5.32 wieder zu 5.25 und man erhält den ursprünglichen Verlauf (offene Quadrate). Als nächstes wird ein anfänglicher Kristallitradius von  $R_0 = 20\mu m$  gewählt (offene nach unten gerichtete Dreiecke). Dieses Ergebnis ist dem vorherigen sehr ähnlich, erscheint aber zu kleineren Zeiten hin verschoben. Weiterhin wird mit  $v_W = 17,1\mu m s^{-1}$  das Wandkristallwachstum zunächst ohne Wandkristallkeime (gefüllte Quadrate) und schließlich mit Wandkristallkeimen der Dicke  $d_0 = 100\mu m$  (offene Rauten) eingeführt. Im ersteren Fall fällt  $F$  zunächst näherungsweise linear ab, beschleunigt nach 5s seinen Abfall und läuft bei größeren Zeiten asymptotisch gegen Null. Im letzteren Fall verläuft die Kurve fast parallel zu derjenigen ohne Wandkristallkeime, erscheint aber nach unten verschoben. Die Anwendung verschiedener zeitlicher Verläufe  $F(t)$  hat einen quantitativen Einfluss auf die zeitliche Entwicklung der Nukleationsratendichten  $J(t)$ . Qualitativ sind sich jedoch die ergebenden Verläufe sehr ähnlich. Dies wird mit Abbildung 5.31b demonstriert, in der die resultierenden  $J(t)$  bei einer Partikelanzahldichte von  $n = 19\mu m^{-3}$  gezeigt werden. Nach einer kurzen Zeitspanne steigen die Nukleationsratendichten für einige Sekunden auf einen Plateauwert von  $J_{Max} \approx 10^{11} m^{-3} s^{-1}$ .

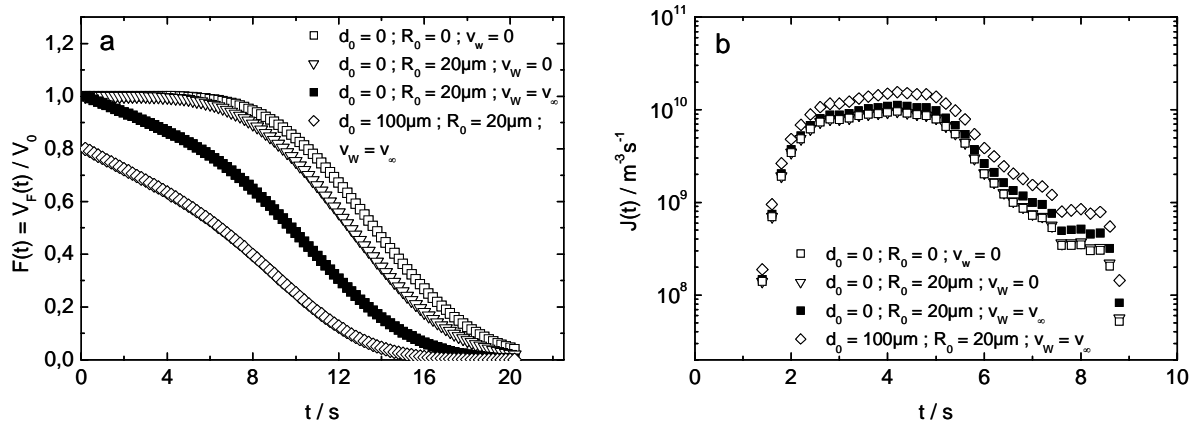


Abbildung 5.31: a) Relatives freies Volumen der verbleibenden Schmelze berechnet mit Gleichung 5.32. Die einzelnen Verläufe umfassen den Überlapp der Kristallite unter Berücksichtigung verschiedener Initialisierungsparameter, wie sie im Diagramm angegeben sind. Nähere Details finden sich im Text. b) Vergleich der aus den Verläufen des freien Volumenanteils berechneten Nukleationsratendichte für eine Partikelkonzentration von  $n = 19,0\mu\text{m}^{-3}$ . Man beachte die gute Übereinstimmung der maximalen Ratendichten in der ersten Plateauregion zwischen  $t \approx (2 - 5)s$ .

Danach fällt  $J$  um eine Größenordnung ab. Der Unterschied zwischen den verschiedenen Verläufen der Ratendichten ist vergleichsweise klein und überschreitet im Plateaubereich eine relative Abweichung von 30% nicht, steigt allerdings bei größeren Zeiten auf ca. 70% an. Nur die Berechnung von  $J(t)$  unter Einbeziehung von Wandkristallkeimen mit  $d_0 = 100\mu\text{m}$  zeigt eine signifikante Abweichung zu größeren Werten.

Mit dieser Vorgehensweise können nun Nukleationsratendichten aus direkter videomikroskopischer Observation von allen drei untersuchten Partikelanzahldichten,  $18\mu\text{m}^{-3}$ ,  $19\mu\text{m}^{-3}$  und  $19,9\mu\text{m}^{-3}$ , quantitativ ausgewertet werden. Für die drei Konzentrationen zeigt Abbildung 5.32a-c Histogramme der durchschnittlichen Anzahl von Keimen, die pro Zeitintervall  $\Delta t = 0,2s$  erscheinen, sowie die Zeitabhängigkeit der Summe  $M$  aller bis zum Zeitpunkt  $t$  gezählten Kristallite pro Durchlauf. In allen drei Fällen steigt  $M(t)$  linear nach einer Zeit von  $\tau_{ind} = (1,5 - 2)s$  an. Mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von  $v = 1,05 \cdot v_\infty$  ist diese Zeitspanne geringfügig größer als die Zeit welche die Kristallite benötigen, um von  $R = 0$  auf  $R = 20\mu\text{m}$  anzuwachsen. Der Zeitunterschied entspricht der Induktionszeit, die in allen drei Fällen weniger als 1s beträgt. Nach einigen Sekunden sättigt in allen drei Fällen die Summe  $M(t)$  ab. Die Sättigungszeit vermindert sich dabei rapide mit steigendem  $n$  zu kleineren Zeiten, während der Sättigungswert extrem zunimmt, d.h. mehr Keime entstehen innerhalb kürzerer Zeitperioden. Dies wirkt sich auch auf die Nukleationsraten  $\Gamma(t)$  aus, wie in Abbildung 5.32d zu erkennen ist. Mit steigenden  $n$  wachsen auch die Raten stark an, die Flächen unterhalb der Kurven nehmen rapide zu und die Maximalrate verschiebt ihre Position zu kleineren Zeiten.

Wie sich in seitlicher Beobachtung der Flachzelle zeigt, kommt es in allen drei Fällen zu einem Wandkristallwachstum, jedoch kann kein signifikanter Wandkristallkeim zum Zeitpunkt  $t = 0$  erkannt werden. Somit wird zur Bestimmung des freien Volumenanteils

in diesem Falle  $R_0 = 20\mu\text{m}$ ,  $v_W = 17,1\mu\text{m}\text{s}^{-1}$  und  $d_0 = 0$  gewählt. Dieser Parametersatz entspricht in Abbildung 5.31 der Kurve aus gefüllten Quadraten.

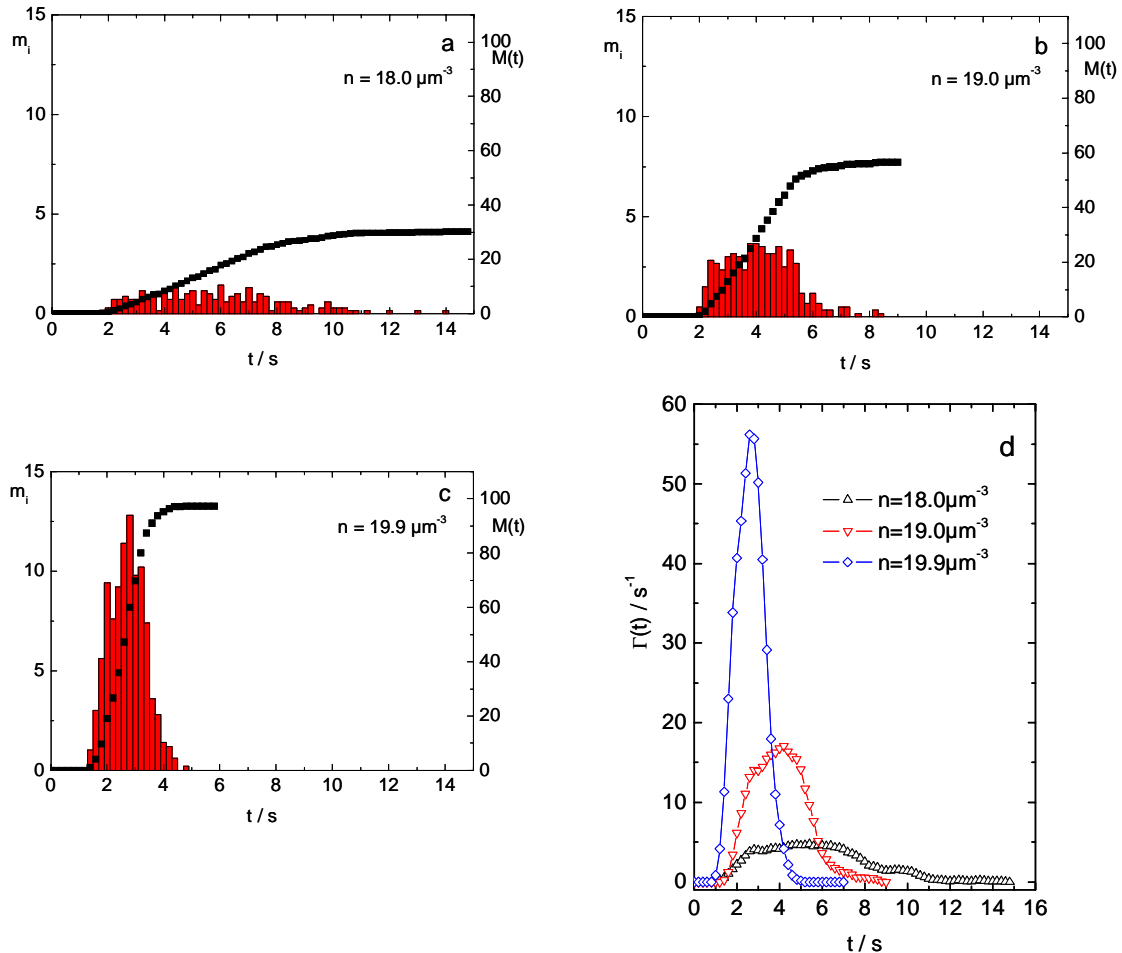


Abbildung 5.32: Analyse der drei Serien von Videoaufnahmen der vollentsalzten PnBAPS68- Probe für die Konzentrationen a)  $n = 18\mu\text{m}^{-3}$ , b)  $n = 19\mu\text{m}^{-3}$  und c)  $n = 19,9\mu\text{m}^{-3}$ . Die Daten wurden bei jeder Konzentration über 5-7 Durchläufe gemittelt. Gezeigt werden die Histogramme der durchschnittlichen Anzahl von Keimen die pro Zeitintervall  $\Delta t = 0,2\text{s}$  neu in Erscheinung treten (linke Skalierung) und die Summe  $M(t)$  der gemittelten Anzahl von Kristalliten pro Durchlauf (rechte Skalierung). d) Nukleationsraten  $\Gamma(t)$  für alle drei Partikelkonzentrationen.

Abbildung 5.33a zeigt alle Verläufe  $F(t)$ . Der anfängliche lineare Abfall aufgrund des Wandkristallwachstums ist in allen Fällen identisch. Mit steigendem  $n$  setzt der beschleunigte Abfall jedoch früher und mit größerer Steigung ein. Die durch Anwendung dieser Verläufe bestimmten Nukleationsratendichten  $J(t)$  werden in Abbildung 5.33b gezeigt. Division der Raten durch die abfallenden Volumina der Schmelze  $V_F(t) = F(t) \cdot V_0$  ergeben Kurven, die ein annähernd konstantes Plateau in der resultierenden Ratendichte zeigen. Auch wenn die Kurven in ihrer Form sehr ähnlich erscheinen, gibt es einige Punk-

te, die eine genauere Betrachtung verdienen. Die Zeit für die Phasenumwandlung ebenso wie die Breite der Plateuregion sinkt deutlich mit höherer Konzentration der Partikel.

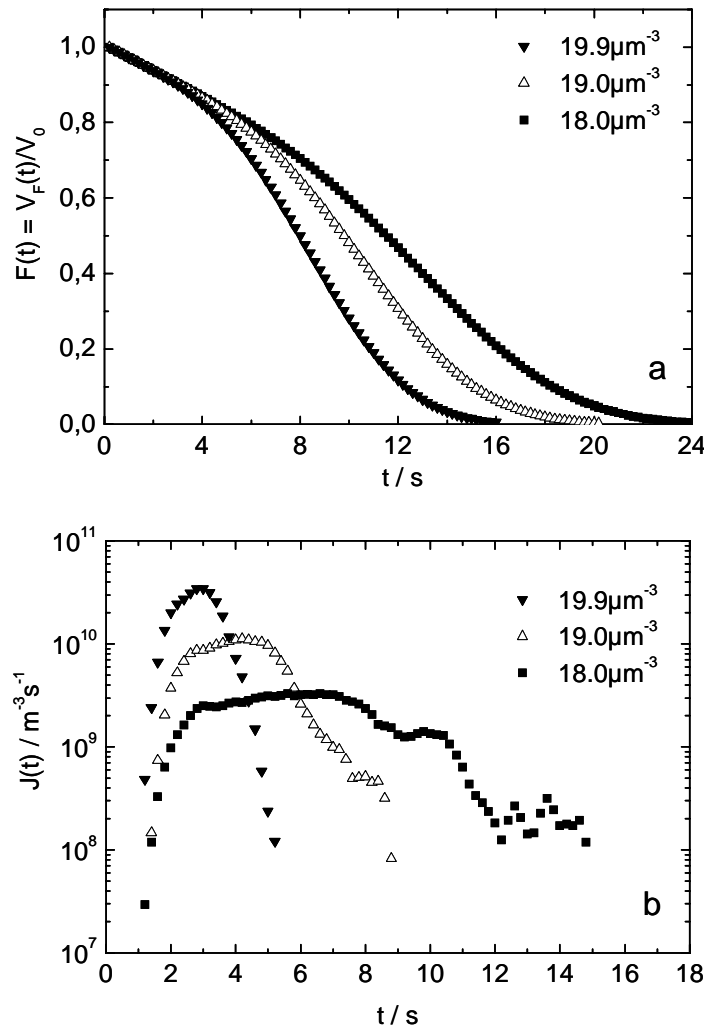


Abbildung 5.33: Berechnung von Nukleationsratendichten: a) relativer Volumenanteil  $F(t)$  der Schmelze für deionisierte Proben der PnBAPS68- Partikel bei den drei Anzahldichten  $18 \mu\text{m}^{-3}$  (gefüllte Quadrate),  $19 \mu\text{m}^{-3}$  (offene Dreiecke) und  $19,9 \mu\text{m}^{-3}$  (gefüllte inverse Dreiecke). Die Kurven wurden mit Gleichung 5.32 unter Benutzung der Parameter  $R_0 = 20 \mu\text{m}$ ,  $d_0 = 0$  und  $v_W = 17,1 \mu\text{m s}^{-1}$  berechnet. b) Korrespondierende Nukleationsratendichten  $J(t)$ . Alle Verläufe zeigen eine Plateuregion mit näherungsweise konstantem  $J(t)$ . Mit steigender Partikelanzahldichte schrumpft die Ausdehnung des Plateaus und erscheint leicht zu kleineren Zeiten verschoben. Der Plateauwert  $J_{Max}$  steigt um eine Größenordnung, während  $n$  nur um etwa 10% zunimmt.

Bei  $n = 18 \mu\text{m}^{-3}$  liegt ein zweite Plateau nur etwas niedriger als das erste, während bei  $n = 19 \mu\text{m}^{-3}$  dieser Unterschied deutlich höher erscheint. Für  $n = 19,9 \mu\text{m}^{-3}$  ist diese Dif-

ferenz anscheinend zu groß, um sie beobachten zu können. Dieser Abfall auf einen zweiten Plateauwert und seine  $n$ - Abhängigkeit sind zurzeit noch unverstanden. Das erste Plateau fällt dann ab, wenn das relative freie Volumen in etwa bei  $F \approx 0,65 - 0,85$  liegt. Dies deckt sich grob mit dem Zeitbereich, in dem die Verminderung des freien Volumenanteils in Abbildung 5.33a von seinem linearen Abfall abweicht. Die  $n$ - Abhängigkeit der Maximalwerte der Nukleationsraten  $\Gamma(t)$  transferiert sich in eine entsprechende Abhängigkeit der maximalen Ratendichten  $J_{Max}$ . Die maximale Ratendichte steigt um mehr als eine Größenordnung, während  $n$  nur um etwa 10% erhöht wird. Noch interessanter ist, dass die  $J_{Max}$ - Werte sehr gut mit den Messungen der Nukleationsratendichte an vollständig verfestigten Proben,  $J_{AVR}$ , übereinstimmt, wie dies auch graphisch in Abbildung 5.35 dargelegt und im nächsten Abschnitt weiter diskutiert wird.

### 5.2.5 Vergleich der Methoden

Im vorherigen Abschnitt wurde die Nukleationsratendichte der PnBAPS68 durch Anwendung der Lichtstreuung und videomikroskopischer Beobachtung des Nukleationsprozesses sowie der auskristallisierten Proben bestimmt. Die Kombination dieser Methoden erlaubt eine Bestimmung von  $J$  über acht Größenordnungen. Jede Methode hat dabei ihren charakteristischen Anwendungsbereich hinsichtlich der Partikelanzahldichte  $n$  und Nukleationsratendichte  $J$ .

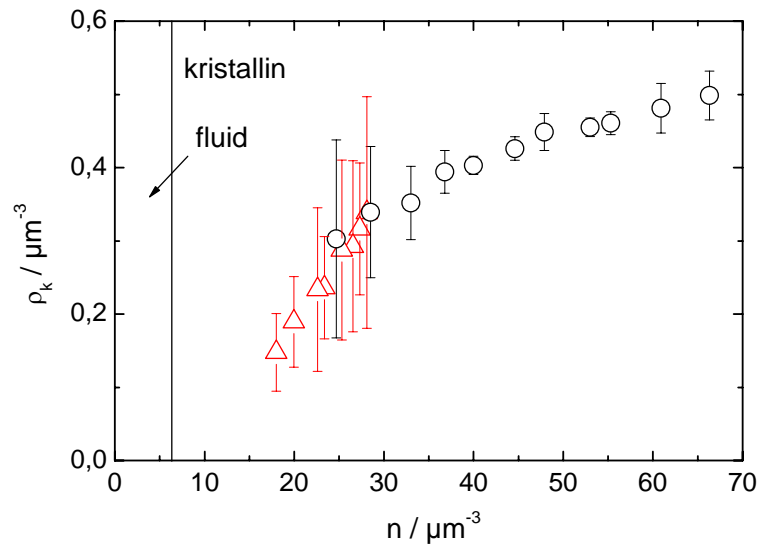


Abbildung 5.34: Abhängigkeit der Kristallitdichte  $\rho_k = \bar{L}^{-3}$  von der Partikelanzahldichte  $n$  der PnBAPS68- Probe, analysiert mit verschiedenen Methoden. Dreiecke ( $\Delta$ ): Polarisationsmikroskopie nach vollständiger Verfestigung, Kreise (o): Lichtstreuung. Beide Verfahren sind in unterschiedlichen, sich überlappenden Konzentrationsbereichen anwendbar. Die Mikroskopie erweitert den analysierbaren Bereich in Richtung kleinerer Partikelkonzentrationen. Die Datensätze stimmen im Konzentrationsbereich  $24,7 \mu\text{m}^{-3} < n < 28,1 \mu\text{m}^{-3}$  sehr gut überein. Weitere Details siehe Text.

Jedoch gibt es zwischen diesen Anwendungsbereichen signifikante Überlappungen. Die jeweiligen Konzentrationsbereiche für Mikroskopie und Lichtstreuexperimente können unter anderem sehr gut mit Abbildung 5.34 dargestellt werden, in der die Kristallitdichte der auskristallisierten Proben,  $\rho_k = 1/\bar{L}^3$ , gegen die Partikelanzahldichte aufgetragen ist. Zusätzlich ist der fluid- kristalline Phasenübergang zum Vergleich eingetragen. Die Kristallitanzahldichte steigt mit  $n$  zunächst steil, dann mit abnehmender Steigung an. Aus diesem Diagramm wird unter anderem die Genauigkeit der Analyse verfestigter Proben mit den unterschiedlichen Verfahren sichtbar. Die Datensätze aus Mikroskopie (rote offene Dreiecke) und Lichtstreuung (schwarze offene Kreise) stimmen in einem Bereich von  $24,7\mu m^{-3} < n < 28,1\mu m^{-3}$  quantitativ überein. In diesem Bereich liegen die relativen Unsicherheiten der Datenpunkte zwischen 25% – 60%. Die Tendenz in der  $n$ -Abhängigkeit der experimentellen Unsicherheiten ist für beide Methoden unterschiedlich. Für die Kristallitgrößenanalyse mit der Polarisationsmikroskopie sind sie bei der größten Kristallitdichte aufgrund des geringen räumlichen Auflösungsvermögens am beträchtlichsten; für die Lichtstreuung nehmen die Fehler mit abnehmender Kristallitdichte zu. Aufgrund der immer größer werdenden Kristallitdurchmesser und der damit einhergehenden unzureichenden statistischen Mittelung über das Streuvolumen wird die Halbwertsbreite  $\Delta q$  immer größeren Schwankungen ausgesetzt. Die Fehler werden allerdings bei sehr großen Partikelanzahldichten wegen zunehmender Mehrfach- und Rückstreuung wieder größer. Die Quantitative Übereinstimmung der Datenpunkte im Überlappungsbereich gilt auch für die Nukleationsratendichten  $J$ , die für alle Verfahren in Abbildung 5.35 zusammengefasst sind. Aus der direkten videomikroskopischen Analyse in Abbildung 5.33 werden die maximalen Nukleationsratendichten  $J_{Max}$  für die Auftragung in 5.35 verwendet. Die Fehlerangaben bewegen sich in der Größenordnung von 30% – 70% und sind vergleichsweise klein zu denjenigen, die in der Literatur für atomare Systeme angegeben werden. Dort umfassen die Fehler häufig ein bis zwei Größenordnungen [61, 237, 238]. Die hier erreichte Genauigkeit ist bei weitem ausreichend für einen Vergleich mit den Vorhersagen der klassischen Nukleationstheorie, wie sie im nächsten Abschnitt vorgenommen wird.

Weiterhin ist ein Vergleich der Ratendichten aus direkter videomikroskopischer Beobachtung mit der polmikroskopischen Analyse auskristallisierter Proben in der Einfügung in Abbildung 5.35 gegeben. Es zeigt sich ein exponentieller Anstieg der  $J_{Max}$  mit  $n$  und eine sehr gute Übereinstimmung mit  $J_{AVR}$ . Dies muss nicht notwendigerweise der Fall bei heterogener Nukleation an Staubpartikeln oder Koagulat sein, für welche eine sehr kurze pulsartige Nukleationsratendichte anstatt eines lang gestreckten Plateaus sowie eine lineare Abhängigkeit von  $n$  zu erwarten wäre. Somit kann im Nachhinein  $J_{AVR}$  mit  $J_{Max}$  identifiziert werden.

Mit Abbildung 5.35 können zusätzlich die Anwendungsbereiche der verschiedenen Methoden bzgl. der Nukleationsratendichte diskutiert werden. Die Videomikroskopie besitzt eine untere Grenze, die durch die Dominanz der homogenen Nukleation gegenüber der heterogenen Nukleation an Zellenwänden und Staubpartikeln in der Suspension bestimmt wird. Bei der hier verwendeten PnBAPS68- Probe liegt diese Grenze bei  $J \approx 10^9 m^{-3} s^{-1}$  und könnte für den Fall niedrigerer Wachstumsgeschwindigkeiten sogar bis  $J \approx 10^5 m^{-3} s^{-1}$  reichen. Bisher wurden solche niedrigen Nukleationsratendichten nur mit zeitaufgelöster Lichtstreuung an Hartkugel- Systemen bestimmt [222]. Die obere Grenze für die direkte Videomikroskopie wird durch die Verdeckung neu erscheinender Kristallite durch bereits vorhandene sowie durch die begrenzte Zeitauflösung der verwendeten CCD- Kamera verursacht, für welche hier die normale Videofrequenz von 25Hz verwendet wurde. Die erreichte

obere Grenze von  $J \approx 5 \cdot 10^{10} m^{-3} s^{-1}$  könnte durch den Gebrauch dünnerer Zellen und einer Hochgeschwindigkeitskamera bis auf  $J \approx 10^{12} m^{-3} s^{-1}$  erhöht werden. Die Bestimmung der durchschnittlichen Kristallitgröße mit Polarisationsmikroskopie scheint bei moderater bis hoher Übersättigung der Schmelze die flexibelste Methode zu sein und erlaubt die Bestimmung von Nukleationsratendichten im Bereich von  $10^9 m^{-3} s^{-1} < J < 10^{14} m^{-3} s^{-1}$ .

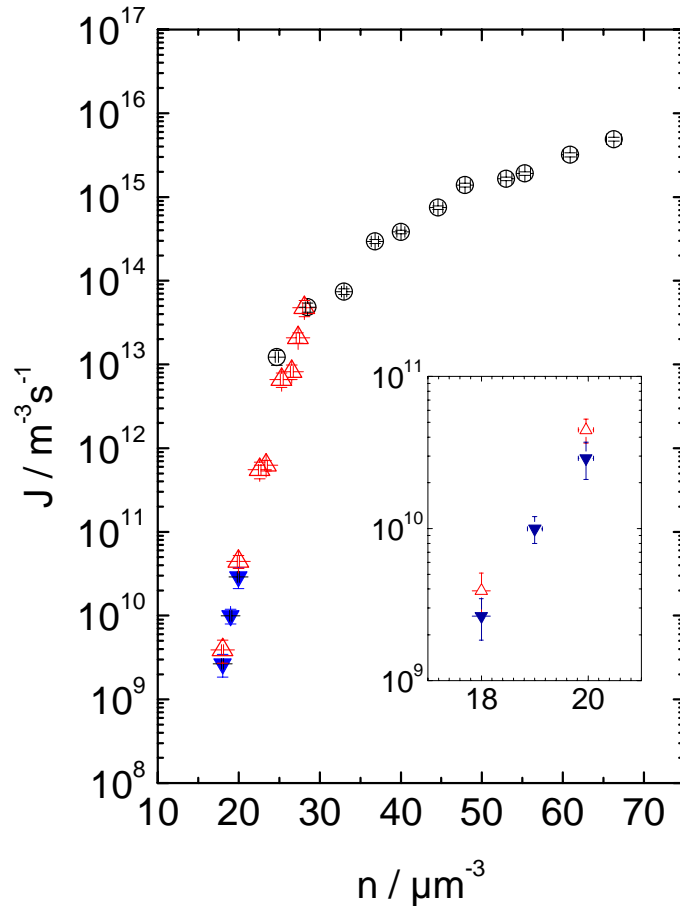


Abbildung 5.35: Nukleationsratendichten der deionisierten PnBAPS68- Proben für alle angewendeten Methoden. Die Datensätze der verschiedenen Experimente zeigen eine sehr gute quantitative Übereinstimmung im Bereich gleicher Partikelanzahldichten. Gefüllte Dreiecke ( $\blacktriangledown$ ):  $J_{Max}$  aus direkter videomikroskopischer Beobachtung unter Benutzung von Gleichung 5.32. Offene Dreiecke ( $\triangle$ ):  $J_{AVR}$  aus polarisationsmikroskopischen Analysen vollständig auskristallisierter Proben unter Anwendung von Gleichung 5.19. Kreise (o):  $J_{AVR}$  aus Lichtstreuungsmessungen an verfestigten Proben unter Verwendung von Gleichung 5.19. Die Nukleationsratendichte steigt über acht Größenordnungen, während  $n$  nur um einen Faktor 4 erhöht wird. Die experimentellen Unsicherheiten in  $J$  liegen bei 30%–70%. Des Weiteren ist der sublineare Anstieg der Kurve zu beachten, der in zahlreichen Arbeiten anderer Autoren ebenfalls beobachtet wurde [224, 225, 226, 236].

Die obere Grenze könnte hier durch Verwendung hochauflösender Objektive, höhe-

rer Vergrößerungen sowie durch kleinere Probendicken möglicherweise weiter hinaus geschoben werden. Die untere Grenze wird, analog zur direkten Videomikroskopie, durch die verstärkte Dominanz heterogener Nukleationsprozesse gesetzt, könnte aber durch die Benutzung dickerer Zellen und hochreiner, staub- und koagulatfreier Suspensionen geringfügig nach unten erweitert werden. Die mikroskopischen Methoden decken insgesamt 5 – 6 Größenordnungen in  $J$  ab. Sie überlappen zwar mit dem Anwendungsbe- reich der statischen Lichtstreuung, ermöglichen im Allgemeinen aber einen Zugang zu deutlich niedrigeren  $J$ - Werten. Die Lichtstreuung deckt etwa drei Größenordnungen im Bereich  $J = (10^{13} - 10^{16}) m^{-3} s^{-1}$  ab. Die obere Grenze ist hier durch Mehrfach- und Rückstreuung in der Suspension bedingt. Die Eindämmung der Rückstreuung könnte man durch Verwendung von Lösungsmitteln erreichen, deren Brechungsindex dem der verwendeten Partikel angepasst ist. Im vorliegenden Fall liegt der Brechungsindex der PnBAPS68 mit  $n \approx 1,59$  deutlich über dem von Wasser ( $n = 1,33$ ). Durch Verwen- dung von DMSO/Wasser- Gemischen (siehe Kapitel 4.3) kann diese Differenz vermindert und der messbare Bereich ausgedehnt werden. Dieser Möglichkeit wird in Kapitel 5.3 nachgegangen. Um die Mehrfachstreuung zu unterdrücken, können Dekorrelationsmetho- den wie bichromatische(2C) oder dreidimensionale(3D) Lichtstreutechniken nützlich sein [239]. Eine natürliche Grenze scheint jedoch durch den Übergang zu amorphen Strukturen gegeben zu sein, verursacht durch die Wechselwirkung der Kristallite während des Nuklea- tionsprozesses [225]. Auf der anderen Seite wird die untere Grenze durch die immer kleiner werdende Anzahl von Kristalliten im Streuvolumen verursacht. Normalerweise sollte deren Anzahl bei  $\approx 10^4$  liegen, um eine ausreichende statistische Mittelung beim Streuprozess zu gewährleisten. Insgesamt kann man also zusammenfassen, dass mikroskopische Ver- fahren bei Anwendung auf hochgeladene kolloidale Systeme den erfassbaren Bereich der Nukleationsratendichten um ein beträchtliches Maß bei vergleichbarer Messgenauigkeit erweitern.

Mit der Mikroskopie lassen sich aber auch Aussagen über den Nukleationsvorgang ma- chen, die über die Bestimmung der Nukleationsratendichten hinausgehen. Direkte Video- mikroskopie gewährt sofortigen Zugriff auf die Nukleationsrate  $\Gamma(t)$  und erlaubt zwischen unterschiedlichen Stadien des homogenen Nukleationsprozesses zu unterscheiden. So zeigt sich bei allen, mittels dieses Verfahrens untersuchten Konzentrationen der PNBAPS68- Probe eine nach einer Induktionsperiode steil ansteigende Nukleationsratendichte, die über einen vergleichbar langen Zeitraum nahezu konstant bleibt, um schließlich wieder in- nerhalb kurzer Zeit steil abzufallen. Solche Nukleationsprozesse, die über einen bestimm- ten Zeitraum ablaufen, bezeichnet man als “extended nucleation”.

Mikroskopische Bilder vollständig verfestigter Proben zeigen gerade verlaufende Korn- grenzen zwischen den einzelnen Kristalliten und liefern Kristallitgrößenverteilungen. Die sich ergebenden Verteilungen lassen sich durch logarithmische Normalverteilungen be- schreiben. Diese Ergebnisse scheinen allerdings mit den Beobachtungen einer “extended nucleation” im Widerspruch zu stehen. Im Prinzip können mit der Form der Verteilungen und deren  $n$ - Abhängigkeit qualitative Aussagen über Änderungen im Verfestigungspro- zess der Schmelze gemacht werden. So lässt die Form der logarithmischen Normalvertei- lung darauf schließen, dass die meisten Kristallite innerhalb einer Zeitperiode nukleieren, die im Vergleich zur gesamten Verfestigungszeit  $t_{Nuk}$  der Probe sehr kurz ist. Im Ex- tremfall der so genannten “site saturated nucleation”, also der Nukleation aller Keime zu einem bestimmten Zeitpunkt mit anschließendem Wachstum, ergibt sich aus Computersi- mulationen im zwei- wie im dreidimensionalen Fall eine logarithmische Normalverteilung

der Kristallitgrößen [240, 241, 242]. Andererseits liefert eine über der Verfestigungszeit konstante Nukleationsrate eine exponentiell abfallende Verteilung [241, 243]. Ein weiteres Indiz für eine im Vergleich zur Wachstumszeit sehr kurzen Nukleationsperiode sind die meist geradlinig verlaufenden Korngrenzen zwischen den Kristalliten (siehe Abbildung 3.25). Dies ergibt sich nach der Theorie ebenfalls aus Situationen, in denen die Nukleationsperiode klein im Vergleich zur Verfestigungszeit ist. Eine über den gesamten Verfestigungsprozess konstante Keimrattendichte würde zu einer extrem verlängerten Nukleationsperiode und somit zu stark unterschiedlichen Nukleationszeitpunkten  $\tau_i$  benachbarter Kristallite führen. Dies wiederum würde gekrümmte im Gegensatz zu den beobachteten geradlinigen Korngrenzen zur Folge haben<sup>9</sup> [66].

Der Vergleich der zeitabhängigen Nukleationsratendichte  $J(t)$  mit der benötigten Zeit zur vollständigen Auskristallisierung in Abbildung 5.33 zeigt allerdings eine mit steigendem  $n$  im Verhältnis zu  $t_{Nuk}$  immer kürzer werdende Nukleationsperiode. Dies äußert sich auch in der Güte der an die Kristallitgrößenverteilungen angefitzten logarithmischen Normalverteilungen. Bei höheren Konzentrationen zeigt sich hier eine bessere Übereinstimmung zwischen Histogrammdaten und Fitkurve (siehe auch Abbildung 5.24). Man kann daher daraus schließen, dass mit zunehmender Partikelanzahldichte ein Übergang von der “extended nucleation” zur “site saturated nucleation” ohne den Einfluss heterogener Nukleationsprozesse stattfindet.

Mit solchen detaillierten Informationen kann also die Mikroskopie in weiterer Zukunft sehr hilfreich sein, um bessere Einsicht in den komplexen Vorgang der Nukleation und des Wachstums von Kristallen zu erlangen.

### 5.2.6 Quantitative Auswertung mittels klassischer Nukleationstheorie

Trotz ihrer Einfachheit wird die klassische Nukleationstheorie (KNT) sehr häufig benutzt, um experimentelle Daten atomarer und molekularer Systeme zu beschreiben [59, 61, 244], aber auch auf kolloidale Suspensionen, insbesondere Hartkugel- Systeme und solche Systeme, in denen attraktive, entropische Kräfte wirken, wurde sie angewendet [39, 73, 221, 222, 229, 245]. Die Auswertung von Datenmaterial geladener Systeme ist nur in wenigen Fällen bekannt [73, 224, 226], so dass man bis heute nur sehr geringe Kenntnisse von der Anwendbarkeit der KNT auf Systeme geladener kolloidaler Partikel hat. In diesem Abschnitt soll die KNT deshalb genutzt werden, um weiter reichende Aussagen über solche Systeme zu erlangen, deren Wechselwirkung unter anderem über die Partikelanzahldichte manipuliert werden kann.

Nach der KNT bilden sich durch thermische Fluktuationen kristalline Cluster, die sich durch schrittweise Anlagerung von Partikeln aus der Schmelze zu wachstumsfähigen Keimen heranbilden können. Dazu müssen sie die Energiebarriere  $\frac{\Delta G^*}{k_B T} = \frac{16\pi}{3k_B T} \frac{\gamma^3}{(n\Delta\mu)^2}$  überwinden. Hier ist  $\gamma$  die Oberflächenspannung und  $\Delta\mu$  die chemische Potentialdifferenz zwischen Schmelze und kristalliner Phase (siehe Kapitel 2.4.1). Die Anzahl der Keime die

---

<sup>9</sup>Mit Hilfe von Abbildung 5.26 kann dies veranschaulicht werden. Der Wandkristall wächst hier mit einer geradlinigen Front und entspricht somit einem Kristalliten, der zu einem sehr frühen Zeitpunkt des Nukleationsprozesses entstanden ist und somit scheinbar einen “unendlichen” Radius besitzt. Der homogen nukleierte, sphärische Kristallit kann als ein sehr junger Keim mit einem viel kleineren Radius angesehen werden. In einem solchen Fall zeigt die resultierende Korngrenze eine deutliche Krümmung.

pro Volumen- und Zeiteinheit die Potentialbarriere  $\Delta G^*$  überwinden ist dabei durch

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) \quad (5.33)$$

gegeben, wobei  $J_0$  der wichtige kinetische Vorfaktor ist:

$$J_0 = A \cdot n \cdot \frac{D_S^L}{l^2}, \quad (5.34)$$

mit dem Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten  $D_S^L$  (siehe Kapitel 2.4.1) und der charakteristischen Länge  $l = d_{NN} = n^{-\frac{1}{3}}$ , über welche die Diffusion eines Partikels aus der Schmelze zur Keimoberfläche stattfindet. Damit lässt sich der kinetische Vorfaktor durch  $J_0 = A n^{\frac{5}{3}} D_S^L$  darstellen. Während kürzlich durchgeführte Computersimulationen an mono- und polydispersen Systemen harter Kugeln experimentelle Datensätze nicht wiedergeben konnten, beschreibt die KNT die experimentellen Daten sehr gut, wenn die abseits des Nukleationsexperiments bestimmte  $n$ - Abhängigkeit von  $D_S^L$  berücksichtigt wird. Weiterhin wurde von Dixit et al. eine neue, an die KNT angelehnte kinetische Theorie eingeführt, welche die experimentellen Daten sehr gut beschreibt [213, 214]. Eine zentrale Bedeutung kommt in vielen Veröffentlichungen der Oberflächenspannung  $\gamma$  zu. Frühere Studien an HK- Systemen ergaben eine konstante Oberflächenspannung<sup>10</sup>  $\gamma\sigma^2 = 0,55k_B T$  in guter Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen [73, 246]. Spätere experimentelle Arbeiten untersuchten geladene und verdünntere Systeme, für die jedoch weder chemische Potentialdifferenzen noch die Oberflächenspannungen angegeben werden konnten. Löwen et al. beschrieben eine mikroskopische Theorie der Oberflächenspannung und wendeten sie auf Systeme mit einem Lennard- Jones- Potential an, wobei ihre Ausführungen auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basierten [247]. Sie fanden eine Orientierungsabhängigkeit der Oberflächenspannung und äußerst niedrige Werte der Oberflächenspannung im Grenzfall von Hartkugel- Systemen. Kürzlich von Auer et al. durchgeführte Simulationen mit schwach geladenen kolloidalen Systemen ergaben eine mit der Unterkühlung leicht zunehmende Oberflächenspannung [219]. Ebenso wurden von Schöpe in experimentellen Untersuchungen Indizien für eine solche Abhängigkeit gefunden [132, 224]. In dem hier untersuchten System der PnBAPS68- Partikel liegt, dank der ausgiebigen mikroskopischen Messungen von J. Liu und der Anwendung des Modells von Würth [148, 53], die  $n$ - Abhängigkeit der chemischen Potentialdifferenz im untersuchten Konzentrationsbereich vor (siehe Kapitel 5.2.4 und Abbildung 5.37b).

### Abschätzung des kinetischen Vorfaktors

Für die weitere Datenauswertung mit der KNT benötigt man zunächst eine Abschätzung des kinetischen Vorfaktors  $J_0$  (Gleichung 5.34). Die beiden unbekanntes Größen sind der Langzeitselbstdiffusionskoeffizient  $D_S^L$  und der dimensionslose Faktor  $A$ . Zunächst soll der Diffusionskoeffizient betrachtet werden. Ein sehr einfacher Weg ist es,  $D_S^L$  mit dem

<sup>10</sup>Es sei hier angemerkt, dass die Oberflächenspannung in der Literatur oft in reduzierten Einheiten  $\gamma^* = \gamma\sigma^2$  ( $\sigma = 2a =$ Partikeldurchmesser) angegeben wird, um sie mit reduzierten Oberflächenspannungen molekularer Systeme vergleichbar zu machen. Natürlich liegt der absolute Wert von  $\gamma$  für die Grenzfläche Partikel/Lösungsmittel um Größenordnungen über derjenigen Grenzflächenspannung zwischen kolloidalen Kristall und seiner Schmelze, aufgrund der wesentlich größeren Partikelanzahldichte in molekularen Systemen.

Stokes- Einstein- Diffusionskoeffizienten gleichzusetzen:  $D_S^L = D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$ . Jedoch liegt in wechselwirkenden Systemen  $D_S^L$  niedriger und wird mit zunehmender Partikelanzahldichte weiter abnehmen. Für geladene kolloidale Systeme im fluiden Zustand nahe der Phasengrenze wurde durch Löwen et al.  $D_S^L$  experimentell sowie mit Computersimulationen zu  $D_S^L = 0,1 D_S^S \approx 0,1 D_0$  bestimmt ( $D_S^S$ : Kurzzeitselbstdiffusionskoeffizient) [81]. Oberhalb des Schmelzpunktes liegen bisher keine systematischen Messungen vor. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit geben Wagner et al. jedoch einen mit der NMR- Methode gemessenen Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten für hochgeladene  $112nm$ - Polystyrolpartikel bei einer Konzentration von  $n = 10^{20} m^{-3} = 100\mu m^{-3}$  von  $D_S^L \approx 5 \cdot 10^{-3} D_0$  an [248]. Die für das vorliegende System verwendete Partikelanzahldichte liegt also deutlich unter derjenigen des von Wagner verwendeten Systems. Als obere Grenze für die Abschätzung ist es demnach sinnvoll den von Löwen bestimmten Zusammenhang und als untere Grenze denjenigen von Wagner zu wählen. Des Weiteren wird eine lineare Abnahme des Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten mit steigender Partikelanzahldichte angenommen. Diese Wahl wird durch die Arbeit von Bles et al. motiviert [77], die ein solches Verhalten für geladene Partikel durch NMR- Messungen bestätigten und somit der Volumenbruchabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von HK- Systemen unterhalb des Glasübergangs sehr ähnlich ist [249]. Mit der niedrigsten Partikelanzahldichte des untersuchten Konzentrationsbereichs  $n_n = 18\mu m^{-3}$  und der höchsten Anzahldichte  $n_h = 67\mu m^{-3}$  erhält man dann für die  $n$ - Abhängigkeit des Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten:

$$D_S^L(n) = D_0 \left( 10^{-1} - \frac{10^{-1} - 5 \cdot 10^{-3}}{n_h - n_n} (n - n_n) \right). \quad (5.35)$$

Als nächstes muss der Faktor  $A$  abgeschätzt werden. In früheren Arbeiten wurde als grobe Näherung häufig  $A = 1$  gesetzt. Hier soll eine näher an der KNT liegende Abschätzung gewählt werden, die zu einer  $n$ - Abhängigkeit des Faktors  $A$  führt. Nach Gleichung 2.34 gilt:

$$A = 4(i^*)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{\lambda}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.36)$$

wobei  $k_B T$  die thermische Energie ist und

$$\lambda = - \left( \frac{\partial^2 \Delta G(i)}{\partial i^2} \right)_{i=i^*} \quad (5.37)$$

gilt. Hier ist  $\Delta G(i)$  die freie Enthalpie eines Keims der aus  $i$  Partikeln besteht und  $i^*$  bezeichnet die Anzahl derjenigen Partikel, die einen kritischen Keim bilden. Der Anteil  $(\lambda/2\pi k_B T)^{\frac{1}{2}}$  des Faktors  $A$  wird häufig als Zeldovic- Faktor bezeichnet, dessen Berechnung zunächst durchgeführt werden soll.

Mit Hilfe der Partikelanzahldichte  $n$  und dem sphärischen Volumen eines Keims mit dem Radius  $r$ ,  $V_k = \frac{4}{3}\pi r^3$ , kann die Partikelzahl pro Keim durch  $i = n \cdot V_k$  angegeben werden. Die Gleichung 2.24 für die freie Enthalpie eines Keims  $\Delta G$  wird somit in einen  $i$ - abhängigen Ausdruck transformiert:

$$\Delta G(i) = \Delta G_{ob}(i) + \Delta G_{vol}(i) = 4\pi \left( \frac{3}{4\pi \cdot n} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \gamma \cdot i^{\frac{2}{3}} + \Delta\mu \cdot i. \quad (5.38)$$

Damit folgt für  $\lambda$ :

$$\lambda = - \left( \frac{\partial^2 \Delta G(i)}{\partial i^2} \right)_{i=i^*} = \frac{8\pi}{9} \left( \frac{3}{4\pi \cdot n} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \gamma \cdot (i^*)^{\frac{-4}{3}} . \quad (5.39)$$

Mit  $i^* = nV_k^* = \frac{32\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta\mu^2 n^2}$  (siehe Gleichung 2.27) lässt sich die  $i^*$ - Abhängigkeit des Zeldovic- Faktors eliminieren:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\lambda}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} &= \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B T} \frac{\pi}{18} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{-\frac{4}{3}}} \cdot \sqrt{\frac{n^2 \Delta\mu^4}{\gamma^3}} = \\ &= 6,26 \cdot 10^8 \cdot n \Delta\mu^2 \sqrt{\frac{1}{\gamma^3}} . \end{aligned} \quad (5.40)$$

Durch Einsetzen in 5.36 und Verwenden des Ausdruckes für  $i^*$  berechnet sich der Faktor  $A$  schließlich zu:

$$A = 2,6 \cdot 10^{10} \cdot n^{-\frac{1}{3}} \sqrt{\gamma} . \quad (5.41)$$

Nach Gleichung 5.34 lautet damit das Endresultat für den kinetischen Vorfaktor:

$$J_0 = 2,6 \cdot 10^{10} \cdot n^{\frac{4}{3}} \sqrt{\gamma} \cdot D_S^L(n) . \quad (5.42)$$

Bisher wurde für kolloidale Systeme ein mit  $n^{\frac{5}{3}}$  skalierender kinetischer Vorfaktor angenommen [60, 73]. Die Auswertung des Zeldovic- Faktors im Rahmen der KNT führt nun auf eine  $n^{\frac{4}{3}}$ - Abhängigkeit, wobei die Konzentrationsabhängigkeit des Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten zunächst nicht berücksichtigt wird. Die einzige unbekannte Größe im kinetischen Vorfaktor ist die Grenzflächenspannung  $\gamma$ . Für diese lassen sich allerdings Grenzen angeben, mit deren Hilfe dann ein Schätzbereich für  $J_0$  bestimmt werden kann. Den minimalen und maximalen Wert der Grenzflächenspannung gewinnt man aus dem Datensatz der Nukleationsratendichte durch eine spezielle halblogarithmische Auftragung gegen die Größe  $(n\Delta\mu)^{-2}$ , wie sie in Abbildung 5.36a dargestellt ist. Für eine konstante Oberflächenspannung würde man in dieser Auftragung einen geradlinigen Abfall erwarten. Die Kurve zeigt aber mit zunehmender Ordinate eine Verringerung ihrer Steigung, was auf eine Abnahme der Oberflächenspannung mit fallender Unterkühlung hindeutet. Um Extremwerte für die Oberflächenspannung zu extrahieren, werden die ersten drei bzw. die fünf letzten Datenpunkte durch eine Gerade  $\ln J = \ln J_0 - \frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T(n\Delta\mu)^2}$  angefitet, die eine minimale und eine maximale Steigung des Datenverlaufs wiedergibt. Damit lassen sich minimale und maximale Oberflächenspannung zu  $\gamma_{\min} = (65 \pm 8) \frac{nJ}{m^2}$  bzw.  $\gamma_{\max} = (522 \pm 50) \frac{nJ}{m^2}$  bestimmen. Um die absoluten Extremwerte anzugeben, müssen die Fehlertoleranzen mit einbezogen werden, was letztendlich auf die Werte  $\tilde{\gamma}_{\min} = 56 \frac{nJ}{m^2}$  und  $\tilde{\gamma}_{\max} = 612 \frac{nJ}{m^2}$  führt. Mit diesen Werten kann über Gleichung 5.42 ein Schätzbereich für den kinetischen Vorfaktor angegeben werden, der in Abbildung 5.36b im Vergleich mit den Nukleationsratendichten der PnBAPS68- Probe gezeigt wird. Die punktierte untere Grenze des grau unterlegten Schätzbereichs korrespondiert dabei mit dem Minimalwert  $\tilde{\gamma}_{\min}$ , die obere durchgezogene Linie mit dem Maximalwert  $\tilde{\gamma}_{\max}$ . In beiden Grenzen für  $J_0$  erfolgt nach einem Anstieg ein leichter Abfall bei hohen Partikelkonzentrationen, der durch den abfallenden Diffusionskoeffizienten  $D_S^L$  bedingt ist.

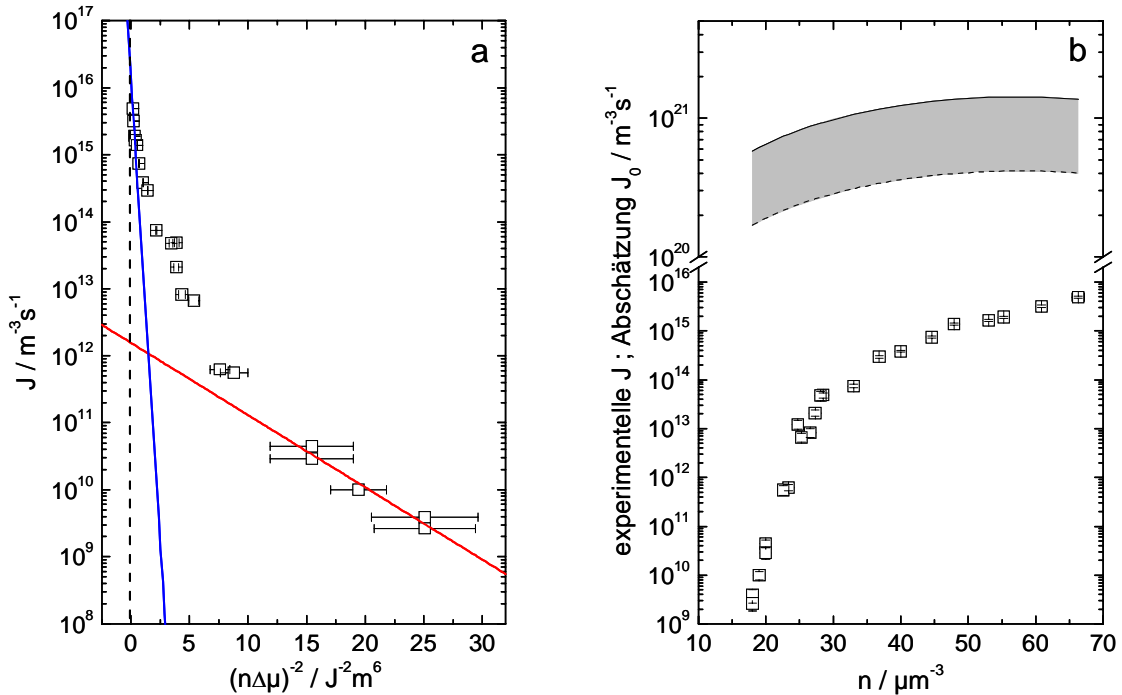


Abbildung 5.36: a) Abschätzung der minimalen und maximalen Oberflächenspannung von Nukleationskeimen der auskristallisierenden PnBAPS68- Probe durch die Auftragung der Nukleationsratendichten gegen  $(n\Delta\mu)^{-2}$  gemäß der KNT. Für den Fall einer konstanten Oberflächenspannung würde man eine Gerade erwarten. Die ersten drei und die letzten fünf Datenpunkte werden jeweils durch eine Gerade  $\ln J = \ln J_0 - \frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T(n\Delta\mu)^2}$  angefitet. Die Steigungen dienen dann zur Bestimmung der Extremwerte  $\gamma_{\min}$  und  $\gamma_{\max}$  der Grenzflächenspannungen. b) Mit Hilfe der Extremwerte der Oberflächenspannung und der Abschätzung des Langzeit- Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmtes Schätzintervall für den kinetischen Vorfaktor  $J_0 = An^{5/3}D_S^L$  (grau unterlegter Bereich). Die untere Grenze (punktierter Kurve) korrespondiert mit der minimalen, die obere Grenze (durchgezogene Kurve) mit der maximalen Oberflächenspannung. Zum Vergleich sind die experimentell bestimmten Nukleationsraten mit angegeben.

In der weiteren Datenauswertung wird zunächst die Energiebarriere  $\Delta G^*/k_B T = -\ln(J/J_0)$  in Einheiten von  $k_B T$  in Abbildung 5.37a gegen  $n$  aufgetragen. Das Diagramm zeigt zwei mit den Grenzen des Schätzbereichs für  $J_0$  korrespondierende Datenverläufe. Dabei wurde die obere Grenze (gefüllte Quadrate) mit der oberen Beschränkung des Schätzbereichs für  $J_0$  und die untere Grenze mit der unteren Beschränkung (offene Quadrate) berechnet. Mit zunehmenden  $n$  wird die Nukleationsbarriere immer kleiner, fällt zunächst steil dann zunehmend flacher ab. Beide resultierenden Datensätze wurden naiv durch eine abfallende Exponentialfunktion angefitet und der zwischen den Fitkurven liegende Schätzbereich für die Größe der Energiebarriere grau unterlegt. Zum Vergleich wird in Abbildung 5.37b die nahezu lineare  $n$ - Abhängigkeit der chemischen Potentialdifferenz als Maß für die Übersättigung der Schmelze gezeigt.

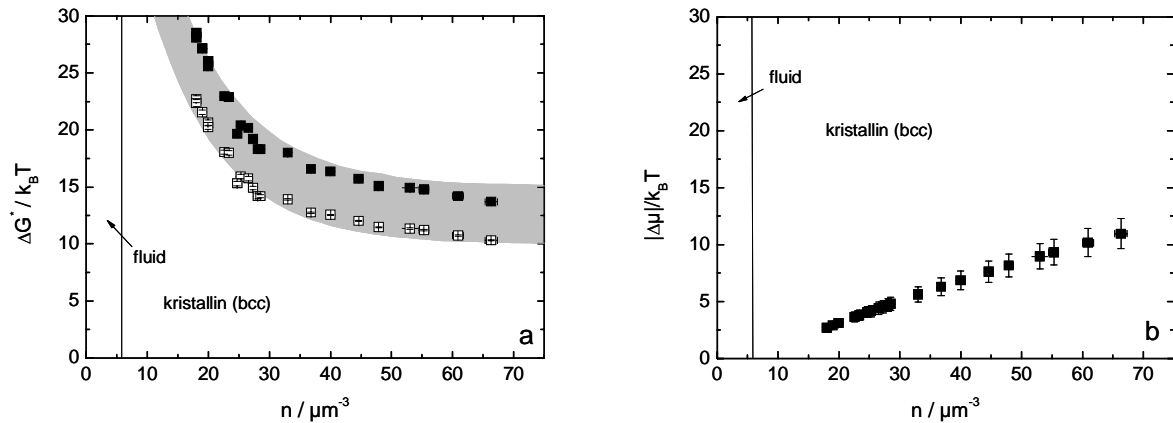


Abbildung 5.37: a) Nukleationsbarrieren  $\Delta G^*/k_B T$  für die PnBAPS68- Probe aufgetragen gegen die Partikelanzahldichte. Die obere Grenze (gefüllte Quadrate) wurde hierbei mit der oberen Grenze des Schätzbereichs für  $J_0$ , die untere Grenze (offene Quadrate) mit der unteren Begrenzung für  $J_0$  berechnet. Der dadurch entstehende Schätzbereich ist grau unterlegt. Mit zunehmendem  $n$  fällt die Energiebarriere zunächst steil, dann langsamer ab. Zum Vergleich wird in Diagramm b) die  $n$ - Abhängigkeit der chemischen Potentialdifferenz gezeigt.

Mit Hilfe von Gleichung 5.33 kann nun auch die Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung bestimmt werden. Das Ergebnis der Berechnung ist in Abbildung 5.38a aufgetragen. Es zeigen sich lineare Verläufe die durch Geraden angefitet werden, welche die Ordinate erwartungsgemäß im Bereich des Phasentübergangs ( $n_F = 6,1\mu\text{m}^{-3}$ ) schneiden. Um die Oberflächenspannung mit denen molekularer Systeme vergleichbar zu machen, wird in Abbildung 5.38b die Oberflächenspannung in reduzierten Einheiten  $\gamma^* = \gamma d_{NN}^2/k_B T$  wiederum in den Grenzen des kinetischen Vorfaktors aufgetragen.  $\gamma^*$  wird hier anders als in HK- Systemen mit dem nächsten Nachbarabstand  $d_{NN}$  und nicht mit dem Partikeldurchmesser  $\sigma = 2a$  berechnet, da in geladenen Systemen die Partikel nicht dicht gepackt sind. Es ist einsichtig, dass dann die Oberfläche, die von einem Partikel eingenommen wird, mit steigender Anzahldichte aufgrund des Zusammenhangs  $d_{NN} = n^{-\frac{1}{3}}$  abfällt. Die durchgezogenen Linien sind Übertragungen der linearen Fits aus Abbildung 5.38a, ebenfalls in reduzierte Einheiten umgerechnet. Über den untersuchten Konzentrationsbereich verläuft die Zunahme von  $\gamma^*$  näherungsweise linear, markiert durch den grau unterlegten Schätzbereich unter Einbeziehung der Fehlerbalken, wobei sich die Fehler aus den Unsicherheiten in  $\Delta\mu$  und  $n$  ergeben. Unter Berücksichtigung der Fehler-toleranzen steigt die untere Grenze im untersuchten Konzentrationsbereich von  $2,10k_B T$  auf  $4,30k_B T$ , die obere von  $2,30k_B T$  auf  $4,75k_B T$ .

Das Hauptresultat der durchgeführten quantitativen Datenauswertung betrifft klar die Oberflächenspannung, welche hier mit der Partikelanzahldichte linear ansteigt. Natürlich wird jede Erhöhung von  $n$  auch die Anzahldichte in der Keimoberfläche mit  $n^{2/3}$  verändern, jedoch wird dieser Effekt durch die Multiplikation mit  $d_{NN}^2$  kompensiert; trotzdem steigt  $\gamma^* = \gamma d_{NN}^2$  im untersuchten Bereich im Gegensatz zu konstanten Werten in HK-

Systemen grob linear an.

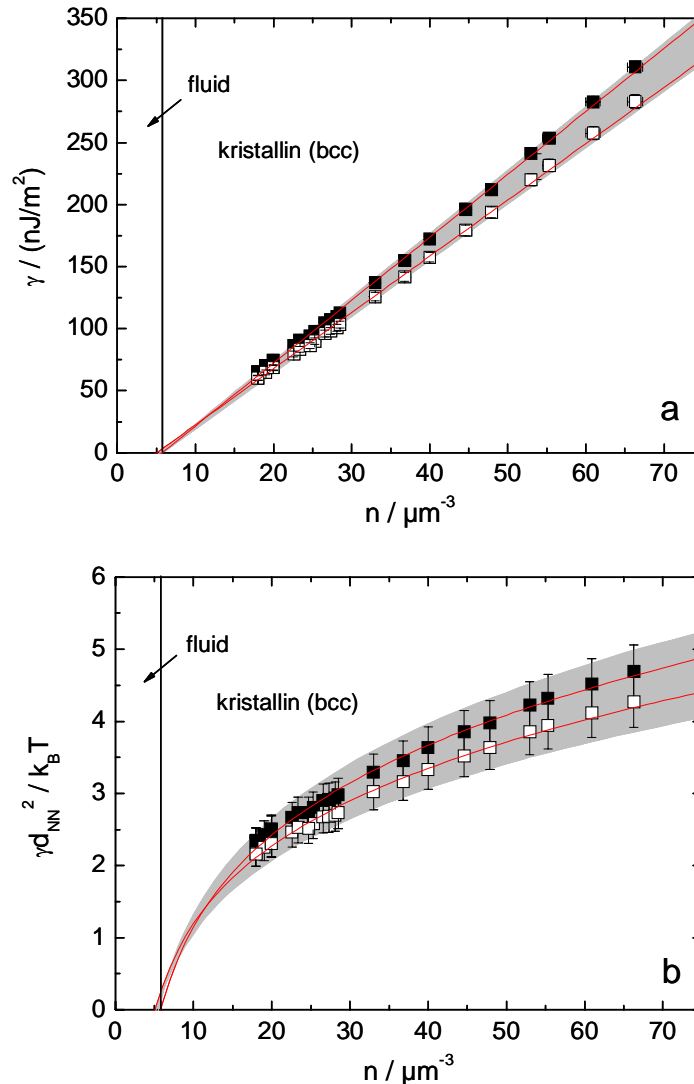


Abbildung 5.38: a) Absolute Werte der Oberflächenspannung der Nukleationskeime der PnBAPS68- Probe in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte  $n$ . Die Geraden sind Fits an die obere und untere Abschätzung (offene bzw. gefüllte Symbole). Beide Fitgeraden schneiden die Ordinate näherungsweise am Gefrierpunkt  $n_F = 6.1 \mu\text{m}^{-3}$ . Der grau unterlegte Schätzbereich bezieht die Fehlertoleranzen mit ein. b) Reduzierte Oberflächenspannungen gegen die Partikelanzahldichte. Die durchgezogenen Kurven sowie der grau unterlegte Schätzbereich korrespondieren zu denjenigen in Diagramm a.

Dieses Ergebnis wurde in HK- Systemen nicht beobachtet, wo  $\gamma\sigma^2$  keine Volumenbruchabhängigkeit aufweist. Ein Anstieg der reduzierten Oberflächenspannung kann in geladenen Systemen allerdings rein intuitiv erwartet werden, da mit steigendem  $n$  auch die Paarwechselwirkungsenergie zunimmt. Eine Zunahme der Wechselwirkung am nächsten

Nachbarabstand  $V(d_{NN})$  wird demnach aufgrund des 35% Abfalls in  $d_{NN}$  von  $343nm$  auf  $247nm$  im untersuchten Konzentrationsbereich erwartet. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, dass die ebenso mit der Partikelanzahldichte zunehmende Selbstabschirmungseffekt diesen Effekt überkompensiert und eine leichte Abnahme der Paarwechselwirkung von  $12,9k_B T$  auf  $12,5k_B T$  bewirkt (siehe Abbildung 5.19). Das also zunächst intuitiv naheliegenste Argument einer mit der Wechselwirkungsenergie korrelierenden Oberflächenspannung kann also hier nicht angewendet werden.

Da theoretische Vorhersagen sowie experimentelle Untersuchungen für die Größe  $\gamma$  im Bereich der hier verwendeten experimentellen Parameter noch immer fehlen, sollen Vergleiche mit den soweit vorliegenden experimentellen Werten einiger anderer Systeme vollzogen werden. Die hier erzielten Werte liegen höher als diejenigen atomarer Systeme, z.B. von Eisen, das einen Betrag von  $\gamma^* = 0,6k_B T_M$  bei einer Schmelztemperatur von  $T_M = 1808K$  aufweist [237], und dem konstanten Wert in kolloidalen HK- Systemen  $\gamma^* = 0,55k_B T$  [73]. Wichtiger sind die kürzlich erzielten Resultate aus Computersimulationen von Auer und Frenkel [219] an schwach geladenen hartkugelähnlichen Systemen mit einem hohen Oberflächenpotential aber starker Abschirmung ( $2\kappa a = 3,3-10$ ). Als Ergebnis zeigt sich z.B. ein linearer Anstieg der reduzierten Oberflächenspannung von  $0,24k_B T$  auf  $0,28k_B T$  für eine Erhöhung der Unterkühlung  $\Delta\mu$  von  $0,14k_B T$  auf  $0,25k_B T$  bei einem festen Oberflächenpotential von  $20k_B T$  und einer Abschirmung von  $2\kappa a = 5$ . Für kleine Oberflächenpotentiale der Partikel von  $8k_B T$  und einer abnehmenden Abschirmung  $\kappa a$  von 10 auf 3,3 fällt  $\gamma^*$  zunächst ab, steigt aber schließlich wieder an. Alle die Oberflächenspannung betreffenden Simulationsergebnisse werden in Abbildung 5.39 gezeigt.

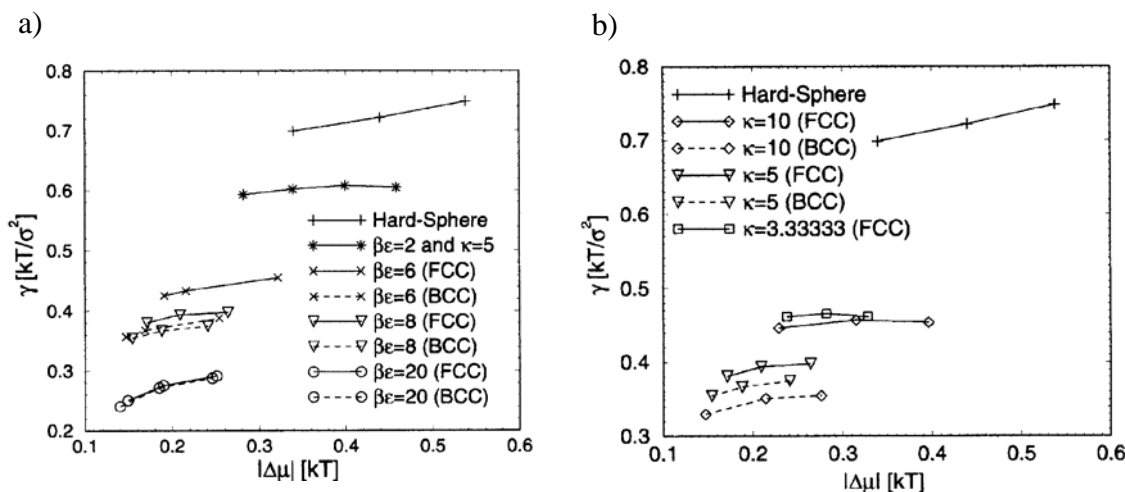


Abbildung 5.39: Oberflächenspannungen aus den Simulationsergebnissen von Auer und Frenkel an schwach geladenen kolloidalen Systemen für unterschiedliche Parametersätze [219]. a) Reduzierte Oberflächenspannung für die Abschirmung  $\kappa a = 5$  und den Oberflächenpotentialen  $\beta\epsilon = 2, 6, 8$  und  $20k_B T$  für die bcc und fcc- Struktur. In allen Fällen zeigt sich ein leichter Anstieg. b) Reduzierte Oberflächenspannung für ein festes Oberflächenpotential  $\beta\epsilon = 8k_B T$  aber verschiedenen Abschirmungen  $\kappa a = 10, 5$  und  $3,33$ .

Die in dieser Simulation erzielten Werte liegen deutlich unter denjenigen der PnBAPS68-Probe, deren Abschirmparameter im Bereich  $2\kappa a = 1-5$  variiert. Eine Skalierung mit der

chemischen Potentialdifferenz  $\Delta\mu$  könnte hier weiterhelfen, da in dieser nach dem Modell von Würth sowohl die Anzahldichteabhängigkeit von  $V(r)$  als auch die mit  $n$  steigende Distanz zur Phasengrenze eingeht (siehe Gleichung 5.13). Zu beachten ist der in der Simulation niedrigere Bereich der chemischen Potentialdifferenz  $\Delta\mu$ , der hier zwischen  $0,15k_B T$  und  $0,4k_B T$  liegt, im Gegensatz zu  $\Delta\mu(n) = (2,5 - 10)k_B T$  für das PnBAPS68-System. Da der lineare Anstieg in den Simulationen allerdings nur sehr schwach ausgeprägt ist, kann letztendlich dieser Unterschied alleine auch nicht die Diskrepanz in den reduzierten Oberflächenspannungen erklären. Ein weiterer Grund ist in der Verwendung unterschiedlicher Skalierungen der reduzierten Oberflächenspannung zu suchen. Während Auer und Frenkel analog zu HK-Systemen den Partikeldurchmesser  $\sigma = 2a$  benutzen, welcher für die schwach geladenen Systeme dem Hartkugel-Fall sehr nahe kommt, wird im vorliegenden Fall  $d_{NN} \approx (3 - 5)\sigma$  verwendet. Der Faktor von  $3 - 5$  hebt den entstehenden Unterschied unter Berücksichtigung des  $\Delta\mu$ -Bereichs in etwa auf. Man erreicht also eine qualitative Übereinstimmung der Datenverläufe.

### Vergleich mit metallischen Systemen

Kolloidale Dispersionen bieten die Möglichkeit, Grenzflächenenergien mit einfachen experimentellen Mitteln zu bestimmen. So lässt sich, wie oben gezeigt, durch Messungen der Nukleationsratendichte die Grenzflächenenergie aus Unterkühlungsexperimenten mittels klassischer Nukleationstheorie gewinnen, wobei die notwendige Voraussetzung die genaue Unterscheidbarkeit zwischen homogenen und heterogenen Nukleationsprozessen ist, die in kolloidalen Systemen kein Problem darstellt.

In der Vergangenheit wurde dieselbe Vorgehensweise auch von Turnbull systematisch auf metallische Systeme angewandt [227]. Die notwendige Kenntnis der chemischen Potentialdifferenz lässt sich in metallischen Systemen durch Messungen der spezifischen Wärmen der flüssigen und festen Phase erreichen. Die Unterkühlung von der metallischen Schmelze wurde von Turnbull mittels der so genannte Emulsionstechnik durchgeführt. Dabei wird die Metallschmelze in eine große Anzahl kleiner Tröpfchen (etwa  $100\mu m$  im Durchmesser) in einer passenden Trägerflüssigkeit dispergiert, wobei eine signifikante Anzahl der Schmelztröpfchen keine Verunreinigungen aufweisen. Unter der Annahme, dass die Tröpfchenoberfläche nicht wie ein Substrat für heterogene Keimungsprozesse wirkt, kann aus der maximalen Unterkühlbarkeit darauf geschlossen werden in welchen Tröpfchen rein homogene Nukleationsprozesse ablaufen. Die Ergebnisse von Turnbull erwiesen sich jedoch als quantitativ falsch, da die notwendige Voraussetzung der homogenen Keimbildung verletzt wird. So wies Herlach et al. [238, 250] durch Untersuchungen mittels elektrodynamischer und elektrostatischer Levitationsexperimente nach, dass die Unterkühlung sich noch weiter erhöhen lässt. Des Weiteren verwendete Turnbull möglicherweise falsche Werte für den kinetischen Vorfaktor. Abschätzungen der flüssig-fest Grenzflächenenergien im Rahmen der KNT unter Annahme homogener Keimbildung liefern danach für Metalle nur untere Schranken für  $\gamma$ , da der Einfluss von Heterogenitäten auf die Keimbildung nicht ausreichend quantitativ berücksichtigt werden kann. Jedoch fand Turnbull mit seinen Messungen einen empirischen linearen Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und der latenten Wärme  $\Delta\mu$  (chemische Potentialdifferenz), die bei der Kondensation eines Partikels frei wird:

$$\gamma \approx C_T \Delta\mu n^{\frac{2}{3}}, \quad (5.43)$$

wobei  $n$  die Partikelanzahldichte der kristallinen Phase darstellt. Die Auftragung der re-

duzierten Oberflächenspannung  $\gamma n^{-2/3}$  gegen die chemische Potentialdifferenz  $\Delta\mu$  (sog. Turnbull- Plot) ermöglicht die Bestimmung des Turnbull- Koeffizienten  $C_T$  und ergab für die meisten Metalle einen Wert von 0,45 bzw. für andere Materialien (meistens Nichtmetalle) einen Wert von 0,32. Dieser lineare Zusammenhang wurde auch in Modellrechnungen und Computersimulationen bestätigt, jedoch ergeben sich andere Werte für den Turnbull- Koeffizienten (siehe unten).

Es gibt bisher nur eine direkte experimentelle Methode, die Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase bei Metallen zu bestimmen. Diese Methode basiert auf der Messung des Öffnungswinkels der flüssigen Furche, die sich an der Korngrenze zweier benachbarter Körner bildet, die in Kontakt zur Schmelze stehen. Ist die Energie der Korngrenze bekannt, so ergibt sich die Grenzflächenenergie direkt aus der Bestimmung des Öffnungswinkels [251]. Diese Methode weist jedoch den Nachteil auf, dass sie nur auf Legierungen angewendet werden kann. Des Weiteren kann die Grenzflächenenergie nur an der Phasengrenze zu einer thermodynamisch stabilen und nicht zur unterkühlten Schmelze gemessen werden. Die Grenzflächenenergie zwischen unterkühlter Schmelze und kondensierter Phase, die im Nichtgleichgewicht verläuft, ist allerdings die relevante Größe, die es zu bestimmen gilt.

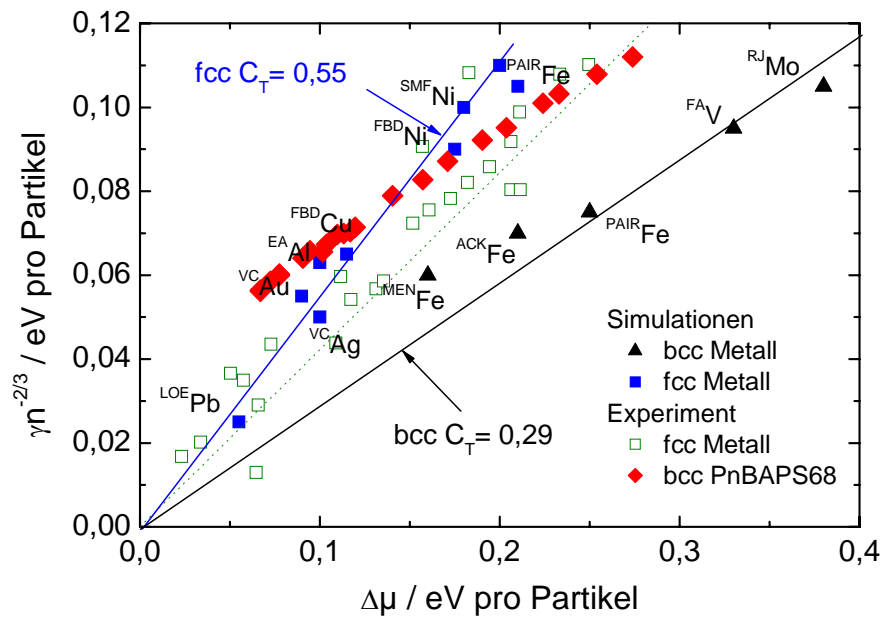


Abbildung 5.40: Turnbull- Plot für verschiedene metallische Systeme unter Benutzung von Computersimulationen (aus [255]) im Vergleich mit dem kolloidalen PnBAPS68- System. Für die metallischen Systeme ergeben sich in Abhängigkeit der Struktur (bcc bzw. fcc) unterschiedliche Turnbull- Koeffizienten. Die Daten des kolloidalen Systems verlaufen parallel zu den bcc- Daten, sind allerdings mit einem Offset versehen. Zusätzlich sind die experimentellen Daten für Metalle (aus [61]) mit fcc- Struktur gegeben, deren Turnbull- Koeffizient mit 0,46 deutlich niedriger liegt als der vergleichbare Koeffizient aus den Simulationsdaten.

Um Erstarrungsvorgänge durch Anwendung von Keimbildungs- und Wachstumstheorien zu beschreiben, ist man daher auf modellhafte Berechnungen der Grenzflächenenergie angewiesen. Die Ergebnisse verschiedener Modellansätze unterscheiden sich jedoch quantitativ voneinander. Das bisher am häufigsten verwendete Modell ist das negentropische Modell von Spaepen [252]. Die Konstruktionsprinzipien, die bei der Entwicklung des negentropischen Modells zur Anwendung kommen, basieren dabei auf der Annahme harter Kugeln, die für Metalle eine starke Vereinfachung bedeutet und somit lediglich zu groben Abschätzungen der flüssig- fest Grenzflächenenergie führt. Dichtefunktionaltheoretische und molekulardynamische Modelle wurden z.B. von Mermin et al. [253] bzw. Broughton et al. [254] durchgeführt und stellen interessante Ansätze zur Bestimmung von Grenzflächenenergien dar. So ergaben sich erste Erfolge bei einfachen, hartkugelähnlichen kolloidalen Systemen. Die meisten solcher Modelle erweisen sich jedoch in ihrer bisherigen Form zur Beschreibung von Grenzflächenspannungen metallischer Systeme weniger geeignet. Alle Modellansätze zeigen aber eine starke Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Wechselwirkungspotential, was es nahe legt zur ergänzenden Untersuchung geladene kolloidale Systeme aufgrund ihrer leicht über effektive Ladung, Partikelanzahldichte und Salzgehalt manipulierbaren Wechselwirkung heranzuziehen. Darüber hinaus lassen sich in kolloidalen Systemen größere Unterkühlungen realisieren.

Einen Vergleich mit Simulationsdaten für verschiedene Metalle von Hoyt et al. [255] und den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen für geladene kolloidale Systeme kann am besten in einem Turnbull- Plot nachvollzogen werden, wie er in Abbildung 5.40 dargestellt wird. Es ist zu beachten, dass die aufgetragenen Größen diesmal in der Einheit  $eV$  angegeben sind. Dabei ergaben die Simulationen von Hoyt eine Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Struktur der kristallinen Phase. Der Turnbull- Koeffizient beträgt hier für Metalle mit fcc- Struktur 0,55 und für solche mit bcc- Struktur 0,29. Die roten Rauten geben die reduzierten Oberflächenspannungen der PnBAPS68- Probe für verschiedene Grade der Unterkühlung wieder. Diese Daten stellen eine Mittelung der Grenzflächenspannungsverläufe aus Abbildung 5.38 dar und liegen parallel zu den Simulationsdaten der bcc- geordneten metallischen Systeme, besitzen dabei aber einen größeren Offset.

Die Ähnlichkeit des Turnbull- Koeffizienten in beiden Systemen könnte wie folgt erklärt werden. Cotter und Clark [13] wiesen nach, dass stabile kolloidale und metallischen Schmelzen eine identische Struktur besitzen. Diese Aussage lässt sich wahrscheinlich auch auf unterkühlte Schmelzen übertragen, auch wenn hierzu noch keine vergleichenden Untersuchungen vorliegen. Weiterhin kristallisieren die betrachteten metallischen Systeme ebenso wie das PnBAPS68- System in einer bcc- Struktur. Sowohl die unterkühlte Schmelze als auch die Kristallstruktur weisen dabei keine nennenswerten Dichteunterschiede auf. So argumentiert Laird bei Annahme einer konstanten Dichte unabhängig von der vorliegenden Phase, dass die Oberflächenspannung ein rein entropischer Effekt ist (Entropieunterschied zwischen den Phasen) [256]. Sind also die Strukturen in der Schmelze als auch in der kondensierten Phase beider Systeme jeweils gleich, so ergeben sich auch identische Abhängigkeiten in Hinblick auf die Oberflächenspannung. Allerdings ist anzumerken, dass sich Lairds Ausführungen auf Hartkugel- Systeme mit einer fcc- Struktur beziehen. Ob sich dieses Argument auf geladene kolloidale Systeme mit bcc- Struktur übertragen lässt, kann mit letzter Sicherheit noch nicht beantwortet werden. Auch für den Offset der kolloidalen Daten findet sich momentan keine Erklärung.

### 5.3 Klassische Nukleationstheorie und Phasenübergänge

Die Anwendung von organischen Lösungsmitteln mit höherem Brechungsindex als reines Wasser stellt durch die somit erreichte Verringerung des Brechungsindexunterschiedes zwischen Lösungsmittel und den hier verwendeten Kolloidpartikeln, einhergehend mit der Reduzierung der Turbidität und Mehrfachstreuung, eine sehr gute Möglichkeit dar, den experimentell zugänglichen Partikelkonzentrationsbereich zu erweitern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden DMSO/Wasser- Mischungen für solche Zwecke eingesetzt und auf ihre Anwendbarkeit hin überprüft (siehe Kapitel 4.3). Untersuchungen zur effektiven Wechselwirkung in den neuen Lösungsmitteln wurden in Kapitel 5.1.5 bereits präsentiert. Dabei wurde festgestellt, dass eine DMSO/Wasser- Mischung (Mischungsverhältnis 70/30 in Volumenprozent) den Untersuchungsbereich der Partikelkonzentration auf ca. 2 Volumenprozent (entspricht ca.  $n = 150\mu\text{m}^{-3}$ ) erweitert.

Eine weitere interessante Frage betrifft die Nukleations- und Wachstumskinetik geladener Kolloidsysteme in organischen Lösungsmitteln, die bisher in der Literatur nur an wenigen Stellen zu finden ist. Untersuchungen liegen nach Wissen des Autors nur von Okubo et al. vor [208, 226, 236], die systematisch reflexionsspektroskopische Experimente in verschiedenen Wasser/Alkohol- Gemischen durchführten, die Messergebnisse aber eher mit qualitativen Argumenten auswerteten. Dabei beschränkten sich die Autoren auf die Bestimmung von Wachstumsgeschwindigkeiten. Nukleationsratendichten wurden weitgehend außer Acht gelassen.

Das hier vorliegende PnBAPS68- System in DMSO/Wasser- Gemischen soll einer systematischen Untersuchung der Kinetik des Nukleationsprozesses unterzogen und mit der in Reinstwasser präparierten Probe verglichen werden, wobei sowohl die Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeiten als auch der Nukleationsratendichten berücksichtigt werden sollen. Insbesondere bei einem DMSO- Anteil von 70% ist das Verhalten der PnBAPS68- Partikel außerordentlich interessant, weil diese Probe einen bcc-fcc- Übergang zeigt. Solch ein Übergang wurde bisher nur bei der PS120- Probe in Reinstwasser beobachtet. In diesem Abschnitt soll insbesondere die Nukleationskinetik dieses Übergangs betrachtet werden. Um die Nukleationsratendichten zu bestimmen, werden die Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristallkeime benötigt. Im bisherigen Fällen geschah dies über die Methode der Bragg- Mikroskopie durch Beobachtung des Wachstums heterogen nukleierter Wandkristalle nahe der Phasengrenze. In diesem Bereich wurde die vermessenen Datenpunkte gut durch ein Wilson- Frenkel- Gesetz beschrieben und lieferten so die Grenzgeschwindigkeit  $v_\infty$ , die zur weiteren Auswertung im Rahmen des KJMA- Modells benötigt wurde. Hier soll die Wachstumsgeschwindigkeit mit einer alternativen Methode im hochkonzentrierten Bereich bestimmt werden, der trotz der besseren Brechungsindexanpassung mit mikroskopischen Methoden nicht mehr zugänglich ist. Der 110- Debye- Scherrer- Ring wird dazu innerhalb des Bereichs kubisch- raumzentrierter Ordnung (bcc) mit Hilfe einer CCD- Kamera zeitaufgelöst beobachtet. Die zeitliche Entwicklung des 110- Strukturpeaks dient in der späteren Auswertung der Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeiten. Diese Methode wurde bereits erfolgreich von anderen wissenschaftlichen Arbeitsgruppen an Hartkugelsystemen [74, 122, 222, 229] sowie an schwach geladenen Systemen [121, 220] getestet, bei denen sich das Wachstum vergleichsweise langsam vollzieht. Im hier vorliegenden Fall soll zunächst die Neuimplementierung dieser Messmethode in den bestehenden

Multifunktionsaufbau (Kombinationslichtstreuapparat) beschrieben werden.

### 5.3.1 Zeitaufgelöste statische Lichtstreuung

Um die zeitaufgelöste statische Lichtstreuung zu realisieren, wird der bestehende Multifunktionsaufbau verwendet. Die Detektionsoptik der Dynamikseite wird dafür von dem Doppelgoniometerarm entfernt und anstatt dessen eine CCD-Kamera (DaVis HighSpeed Star, LaVision GmbH, Göttingen) auf einer speziellen, in der horizontalen verstellbaren Halterung angebracht. Der CCD-Chip der Kamera misst  $(8 \times 6)mm$  und besitzt eine maximale Auflösung von  $764 \times 512$  Bildpunkten. Um die Anzahl der Bilder pro Sekunde zu erhöhen, kann die benutzte Kamera auch mit einer wahlweise niedrigeren Auflösung betrieben werden, die es unter anderem ermöglicht sehr schnelle Prozesse zu beobachten. Im bestehenden Experiment wird eine Auflösung von  $512 \times 240$  Punkten verwendet, die es gestattet bis zu 125 Bilder pro Sekunde aufzunehmen. Das CCD-Array der Kamera ist jedoch zu klein, um einen kompletten Debye-Scherrer-Ring zu erfassen, insbesondere durch die zerstreue Wirkung der Quarzglasküvette und durch das Indexmatchbad werden die Intensitätsverteilungen beträchtlich verbreitert (siehe Kapitel 3.3.3). Deshalb wird zwischen Indexmatchbad und Array eine zylindrische Sammellinse mit einer Brennweite von  $4cm$  und einem Durchmesser von  $2cm$  in der horizontalen eingebaut. Die Zylinderlinse komprimiert den erfassten Debye-Scherrer-Ring auf die erforderliche Breite.

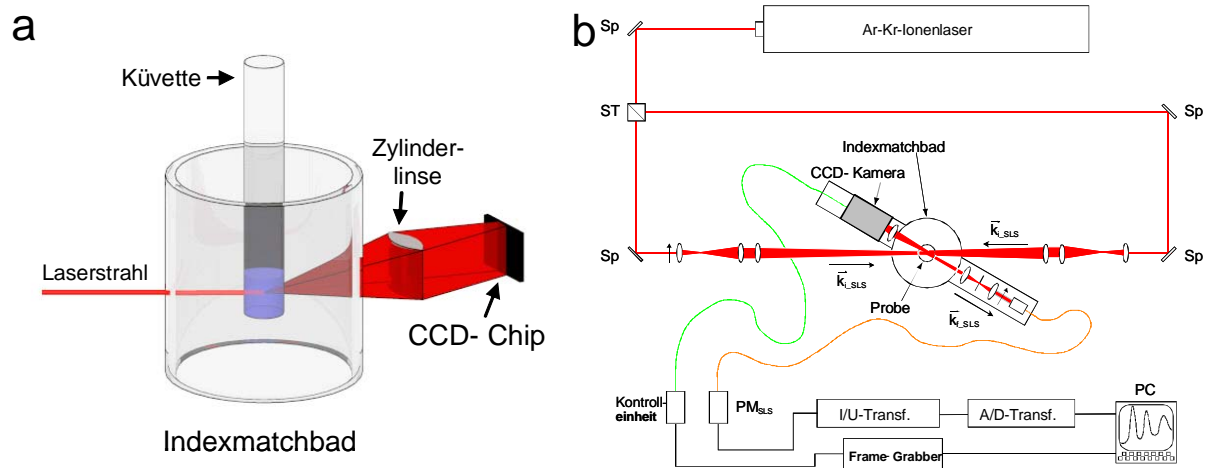


Abbildung 5.41: a) Prinzip der zeitaufgelösten statischen Lichtstreuung. Der von der Probe erzeugte Strukturpeak wird durch einen CCD-Chip detektiert. Da Quarzglasküvette und Indexmatchbad den zu detektierenden Streuwinkelbereich enorm verbreitern können, ist die Positionierung einer zylindrischen Sammellinse zwischen Indexmatchbad und CCD-Chip nötig, damit der Strukturpeak auf die erforderliche Breite komprimiert wird. b) Implementierung einer CCD-Kamera in den bestehenden Multifunktionsaufbau auf einen der beiden Goniometerarme. Der andere Goniometerarm trägt die herkömmliche Multi-Mode-Faserdetektion. Diese ist nötig, um die mit dem CCD-Chip der Kamera detektierten Intensitätsverteilungen des Strukturpeaks zu kalibrieren.

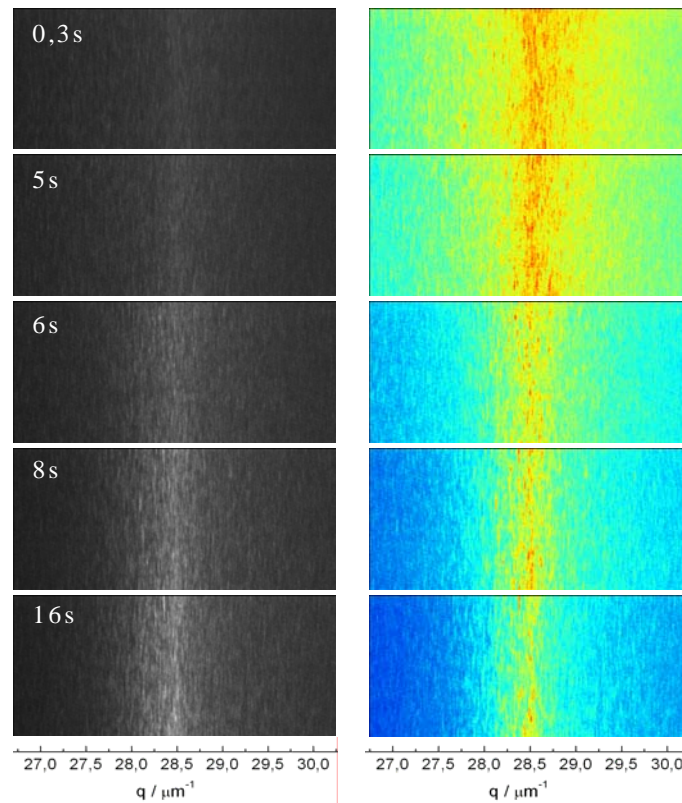


Abbildung 5.42: Mit einer CCD- Kamera aufgenommene Bildfolge der zeitlichen Entwicklung des 110- Strukturpeaks einer auskristallisierenden Suspension aus PnBAPS68- Partikeln in einem DMSO/Wasser(70/30)- Gemisch bei einer Partikelanzahldichte von  $n = 66\mu\text{m}^{-3}$ . Die linke Spalte zeigt dabei die Original SW- Aufnahmen, die rechte die Falschfarbendarstellungen zu den angegebenen Zeiten. Deutlich ist eine Verschmälerung und eine Zunahme des Kontrastes des Strukturpeaks mit der Zeit zu beobachten.

Es ist möglich, die Zylinderlinse und Kamera entlang des Goniometerarms zu verschieben und somit die Breite auf dem Array zu verändern, so dass selbst bei höheren Konzentrationen der Debye- Scherrer- Ring vollständig erfasst werden kann. Ein Schema dieses einfachen experimentellen Aufbaus zeigt Abbildung 5.41a. Das vollständige Schema der Implementierung in die bestehende Kombinationslichtstreuapparatur wird in der Darstellung 5.41b gegeben. Auffällig ist hier, dass die herkömmliche Detektionsoptik der Statikseite (siehe Kapitel 3.3) bestehen bleibt. Diese Maßnahme ist notwendig, um das CCD- Array zu justieren und die über die Debye- Scherrer- Ringe bestimmte winkelabhängige Intensitätsverteilung zu kalibrieren. Eine Folge von zu verschiedenen Zeitpunkten aufgenommenen 2D- Intensitätsprofilen des 110- Debye- Scherrer- Rings einer auskristallisierenden PnBAPS68- Probe in einem 70/30- DMSO/Wasser- Gemisch bei einer Partikelanzahldichte von  $n = 66\mu\text{m}^{-3}$  gibt Abbildung 5.42. Die linke Spalte zeigt die Original Schwarz/Weiß- Aufnahmen zu den angegebenen Zeiten, die rechte Seite die zugehörigen Falschfarbendarstellungen, bei denen zu erkennen ist, dass die Verteilungen mit zunehmender Zeit schmaler werden. Beim Start der Videoaufnahmen wird der Suspensionsfluss durch die Probenzelle über das Magnetventil abrupt gestoppt. Dazu sendet die Framegrabberkarte einen TTL- Impuls aus, der über eine Elektronik das Magnetventil direkt

ansteuert. Nach 16s beobachtet man keine weitere Verringerung der Breite des Strukturpeaks. Diese zeitaufgelöste Analyse macht auch die hohe Geschwindigkeit des Kristallisationsprozesses in hochgeladenen kolloidalen Systemen deutlich. Während sich die Nukleation in HK- Systemen über Stunden bis Tage hinziehen und sich auch bei schwach geladenen Systemen innerhalb einiger Stunden vollzieht, vergehen im vorliegenden Fall nur wenige Sekunden.

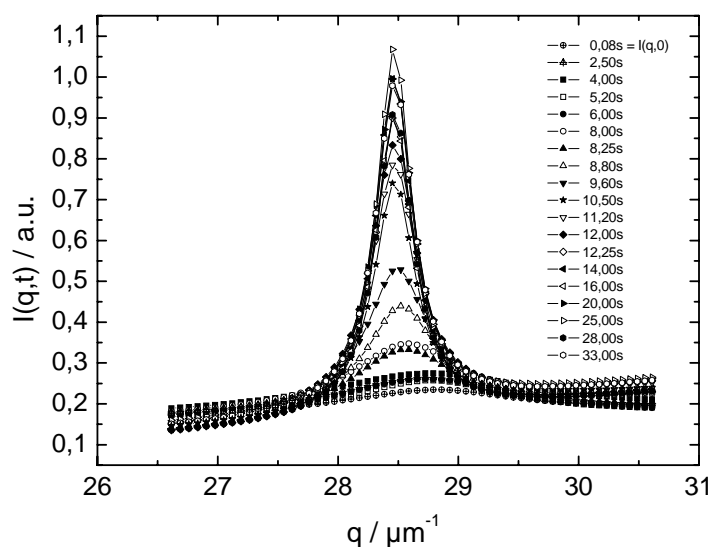


Abbildung 5.43: Zeitliche Entwicklung des 110- Strukturpeaks für die auskristallisierende PnBAPS68- Probe in einer 70/30 (DMSO/Wasser)- Mischung bei  $n = 66\mu\text{m}^{-3}$ . Um die einfache  $q$ - Abhängigkeit der Intensitätsverteilung zu erlangen, wurden die 2D- Aufnahmen (siehe Abbildung 5.42) über die vertikale Richtung gemittelt und schließlich mit Lorentz-Kurven angefitet.

Die 2D- Aufnahmen werden entlang ihrer vertikalen gemittelt. Die sich so ergebenden streuwinkelabhängigen Intensitätsprofile werden mittels der herkömmlichen Detektionsmethode über eine Multi- Mode- Glasfaser, welche einer hinlänglich bekannten und etablierten Justagemethode unterzogen wurde (siehe Kapitel 3.3 und [132]), im auskristallisierten Zustand der Probe kalibriert und schließlich durch einfache Lorentzprofile angefitet. Das Ergebnis dieser Behandlung wird in Abbildung 5.43 für die PnBAPS68- Probe in einem DMSO/Wasser- Gemisch (Mischungsverhältnis 70/30) bei  $n = 66\mu\text{m}^{-3}$  gezeigt. Die weitere Auswertung erfordert zunächst eine Untergrundkorrektur dieser Daten, die am besten verstanden werden kann, wenn man einige theoretische Betrachtungen über die Zusammensetzung des Messsignals erläutert.

### Auswertung der Intensitätsprofile

Im Folgenden soll in einer kurzen Darstellung die Untergrundkorrektur der Intensitätsverteilungen nach Harland und van Megen vorgestellt werden [222]. Um die aus den Ver-

teilungen notwendigen Informationen über die zeitliche Entwicklung der Kristallite zu erhalten, ist es notwendig zwischen den Streubeiträgen im Strukturfaktor  $S(q, t)$  durch die kristalline Phase und die fluide Phase zu unterscheiden. Die verschiedenen Beiträge gehen in Gleichung 3.8 als Summe ein:

$$I(q, t) = I_0 P(q) (S_{kristall}(q, t) + S_{fluid}(q, t)) = \underbrace{I_0 P(q) S_{kristall}(q, t)}_{I_{kristall}(q, t)} + \underbrace{I_0 P(q) S_{fluid}(q, t)}_{I_{fluid}(q, t)}, \quad (5.44)$$

wobei  $S_{kristall}(q, t)$  den streuvektorabhängigen kristallinen und  $S_{fluid}(q, t)$  den fluiden Anteil sowie  $I_{kristall}(q, t)$  und  $I_{fluid}(q, t)$  die zugehörigen Intensitäten zum Zeitpunkt  $t$  beschreiben. Zur Zeit  $t = 0$  existiert nur der fluide Untergrund:

$$I(q, 0) = I_0 P(q) S_{fluid}(q, 0) = I_{fluid}(q, 0). \quad (5.45)$$

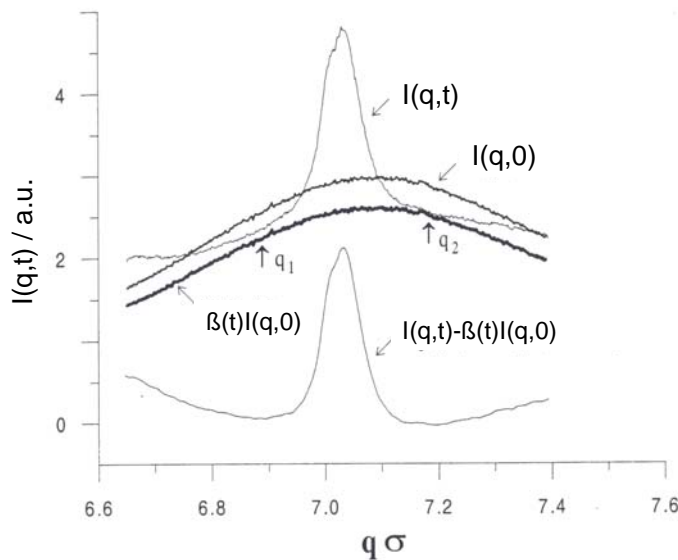


Abbildung 5.44: Bestimmung des kristallinen Intensitätsbeitrags aus dem gemessenen Intensitätsverlauf nach dem Verfahren von Harland und van Megen. Der fluide Untergrund zu einem frühen Zeitpunkt wird vertikal um einen Faktor  $\beta$  bis zum Kontakt mit der gemessenen Intensität verschoben und anschließend von dieser abgezogen (aus [257]).

Der fluide Untergrund wird kurz nach der abrupten Unterbrechung des Präparationskreislaufs gewählt, also kurz nach Beendigung des Scherschmelzens. Dieser Untergrundscan wird nun innerhalb des durch den CCD-Chip aufgenommenen  $q$ -Fensters an einer unteren Grenze ( $q_1$ ) bzw. oberen Grenze ( $q_2$ ) solange verschoben, bis er mit der aufgenommenen Intensität zum betrachteten Zeitpunkt  $t$  in Kontakt kommt. Somit lautet der fluide Beitrag zu einer Zeit  $t$ :

$$I_{fluid}(q, t) = \beta(t) I_{fluid}(q, 0), \quad (5.46)$$

wobei  $\beta(t)$  den Faktor darstellt, der an der unteren  $q$ -Grenze den fluiden Strukturfaktor an den gemessenen Intensitätsverlauf anpasst:  $I_{fluid}(q_1, t) = \beta(t)I_{fluid}(q_1, 0)$  oder  $I_{fluid}(q_2, t) = \beta(t)I_{fluid}(q_2, 0)$ . Somit lässt sich der Beitrag des kristallinen Materials in der auskristallisierenden Probe isolieren:

$$I_{kristall}(q, t) = I(q, t) - \beta(t)I(q, 0) . \quad (5.47)$$

Die Vorgehensweise ist exemplarisch in Abbildung 5.44 gegeben. Abbildung 5.45 zeigt mit dieser Methode korrigierte Intensitätsverteilungen an der vorliegenden 70/30- Mischung bei einer Partikelanzahldichte von  $n = 66\mu\text{m}^{-3}$  aus Abbildung 5.43. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Intensitätsverteilungen in Abhängigkeit von der Zeit gestaffelt dargestellt. Diese Methode der Untergrundkorrektur nach Gleichung 5.47 erfordert zum einen eine gleich bleibende Partikelanzahldichte von schergeschmolzener und kristalliner Phase, zum anderen einen über den Detektionsbereich nahezu konstanten Partikelformfaktor.

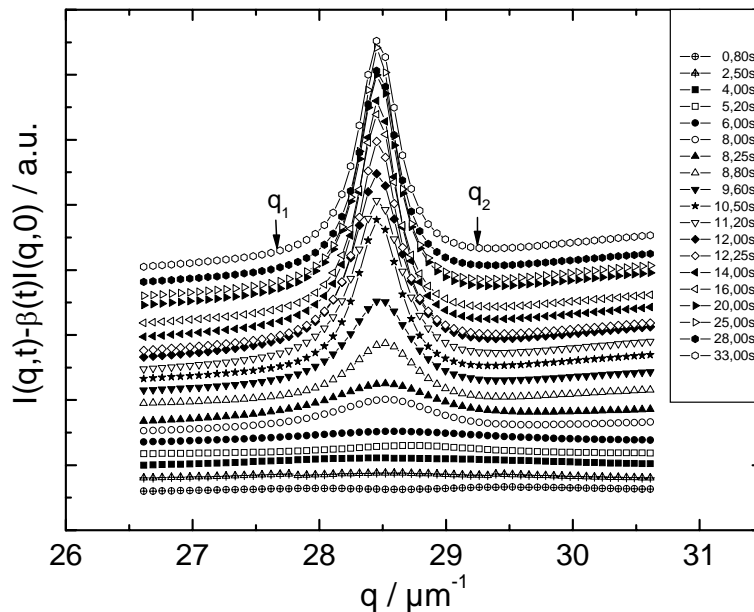


Abbildung 5.45: Mittels der Gleichung 5.47 untergrundkorrigierte zeitliche Entwicklung des 110- Strukturpeaks aus Abbildung 5.43. Zur besseren Übersicht sind die Intensitätsverteilungen hier gestaffelt dargestellt.

Die erste Forderung ist insbesondere bei geladenen Systemen erfüllt (siehe auch Kapitel 2.4). Der innerhalb des Detektionsbereichs konstante Partikelformfaktor ist ebenso gegeben, da die verwendeten Partikel aufgrund ihres niedrigen Durchmessers ( $75\text{nm}$  in der 70/30- Mischung) im betrachteten  $q$ - Bereich eine äußerst geringe Varianz von weniger als 5% im Partikelformfaktor aufweisen. Dies lässt sich durch Berechnungen des Rayleigh-Debye- Gans- Formfaktors (Gleichung 3.9) zeigen.

### 5.3.2 Nukleationskinetik in DMSO/Wasser- Gemischen

#### Wachstum kolloidaler Kristalle in DMSO/Wasser- Gemischen

Die zeitliche Entwicklung der Halbwertsbreiten  $\Delta q(t)$  in Abbildung 5.45 lässt sich nutzen, um für eine vorher eingestellte Partikelanzahldichte die zeitliche Entwicklung der durchschnittlichen Kristallitgrößen

$$\bar{L}(t) = \frac{2\pi K}{\Delta q(t)} \quad (5.48)$$

zu bestimmen, wo  $K = 1,155$  die Scherrer- Konstante für Kristallite kubischer Morphologie darstellt. Dies wird für die PnBAPS68- Probe in einer 70/30 DMSO/Wasser- Mischung bei drei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt ( $n = 66\mu\text{m}^{-3}$ ,  $n = 76\mu\text{m}^{-3}$  und  $n = 85\mu\text{m}^{-3}$ )<sup>11</sup>. Die sich ergebenden Resultate werden für alle Konzentrationen in Abbildung 5.46a dargestellt. In allen drei Datensätzen steigt die durchschnittliche Kristallitgröße mit der Partikelkonzentration nach einer Induktionszeit  $\tau_{ind}$  linear an und geht schließlich in einen nahezu horizontalen Verlauf über. Sowohl der lineare Anstieg als auch der konstante Verlauf lassen sich durch Geraden beschreiben, deren Schnittpunkt zur Zeit  $\tau_s$  die Sättigung der Kristallitgröße bestimmt. Die Induktionszeit  $\tau_{ind}$ , der Sättigungszeitpunkt  $\tau_s$  als auch die endgültige Kristallitgröße  $L_{max}$  nehmen mit steigender Konzentration ab. Die Wachstumsgeschwindigkeiten ergeben sich nun aus den konstanten Steigungen zwischen  $\tau_{ind}$  und  $\tau_s$  zu  $v = \frac{L_{max}}{\tau_s - \tau_{ind}}$ . Die ermittelten Geschwindigkeiten für die untersuchten Partikelkonzentrationen sind in Abbildung 5.46b im Vergleich mit den mikroskopischen Resultaten der Reinstwasserproben dargestellt. Die hier bestimmten Wachstumsgeschwindigkeiten liegen weitab der Phasengrenze, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sie im Sättigungsbereich des Wilson- Frenkel- Wachstumsgesetzes liegen. Die Geschwindigkeiten fallen allerdings mit steigender Konzentration leicht ab; trotzdem wird für weitere Berechnungen in Anlehnung an das Wilson- Frenkel- Verhalten ein Mittelwert aus den Einzelmessungen von  $v = (1,44 \pm 0,30)\mu\text{m}/\text{s}$  verwendet. Verglichen mit den Reinstwasserdaten liegt dieser Wert um eine Größenordnung niedriger. Dieser Unterschied kann bei Annahme einer einfachen Stokeschen Reibung nicht alleine durch die höhere Viskosität des DMSO/Wasser- Gemisches von  $3,6\text{mPas}$  gegenüber  $0,89\text{mPas}$  in Wasser (bei  $25^\circ\text{C}$ ) erklärt werden. Ein weiterer Grund für die Reduzierung der Geschwindigkeit des Kristallwachstums kann in der verminderten effektiven Wechselwirkung gesucht werden. Wie in Kapitel 5.1.5 bereits dargelegt, reduziert die niedrigere Dielektrizitätskonstante (trotz leicht erhöhtem Partikelradius) die effektive Ladung der Partikel, wie auch zusätzliche numerischen Berechnungen mit dem PBC- Modell bestätigten. Für weitere Betrachtungen kann der Unterschied in der Wachstumsgeschwindigkeit aufgrund seiner eher qualitativen Erklärung einer effektiven Viskosität zugeschrieben werden, welche den Geschwindigkeitswert auf  $\frac{1}{12}$  des Reinstwasserwertes vermindert und alle reduzierenden Faktoren zusammenfasst.

<sup>11</sup>Da es sich bei der Implementierung der CCD- Kamera in den bestehenden Aufbau um eine sehr neue Technik der Datenerfassung handelt, liegen bis jetzt noch keine Programme vor, welche die aufgenommenen Bildfolgen automatisch auswerten. Der Auswertevorgang vollzieht sich über die Bildaufnahme mit einem Framegrabber und der anschließenden Datenbearbeitung mit einem kommerziellen Auswertungsprogramm (Microcal Origin<sup>®</sup> Ver. 7.0, Microcal Software, Northhampton, USA). Da die Daten einer Intensitätsverteilung einzeln transferiert werden müssen, gestaltet sich der Auswertungsprozess sehr zeitaufwendig. Aus diesem Grunde wurden lediglich drei Konzentrationen gewählt. Sie dienen einer Überprüfung der Anwendbarkeit des Verfahrens für weiterführende Experimente in der Zukunft.

Um das KJMA- Modell der Nukleation weiterhin anzuwenden, ist es notwendig die Kristallitdichten aus Lichtstreuuntersuchungen zu ermitteln.

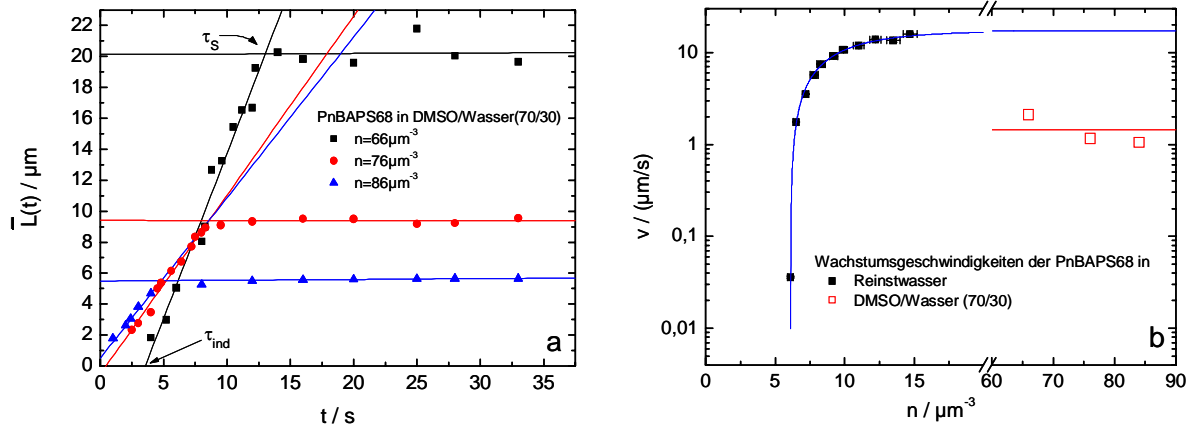


Abbildung 5.46: a) Zeitliche Zunahme der durchschnittlichen Kristallitgröße  $\bar{L}(t)$  für drei verschiedene Konzentrationen einer auskristallisierenden PnBAPS68- Probe in einem DMSO/Wasser(70/30)- Gemisch als Lösungsmittel. Die Kurven steigen zunächst nach einer Induktionszeit  $\tau_{\text{ind}}$  linear an und zeigen nach einer Zeit  $\tau_s$  einen konstanten Verlauf. Die Steigungen der Datenverläufe liefern die Werte für die Wachstumsgeschwindigkeiten bei den jeweiligen Konzentrationen. b) Auftragung der aus Darstellung a) ermittelten Wachstumsgeschwindigkeiten gegen die Partikelanzahldichte und Vergleich mit den Reinstwasserdaten aus Abbildung 5.20. Die DMSO/Wasser- Daten liegen mit einem Mittelwert von  $v = (1,44 \pm 0,30) \mu\text{m/s}$  deutlich unterhalb der Reinstwasser- Daten.

### Nukleationsratendichten in DMSO/Wasser- Gemischen

Die Bestimmung der Kristallitdichten  $\rho_k = 1/\bar{L}^3$  vollzieht sich identisch mit der Vorgehensweise in Kapitel 5.2.4, d.h. über die Halbwertsbreiten des 110- Strukturpeaks, der nach vollständiger Auskristallisierung der Probe mittels der Multi- Mode- Faserdetektion aufgenommen wird. Im vorliegenden Fall wird dies neben der PnBAPS68- Probe im 70/30 DMSO/Wasser- Gemisch auch für die Probe mit 50% DMSO- Anteil vorgenommen. Der untersuchte Konzentrationsbereich erstreckt sich im ersten Falle von  $57 \mu\text{m}^{-3}$  bis  $145 \mu\text{m}^{-3}$ , im letzteren von  $18 \mu\text{m}^{-3}$  bis  $65 \mu\text{m}^{-3}$ . Das Ergebnis zeigt Abbildung 5.47a im Vergleich zu den Kristallitgrößen der PnBAPS68- Partikel in Reinstwasser, die ebenfalls mittels der statischen Lichtstreuung bestimmt wurden. Auffällig ist hierbei, dass die Konzentrationen bei denen identische Kristallitgrößen vorliegen stark divergieren. Während die Kristallitgrößen der 50/50- Mischung im Vergleich zu den Reinstwasserdaten leicht nach links zu kleineren Partikelanzahldichten verschoben erscheinen, liegen die 70/30- Daten bei deutlich höheren Partikelanzahldichten. Betrachtet man z.B. eine Kristallitgröße von  $30 \mu\text{m}$  (waagerechte gestrichelte Linie in Abbildung 5.47a) so wird diese Größe in Reinstwasser bei  $n \approx 29 \mu\text{m}^{-3}$  erreicht, liegt bei einem 50% DMSO- Anteil mit  $n \approx 20 \mu\text{m}^{-3}$  etwas geringer und verschiebt sich bei 70% zu einem deutlich höheren Wert von  $n \approx 65 \mu\text{m}^{-3}$ .

Dieses Verhalten korreliert mit der Lage der fluid- kristallinen Phasengrenzlagen.

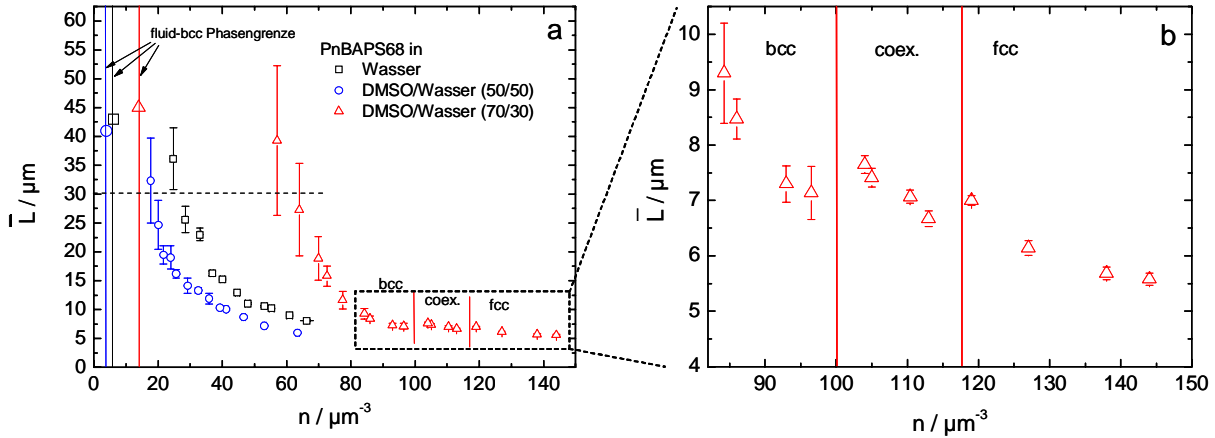


Abbildung 5.47: a) Kristallitgrößen gegen Partikelkonzentration für die PnBAPS68- Probe in Reinstwasser und zwei DMSO/Wasser- Gemischen (50/50 und 70/30). Die vertikalen Linien markieren die Phasengrenzlagen ( $n_F$ ) der untersuchten Proben. Identische Kristallitgrößen erscheinen bei deutlich voneinander divergierenden Partikelanzahldichten. b) Vergrößerte Darstellung des bcc- fcc- Phasenübergangs bei  $n = (100 - 118)\mu\text{m}^{-3}$  in der 70/30- Mischung. Deutlich zu erkennen ist hierbei ein dreistufiger Abfall der Kristallitgrößen im Gegensatz zu den anderen beiden Proben in Diagramm a, die einen kontinuierlichen Abfall auf einen Minimalwert aufweisen.

Es lässt sich demnach vermuten, dass dieses Verhalten seine Ursache unter anderem in der veränderten effektiven Wechselwirkung bzw. effektiven Ladung der Partikel in dem entsprechenden Lösungsmittel hat. Die PnBASP68- Partikel besitzen in der 50/50- Mischung eine leicht höhere, in der 70/30- Mischung eine niedriger effektive Ladung, unabhängig davon mit welcher Methode die Ladungen bestimmt worden sind (siehe Tabelle 5.3). Deutlicher wird die Korrelation zwischen Kristallitgröße und Phasengrenzlagen, wenn man die Kristallitgrößen gegen den relativen Abstand zur Phasengrenze,  $\frac{n-n_F}{n_F}$ , der jeweiligen Suspension aufträgt (siehe Abbildung 5.48). Für eine Kristallitgröße von z.B.  $L = 30\mu\text{m}$  besitzt dieser relative Abstand, der als Maß für die Unterkühlung des Systems angesehen werden kann, für alle drei Suspensionen einen Wert von  $3,65 \pm 0,30$ . Mit steigender Unterkühlung liegen die Reinstwasserdaten und die Daten der 50/50- Mischung dicht beieinander, wogegen die Kristallitgrößen der 70/30- Mischung ab einem Wert von 4,5 deutlich kleiner werden, d.h. bei identischer Unterkühlung im Vergleich zu den anderen Suspensionen kleinere Kristallite aufweisen. Die Kristallitgrößen werden nach dem KJMA-Modell über  $L \sim \sqrt[4]{\frac{v_\infty}{J}}$  durch den Quotienten aus  $v_\infty$  und  $J$  bestimmt. In Reinstwasser bzw. bei 50% DMSO- Anteil bleibt demnach dieser Quotient nahezu gleich, während sich bei 70% DMSO- Anteil  $v_\infty$  und  $J$  ungleichmäßig verändern. In diesem Fall vermindert sich die Geschwindigkeit um einen höheren Faktor als die Nukleationsratendichte.

Weiterhin ist der bcc- fcc- Übergang zwischen  $100\mu\text{m}^{-3}$  und  $118\mu\text{m}^{-3}$  in der 70/30- Mischung auffällig. Anders als bei den Reinstwasserdaten und den Größendaten der 50/50-

Mischung, bei denen die Kristallitgröße kontinuierlich gegen einen Minimalwert läuft, beobachtet man in dieser Suspension einen dreistufigen Abfall.

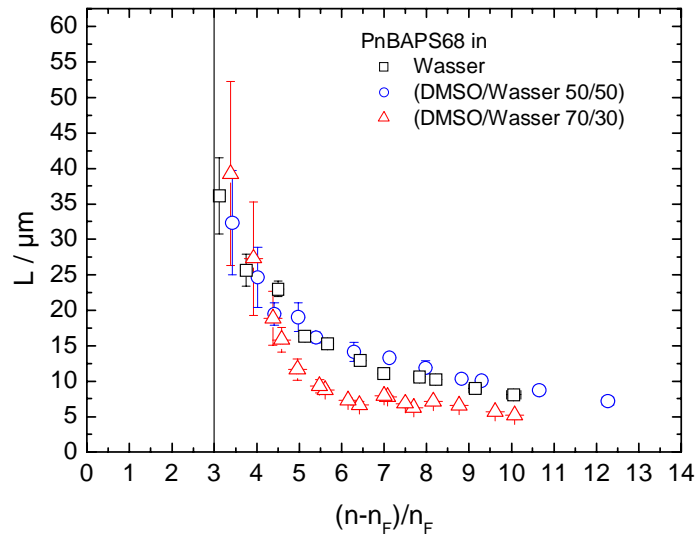


Abbildung 5.48: Auftragung der Kristallitgrößen gegen den relativen Abstand zur Phasengrenze, als Maß für die Unterkühlung. Während für geringere Unterkühlungen die Kristallitgrößen nahezu identisch sind, zeigt die 70/30-Mischung ab einem Wert von 4,5 deutlich kleinere Kristallitgrößen bei gleicher Unterkühlung.

Ein solcher wurde auch von Schöpe in Rahmen seiner Dissertation beim bcc- fcc-Übergang der PS120- Probe in Reinstwasser beobachtet [132]. Da der dreistufige Abfall bei sehr niedrigen Kristallitgrößen in Erscheinung tritt, wird in Abbildung 5.47b ein vergrößerter Ausschnitt des Konzentrationsbereichs um den Phasenübergang gegeben. Mit der Avrami- Formel  $J = 1,158 \cdot v_\infty \cdot \rho_k^{4/3}$  können nun aus Wachstumsgeschwindigkeiten und Kristallitgrößen die Nukleationsratendichten bestimmt werden. Für die 70/30-Mischung wird die im vorhergehenden Abschnitt durch zeitaufgelöste Braggstreuung ermittelte Geschwindigkeit verwendet. Für die 50/50- Mischung liegen bis dato noch keine solcher Messungen vor. Daher wird die Grenzgeschwindigkeit aus dem Vorfaktor der empirischen Gleichung nach Astuen (Gleichung 2.56) berechnet:  $v_\infty \approx \frac{4D_0}{A \cdot d_{NN}}$ , wobei für den dimensionslosen Parameter  $A$  aus der Grenzgeschwindigkeit der PnBAPS68- Probe in Reinstwasser der Wert  $A = 3,1$  folgt.  $D_0$  ist der Stokes- Einstein- Diffusionskoeffizient und  $d_{NN} \approx n^{-1/3}$  beschreibt den nächsten Nachbarabstand am Gefrierpunkt. Damit berechnet sich die Grenzgeschwindigkeit zu  $v_\infty = 4,3 \mu\text{m}/\text{s}$ . Es ist jedoch anzumerken, dass dieser Wert eine hohe Unsicherheit birgt und deshalb eine große Fehlerquelle darstellt. Die resultierenden Nukleationsratendichten sind in Abbildung 5.49a dargestellt. Ähnlich wie es schon bei den Kristallitgrößen beobachtet wurde, liegen die Reinstwasserdaten und diejenigen der 50/50- Mischung dicht beieinander, wobei die letzteren leicht zu kleineren Konzentrationen verschoben sind. Die Datenpunkte der 70/30- Mischung zeigen bei gleichen Konzentrationen sehr viel geringere Nukleationsratendichten, die erwartungsgemäß

nicht monoton, sondern über den bcc- fcc- Übergang stufenartig ansteigen. In Abbildung 5.49b wird dieser stufenartige Anstieg vergrößert dargestellt.

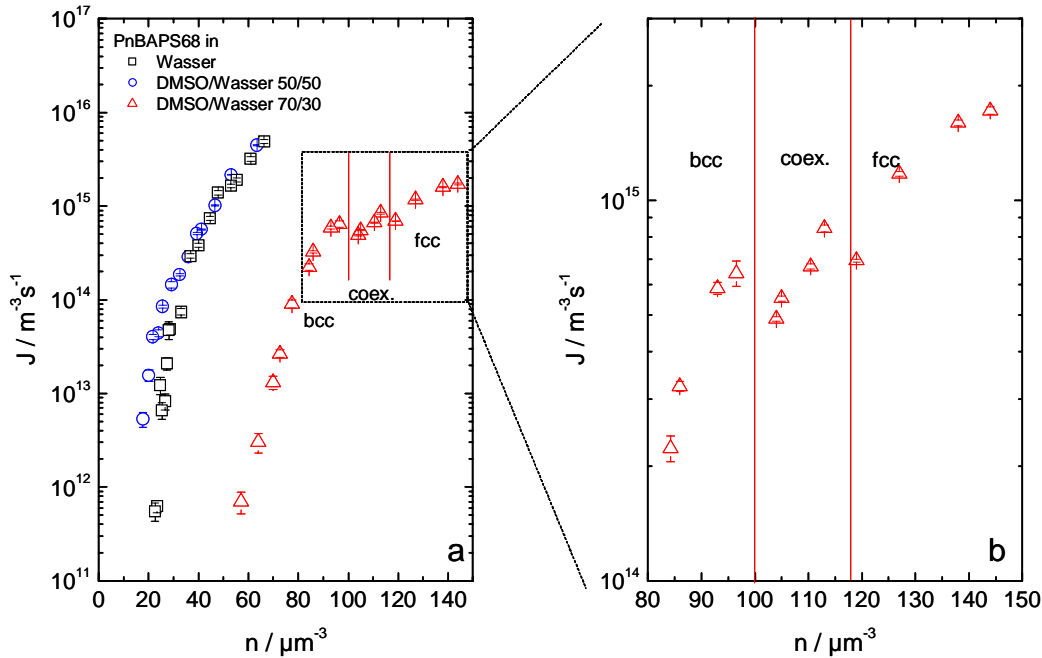


Abbildung 5.49: a) Nukleationsratendichten der PnBAPS68- Probe in DMSO/Wasser-Gemischen als Lösungsmittel im Vergleich zu Proben in Reinstwasser. b) Vergrößerte Darstellung des bcc- fcc- Übergangs in der 70/30- Mischung. Man beobachtet einen dreistufigen Anstieg der Nukleationsratendichten.

**Oberflächenspannungen:** Die Oberflächenspannungen werden mit dem in Kapitel 5.2.6 gegebenen Schema mittels der klassischen Nukleationstheorie berechnet. Der kinetische Vorfaktor  $J_0$  wird entsprechend Gleichung 5.42 in einer oberen und einer unteren Grenze durch Abschätzung der maximalen und minimalen Oberflächenspannungen über eine Auftragung der Nukleationsratendichten  $J$  gegen  $(\Delta\mu n)^{-2}$  bestimmt (siehe auch Abbildung 5.36). Die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskonstanten wird durch einen linearen Zusammenhang in den Grenzen  $0,1D_0 \geq D_S^L \geq 5 \cdot 10^{-3}D_0$  nach den Vorgaben von Löwen et al. [81] bzw. Wagner et al. [248] unter Berücksichtigung der veränderten Partikeldurchmesser und Lösungsmittelviskositäten gewählt<sup>12</sup>. Eine Unsicherheit tritt allerdings bei der Berechnung der chemischen Potentialdifferenz  $\Delta\mu$  auf, da eine Bestimmung des notwendigen Fitparameters  $B$  aus einem Wilson- Frenkel Wachstumsverhalten nicht vorgenommen wurde.

<sup>12</sup>Die von Wagner vorgegebene untere Grenze des Diffusionskoeffizienten von  $5 \cdot 10^{-3}D_0$  bezieht sich auf hochgeladene Partikel von  $112\text{nm}$  Durchmesser bei  $n = 100\mu\text{m}^{-3}$ . Obwohl die Konzentrationen der PnBAPS68 in der 70/30- Mischung über  $100\mu\text{m}^{-3}$  hinausgehen, liegt der Volumenbruch aufgrund des geringeren Partikeldurchmessers etwas geringer, so dass der Wert für diese Diffusionskonstante auch hier als untere Grenze gewählt werden kann.

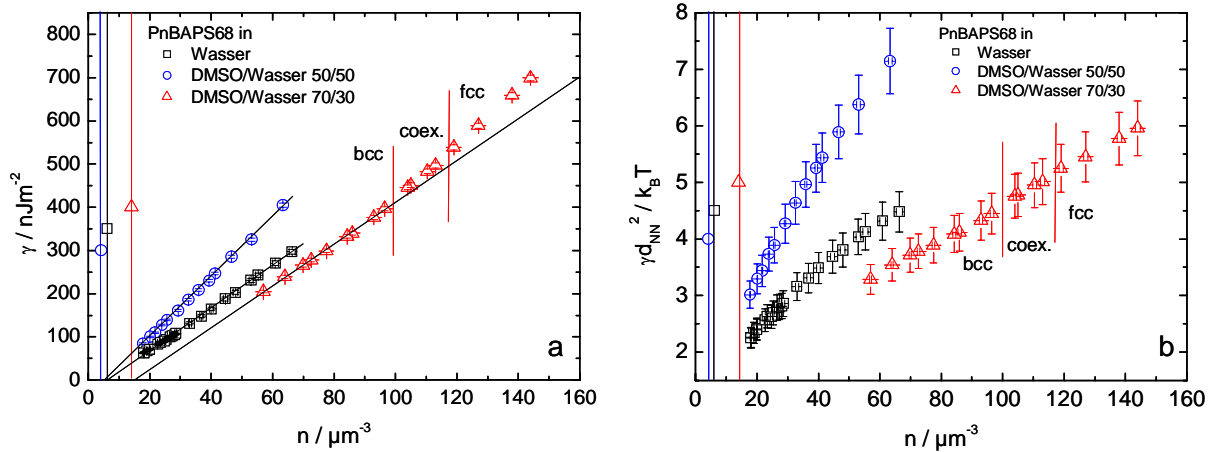


Abbildung 5.50: a) Oberflächenspannung der PnBAPS68- Probe in DMSO/Wasser- Mischungen aufgetragen gegen die Partikelanzahldichte im Vergleich zu den Daten in Reinstwasser. Die senkrechten Linien markieren die entsprechenden Phasengrenzlagen. Während sowohl die Reinstwasserdaten als auch die 50/50- Mischung einen konstant linearen Anstieg der Oberflächenspannung aufzeigen, gibt es bei der 70/30- Mischung am Phasenübergang eine deutliche Zunahme der Steigung. b) Auftragung der reduzierten Oberflächenspannungen gegen die Partikelanzahldichte. Die 50/50- Mischung und die Reinstwasserdaten zeigen einen leicht sublinearen Anstieg, die 70/30- Mischung dagegen einen linearen Anstieg über die Phasengrenze.

Um dennoch zu qualitativen Aussagen bzgl. des Verhaltens der Oberflächenspannungen zu gelangen, wird derselbe Wert  $B = 1,64 \pm 0,2$  wie für die Reinstwasserdaten angenommen. Das Ergebnis der Berechnungen für die Absolutwerte der Oberflächenspannungen zeigt Abbildung 5.50a. Die Daten der 50/50- Mischungen liegen etwas über den Reinstwasserdaten und zeigen über den untersuchten Konzentrationsbereich einen linearen Anstieg. Der Schnittpunkt des linearen Fits an die Oberflächenspannungen der 50/50- Mischung mit der Ordinate liegt in etwa im Bereich des bestimmten fluid- bcc- Phasenübergangs. Die 70/30- Mischung zeigt von dem linearen Anstieg der Oberflächenspannungen signifikante Abweichungen. Die Daten innerhalb des bcc- Phasenbereichs werden sehr gut durch eine Gerade wiedergegeben, deren Schnittpunkt mit der  $x$ - Achse auch hier dem fluid- bcc- Phasenübergang sehr gut entspricht. Die Größe der Steigung nimmt im Koexistenz- und fcc- Bereich jedoch deutlich zu und die Oberflächenspannungen liegen hier über den für den bcc- Fall erwarteten Werten. Abbildung 5.50b zeigt die Auftragung der reduzierten Oberflächenspannungen  $\gamma^* = \gamma d_{NN}^2$  gegen die Partikelkonzentration. Die oberen bzw. unteren Grenzen der Fehlerbalken korrespondieren hier mit den unteren bzw. oberen Abschätzungen für den kinetischen Vorfaktor. Die Ergebnisse bei 50% DMSO- Anteil liegen deutlich über den Reinstwasserwerten. Beide Datenverläufe zeigen einen leicht sublinearen Anstieg. Für die 70/30- Mischung liegen vergleichbare Daten auch hier im Vergleich zu den Reinstwasserwerten leicht niedriger. Der Anstieg der reduzierten Grenzflächenspannungen nimmt jedoch selbst über die bcc- fcc- Phasengrenze konstant linear zu.

### Diskussion des bcc- fcc- Phasenübergangs

Die "Stufenkinetik" des bcc- fcc- Phasenübergangs wurde in der gleichen Form auch bei den Nukleationsratendichten der PS120- Probe in Reinstwasser beobachtet. Die Untersuchungen wurden von Schöpe im Rahmen seiner Dissertation vorgenommen [132] und zu Vergleichszwecken in der vorliegenden Arbeit hinsichtlich der Oberflächenspannungen weiter ausgewertet. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 5.51a, b und c. Die Oberflächenspannung zeigt auch hier im Koexistenzbereich und in der fcc- Phase eine deutlich höhere Steigung als in der bcc- Phase, die in der Darstellung durch eine Gerade angefitet wurde. Die Auftragung der reduzierten Oberflächenspannung zeigt entsprechend dem vergleichbaren Verlauf der 70/30- Mischung ein lineares Verhalten.

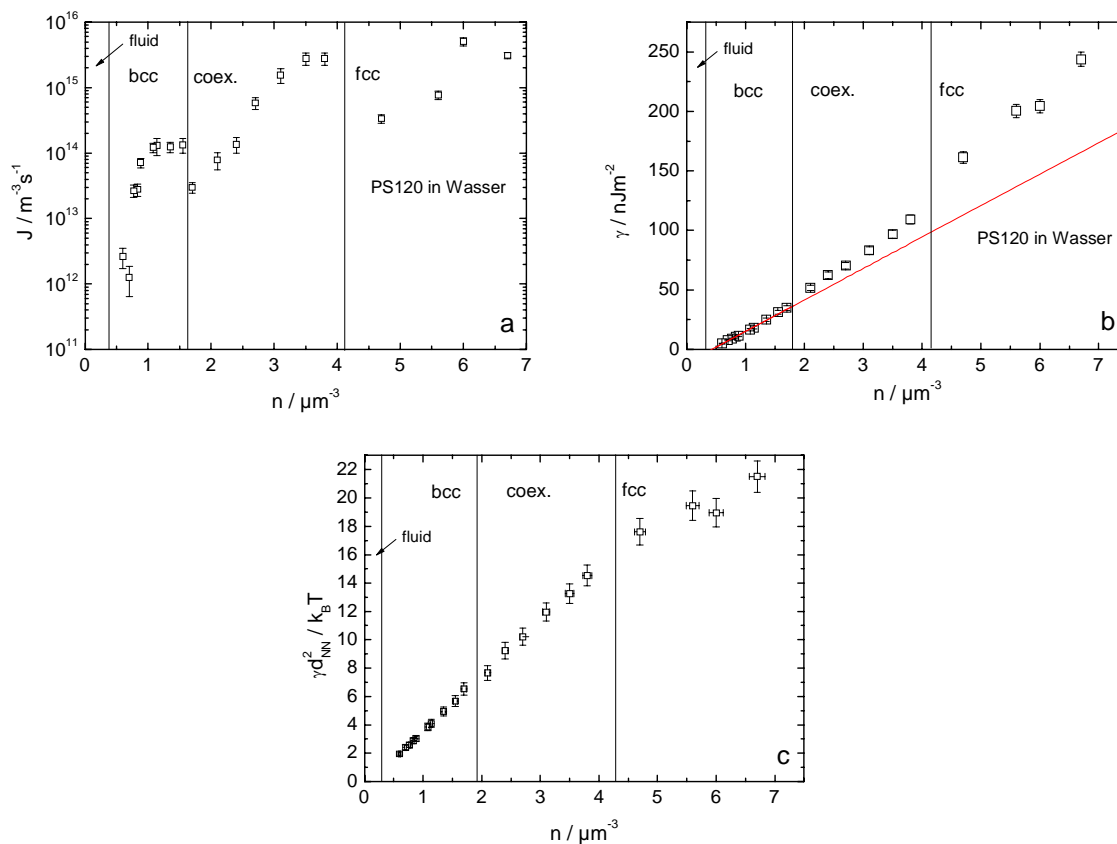


Abbildung 5.51: a) Darstellung der Nukleationsratendichten der PS120- Probe in Reinstwasser in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte. Die Probe zeigt über den bcc- fcc- Übergang ebenfalls einen dreistufigen Anstieg. Die Daten wurden von H.J. Schöpe bestimmt [132]. b) Aus den Nukleationsratendichten berechnete Oberflächenspannungen der PS120- Probe. Beim Phasenübergang beobachtet man auch hier einen überproportionalen Anstieg mit zunehmender Partikelanzahldichte. c) Auftragung der reduzierten Oberflächenspannung gegen die Partikelanzahldichte. Die Datenpunkte zeigen einen linearen Anstieg.

Der dreistufige Anstieg der Nukleationsratendichten kann in beiden Fällen dadurch erklärt werden, dass auch im Bereich der fcc- Phase zunächst im Keimbildungsprozess Nu-

kleationskeime mit einer bcc- Struktur aus der Schmelze entstehen. Bcc- Keime entstehen bevorzugt aufgrund ihrer im Vergleich zu fcc- Keimen geringeren Oberflächenspannung. Erst beim Wachstum des Keims erfolgt eine Umwandlung der kristallinen Ordnung zu einer fcc- Struktur, da diese entropisch begünstigt ist. Die kristalline Phase scheint also über eine bcc- Vorkeimung gebildet zu werden. Die Auftragungen der Oberflächenspannung gegen die Partikelanzahldichte bestätigt im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie die niedrigere Oberflächenspannung der bcc- im Vergleich zur fcc- Phase. Bekräftigt wird diese Erklärung durch zusätzlich an der PS120- Probe durchgeführte 2d- Streuexperimente. Hierbei wurden heterogen nukleierte, verzwilligte Einkristalle in einer dünnen Flachzelle parallel zur Flächennormalen mit einem Laser beleuchtet. Über die charakteristische Veränderung der hexagonalen Streumuster gelang es Schöpe, die einzelnen Phasen zu analysieren. Auffällig war hierbei, dass sowohl im Koexistenzbereich als auch im fcc- Bereich immer zuerst ein bcc- Streumuster zu beobachten war, aus dem sich dann ein fcc- Muster bildete.

**Vergleich mit metallischen Systemen:** Ähnliche Beobachtungen wurden auch beim Erstarrungsverhalten metallischer Legierungs- Systeme gemacht (Fe-Ni, Ni-V, Co-V etc.). Für solche Systeme, bei denen eine Konkurrenz zwischen einer bcc und einer fcc- Phase besteht, erstarrt die Schmelze bei hinreichender Unterkühlung primär in einer bcc- Phase. Dies geschieht auch in Gebieten des Phasendiagramms der untersuchten Legierungen, in denen die bcc- Phase metastabil ist. Die zunächst gebildete bcc- Phase konnte bei diesen Experimenten aber selten bei Abkühlung zur Raumtemperatur erhalten werden, sondern wandelte sich stets in die fcc- Phase um. Ein direkter Nachweis der primären Bildung der bcc- Phase gelang, indem die unterkühlten Schmelzen während ihrer raschen Erstarrung mit energiedispersiver Röntgenbeugung an der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) untersucht wurden [258]. Dadurch wurde die Phasensequenz bei der Erstarrung eindeutig als Funktion der Unterkühlung festgelegt [259]. Auch im Rahmen theoretischer Untersuchungen mit dem negentropischen Modell von Spaepen (siehe auch Diskussion in Kapitel 5.2.6) konnte eine geringere Oberflächenspannung für die bcc- Phase als für die fcc- oder die hcp- Phase vorausgesagt werden. Später wurde dieses Modell erweitert, um auch die Grenzflächenenergie für strukturell komplexe Phasen zu berechnen. Dadurch konnte sowohl die bevorzugte Kristallisation der metastabilen bcc- Phase als auch ikosaedrische Phasen gegenüber konkurrierenden stabilen kristallinen Phasen auf eine niedrigere Grenzflächenenergie zurückgeführt werden [260].

## 5.4 Vergleich geladener mit Hartkugel- Systemen

In den vorhergehenden beiden Abschnitten 5.2 und 5.3 wurde das Nukleationsverhalten der PnBAPS68- Probe im Detail untersucht. Dabei wurden mit einer Kombination aus Lichtstreuungs- und mikroskopischen Techniken Nukleationsratendichten sowohl in Reinstwasser als auch in DMSO/Wasser- Gemischen aufgenommen und mit der klassischen Nukleationstheorie ausgewertet. Die Frage ist, ob diese Resultate eine Einzigartigkeit sind oder vielmehr ein repräsentatives Beispiel einer vollständigen quantitativen Analyse eines geladenen kolloidalen Systems darstellt, die in dieser Weise für andere geladene Systeme zu qualitativ ähnlichen Aussagen führt. Aus diesem Grunde wurde eine Vielzahl weiterer Polystyrolproben im vollentsalzten Zustand präpariert und hinsichtlich

ihres Nukleationsverhalten untersucht. Die dazu gewählten Systeme sind hinsichtlich ihres Phasenverhaltens und ihrer effektiven Wechselwirkungen bereits in Kapitel 4.1 und 5.1 beschrieben worden und in Tabelle 5.1 zu einer Übersicht zusammengefasst. Lediglich die PTFE180- Probe wird in folgenden Betrachtungen ausgelassen. Sie wurde bereits hinsichtlich ihres Kristallisationsverhaltens ausgiebig von Schöpe untersucht [225]. Die somit gewählten Systeme (PS85, PS90, PS100A, PS100B, PS120, PS156) zeigen unterschiedliche Durchmesser, effektive Ladungen und unterschiedliche Konzentrationen des fluidkristallinen Phasenübergangs sowie daraus resultierende verschiedene Konzentrationsbereiche, in denen die Suspensionen untersucht werden können. Obwohl die PS120- Partikel hinsichtlich ihrer Nukleationskinetik in Kapitel 5.1 schon diskutiert wurde, soll sie ebenso wie die PnBAPS68- Probe zum Vergleich mit dargestellt werden. Dabei wird die Betrachtung jedoch aus Gründen der Übersichtlichkeit auf den Bereich der bcc- Phase beschränkt. Sämtliche Proben wurden hinsichtlich ihrer Kristallitgrößen bei verschiedenen Partikelanzahldichten mit Hilfe der statischen Lichtstreuung vermessen und über die Halbwertsbreiten  $\Delta q$  ihrer (110)- Peaks (bcc- Struktur) die mittlere Kristallitgröße  $\bar{L} = 2\pi K/\Delta q$  bestimmt. Die weitere Auswertung der Nukleationsratendichten erfolgt dann wiederum mittels des KJMA- Modells für den Fall konstanter Nukleationsratendichten (Gleichung 5.19). Dafür müssen auch die über Bragg- Mikroskopie zugänglichen Wachstumsgeschwindigkeiten bekannt sein. Für die PS100B, die PS120 und die PS156- Probe wurden die Sättigungsgeschwindigkeiten  $v_\infty$  bereits im Rahmen der Arbeiten von J. Liu und A. Stipp in voneinander unabhängigen Messungen zu  $(6,9 \pm 0,5)\mu\text{m}/\text{s}$ ,  $(3,9 \pm 0,5)\mu\text{m}/\text{s}$  bzw.  $(2,9 \pm 0,5)\mu\text{m}/\text{s}$  bestimmt [74, 148]. Für die restlichen Proben liegen derweil keine experimentell bestimmten Daten vor. In diesem Fall werden die Wachstumsgeschwindigkeiten über eine von Astuen et al. vorgeschlagene Näherung bestimmt (siehe Gleichung 2.56):

$$v_\infty = \frac{4D_0}{A \cdot d_{NN}}, \quad (5.49)$$

wobei  $D_0$  der Stokes- Einstein- Diffusionskoeffizient ist und die charakteristische Länge  $l$ , über welche die Diffusion der Partikel stattfindet, durch  $d_{NN} \approx n^{-\frac{1}{3}}$  beschrieben wird. Damit folgen für die Geschwindigkeiten der PS85, PS90 und PS100A- Proben Werte im Bereich von  $(5 - 8)\mu\text{m}/\text{s}$ . Die Unsicherheit dieser Wachstumsgeschwindigkeiten stellt die größte unbekannte Fehlerquelle dar, jedoch ändert sich dadurch der qualitative Verlauf der Nukleationsratendichten nicht. Abbildung 5.52a zeigt die Kristallitgrößen  $\bar{L}$  aufgetragen gegen die Partikelanzahldichte  $n$  für alle bis hierhin untersuchten Suspensionen mit Ausnahme der PTFE180- Probe. In allen Fällen zeigt sich ein mit  $n$  zunehmend schwächer werdender Abfall. Die Daten stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten für geladene Systeme qualitativ überein. Zu beachten ist die Unterbrechung in der Skalierung der Ordinate, die aufgrund stark unterschiedlicher Kristallisationsbereiche zwischen den PS120 und PS156 auf der einen Seite und den restlichen Proben auf der anderen Seite notwendig wird. Die mit den mittleren Kristallitgrößen und den Wachstumsgeschwindigkeiten berechneten Nukleationsratendichten werden in Abbildung 5.52b mit logarithmischer Skalierung gegen  $n$  aufgetragen. Alle Verläufe zeigen auch hier ein ähnliches Verhalten und stimmen mit der von Okubo durchgeführten semiquantitativen Analyse sehr gut überein [261]. Für niedrige Partikelanzahldichten zeigt  $J$  für jede Probe einen steilen Anstieg, der sich mit zunehmender Distanz zum Gefrierpunkt jedoch verringert. Die PS120- und die PS156- Probe kristallisieren in einem Konzentrationsbereich, der im Vergleich zu den anderen Systemen um eine Größenordnung niedriger liegt.

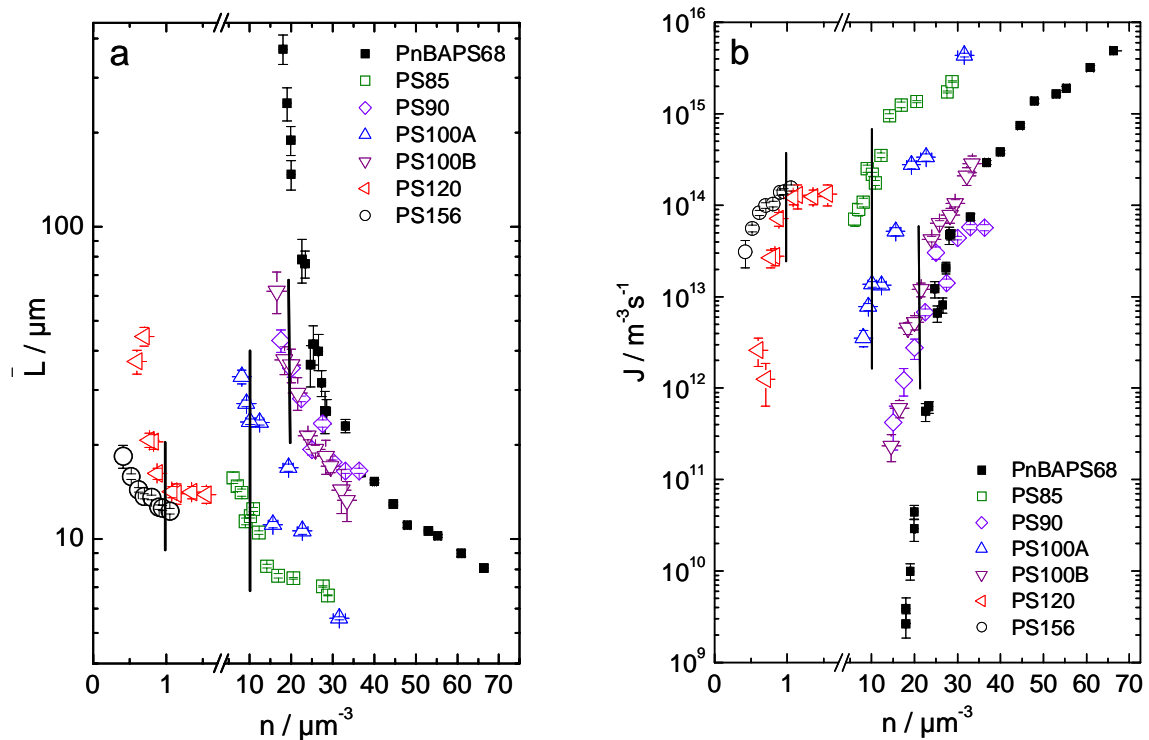


Abbildung 5.52: a) Kristallitgrößen für alle untersuchten Proben als Funktion der Partikelanzahldichte. b) Nukleationsratendichten in Abhängigkeit der Anzahldichte aller Proben berechnet aus den gemessenen mittleren Kristallitgrößen und der Wachstumsgeschwindigkeit mit Hilfe von Gleichung 5.19. Man beachte sowohl die Unterbrechung in der Ordinate als auch die kleine relative Verschiebung der Nukleationsdaten im Vergleich zu den Kristallitgrößen aufgrund der unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten. Alle Verläufe der Ratendichten zeigen einen sublinearen Anstieg. Die Positionen der vertikalen Linien markieren die Konzentrationen der Mischungen von Proben, auf die ausführlich in Kapitel 5.5 eingegangen wird.

Beide Partikelsorten besitzen größere Durchmesser einhergehend mit deutlich höheren effektiven Ladungen, was eine höhere Wechselwirkung bei niedrigeren Konzentrationen nach sich zieht. Früh einsetzende Mehrfach- und Rückstreuungseffekte begrenzen die weitere Ausdehnung des Messbereichs in Richtung höherer Partikelanzahldichten.

Die so gewonnenen Nukleationsratendichten können mit denen von Hartkugel(HK)-Systemen verglichen werden. Abbildung 5.53 zeigt die absolute Nukleationsratendichte der geladenen Systeme (PnBAPS68, PS85, PS90, PS100A, PS100B) aufgetragen gegen den Volumenbruch  $\phi$  im Vergleich mit zwei HK- Systemen (PMMA420, PMMA890)<sup>13</sup>. Im Gegensatz zum sublinearen Anstieg der geladenen Proben wird bei den HK- Systemen ein Maximum in der Nukleationsratendichte beobachtet. Ebenso zeigt sich dieses Verhalten auch bei thermosensitiven Mikrogelpartikeln [262]. Für HK- Systeme wird die Ursache

<sup>13</sup>PMMA=Polymethylmetacrylat (Plexiglas). Die Zahlenwerte hinter der chemischen Kennzeichnung geben wiederum den Partikeldurchmesser an.

des Maximums in  $J$  in einer Verlangsamung der Langzeitdynamik nach dem Erreichen des Glasübergangs bei  $\phi = 0,56$  vermutet, welche den kinetischen Vorfaktor reduziert.

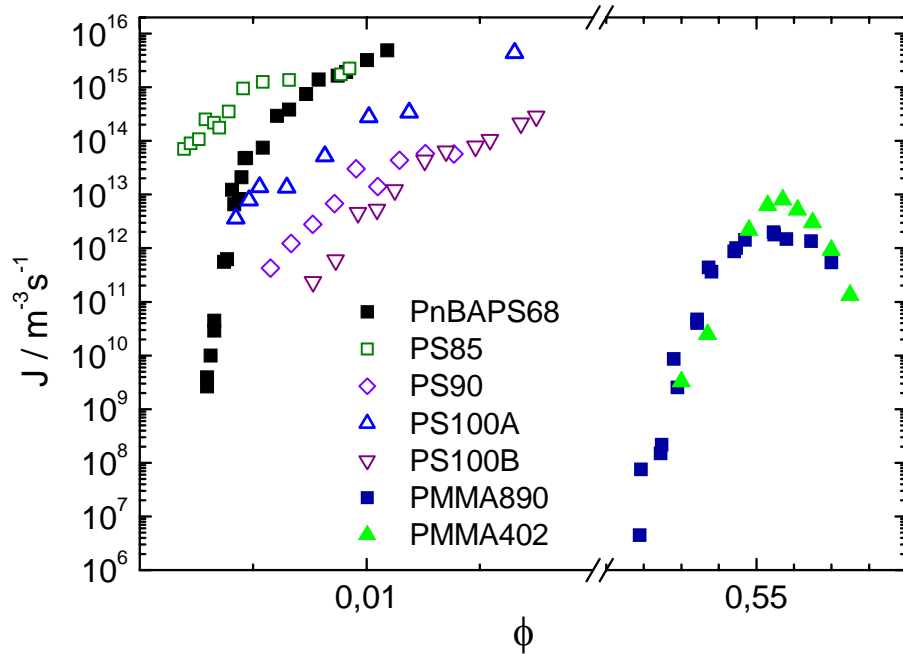


Abbildung 5.53: Vergleich der Volumenbruchabhängigkeit der Nukleationsratendichten von geladenen Systemen mit denen von HK-Systemen aus der Literatur. Die PS120 und die PS156-Proben werden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht angegeben. Die Hartkugeldaten entstammen Messungen mit zeitaufgelöster statischer Lichtstreuung, die von Harland et al. (PMMA402) und von Sinn et al. (PMMA890) durchgeführt wurden [222, 229]. Zu beachten ist hier das qualitativ unterschiedliche Erscheinungsbild zwischen den Verläufen der geladenen und der Hartkugel-Systeme.

Diese Vermutung wird durch numerischen Berechnungen von Dixit et al. gestützt [213]. Ein Maximum kann ebenso als eine Konsequenz hoher Polydispersität der Proben auftreten, welche sowohl einen signifikanten Einfluss auf den kinetischen Vorfaktor als auch auf die Oberflächenspannung besitzt [218]. Die geladenen Systeme liegen alle unterhalb des Glasübergangs und die Polydispersität ist nach Herstellerangaben sowie eigenen Messungen äußerst gering (siehe Tabelle 4.3), so dass kein Maximum erwartet werden kann. Das mit geringer werdender Steigung erfolgende Anwachsen der Nukleationsratendichte ist also ein typisches Erscheinungsbild von hochgeladenen Systemen. Die meisten in der Literatur zu findenden Datensätze verlaufen ebenfalls leicht sublinear oder geradlinig [224, 225, 226]. Man kann also zu dem Schluss kommen, dass dieses Verhalten eher die Regel als die Ausnahme darstellt<sup>14</sup>. Im Falle einer mit der Partikelanzahldichte ansteigenden Oberflächenspannung wird ein solcher Verlauf der Ratendichten nach der KNT auch erwartet.

<sup>14</sup>Ein Ausnahmefall sind z.B. die von Schöpe ausführlich diskutierten Nukleationsratendichten der PTFE180-Probe in verschiedenen Lösungsmitteln [132, 224].

## 5.5 Mischungen ohne Kompositionsordnung

### 5.5.1 Einleitung und Stand der Forschung

Seit einigen Jahren stößt die Untersuchung binärer kolloidaler Mischungen auf reges Interesse. Neben anwendungsorientierten Fragestellungen in Hinblick auf industrielle Produkte in denen kolloidale Mischesysteme Verwendung finden, um physikalische Eigenschaften monodisperser Ausgangsprodukte zu verbessern (z.B. Streicheigenschaften von Farbe), werfen Mischungen aus verschiedenen Komponenten monodisperser Suspensionen als Modellsystem eine Vielzahl interessanter grundlegender Fragen innerhalb der Festkörperphysik auf, wie z.B. Entmischungsvorgänge, Phasenverhalten, Legierungsbildung und Nukleationsverhalten. Meist beschränken sich die Untersuchungen auf Hartkugel- Mischungen oder Mischungen derselben mit Polymeren unterschiedlichen Durchmessers, wobei sowohl die Formierung komplexer Überstrukturen als auch Phasenseparation beobachtet wurde [263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271]. Ein weiteres vor kurzem angestrebtes Ziel ist das gesteuerte Aufwachsen zweidimensionaler, bimodaler Schichtstrukturen mit hoher Ordnung [272, 273]. Über Mischungen von Suspensionen geladener Partikel ist dagegen sehr wenig bekannt. Es existieren hier einige Untersuchungen hinsichtlich des Phasenverhaltens [274, 275, 276, 277] und noch wenigere im Bezug auf andere Eigenschaften wie elastisches Verhalten und Nukleationskinetik [278, 279].

Werden zwei Partikelarten mit unterschiedlichem Durchmesser und Oberflächenladung gemischt, werden diese ein wesentlich komplexeres Verhalten als die einkomponentigen Systeme zeigen, da es im wesentlichen zwei zusätzliche Parameter, das Verhältnis des Partikeldurchmessers (damit verbunden das Verhältnis der effektiven Ladungen) und das Mischungsverhältnis, welches meistens durch den Volumenbruchanteil  $p$  der einzelnen Partikelart ausgedrückt wird. Experimentell wurde im Falle vergleichbarer Durchmesser die Entstehung homogener kristalliner Phasen für alle Anteilverhältnisse gefunden, was durch einen endlichen Schermodul und Bragg- Streuung charakterisiert wird, die denen von einfachen Substitutionskristallen mit zufälliger Ordnung sehr ähnlich ist [131]. Nichtsdestoweniger ist das Phasenverhalten nicht direkt ersichtlich. Ebenso kann die Entstehung komplexer Überstrukturen der Form  $AB_2$ ,  $AB_4$  etc. oder eine Ausfällung erwartet werden. In geladenen, hochkonzentrierten binären Systemen konnte Okubo über reflexionsspektroskopische Messungen Hinweise auf Überstrukturen des Typs  $CaCu_5$  und  $MgCu_2$  sowie die kubische  $NaZn_{13}$  ( $AB_{13}$ ) Struktur finden [280]. Die Übergänge zwischen den Strukturen bestimmte Okubo dabei in Abhängigkeit des Verhältnisses der so genannten effektiven Radien, bei welchen zum geometrischen Radius  $a$  eines Partikels die mit Partikelanzahldichte und Salzgehalt variierende Abschirmlänge  $\kappa^{-1}$  addiert wird, um die Dicke der elektrischen Doppelschicht mit einzubeziehen. Die ersten Überstrukturen in kolloidalen Hartkugel- Systemen wurden in natürlich vorkommenden Opalen gefunden [281]. Für künstlich erzeugte kristalline Strukturen aus kolloidalen HK- Systeme wurden zahlreiche Überstrukturen mittels Lichtstreuung, Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen. So zeigt z.B. Abbildung 5.54 eine lichtmikroskopische Aufnahme einer  $AB_{13}$  Struktur aus  $250nm$  und  $550nm$  Partikeln. Meistens bestehen solche Systeme aus einer stabilen, dichtgepackten Struktur der großen Komponente und einer im Zentrum liegenden weniger stabilen Struktur, die durch die kleinere Komponente gebildet wird. Hinsichtlich der Nukleationskinetik und elastischem Verhalten liegen für solch komplexe Systeme vereinzelte, jedoch keine systematischen Untersuchungen vor. Die theoretischen

sche Beschreibung solcher Materialeigenschaften könnte sich darüber hinaus für komplexe Überstrukturen als äußerst schwierig erweisen.

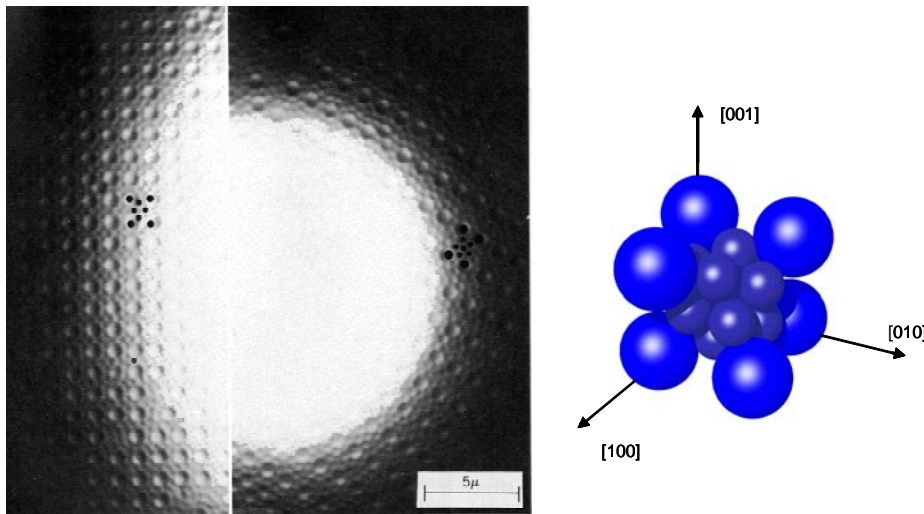


Abbildung 5.54: Mikroskopische Aufnahme einer  $AB_{13}$ -Struktur aus einer Mischung von Hartkugel-Kolloiden mit Durchmessern von 550nm bzw. 250nm [263]. Die linke Teilaufnahme zeigt die (100) und die rechte die (110)-Ebene. Die rechte Abbildung zeigt ein Modell der Struktur.

Um also erste grundlegende physikalische Kenntnisse zu gewinnen, ist es angebracht möglichst einfache Substitutionskristalle zu erzeugen. Um davon auszugehen, ist vor der Untersuchung von Nukleationsprozessen in zweikomponentigen Suspensionen zunächst eine umfassende Charakterisierung der Struktur, Morphologie und elastischen Eigenschaften via statischer und dynamischer Lichtstreuung sowie TRS-Messungen notwendig. Weiterhin können Leitfähigkeitsmessungen einen entscheidenden Hinweis auf eventuelle Entmischungsvorgänge geben. Im Folgenden sollen zunächst die Mischsysteme kurz vorgestellt werden, woran sich die umfassende Charakterisierung in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses aller Mischungen bzw. für eine Mischung auch in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte bei fixem Komponentenverhältnis anschließt. Mit den so gewonnenen Messergebnissen können Nukleationsratendichten berechnet und schließlich mittels klassischer Nukleationstheorie ausgewertet werden. Die wichtige Frage, die sich dabei stellt, ist die Möglichkeit der Übertragung von Ergebnissen einkomponentiger Systeme hinsichtlich ihres Nukleationsverhaltens auf binäre kolloidale Mischungen.

### 5.5.2 Zusammensetzung der Mischungen

Die einzelnen Komponenten der Mischungen werden anhand der Messergebnisse aus Kapitel 5.4 ausgewählt. Aufgrund der teilweise sehr unterschiedlichen Phasengrenzen und Konzentrationsbereiche in Kombination mit den unterschiedlichen Streuquerschnitten der einzelnen Partikelsorten, können nicht alle Kombinationen der untersuchten Einzelsysteme realisiert werden.

Anhand der so gestellten Auswahlkriterien wurden folgende drei Mischungen präpariert: PS85 mit PS100A bei einer Partikelanzahldichte von  $n = 10\mu\text{m}^{-3}$ , PS90 mit PS100B

bei  $n = 20\mu\text{m}^{-3}$  und PS120 mit PS156 bei  $n = 0,9\mu\text{m}^{-3}$ . Die PS120 und die PS156- Partikel kristallisieren beide bei einer deutlich niedrigeren Partikelanzahldichte als die anderen Partikelsorten. Eine Mischung der PS90 mit den PS120 in Wasser als Dispersionsmittel ist beispielsweise nicht sinnvoll, da die Partikelsorten erst bei einer Partikelanzahldichte von  $n_M = 7,0\mu\text{m}^{-3}$  (Phasengrenze der PS90) untersucht werden können. Bei dieser Partikelanzahldichte ist die Turbidität des PS120- Systems so groß, dass keine aussagekräftigen Intensitätsverteilungen mittels statischer Lichtstreuung aufgenommen werden können. Weiterhin bildet das PS120- System bei dieser Packungsdichte eine fcc- Struktur, das PS90 System eine bcc- Struktur aus, was die Auswertung sehr viel komplizierter machen würde. Bei den verbleibenden vier Partikelsorten (PS85, PS90, PS100A, PS100B) ergibt sich bzgl. der Anzahldichte und somit bzgl. der Möglichkeiten der Mischung ein größerer Spielraum. Es wurden alle vier Einzelkomponenten für die Mischungen verwendet. Bei den gewählten Partikelanzahldichten der Mischungen kristallisieren alle Einzelkomponenten in einer bcc- Struktur und zeigen darüber hinaus Debye- Scherrer- Ringe bei statischer Lichtstreuung. Somit werden sowohl Struktur, Elastizität als auch Dynamik der Mischsysteme leicht zugänglich. Die Kristallitgröße der Einzelkomponenten unterscheidet sich bei allen Mischungen um nicht mehr als das Zweifache. Die Konzentrationen, bei welchen die Mischungen präpariert wurden, sind in Abbildung 5.52 durch die senkrechten schwarzen Balken markiert. Auch hinsichtlich der Nukleationsratendichten lassen sich die Mischsysteme charakterisieren. Für die PS120/PS156- Mischung befindet sich  $n$  im weniger steilen Verlauf der Nukleationsratendichte. Für die PS85/PS100A- Mischung dagegen im Bereich mit hoher Steigung. Zu beachten ist im letzteren Fall, dass die effektive Ladung beider Komponenten nahezu identisch ist, die Nukleationsratendichte der kleineren Komponente aber um eine Größenordnung höher liegt. Für die PS90/PS100B- Mischung ist  $n$  ebenfalls im steileren Verlauf von  $J$  fixiert, zeigt aber wesentlich geringere Unterschiede in den Nukleationsratendichten der Einzelkomponenten, wobei diesmal die größerer Komponente die leicht höheren Werte aufweist. Innerhalb einer jeden Mischung wird die Partikelanzahldichte konstant gehalten und nur das Mischungsverhältnis durch sukzessive Ersetzung von Partikeln der Komponente A durch Partikel der Komponente B verändert. Die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse werden im Folgenden durch den Anzahlbruch der kleineren Komponente ausgedrückt:

$$p_{SMALL} = \frac{n_{SMALL}}{n}, \quad n = const. \quad (5.50)$$

Neben der Variation des Mischverhältnisses  $p$  wurde darüber hinaus bei einem fixierten Mischungsverhältnis von  $p_{SMALL} = 0,5$  eine Mischung der PS90 mit PS100B in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte untersucht, um Aufschluss über das Verhalten einer Mischung in einer Verdünnungsmessreihe zu erhalten. Die Tabelle 5.5 gibt noch einmal einen kompletten Überblick der untersuchten Systeme. Einige Autoren verwenden zur Charak-

Mischung A/B	$n/\mu\text{m}^{-3}$	$p_{SMALL}$	$Z_{\sigma_A}^*$	$Z_{\sigma_B}^*$	$Z_{G_A}^*$	$Z_{G_B}^*$
PS85/PS100A	10	variabel	$530 \pm 32$	$530 \pm 38$	$350 \pm 20$	$349 \pm 10$
PS90/PS100B	20	variabel	$504 \pm 35$	$527 \pm 30$	$315 \pm 10$	$327 \pm 10$
PS120/PS156	0,9	variabel	$685 \pm 10$	$945 \pm 70$	$474 \pm 10$	$615 \pm 50$
PS90/PS100B	variabel	0,5	$504 \pm 35$	$527 \pm 30$	$315 \pm 10$	$327 \pm 10$

Tabelle 5.5: Übersicht der untersuchten Mischkristallsysteme.

terisierung bimodaler Mischungen das Ladungs- oder Radienverhältnis. Diese Angaben für sich sind jedoch für das Phasenverhalten ohne nennenswerte Aussage. Das Ladungsverhältnis ist lediglich direkt für die Leitfähigkeit der Suspension von Bedeutung. Für nicht zu große Unterschiede in den effektiven Ladungen und in der Partikelgröße erwartet man für Mischungen, deren Einzelkomponenten in einer bcc- Struktur kristallisieren, einen bcc- Substitutionskristall ohne Kompositionsänderung. Letztendlich beeinflussen

Mischung A/B	$n/\mu m^{-3}$	$\frac{a_A}{a_B}$	$\frac{Z_{\sigma A}^*}{Z_{\sigma B}^*}$	$\frac{Z_{G A}^*}{Z_{G B}^*}$	$\frac{\Phi_A(d_{NN})}{\Phi_B(d_{NN})}(Z_{\sigma}^*)$	$\frac{\Phi_A(d_{NN})}{\Phi_B(d_{NN})}(Z_G^*)$
PS85/PS100A	10	0,85	1	1,07	0,988	0,964
PS90/PS100B	20	0,9	0,951	0,964	1,028	1,007
PS120/PS156	0,9	0,769	0,725	0,771	1,139	1,04
PS90/PS100B	variabel	0,9	0,951	0,963	1,025 – 1,028	1,006 – 1,007

Tabelle 5.6: Übersicht charakteristischer Parameter der Mischsysteme.

aber effektive Ladung und Partikelradius neben der Partikelanzahldichte das Wechselwirkungspotential. Somit ist die alleinige Angabe dieser Parameter nicht ausreichend. Um die Mischungen dennoch genauer hinsichtlich ihrer Wechselwirkung zu charakterisieren, soll ein möglichst direktes und eindeutiges Maß verwendet werden. Oft wird hierfür der effektive Hartkugelradius verwendet, bei dem neben dem Partikelradius zusätzlich die diffusive Doppelschicht der Gegenionen berücksichtigt wird, indem man die Abschirmlänge hinzuaddiert. Allerdings gibt diese Länge lediglich den Abstand von der Partikeloberfläche wieder, an welchem das Potential auf  $1/e$  seines Anfangswertes auf der Partikeloberfläche abgefallen ist. Nahe liegender für eine genauere Charakterisierung ist hier das Verhältnis der Einteilchenpotentiale am nächsten Nachbarabstand ( $d_{NN}$ ):  $\Phi_A(d_{NN})/\Phi_B(d_{NN})$ . Der Nächste- Nachbarabstand bestimmt sich dabei aus der Struktur (in allen Fällen bcc) und durch die Partikelanzahldichte der Mischung zu:  $d_{NN} = \frac{3}{4}g^2$  mit  $g = \sqrt[3]{2/n}$ . Die Tabelle 5.6 gibt eine Übersicht der charakteristischen Größen der untersuchten Mischungen.

### 5.5.3 Charakterisierung der Mischungen

#### Leitfähigkeitsmessungen

Zunächst sollen die Leitfähigkeitsmessungen analysiert werden, deren Interpretation für einfache einkomponentige Systeme bekannt sind (siehe 4.2.3 Kapitel und 5.1). Für Mischungen stellt sich die interessante Frage, ob die getesteten Konzepte des einkomponentigen Falls auch auf zweikomponentige Systeme übertragen werden können. In Abbildung 5.55 findet man die Messergebnisse für alle drei Mischsysteme in Abhängigkeit des relativen Anteils der kleineren Partikelorte. Die Geraden in den Diagrammen verbinden jeweils die Randdatenpunkte der Mischreihen, also die Leitfähigkeiten der Einzelkomponenten bei fixierter Partikelanzahldichte. Die Messdaten der Mischungen werden sehr gut durch die Geraden wiedergegeben. Der lineare Zusammenhang lässt sich demnach durch eine einfache additive Erweiterung der Einkomponenten- Leitfähigkeit um eine weitere Komponente darstellen:

$$\sigma = p_A \cdot \sigma_A(n) + (1 - p_A)\sigma_B(n) \quad , \quad (5.51)$$

wobei  $\sigma_A$  und  $\sigma_B$  die Leitfähigkeiten für die Einzelkomponenten sind und  $p_A$  in dem vorliegenden Diagramm  $p_{SMALL}$  entspricht.

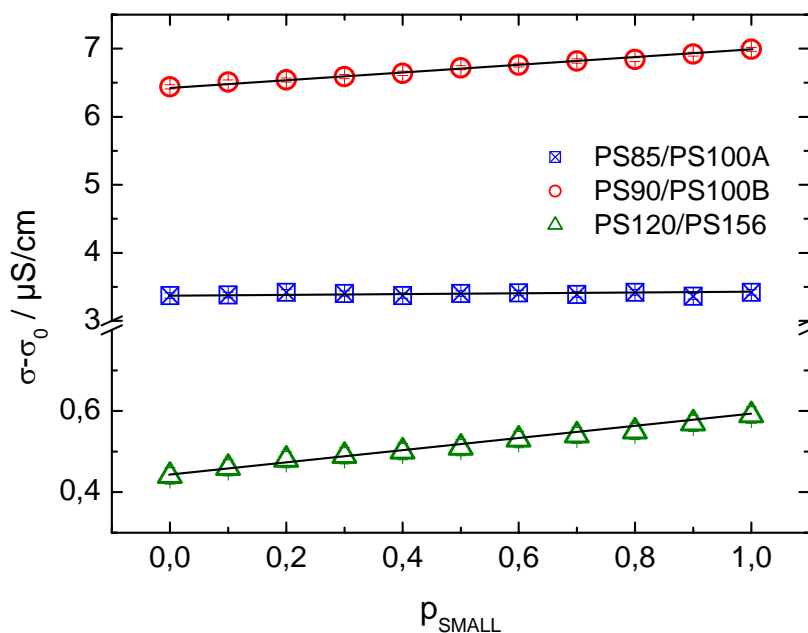


Abbildung 5.55: *Untergrundkorrigierte Leitfähigkeiten der binären Mischungen in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses bei fixierter Partikelanzahldichte im vollentsalzten Zustand. In allen Fällen zeigt sich ein linearer Zusammenhang.*

Des Weiteren wurde eine Leitfähigkeitsmessung mit der PS90/PS100B- Mischung bei einem Mischverhältnis von  $p_{SMALL} = 0,5$  in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte durchgeführt. Abbildung 5.56 zeigt auch hier einen linearen Zusammenhang, wobei der lineare Fit durch die Datenpunkte nahezu eine Ursprungsgerade ergibt. Diese Bestätigung des linearen Verhaltens der Mischleitfähigkeiten in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und der Partikelanzahldichte ergibt für zweikomponentige Systeme folgenden Zusammenhang:

$$\sigma - \sigma_0 = en(p_A \cdot Z_{\sigma_A}^* (\mu_{P_A} + \mu_{H^+}) + (1 - p_A) \cdot Z_{\sigma_B}^* (\mu_{P_B} + \mu_{H^+})) + \sigma_F \quad (5.52)$$

Es handelt sich um eine erweiterte Form der Gleichung 4.4 auf zwei verschiedene Komponenten. Diese Erweiterung erscheint zwar nahe liegend, ist dabei jedoch keineswegs trivial. So ist bekannt, dass es unter bestimmten experimentellen Bedingungen, insbesondere bei niedriger Salzkonzentration, zur Phasenseparation kommen kann. In solchen Fällen ist Gleichung 5.52 nicht mehr zwingend gültig. Insgesamt deuten die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen für Mischungen bei Variation des Mischverhältnisses und der Partikelanzahldichte auf die Bildung von einfachen Substitutionskristallen hin<sup>15</sup>.

<sup>15</sup>Für ein  $N$ -komponentiges Mischsystem kann dann eine Verallgemeinerung formuliert werden. Mit der Annahme, dass die Einzelkomponenten so geartet sind, dass ein Substitutionskristall entsteht, sieht

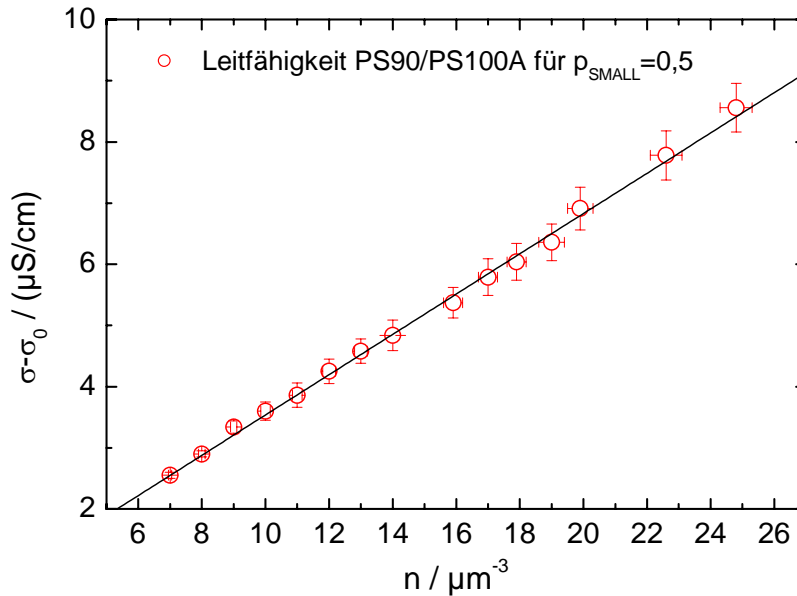


Abbildung 5.56: Leitfähigkeit der PS90/100B-Mischung bei variabler Partikelanzahldichte. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang, der mit einer einfachen Erweiterung der Leitfähigkeit auf zwei Komponenten beschrieben werden kann (siehe Gleichung 5.52).

### Struktur und Kristallitgrößen

In der Tat zeigen die Messungen zur statischen Lichtstreuung an den verschiedenen Mischsystemen bei konstanter Partikelanzahldichte keine Veränderungen des Strukturfaktors in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses und können, entsprechend den Einzelkomponenten, als bcc-Struktur identifiziert werden. In Abbildung 5.57a sind die Intensitätsverteilungen für die PS90/PS100B-Mischungen in Abhängigkeit des Anteils der kleineren Komponente und in Abbildung 5.57b für die Verdünnungsmessreihe derselben Mischung bei  $p_{SMALL} = 0,5$  dargestellt. Dabei ist die winkelkorrigierte Intensität gegen den Betrag des Streuvektors aufgetragen. Zur besseren Übersicht sind die Intensitätsverteilungen mit einem vertikalen Offset versehen. Die Darstellung erfolgt deshalb gestaffelt nach Mischungsverhältnissen. Die Normierung erfolgte wieder auf den ersten Peak. Die Abweichungen der Peakpositionen in Abbildung 5.57a variieren nur innerhalb einer 2% Toleranz. Die Formierung von komplexen Überstrukturen würde zu signifikanten Abweichungen von dem Einkomponentenfall führen. Um eventuelle Änderungen in der Probenmorphologie mit dem Mischungsverhältnis festzustellen, werden die Peakbreiten des (110)-Peaks ermittelt

die Verallgemeinerung wie folgt aus:

$$\sigma - \sigma_0 = en \left( \sum_{i=1}^N p_i \cdot Z_{\sigma_i}^* (\mu_{P_i} + \mu_{H^+}) \right) + \sigma_F \quad ,$$

wobei  $p_i$  der relative Anteil der  $i$ -ten Komponente ist mit  $\sum_i p_i = 1$ , und  $\mu_{P_i}$  die Mobilität eines Partikels der Sorte  $i$  darstellt.

und daraus die durchschnittlichen Kristallitgrößen berechnet. Das Ergebnis zeigt Abbildung 5.58. Für die PS85/PS100A- Probe wird eine fast konstante Kristallitgröße für alle Mischungsverhältnisse zwischen  $12\mu\text{m} - 17\mu\text{m}$  beobachtet. Die PS90/PS100B- Probe zeigt dagegen eine starke Streuung der Messwerte im Bereich  $14\mu\text{m} - 23\mu\text{m}$  aber auch hier kann keine systematische Abhängigkeit erkannt werden. Die größere Streuung kann kleineren Schwankungen in der Restsalzkonzentration zugeschrieben werden, die eine systematische Fehlerquelle darstellen. Variationen im Salzgehalt beeinflussen die Nukleationskinetik signifikant, was sich durch den Wachstumsprozess letztendlich in der Kristallitgröße niederschlägt.

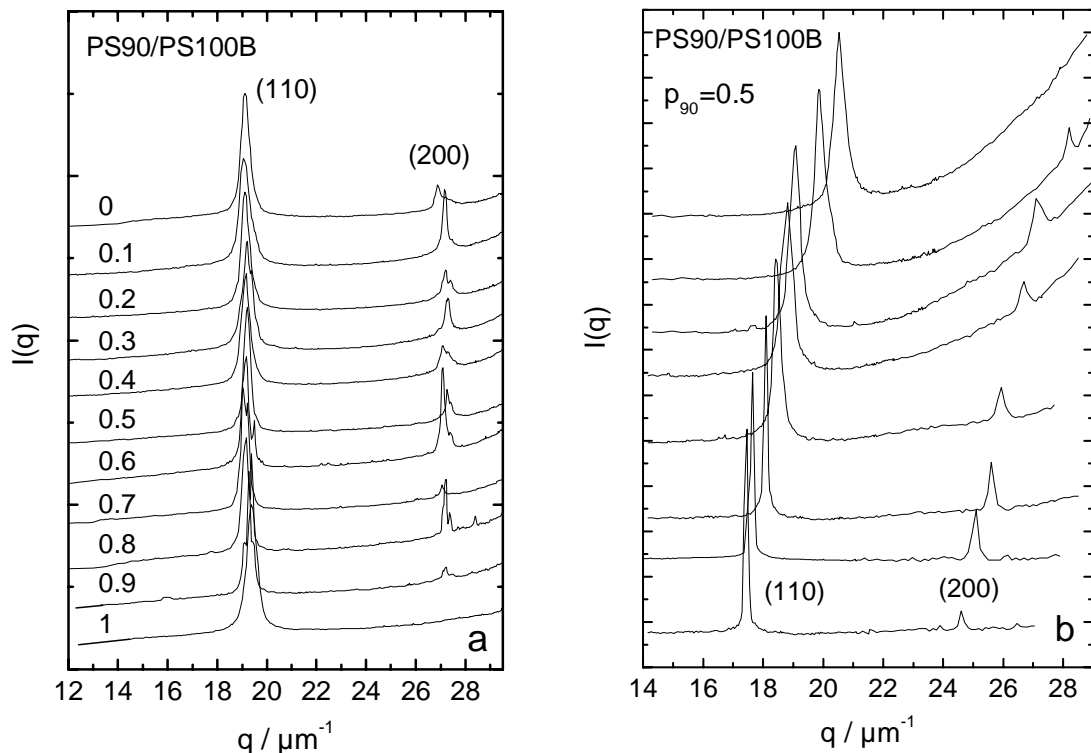


Abbildung 5.57: a) Repräsentative Debye-Scherrer-Muster der PS90/PS100B-Mischung für alle Mischungsverhältnisse bei einer fixen Partikelanzahldichte  $n = 20\mu\text{m}^{-3}$ . Die Graphen sind zur besseren Übersichtlichkeit gestaffelt dargestellt und auf die Höhe des ersten Intensitätspeaks normiert. Bei allen Mischungen liegt eine bcc-Struktur vor. b) Anzahl-dichteabhängigkeit des statischen Strukturfaktors derselben Mischung bei  $p_{90} = 0,5$ . Die Konzentrationen variieren von  $14,6\mu\text{m}^{-3}$  (unten) bis  $24,6\mu\text{m}^{-3}$  (oben). Auch hier liegt durchgehend eine bcc-Struktur vor.

Die Fehlerbalken in Abbildung 5.58 sind dagegen statistischen Ursprungs und deutlich kleiner als die systematischen Abweichungen. Im Falle der PS120/PS156-Mischung zeigt sich bis zu  $p_{SMALL} = 0,8$  ein leichter Anstieg der Kristallitgrößen bis auf  $14\mu\text{m}$  gefolgt von einem signifikanten Abfall auf  $11\mu\text{m}$ . Obwohl alle drei Mischungen hier ein leicht unterschiedliches Verhalten zeigen, kann keine größere Abweichung nachgewiesen werden,

die eine deutliche Abänderung der Probenmorphologie von einem einfachen Substitutionskristall andeuten würde.

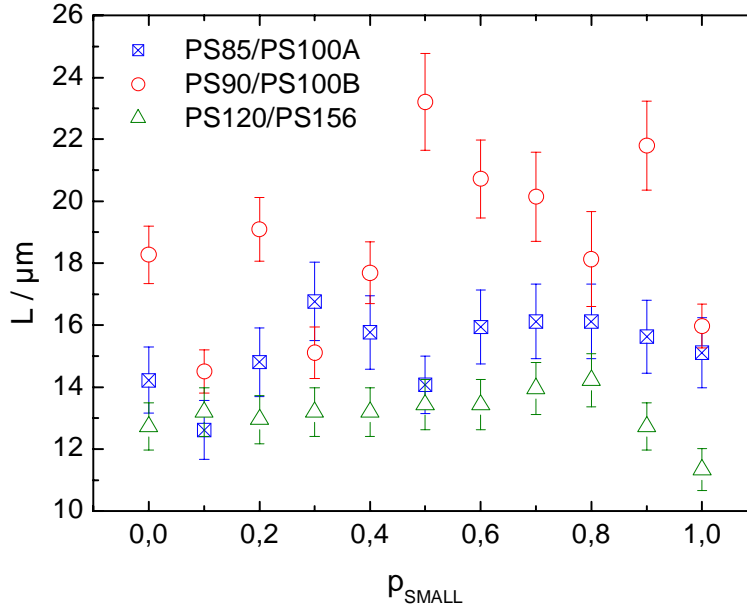


Abbildung 5.58: Kristallitgrößen für alle Mischsysteme in Abhängigkeit des relativen Anteils der kleineren Komponente. Alle Verläufe unterscheiden sich zwar quantitativ, jedoch ist keine systematische Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zu beobachten.

## Schermoduli

Abbildung 5.59 vergleicht die über TRS gemessenen und zu den vorhergehenden Datensätzen korrespondierenden Schermoduli miteinander. Für die PS85/PS100A- Probe wird ein linearer Zusammenhang zwischen den Schermoduli der Einkomponentensysteme beobachtet, der mit dem Modell von Lindsay und Chaikin für einfache Substitutionskristalle erklärt werden kann, welches durch die schwarzen Kurve dargestellt wird [131]. Dieses Modell beschreibt die Veränderung der Schermoduli mit dem Mischungsverhältnis und geht von einem einfachen Substitutionskristall aus. Eine bimodale Mischung besteht aus der Partikelsorte A und der Partikelsorte B, wobei deren Anzahldichten  $n_i$  ( $i = A, B$ ) dabei  $n = n_A + n_B$  erfüllen. Das System liege in einer kristallinen Struktur vor. Die Wahrscheinlichkeit  $p_i$  ein Teilchen der Sorte  $i$  auf einem Gitterplatz vorzufinden, ist proportional zur relativen Anzahldichte  $p_i = \frac{n_i}{n}$ . Damit beträgt die Wahrscheinlichkeit  $p_A$ , ein Teilchen der Sorte A auf einem Gitterplatz anzutreffen, diejenige für ein Partikel der Sorte B  $p_B = 1 - p_A$ . Der Schermodul berechnet sich dann im Falle einer bcc- Struktur wie folgt:

$$G_{bcc} = f \frac{4}{9} n \frac{\kappa^2 d^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left[ p_A^2 \tilde{Z}_A^2 + 2p_A(1 - p_A) \tilde{Z}_A \tilde{Z}_B + (1 - p_A)^2 \tilde{Z}_B^2 \right] \frac{e^{-\kappa d}}{d} \quad (5.53)$$

mit

$$\tilde{Z}_{A,B} = Z_{G_{A,B}}^* \cdot \frac{e^{-\kappa a_{A,B}}}{1 + \kappa a_{A,B}}$$

und

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} (2N_A \cdot 1000 \cdot c_s + p_A n Z_{G_A}^* + (1 - p_A) n Z_{G_B}^*) \quad .$$

Der erste Term innerhalb der eckigen Klammern in Gleichung 5.53 beschreibt die Wechselwirkung der Partikel A untereinander gewichtet mit dem Faktor  $p_A^2$ , der zweite Term die Wechselwirkung von Partikel A mit Partikel B gewichtet mit  $p_A(1 - p_A)$ , und der dritte Term die Wechselwirkung zwischen Partikeln der Sorte B gewichtet mit  $(1 - p_A)^2$ .

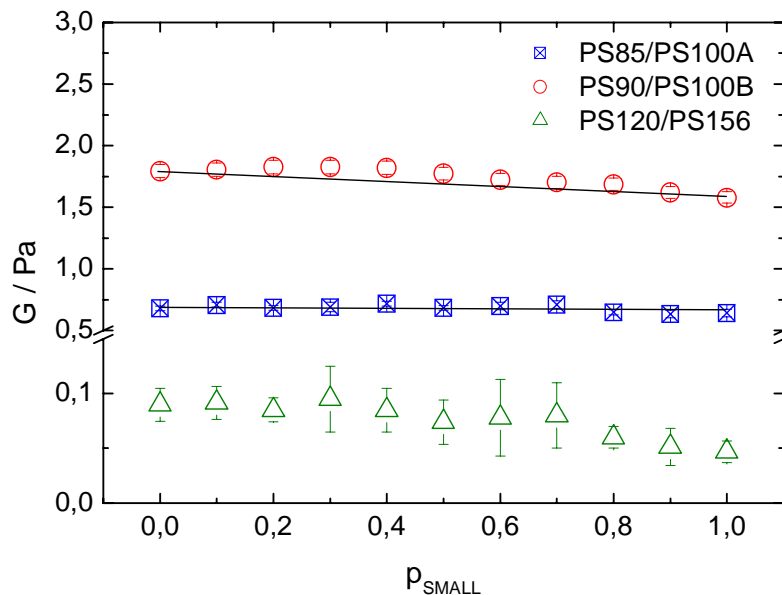


Abbildung 5.59: Schermoduli aller Mischungen im Abhängigkeit des Anteils der kleineren Komponente unter salzfreien Bedingungen. Man beachte die Unterbrechung in der Abzisse. Die durchgezogenen Kurven entsprechen den Vorhersagen des Modells von Lindsay und Chaikin für einfache Substitutionskristalle.

Ebenso kann die PS90/PS100B- Probe gut mit diesem Modell angenähert werden, auch wenn im Bereich  $0,3 \leq p_{SMALL} \leq 0,6$  eine leichte Abweichung des Messverlaufs zu höheren Werten erkennbar ist. Möglicherweise ist dies ein Indiz für den Beginn einer Kompositionsordnung, eine wirkliche Ausbildung einer Überstruktur oder eine Phasenseparation würde allerdings größere Abweichungen nach sich ziehen und müsste auch anhand der Strukturparameter identifizierbar sein. Ebenso zeigt die PS120/PS156- Probe leichte Abweichungen vom linearen Verlauf zwischen den Randdaten.

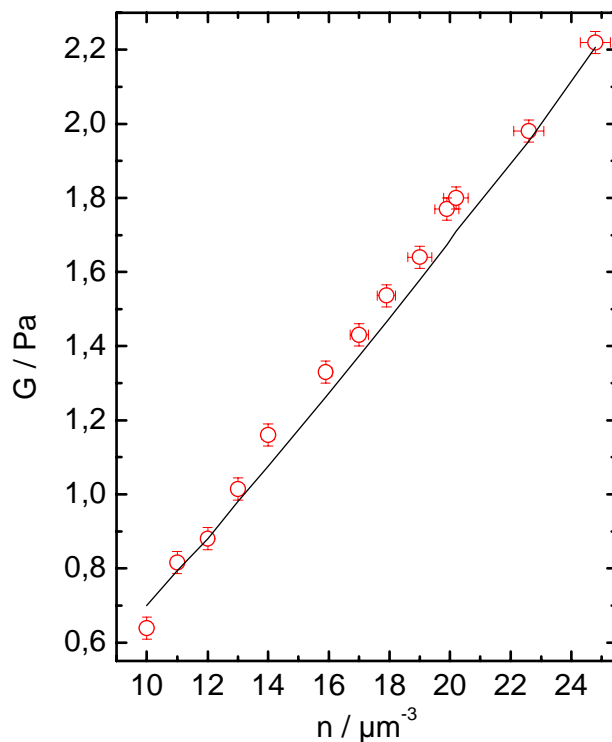


Abbildung 5.60: Schermodul der PS90/PS100B- Mischung im vollentsalzten Zustand für ein festes Mischungsverhältnis von  $p_{SMALL} = 0,5$  als Funktion der Partikelanzahldichte. Die durchgezogene Kurve ist eine Vorhersage nach dem Modell von Lindsay und Chaikin unter Benutzung der effektiven Schermodulladung der Einzelkomponenten (siehe Tabelle 5.5).

Bis zu einem Wert  $p_{SMALL} = 0,7$  bleibt  $G$  näherungsweise konstant und fällt danach leicht ab. Dieser Abfall korrespondiert mit dem leichten Abfall der Kristallitgröße in Abbildung 5.58. Der Verlauf des Schermoduls für die Verdünnungsmessreihe der PS90/PS100B-Probe bei  $p_{SMALL} = 0,5$  zeigt einen Anstieg des Schermoduls mit zunehmender Partikelanzahldichte entsprechend dem einkomponentigen Fall. Wiederum zeigt sich eine gute Darstellungsmöglichkeit durch das Modell von Lindsay und Chaikin.

### Dynamik der Mischungen

Als nächstes sollen die Proben auf systematische Trends hinsichtlich ihres dynamischen Verhaltens untersucht werden. Hierzu soll zunächst auf die Interpretation dynamischer Strukturfaktoren bzw. Feldautokorrelationsfunktionen näher eingegangen werden. Wie bereits in Kapitel 3.3 dargelegt, liegen mit den polykristallinen Proben nicht-ergodische Systeme vor, auf welche die Siegert-Relation zur Bestimmung der Feldautokorrelationsfunktion  $f(q, \tau) = g^{(1)}(q, \tau)$  aus der Intensitätsautokorrelationsfunktion  $g^{(2)}(q, \tau)$  nicht angewendet werden kann. In diesem Fall wird die Mittelungsmethode von Pusey und van Megen benutzt (siehe Gleichung 3.29). Für alle Proben werden die Messungen am  $q$ -

Vektor des (110)- Intensitätspeaks des Strukturfaktors durchgeführt, d.h. die Messungen erfassen die Dynamik im Bereich der Distanz eines Partikels zum nächsten Nachbarn. Das Zeitfenster für die Messungen wurde dabei auf eine Stunde begrenzt. Eine repräsentative Auswahl von Feldautokorrelationen am 110- Strukturpeak für die PS90/PS100B-Mischung bei verschiedenen Mischungsverhältnissen zeigt Abbildung 5.61. Nach einer ersten Relaxation im Zeitbereich  $\tau = (10^{-4} - 10^{-3})s$  fällt  $f(q_{\max}, \tau)$  auf einen Plateauwert ab. Ein zweiter Abfall ist in dieser Darstellung nur für die reine PS100B- Komponente nach einer Zeit von etwa 10s zu erkennen.

Der ersten Relaxation in der Feldautokorrelationsfunktion in polykristallinen kolloidalen Festkörpern können zwei Diffusionsmechanismen zugrunde liegen. Zum einem ist dies die Diffusion innerhalb des Kristallgitters, wobei die Partikel aufgrund der Brownschen Bewegung kurzzeitig ihre Ruheposition verlassen (Käfigeffekt).

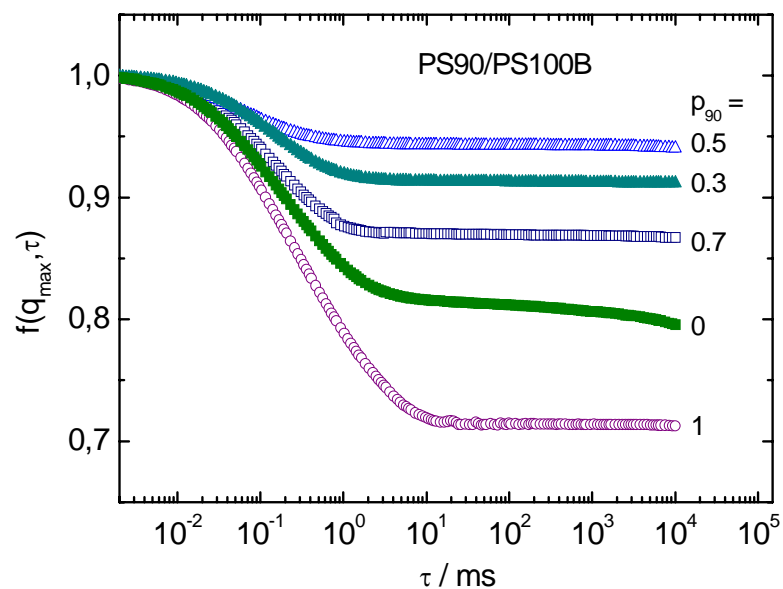


Abbildung 5.61: Feldautokorrelationsfunktionen der PS90/PS100B- Mischung für verschiedene Mischungsverhältnisse bei  $n = 20\mu m^{-3}$  als repräsentatives Beispiel. An den Kurven steht der jeweilige relative Anteil der PS90- Komponente.

Zum anderen ist die Korngrenzendiffusion zu nennen, zumal die Partikel in den Korngrenzen in einer eher ungeordneten fluidartigen Struktur mit zahlreichen Defekten vorliegen und somit einen größeren Diffusionsbereich haben können. Die Relaxation ist jedoch nicht vollständig und somit fällt die Feldautokorrelationsfunktion nur bis auf einen, von Null verschiedenen Wert ab (Plateauwert). Die Korrelation der Ereignisse verschwindet aufgrund der räumlich eng begrenzten Bewegung eines Teilchens im Kristall nicht vollständig. Wie hoch der Plateauwert also liegt, hängt vom Verhältnis der betrachteten Diffusionsmechanismen und deren Eigenschaften ab. Für die Größe des Plateauwertes sind somit nur die Käfigdiffusion und die Korngrenzendiffusion verantwortlich. Je größer die Gitterkonstante ist, umso weiter kann ein Teilchen von seinem Gitterplatz wegdiffundieren und

umso weiter fällt die Korrelation ab. Weiterhin gilt, je größer das Korngrenzenvolumen bzw. je geringer der Anteil an kristallinem Material ist, umso weiter fällt die Korrelation aufgrund der größeren Beweglichkeit der Partikel in der Korngrenze ab. Größere Gitterkonstante und größerer Anteil des Korngrenzenvolumens bedeutet eine geringere Festigkeit des jeweils betrachteten Systems. Somit stellt die Höhe des Plateauwertes ein Maß für die Festigkeit des polykristallinen Körpers dar. Der zweite Relaxationsprozess hat seine Ursache in einem anderen Mechanismus. Hierbei müssen sich größere Domänen, die zum Streusignal beitragen, kollektiv verändern. Einen möglichen Effekt stellt die Bewegung eines Kristallits (Rotation, Translation oder Verzerrung) im Streuvolumen dar [282]. Die Plateauhöhen der Mischungen weisen in der Regel Werte auf, die über 0,7 liegen mit Ausnahme der reinen PS120- Probe (siehe Abbildung 5.62). Direkte Wiederholung des Experiments liefert im Allgemeinen dieselben Feldautokorrelationsfunktionen und damit identische Plateauwerte.

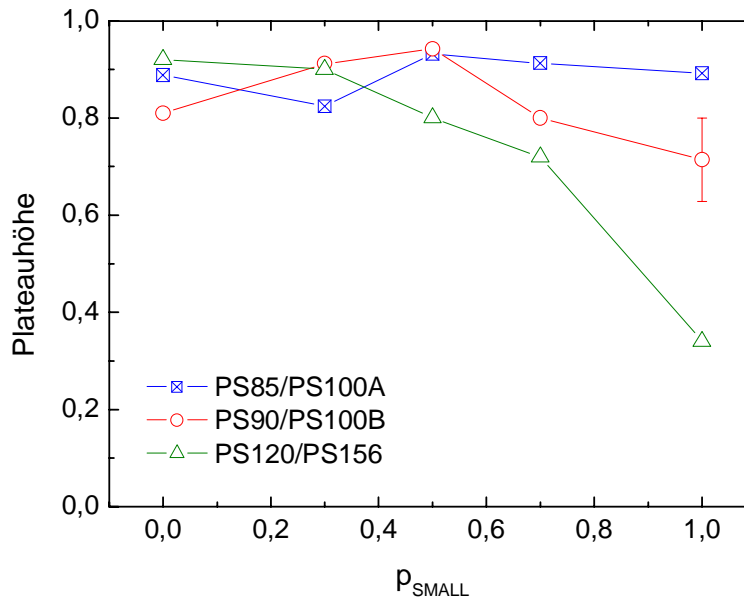


Abbildung 5.62: Plateauhöhen der Feldautokorrelationsfunktion  $f(q_{max}, \tau)$  für alle Mischungen in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses.

Um die Abhängigkeit von der Probenmorphologie zu überprüfen, werden mehrere Messungen an derselben Probe aber an verschiedenen Kristallitensembles durchgeführt. Die Plateauhöhe kann dabei innerhalb einer (10–15)% Toleranz reproduziert werden. Da zum momentanen Zeitpunkt keine Theorie existiert, die quantitative Aussagen zur Interpretation der Autokorrelationsfunktionen bereitstellt, wird die Größe des Plateauwertes hier als eine einfache qualitative Abschätzung für die Festigkeit des polykristallinen Materials verwendet. Für die verschiedenen Feldautokorrelationsfunktionen der PS90/PS100B-Mischungen heißt dies, dass das Material bei  $p_{SMALL} = 0,5$  seine höchste Festigkeit aufweist. In Abbildung 5.62 sind die aus dynamischen Lichtstreuungsmessungen extrahierten Plateauwerte in Abhängigkeit des Anteils der jeweils kleineren Komponente aufgetragen.

Die PS85/PS100A- Probe zeigt keine signifikante Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis, obwohl ein kleines Minimum im Bereich um  $p_{SMALL} = 0,3$  existiert. PS90/PS100B zeigt ein ausgedehntes Maximum bei  $p_{SMALL} = 0,3 - 0,5$ . Während im ersteren Fall das Extremum innerhalb der gekennzeichneten Fehlertoleranz liegt, ist das zweite Maximum wesentlich ausgeprägter und damit signifikant. Auffällig ist auch das der Bereich, in dem das zweite Maximum auftritt, mit den leichten Abweichungen der elastischen Daten von der theoretischen Vorhersage korreliert (siehe Abbildung 5.59). Insgesamt kann man jedoch bei PS85A/PS100A und PS90/PS100B keine deutlichen Anzeichen der Formierung einer Überstruktur erkennen. Die PS120/PS156 zeigt mit dem kontinuierlichen Abfall, der oberhalb von  $p_{SMALL} = 0,7$  deutlich stärker wird, das auffälligste Verhalten. Dieser Trend stimmt mit dem Abfall der Kristallitgrößen für diese Mischung bei  $p_{SMALL} \approx 0,8$  und dem leichten Abfall des Schermoduls für  $p_{SMALL} > 0,7$  überein. Die PS120/PS156-Mischung scheint also bei höherem Anteil der PS120- Komponente sehr viel "weicher" zu werden. Dieses Verhalten kann mit der obigen Interpretation der Plateauwerte mit der Zunahme des Korngrenzenvolumens erklärt werden. Bekräftigt wird diese Annahme durch die gleichzeitige Abnahme der Kristallitgröße und die daraus resultierende Zunahme der gesamten Kristallitoberfläche und somit auch des Korngrenzenmaterials.

Insgesamt führen also alle für die Charakterisierung der Mischungen notwendigen Messungen zu dem Schluss, dass alle Kompositionen zufallsgeordneter Substitutionskristalle mit bcc- Struktur ausbilden, auch wenn Fluktuationen der Daten oder leichte Abweichungen vom Idealverhalten bei bestimmten Mischungsverhältnissen auftreten. Somit wurden in allen Fällen unkomplizierte Fälle kolloidaler Legierungen präpariert.

#### 5.5.4 Nukleationskinetik der Mischungen

In diesem Abschnitt soll sich der Nukleationskinetik der untersuchten Mischungen zugewendet werden. Dazu wird die Avrami- Gleichung (Gleichung 5.19) angewendet, für welche die Kenntnis der durchschnittlichen Kristallitgrößen  $\bar{L}$  (Abbildung 5.58) und der Wachstumsgeschwindigkeiten  $v$  der Mischungen bekannt sein müssen. Da keine direkten experimentellen Bestimmungen von  $v$  durchgeführt worden sind, werden hier Mittelwerte aus den Geschwindigkeiten und Anteilen der Einzelkomponenten A und B berechnet:  $\bar{v} = p_A v_A + (1 - p_A) v_B$ . Dies führt auf die in Abbildung 5.63 gezeigten Nukleationsratendichten. Die in der Kristallitgröße zum Teil beobachteten größeren Schwankungen der Messwerte übertragen sich direkt auf  $J$ . Die Streuung der PS85/PS100A sowie der PS120/PS156-Daten bleibt gering und gruppiert sich in etwa um einen Wert von  $10^{14} m^{-3} s^{-1}$ , wobei die PS120/PS156- Probe die leicht höheren Werte aufweist. Die PS90/PS100B- Mischung zeigen eine deutlich stärkere Streuung im Bereich von  $(10^{13} - 10^{14}) m^{-3} s^{-1}$ . In allen Fällen erkennt man jedoch auch für die Ratendichten keine systematische Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Wie oben bereits erwähnt reagiert die Nukleationsratendichte sehr sensitiv auf kleinere Schwankungen in der Restsalzkonzentration der Suspension im deionisierten Zustand und somit auf die chemische Potentialdifferenz zwischen Kristall und Schmelze. Dies führt letztendlich zu den ausgeprägten Schwankungen von  $J$  für die PS90/PS100B- Probe. Die Verdünnungsmessreihe für PS90/PS100B wurde als nächstes untersucht. Die Resultate werden in Abbildung 5.64 mit denen der Einzelkomponenten verglichen. Die Ratendichte  $J$  steigt näherungsweise exponentiell an, wobei die Biegung der Kurve für die Mischung im Vergleich mit den Einzelkomponenten leicht ausgeprägter erscheint. Abgesehen davon sind sich die Formen der Kurven sehr ähnlich. Die Mischung

zeigt allerdings eine deutlich höhere Nukleationsratendichte von zunächst einer Größenordnung für  $n < 21\mu\text{m}^{-3}$ , wobei die Differenz bei höheren Partikelanzahldichten auf etwa einen Faktor 2 schrumpft.

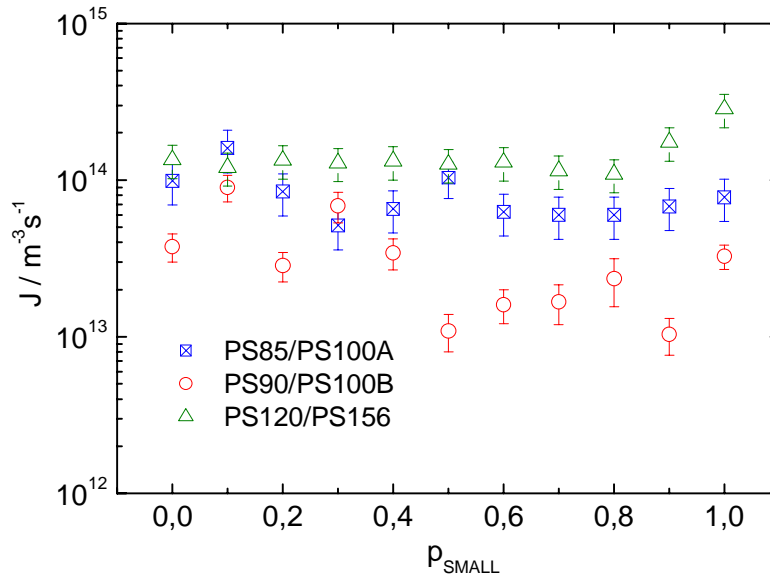


Abbildung 5.63: Nukleationsratendichten aller Mischungen in Abhängigkeit vom Anteil der jeweils kleineren Komponente. Die Daten wurden aus den Kristallitgrößen in Abbildung 5.58 und den gemittelten Wachstumsgeschwindigkeiten der Einzelkomponenten über die Avrami- Gleichung bestimmt.

Eine weit schwierigere Aufgabe ist die weitere Auswertung der Nukleationsdaten hinsichtlich der Oberflächenspannung der Nukleationskeime. Im Abschnitt 5.2.6 wurde eine ausführliche Abschätzung in enger Anlehnung an die klassische Nukleationstheorie vorgestellt, die jedoch in dieser Art und Weise auf die vorliegenden Mischungen nicht angewendet werden kann. Der Grund hierfür liegt zum einen in fehlenden experimentellen Daten für die Wachstumskinetik, welche für die Bestimmung der chemischen Potentialdifferenz notwendig sind, zum anderen liegen eine deutlich niedrigere Anzahl von Datenpunkten der Nukleationsratendichte vor, was einer Bestimmung extremaler Werte für die Grenzflächenspannung und somit der Abschätzung des kinetischen Vorfaktors erschwerend entgegensteht. Um dennoch vergleichbare Werte für die Oberflächenspannung zu erlangen, wird ein vereinfachtes vorgehen vorgestellt. Für die chemische Potentialdifferenz wird dazu eine einfache, von Astuen et al. eingeführte Abschätzung gewählt [76] (siehe auch Gleichung 2.56):

$$\Delta\mu = B \cdot k_B T \cdot \frac{n - n_F}{n_F}, \quad (5.54)$$

mit der thermischen Energie  $k_B T$ , dem Gefrierpunkt  $n_F$  und dem Proportionalitätsfaktor  $B$ .

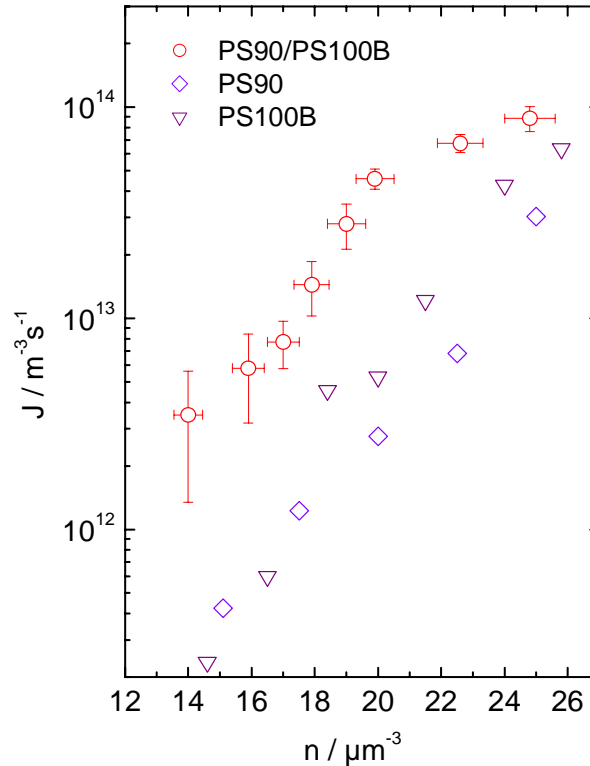


Abbildung 5.64: Nukleationsratendichten der PS90/PS100B-Mischung für  $p_{SMALL} = 0,5$  in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte. Zum Vergleich sind die Einkomponentenverläufe mit eingetragen. Die Nukleationsratendichten erscheinen für die Mischung leicht beschleunigt.

Der Gefrierpunkt wurde für die PS90/PS100B-Mischung zu  $n_F = 6,0 \mu\text{m}^{-3}$  bestimmt, für den Proportionalitätsfaktor wird der von Astuen et al. für geladene Systeme ermittelte Wert von  $B = 10$  gewählt. Zur Abschätzung des kinetischen Vorfaktors  $J_0 = An^{\frac{5}{3}}D_S^L$  wird, entsprechend dem Vorgehen in früheren Veröffentlichungen [60, 73, 229],  $A = 1$  gesetzt und eine obere und untere Grenze für den Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten  $D_S^L$  angegeben.  $D_S^L$  soll dabei innerhalb des Intervalls  $D_0 \geq D_S^L \geq 5 \cdot 10^{-3}D_0$  liegen, mit dem Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizienten  $D_0$  als obere und den Messergebnissen von Wagner et al. für geladene 122nm Polystyrolpartikel bei  $n = 100 \mu\text{m}^{-3}$  als untere Grenze. Mit dem so abgeschätzten kinetischen Vorfaktor wird die Nukleationsratendichte  $J = J_0 \exp(16\pi\gamma^3/3(n\Delta\mu))$  nach  $\gamma$  aufgelöst und in reduzierten Einheiten  $\gamma^* = \gamma d_{NN}^2$  gegen die Partikelanzahldichte aufgetragen. Der Schätzbereich wird durch das grau unterlegte Intervall markiert. Eine weitere Abschätzung von  $D_S^L$  durch den von Löwen et al. gegebenen Zusammenhang  $D_S^L = 0,1D_0$  für geladenen Systeme im Bereich der fluidkristallinen Phasengrenze führt zu einem Verlauf der reduzierten Oberflächenspannung innerhalb des bestimmten Intervalls (offene Kreissymbole). Zum Vergleich werden ebenso die reduzierten Grenzflächenspannungen der Einzelkomponenten mit angegeben. Die Absolutwerte für  $\gamma$  sind im Inset der Abbildung 5.65 dargestellt. Im untersuchten Konzen-

trationsbereich steigen die reduzierten Werte näherungsweise linear mit  $n$  an und liegen für die Mischungen im Vergleich zu den einkomponentigen Grenzfällen etwas niedriger.

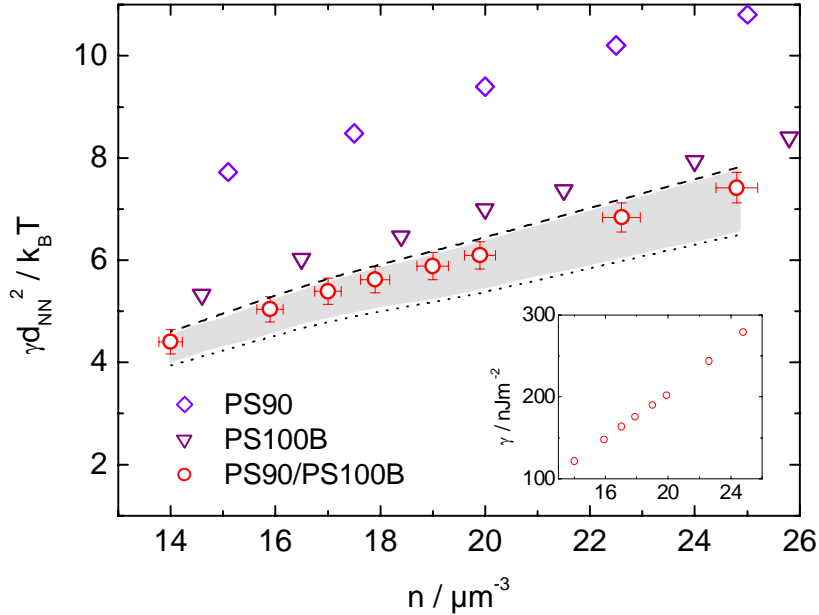


Abbildung 5.65: Reduzierte Oberflächenspannungen der PS90/PS100B-Mischung bei einem Mischungsverhältnis von  $p_{SMALL} = 0,5$  aufgetragen gegen die Partikelanzahldichte. Die offenen Kreissymbole geben den Datenverlauf für die Wahl des Langzeitselbstdiffusionskoeffizienten mit  $D_S^L = 0,1D_0$  wieder. Die Linien zeigen den Verlauf für die untere Grenze mit  $D_S^L = 5 \cdot 10^{-3}D_0$  (punktierte Linie) und die obere Grenze  $D_S^L = D_0$  (gestrichelte Linie). Der grau unterlegte Bereich markiert das Schätzintervall. Zum Vergleich sind die reduzierten Grenzflächenspannungen der Einzelkomponenten (offene Dreiecke und Raute) mit angegeben. Der Inset zeigt die Absolutwerte der Oberflächenspannung für die Mischung.

Die  $n$ - Abhängigkeit stimmt jedoch in allen drei Fällen qualitativ überein. Der Vergleich mit Simulationsdaten metallischer Systeme lässt sich entsprechend der Darstellung in Kapitel 5.2.6 durch einen Turnbull- Plot bewerkstelligen, in welchem die reduzierte Oberflächenspannung  $\gamma d_{NN}^2 = \gamma n^{-2/3}$  gegen die chemische Potentialdifferenz  $\Delta\mu$  in Einheiten von  $eV$  aufgetragen wird. Neben den Mischungsdaten sind die Einzelkomponenten, PS90 und PS100B, in Abbildung 5.66 in einem Turnbull- Plot aufgetragen. Als zusätzliche Orientierung wurden aus Abbildung 5.40 die Daten des PnBAPS68- Systems und die Fitkurven für die Simulationen der metallischen Systeme übertragen. Alle experimentellen Datenverläufe besitzen einen deutlichen Offset. Die Daten der Mischung liegen mit einer Steigung von 0,26 nahezu parallel zu den Metall- Simulationsdaten und denjenigen des PnBAPS68- Systems, wogegen die Einzelkomponenten mit 0,21 und 0,19 leicht niedrigere Steigungen aufweisen. Das in Kapitel 5.2.6 ausführlich an der PnBAPS68- Suspension diskutierte Verhalten überträgt sich also qualitativ auf Mischungssysteme ohne Kompositionsordnung. Die deutlichen Diskrepanzen in der chemischen Potentialdifferenz auf der Ordinate können auf die nach Astuen gewählte Abschätzung 5.54 zurückgeführt

werden, die einen vergleichbar hohen Wert für den Fitparameter  $B$  verwendet ( $B = 10$ ). Im Vergleich dazu liegen für die PnBAPS68- Probe exakte Wachstumsdaten vor, aus denen nach dem Modell von Würth (Gleichung 5.13) ein Faktor von  $B = 1,64$  resultiert. Die Ordinatenbereiche können dadurch zu stark gestreckt werden und somit zu kleineren Steigungen der Datenverläufe führen.

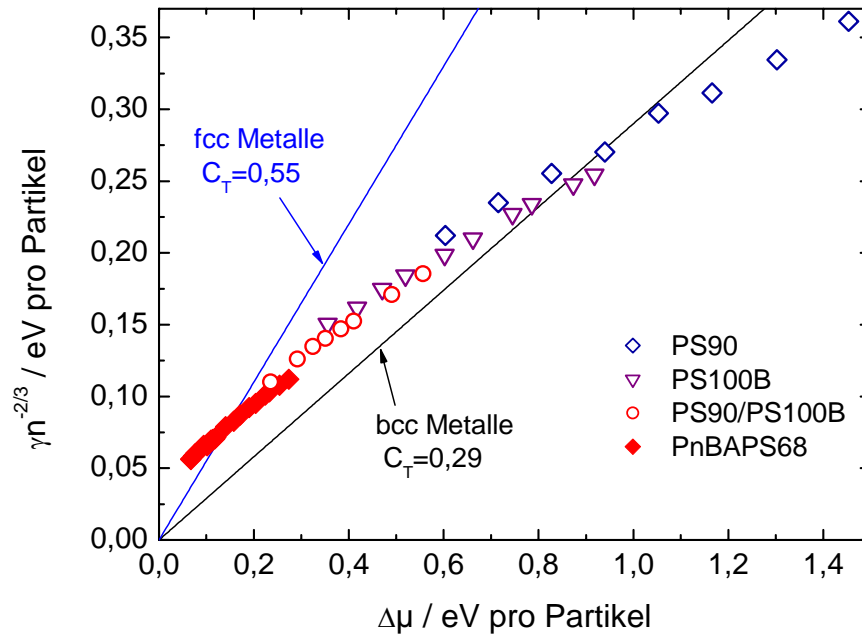


Abbildung 5.66: Turnbull-Plot der PS90/PS100B-Mischung bei einem Mischungsverhältnis von  $p_{SMALL} = 0,5$ . Zum Vergleich sind zusätzlich die Plots der Einzelmessungen und des PnBAPS68-Systems sowie der Fits an die Simulationsdaten für metallische Systeme aus Abbildung 5.40 dargestellt. Die Mischung zeigt mit einer Steigung von 0,26 einen fast parallelen Verlauf zu den bcc-Simulationsdaten für Metalle. Die Steigungen für die Einzelkomponenten liegen mit 0,21 und 0,19 etwas niedriger. Die Gründe für die Unterschiede bzgl. der Werte für  $\Delta\mu$  liegen hauptsächlich in der nach Gleichung 5.54 gewählten Abschätzung.

Insgesamt kann man zusammenfassen, dass der Nukleationsprozess für einfache Substitutionskristalle ohne Kompositionsänderung demjenigen in Einkomponentensystemen sehr ähnlich ist. Zum Abschluss dieses Abschnittes können zwei Anmerkungen gemacht werden. Die durchgeführten Messungen an Mischsystemen zeigen, dass die klassische Nukleationstheorie erfolgreich auf ungeordnete Mischsysteme angewendet werden kann. Wie bereits für einkomponentige Systeme anhand der PnBAPS68-Partikel gezeigt, wurde eine konsistente Beschreibung des Nukleations- und Wachstumsverhaltens mit Hilfe des Avrami-Szenarios erreicht. Darüber hinaus wurden für die Nukleationsratendichten der Mischung in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte unerwartet höhere Werte im Vergleich zum einkomponentigen Fall gefunden. Dieser Effekt kann mit den momentan zur Verfü-

gung stehenden Modellen nicht erklärt werden. Man kann die PS90/PS100B allerdings als ein äußerst polydisperses System ansehen (Radienverhältnis 0,9). Für den Fall solcher polydisperser Systeme sagen an Hartkugel-Suspensionen durchgeführte Computersimulationen einen Abfall der Ratendichten gegenüber monodispersen Systemen aufgrund steigender Oberflächenspannung der Keime und einer reduzierten Kristallisationsenthalpie voraus [218]. Eine Auswertung der Daten im Rahmen der KNT führt konsequenterweise zu einer niedrigeren Oberflächenspannung für die Mischungen. Aufgrund des im Vergleich zu den PnBAPS68-System hoch gewählten  $B$ -Faktors scheinen jedoch alle berechneten Werte überschätzt. Wenn es einen Mechanismus gibt, der innerhalb der Mischungen eine Vorordnung der Partikel unterstützt und somit die Nukleation begünstigt, könnten die Unterschiede in  $J$  zu den Einzelkomponenten durch einen veränderten kinetischen Vorfaktor erklärt werden. In HK-Systemen wurde z.B. durch das Einbringen zylindrischer und sphärischer Objekte, deren Größe einige Partikeldurchmesser beträgt, die Nukleationsbarriere gesenkt und somit die Nukleationsratendichten angehoben werden [215]. Für geladene Systeme ist über diese Möglichkeit der Beschleunigung des Nukleationsprozesses noch nicht viel bekannt. Es gibt aber bereits experimentelle Beobachtungen eines Halo-Effektes kleiner hochgeladener Partikel um größere aber schwach geladene Partikel [283]. Diese Ordnung wird durch die stärkere Repulsion zwischen den kleineren Partikeln verursacht. Im Falle einer durchgehenden bcc-Struktur kann dies zu Keimen führen, die aus einem zentralen großen Partikel umgeben von acht kleineren Partikeln in der ersten Koordinationsschale bestehen. Ob nun ein solcher Effekt auch in den hier untersuchten Systemen vorliegt, kann mit letzter Sicherheit nicht gesagt werden und benötigt weiterführende Experimente.

## 5.6 Die Mischung PnBAPS68/PS100B

Bisher wurden in den untersuchten Mischsystemen mit großer Sicherheit zufallsorientierte Substitutionskristalle erzeugt, die in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses keine Abweichungen in den untersuchten Eigenschaften wie Leitfähigkeit und Elastizität von einfachen theoretischen Modellen aufweisen, welche sich aus den Eigenschaften einkomponentiger Systeme ergeben und entsprechend dem Anteil der jeweiligen Komponenten gewichtet werden. So ergibt sich für die Leitfähigkeit eine einfache lineare Erweiterung des Modells von Hessinger (Gleichung 5.52) und für die elastische Konstante des Schermoduls  $G$  bestätigt sich das Modell der gewichteten nächsten Nachbarwechselwirkung nach dem Modell von Lindsay und Chaikin (Gleichung 5.53). Strukturanalysen mittels der statischen Lichtstreuung ergeben keine erkennbaren Anzeichen einer gebildeten Überstruktur. Die Analyse der Feldautokorrelationsfunktion in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses untermauert diesen Verdacht.

Die bisherigen Tabellen für die untersuchten Mischsysteme 5.5 und 5.6 zeigen, dass sowohl die Radienverhältnisse  $a_A/a_B$  als auch die in der effektiven Ladung vorliegenden Verhältnisse,  $Z_{\sigma,A}^*/Z_{\sigma,B}^*$  und  $Z_{G,A}^*/Z_{G,B}^*$ , innerhalb eines Bereichs zwischen 0,75 und 1,1 liegen. Aufgrund der großen, durch die elektrostatische Repulsion bedingten räumlichen Trennung der Partikel im Gitter sind die Potentialverhältnisse am nächsten Nachbarabstand noch wesentlich geringer. Des Weiteren ist nur bei einem festen Mischungsverhältnis die Abhängigkeit von der Partikelanzahldichte untersucht worden und das innerhalb eines sehr kleinen Konzentrationsbereichs aufgrund des für die Lichtstreuung sehr einge-

schränkten Zugriffsbereichs, der auf der einen Seite durch mangelnde statistische Mittelung, auf der anderen Seite durch zu hohe Turbidität und Mehrfachstreuung sehr stark eingeschränkt wird. Keine der soweit präparierten Mischungssysteme weist dabei Anzeichen einer möglichen Bildung komplexer Überstrukturen auf. Im Folgenden soll mit einem günstigeren Radienverhältnis der Versuch unternommen werden, ein geeigneteres Mischsystem für eine eventuelle Überstrukturbildung zu finden.

Dies gestaltet sich durch die bereits in Kapitel 5.4 aufgeführten Gründe als äußerst problematisch. Zum einen liegen für Systeme mit hohem Radienunterschied meist die Phasengrenzen und die Bereiche kristalliner Ordnung in verschiedenen oder zumindest nur geringfügig überlappenden Konzentrationsbereichen.

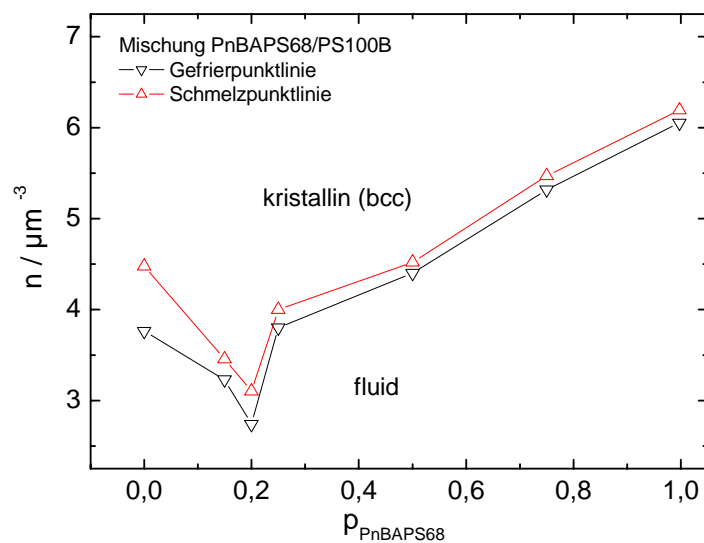


Abbildung 5.67: *Fluid- Kristall Phasenübergang der Mischung PnBAPS68 mit PS100B. Es ist sowohl die Schmelzpunkt- als auch Gefrierpunktlinie dargestellt. Bei einem Anteil der PnBAPS68 um 20% liegt der Phasenübergang im Vergleich zu den Einzelkomponenten bei einer signifikant niedrigeren Partikelanzahldichte (aus [148]).*

Zum anderen kann es trotz weitgehend übereinander liegender Konzentrationsbereiche aufgrund der unterschiedlichen Radien der Partikel und ihrer unterschiedlichen chemischen Beschaffenheit zu enormen Unterschieden in ihrem Turbiditätsverhalten kommen. Diese Faktoren engen die Wahl zweier geeigneter Komponenten für die Mischung stark ein. Für zwei geeignete Partner mit einem geringeren Radienverhältnis als die Mischsysteme in Kapitel 5.5 und stark überschneidender Konzentrationsbereiche kommt nach Tabelle 5.1 die PnBAPS68 und die PS100B- Probe in Betracht. Hier liegt der erfassbare Partikelanzahldichtebereich der PS100B nahezu komplett innerhalb des Bereichs der PnBAPS68- Komponente. Die Mischungen können innerhalb eines Konzentrationsbereichs von  $n_M < n < 50 \mu\text{m}^{-3}$  untersucht werden, wobei  $n_M$  den Schmelzpunkt der jeweiligen Mischung bezeichnet. Bereits J. Liu untersuchte die Wachstumsgeschwindigkeiten, das Phasenverhalten und die Morphologie dieser Mischung nahe der Phasengrenze

mit mikroskopischen Methoden und fand bei etwa 20% Anteil der PnBAPS68- Partikel einen niedrigeren Schmelz- und Gefrierpunkt als erwartet [148]. Schmelz- und Gefrierpunkt in diesem Bereich liegen unterhalb der Werte für die Einzelkomponenten. Eine Abbildung des Phasendiagramms der Mischung wurde bereits als Motivation in Kapitel 4 (Abbildung 4.1) gegeben, soll aber hier aus Gründen der geschlossenen Darstellung noch einmal in Abbildung 5.67 gezeigt werden. Die wichtigsten Daten, Radien- und Ladungsverhältnisse sowie das Verhältnis der Potentiale am nächsten Nachbarabstand  $d_{NN}$  für den untersuchten Konzentrationsbereich sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

Einzelkomponenten	$a/nm$	$N$	Bereich $\mu m^{-3}$	Struktur	$Z_{\sigma}^*$	$Z_G^*$
A: PnBAPS68	68	1450	6,1-66	bcc	$450 \pm 16$	$331 \pm 3$
B: PS100B	100	49900	4,5-50	bcc	$530 \pm 38$	$327 \pm 10$
Mischung A/B	$n/\mu m^{-3}$	$\frac{a_A}{a_B}$	$\frac{Z_{\sigma A}^*}{Z_{\sigma B}^*}$	$\frac{Z_{G A}^*}{Z_{G B}^*}$	$\frac{\Phi_A(d_{NN})}{\Phi_B(d_{NN})}(Z_{\sigma}^*)$	$\frac{\Phi_A(d_{NN})}{\Phi_B(d_{NN})}(Z_G^*)$
PnBAPS68/ PS100B	$6,1 < n < 50 \mu m^{-3}$	0,68	0,84	1,01	0,94-0,98	0,97-0,99

Tabelle 5.7: Übersicht charakteristischer Parameter der PnBAPS68/PS100B- Mischung.

**Präparation und Ablauf der Messung:** Im Gegensatz zu den vorherigen Mischungen werden keine fixen Konzentrationen ausgewählt und dann sukzessive die Komponente  $A$  durch  $B$  ersetzt, sondern für jeden relativen Anteil der kleineren Komponente  $p_{SMALL} = i \cdot 0,1$ ;  $i = 0, 1, 2, \dots, 10$  werden Suspensionen mit einer Ausgangskonzentration von  $n = 50 \mu m^{-3}$  angesetzt. Die Eigenschaften der Suspensionen werden in Verdünnungsmessreihen bestimmt, wobei es durch hochpräzise Verdünnung und exakter Partikelkonzentrationsbestimmung mittels statischer Lichtstreuung darauf ankommt, für jede Messreihe die gleichen Anzahldichten zu treffen. Am besten gelingt dies über die Gewichtsbestimmung des Kreislaufs vor und nach einer Verdünnung bei gleichzeitiger Kenntnis des Leergewichts und der anfänglich eingefüllten Suspensionsmenge. Im Folgenden sollen nacheinander zunächst die Eigenschaften der Leitfähigkeit, des elastischen Verhaltens sowie der Kristallitgrößen beschrieben und miteinander verglichen werden. Simultan dazu wird mittels statischer Lichtstreuung eine Strukturbestimmung durchgeführt. Für alle Konzentrationen und Mischungsverhältnisse ergibt sich dabei durchgehend eine bcc-Struktur. Die Strukturfaktoren zeigen bei hohen Konzentrationen lediglich den 110, für niedrigere Konzentrationen zusätzlich den 200- Peak.

### 5.6.1 Charakterisierung der Mischung

#### Leitfähigkeit

Abbildung 5.68a zeigt das komplette Leitfähigkeitsverhalten in Abhängigkeit des relativen Anteils der kleineren Komponente und der Partikelanzahldichte in einer 3D- Darstellung, bei der die Leitfähigkeit entlang der  $z$ - Achse aufgetragen ist. Der schwarze Pfeil weist in Richtung der Verdünnung. Die einzelnen Leitfähigkeitswerte bilden über den  $p_{SMALL}$ - $n$ -Koordinaten eine Ebene, d.h. die Leitfähigkeit zeigt in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte ein lineares Verhalten, wobei die Steigungen mit Zugabe der PnBAPS68- Partikel

linear fallen. Besser ist dies in Abbildung 5.68b zu sehen. Hier werden für fünf Konzentrationen die Messpunkte aus Abbildung 5.68a auf die  $z$ - $y$ -Ebene ( $\sigma$ ,  $p$ -Ebene) projiziert. Die Datenpunkte werden für alle Konzentrationen sehr gut durch das auf zwei Komponenten erweiterte Leitfähigkeitsmodell von Hessinger aus Gleichung 5.52 beschrieben (rote Geraden). Die Randwerte werden dabei wiederum durch die effektiven Leitfähigkeitsladungen der Einzelkomponenten aus Tabelle 5.7 vorgegeben. Die Leitfähigkeitsmessungen zeigen bei keinem Mischungsverhältnis signifikante Abweichungen, so dass bis hierhin keine Anzeichen einer Kompositionsordnung vorliegen. Die Messungen können aufgrund ihres linearen Charakters sehr gut zum Auffinden von Mischungsfehlern dienen.

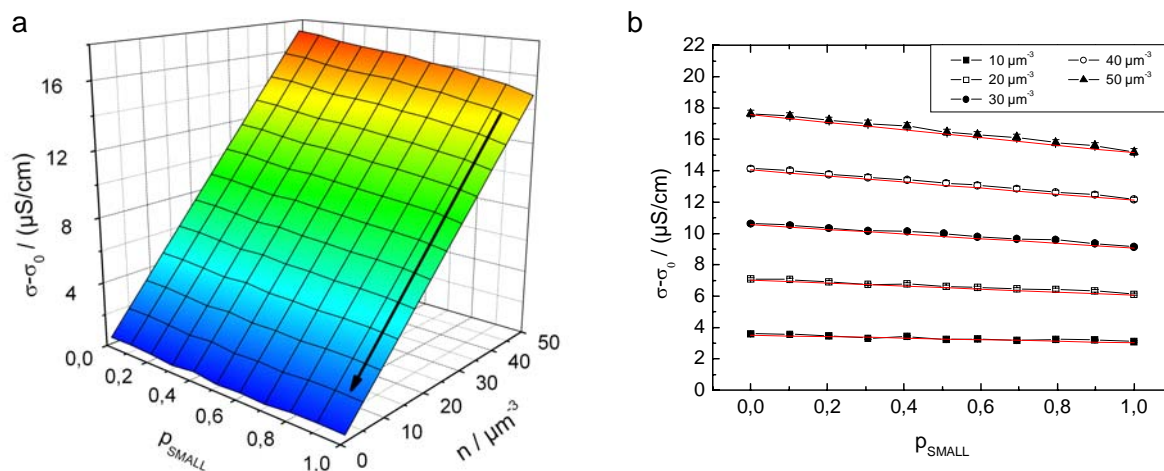


Abbildung 5.68: a) Leitfähigkeitsverhalten der PnBAPS68/PS100B-Mischung in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte  $n$  und des relativen Volumenanteils der kleineren Komponente  $p_{SMALL}$  (hier: PnBAPS68). Der Pfeil gibt die Verdünnungsrichtung wieder. b) Darstellung der Verläufe in der  $\sigma$ ,  $p_{SMALL}$ -Ebene für fünf ausgewählte Konzentrationen. Die Verläufe können sehr gut durch das auf zwei Partikelsorten erweiterte Leitfähigkeitsmodell von Hessinger beschrieben werden (rote Kurven).

### Elastisches Verhalten

Simultan mit der Bestimmung des Leitfähigkeitsverhaltens einer jeden Komposition wurde das elastische Verhalten mittels torsionaler Resonanzspektroskopie untersucht. Die Schermoduli wurden dabei für alle Mischungsverhältnisse in einem Partikelanzahldichtebereich von  $n = 10 \mu m^{-3}$  bis  $n = 50 \mu m^{-3}$  bestimmt. Die resultierenden Daten sind in Abbildung 5.69a über der  $n$ - $p_{SMALL}$ -Ebene aufgetragen. Bei hohen Konzentrationen und einem niedrigen Anteil an PnBAPS68 zeigt sich in der Fläche eine deutliche Überhöhung. Deutlicher wird diese Anomalie durch eine 2D-Auftragung des Schermoduls gegen das Mischungsverhältnis für verschiedene Konzentrationen in Abbildung 5.69b. Mit zunehmender Partikelanzahldichte steigt der Schermodul in einem Bereich von 10 – 50% Anteil der PnBAPS68-Partikeln immer höher über die theoretischen Vorhersagen des Modells nach Lindsay und Chaikin aus Gleichung 5.53 für zufallsgeordnete Substitutionskristalle (rote Kurven). Das Sternsymbol markiert diesen Bereich in beiden Darstellungen.

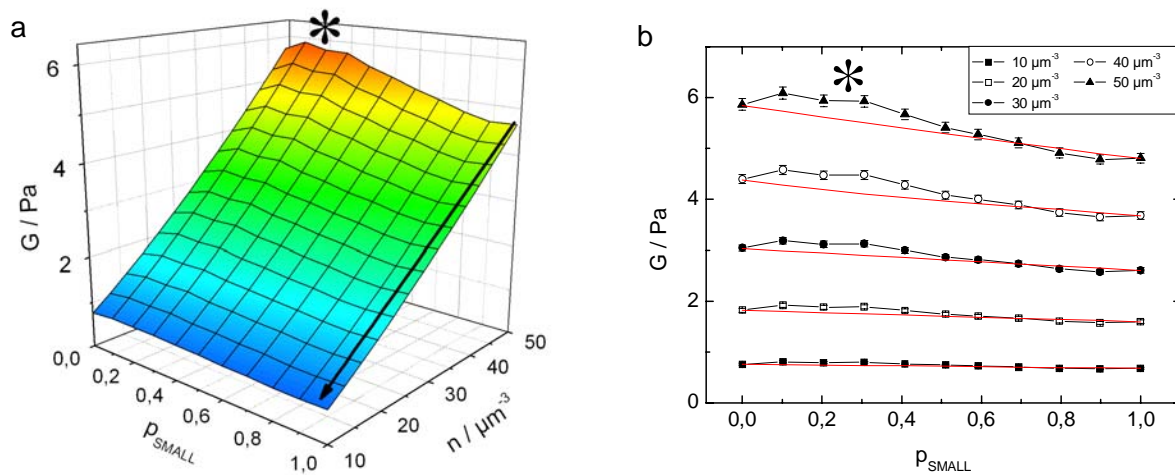


Abbildung 5.69: a) Schermodul der PnBAPS68/PS100B- Mischung in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte  $n$  und des relativen Volumenanteils der kleineren Komponente  $p_{SMALL}$ . Der Pfeil zeigt in Richtung der Verdünnung. b) Darstellung der Verläufe in der  $G$ ,  $p_{SMALL}$ - Ebene für fünf ausgewählte Konzentrationen. In beiden Darstellungen erkennt man im Bereich zwischen 10 – 50% Anteil der PnBAPS68- Partikel (markiert durch das Sternsymbol) eine deutliche Überhöhung der Verläufe im Vergleich zu den theoretischen Vorhersagen nach dem Modell von Lindsay und Chaikin für zufallsorientierte Substitutionskristalle.

Bei Annahme einer zwischen den Einzelkomponenten je nach Anteil gewichteten effektiven Schermodulladung, welche aus den ermittelten Ladungen der Einzelkomponenten gewonnen werden, können die Datenpunkte in Abhängigkeit der Konzentration mit der Beziehung zwischen Schermodul und Debye- Hückel- Potential (Gleichung 5.6 und 5.7) angefitet werden. Dabei ist der einzige Fitparameter der Morphologiefaktor  $f$ . Als Resultat weicht der Morphologiefaktor deutlich von dem für polykristalline Materialien normalen Wert von 0,5 in einem Bereich zwischen 10 – 50% signifikant zu höheren Werten ab. Die Anomalie im Schermodulverhalten lässt sich also durch diese Fitprozedur auf den Morphologiefaktor abbilden. In diesem Zusammenhang soll deshalb von einem effektiven Morphologiefaktor  $f_{eff}$  gesprochen werden. Abbildung 5.70 zeigt das Ergebnis. Das auftretende Verhalten kann nicht mehr mit einer Nukleation eines zufallsorientierten Substitutionskristalls erklärt werden.

Der effektive Morphologiefaktor weicht zu höheren Werten ab und nähert sich damit dem Grenzfall der elastischen Mittelung in polykristallinen Gefügen nach Reuss (siehe Kapitel 2.5). Der zugehörige Morphologiefaktor besitzt für diese obere Grenze einen Wert von  $f = 0,6$ , welcher mit homogen verteilten Spannungen und inhomogen verteilten Dehnungen korrespondiert wie er für verschwindende Kristallitgrößen und/oder zunehmenden Anteil von Korngrenzenmaterial bzw. amorpher Strukturen beobachtet wird. Ein wachsender Anteil des Korngrenzenvolumens kann auch durch eine Abgrenzung der kleineren Komponente in die Korngrenzen erreicht werden. Eine andere Möglichkeit einer Erhöhung des Morphologiefaktors und damit des Schermoduls kann das Vorliegen einer strukturellen Änderung des Substitutionskristalls sein (d.h. das Auftreten einer geordneten anstatt

einer zufälligen Substitutionsstruktur). An dieser Stelle kann also nicht mit letzter Konsequenz gesagt werden, was genau der Ursprung der Schermodulanomalie ist. Dazu müssen zunächst weitere Eigenschaften des Mischkristalls untersucht werden.

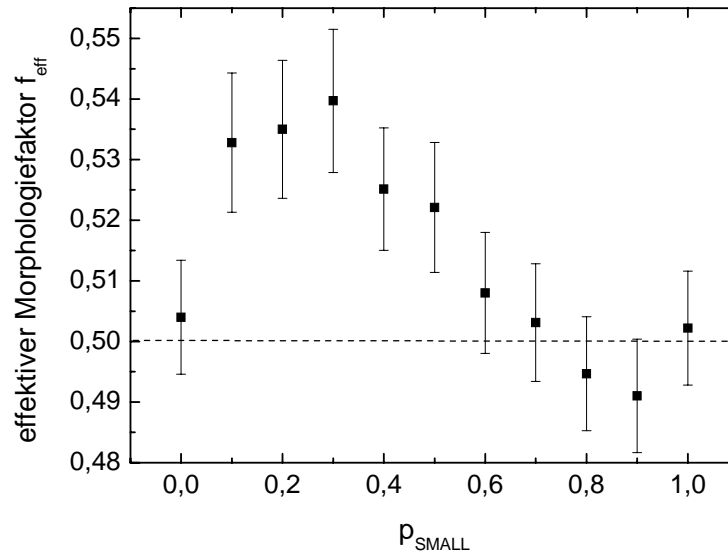


Abbildung 5.70: Durch anfgitteten der Schermodulverläufe mit  $f$  als einzigem freien Fitparameter bestimmter effektiver Morphologiefaktor  $f_{eff}$  der Mischung PnBAPS68/100B in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses. Im Bereich von  $p_{SMALL} = 0,1 - 0,5$  zeigt sich ein signifikant über dem Normalwert von 0,5 liegender Faktor.

### Kristallitgrößen

Die Kristallitgrößen werden aus dem Mittelwert von jeweils fünf Einzelmessungen für jede eingestellte Konzentration und jedes Mischungsverhältnis aus der Halbwertsbreite des 110- Strukturpeaks mit der Scherrer- Gleichung (Gleichung 5.18) bestimmt. Kristallitgrößen können für alle Mischungsverhältnisse bis zu einer Partikelanzahldichte von ca.  $20\mu m^{-3}$  bestimmt werden. Niedrigere Konzentrationen sind aufgrund mangelnder Statistik nicht möglich. Die dreidimensionale Auftragung der Größen in Abhängigkeit von  $p_{SMALL}$  und  $n$  in Abbildung 5.71a zeigt für den Fall höherer Konzentrationen im Anteilbereich der PnBAPS68- Komponente zwischen 10 – 50% wiederum eine Überhöhung der Fläche. In Abbildung 5.71b wird die Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis genauer betrachtet. Die entsprechende Abweichung ist in beiden Abbildungen erneut durch das Sternsymbol markiert. Der Bereich der Überhöhung korreliert deutlich mit dem Bereich der höheren Schermoduli in Abbildung 5.69b. Mit dem Verhalten der Kristallitgrößen lässt sich nun eine genauere Aussage über den Ursprung der Abweichungen in den Schermodulverläufen machen. Die Erhöhung des Schermoduls bzw. des effektiven Morphologiefaktors weist nach obiger Aussage unter anderem auf eine mögliche amorphe Struktur oder auf eine Zunahme des Korngrenzenvolumens hin. Mit einer Zunahme des Korngrenzenvolumens muss aber zwangsweise auch der kristalline Anteil sinken, d.h. die Kristallitgröße

vermindert sich. Eine solche Beobachtung wurde z.B. von Schöpe an der PS120- Probe gemacht [132]. Hier konnten im höher konzentrierten Bereich und im Bereich der glasartigen Phase das Schermodulverhalten besser mit einem Morphologiefaktor von  $f = 0,6$  in seinem Verlauf angepasst werden als mit dem eigentlichen Morphologiefaktor von  $f = 0,5$  für die polykristalline Mittelung nach Hill. In dem hier vorliegenden Fall nehmen jedoch bei gleichzeitiger Zunahme des Morphologiefaktors die Kristallitgrößen zu, was eine Verminderung des Korngrenzenanteils zur Folge hat. Folglich widersprechen sich diese beiden Beobachtungen. Als einzige Erklärungsmöglichkeit bliebe demnach nur noch die Bildung einer geordneten Substitutionsstruktur.

Aus den oben präsentierten Kristallitgrößen des Mischsystems lassen sich unter Anwendung des KJMA- Modells der Nukleation auch die zugehörigen Nukleationsratendichten berechnen. Dazu sind zunächst aber die Wachstumsgeschwindigkeiten zu bestimmen.

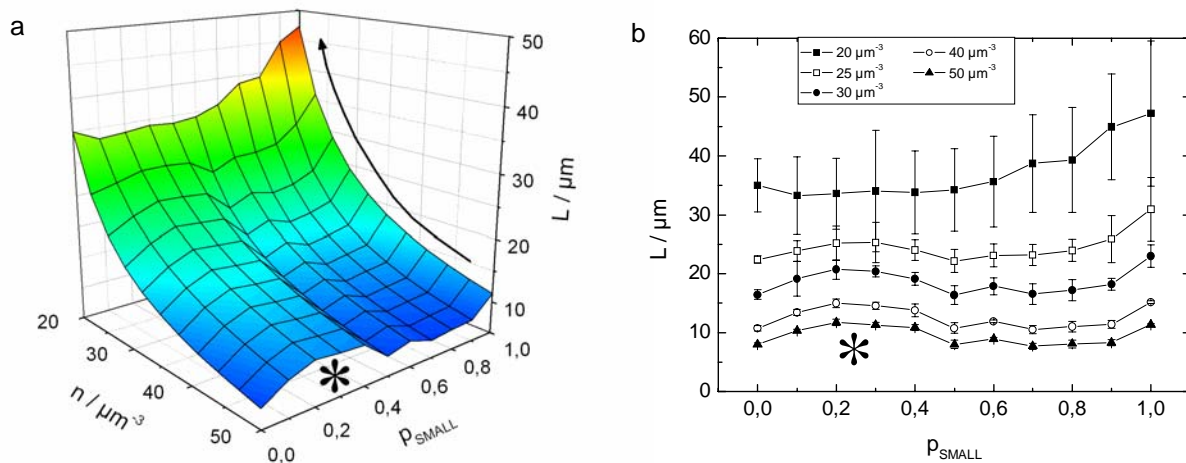


Abbildung 5.71: a) Kristallitgrößen der PnBAPS68/PS100B- Mischung in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte  $n$  und des relativen Volumenanteils der kleineren Komponente  $p_{SMALL}$ . Der Pfeil zeigt in Richtung der Verdünnung. b) Darstellung der Verläufe in der  $L$ ,  $p_{SMALL}$ - Ebene für fünf ausgewählte Konzentrationen. In beiden Darstellungen erkennt man im Bereich zwischen 10 – 50% Anteil (markiert durch das Sternsymbol) der PnBAPS68- Partikel eine signifikante Überhöhung der Verläufe, die deutlich mit dem elastischen Verhalten korreliert.

### 5.6.2 Wachstumsgeschwindigkeiten der PnBAPS68/PS100- Mischung

Untersuchungen der Wachstumsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Konzentration wurden bereits von J. Liu durchgeführt. Diese wurden für drei Mischungsverhältnisse ( $p_{SMALL} = 0,75; 0,5; 0,2$ ) sowie für die einkomponentigen Suspensionen mittels Bragg-Mikroskopie bestimmt (siehe auch Kapitel 3.5 und 5.2.3) und werden in dieser Arbeit weiter ausgewertet. Die nahe der Phasengrenze bestimmten Geschwindigkeiten zeigen dabei in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte bei allen untersuchten Mischungsverhältnissen ein Wilson- Frenkel- Verhalten. Zur weiteren Auswertung können aus diesen Rohdaten-

sätzen auch die Unterkühlungen (chemische Potentialdifferenz  $\Delta\mu$ ) bestimmt werden.

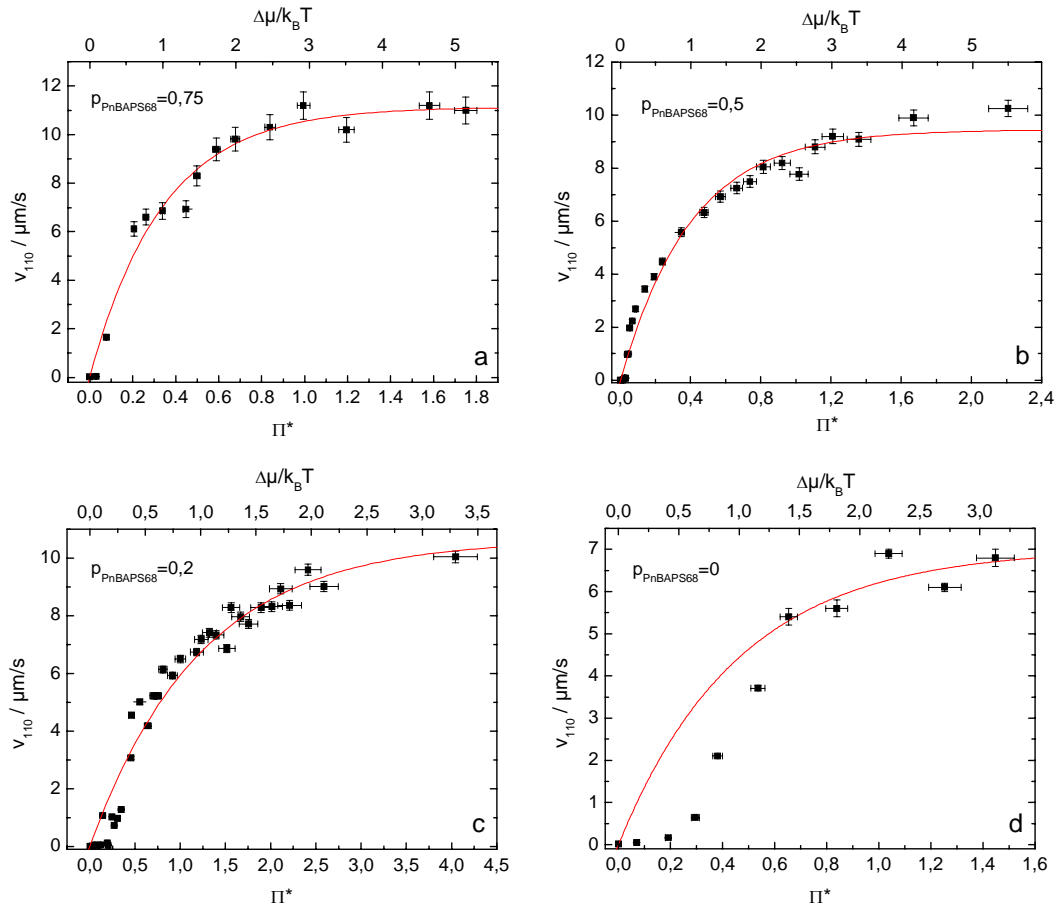


Abbildung 5.72: Darstellung der Wachstumsgeschwindigkeiten heterogen nukleierter Wandkristalle in den PnBAPS68/PS100B-Mischungen für verschiedene Anteile der PnBAPS68-Probe, bestimmt mittels Bragg-Mikroskopie in Abhängigkeit der relativen Energiedichte  $\Pi^*$ . Die Datenverläufe wurden durch das erweiterte Modell von Würth für zweikomponentige Mischungen angefitzt und daraus die Unterkühlungsabhängigkeit ( $\Delta\mu$ ) auf der oberen x-Achse bestimmt.

Dazu werden die Datensätze mittels des Modells von Würth beschrieben, in welchem die chemische Potentialdifferenz durch einen freien Parameter  $B$  multipliziert mit der relativen Energiedichte  $\Pi^*$  ausgedrückt wird (Kapitel 5.2.3 und [53]). In die Berechnung der Energiedichte fließt unter anderem das Wechselwirkungspotential ein. Für einkomponentige Systeme kann dazu das einfache Debye-Hückel-Potential verwendet werden, muss jedoch in einem Mischsystem auf zwei Komponenten erweitert werden. Dazu dient ein dem von Lindsay und Chaikin bereits zur Berechnung des Schermodulverhaltens verwendeter Ansatz: Die Wechselwirkung wird entsprechend dem Anteil der jeweiligen Komponente gewichtet, womit sich für zwei Komponenten  $A$  und  $B$  mit einem relativen Anteil  $p_A$  bzw.

$p_B = (1 - p_A)$  folgender analytischer Ausdruck ergibt:

$$V_{A,B}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \left( \begin{array}{c} p_A^2 (Z_A^*)^2 \left( \frac{\exp(\kappa a_A)}{1+\kappa a_A} \right)^2 + \\ 2p_A p_B Z_A^* Z_B^* \left( \frac{\exp(\kappa a_A + \kappa a_B)}{(1+\kappa a_A)(1+\kappa a_B)} \right) + \\ p_B^2 (Z_B^*)^2 \left( \frac{\exp(\kappa a_B)}{1+\kappa a_B} \right)^2 \end{array} \right) \quad (5.55)$$

mit dem quadrierten Abschirmparameter

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} ((p_A Z_A^* + p_B Z_B^*) + 2N_A \cdot 1000c_s) . \quad (5.56)$$

Dieses Vorgehen setzt implizit einen zufallsorientierten Substitutionskristall voraus, jedoch werden Abweichungen von diesem Verhalten durch die Fitprozedur letztendlich auf den Fitparameter  $B$  abgebildet. Ein ähnliches Vorgehen wurde bereits beim elastischen Verhalten mit der Bestimmung des effektiven Morphologiefaktors angewendet. Die Daten sowie die zugehörigen Fits einschließlich der Umrechnungen in die chemischen Potentialdifferenzen für alle Mischungsverhältnisse zeigt Abbildung 5.72. Die Daten der reinen PnBAPS68- Komponente wurden bereits in Kapitel 5.2.3 vorgestellt und werden hier außer acht gelassen, die der reinen PS100B- Probe werden mit aufgeführt<sup>16</sup>.

Anteil PnBAPS68 $p_{SMALL}$	$v_\infty$ $\mu m/s$	$B$ nach neuer Auswertung	$B$ nach Fits von J. Liu [148]
1,0	17,10±0,30	1,64±0,20	2,00±0,6
0,75	11,13±0,36	2,94±0,52	1,00±0,41
0,5	9,45±0,26	2,49±0,45	2,23±0,81
0,2	10,64±0,64	0,82±0,11	1,27±0,72
0	7,02±0,82	2,16±0,40	1,60±0,38

Tabelle 5.8: Fitdaten zur Wachstumskinetik der PnBAPS68/PS100B- Mischung.

Die bestimmten Fitparameter  $B$  werden in Tabelle 5.8 für die verschiedenen Anteile der PnBAPS68- Komponente dargestellt und denjenigen aus der Dissertation von J. Liu gegenübergestellt. Aufgrund technischer Schwierigkeiten waren die Fitparameter von J. Liu dabei nicht reproduzierbar, zeigen jedoch qualitativ ein ähnliches Verhalten. In beiden Fällen liegt der  $B$ - Faktor bei einem Anteil von  $p_{SMALL} = 0,2$  vergleichsweise niedrig.

<sup>16</sup>Zu beachten ist hierbei, dass für die reine PS100B- Suspension ( $p_{SMALL} = 0$ ) ein breiterer Koexistenzbereich vorliegt, d.h. Schmelzpunkt  $n_M$  und Gefrierpunkt  $n_F$  liegen weiter auseinander als bei den anderen Datensätzen. Innerhalb des Koexistenzbereichs weicht der Verlauf vom Wilson- Frenkel- Verhalten etwas ab. Da in der Berechnung der relativen Energiedichte die Verwendung des Gefrierpunktes eine thermodynamisch konsistentere Beschreibung liefert, werden nicht alle Datenpunkte für den Fit verwendet, sondern nur der erste ( $n_F$ ) sowie die letzten vier Datenpunkte.

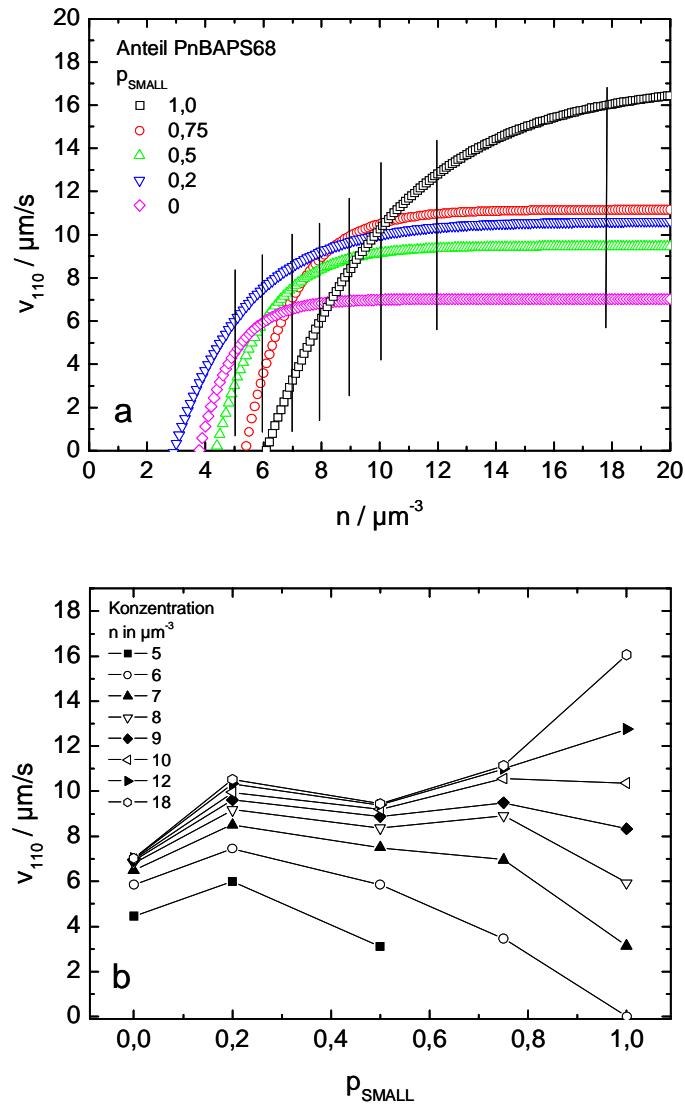


Abbildung 5.73: Diagramm a) zeigt Wilson-Frenkel-Fits der Wachstumsgeschwindigkeiten der PnBAPS68/PS100B-Mischung für verschiedene Anteile der PnBAPS68-Komponente in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte. Der Schnittpunkt der Kurven mit der x-Achse zeigt bei einem Anteil der PnBAPS68 von 20% eine deutlich niedrigere Phasengrenzlage (Vergleiche mit dem Phasendiagramm in Abbildung 5.67). Die senkrechten schwarzen Balken markieren diejenigen Konzentrationen, für die im Diagramm b) die Geschwindigkeiten gegen den PnBAPS68-Anteil aufgetragen sind.

Die Wachstumsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Konzentration zeigen ein äußerst interessantes Verhalten. Dazu sind in Abbildung 5.73a die Rohdatenfits in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte für alle Anteile der PnBAPS68-Komponente aufgetragen. Für verschiedene Konzentrationen zwischen  $n = 5\mu\text{m}^{-3}$  und  $n = 18\mu\text{m}^{-3}$ , die durch senkrechte Balken markiert sind, werden die dazugehörigen Geschwindigkeiten in der Abbildung 5.73b gegen das Mischungsverhältnis aufgetragen. Für die niedrigste Konzentration

von  $n = 5\mu\text{m}^{-3}$  nahe der Phasengrenze zeigt die Wachstumsgeschwindigkeit ein deutliches Maximum bei einem Anteil von 20% der PnBAPS68- Komponente. Dieser Anteilbereich ist identisch mit dem Auftreten des deutlichen Einbruchs der Phasengrenzlage in Abbildung 5.67. Durch die höhere relative Distanz zur Phasengrenze bei  $p_{SMALL} = 0,2$  liegt die Wachstumsgeschwindigkeit dementsprechend höher, kann damit also auf einen Unterkühlungseffekt zurückgeführt werden. Bei höheren Konzentrationen handelt es sich letztendlich um eine Auftragung der Grenzgeschwindigkeiten  $v_{\infty}$  gegen das Mischungsverhältnis. Der Anstieg der Geschwindigkeit weist hier bei  $p_{SMALL} = 0,2$  immer noch eine Überhöhung auf, steigt danach aber monoton an. Diese leichte Überhöhung kann aufgrund der großen Konzentrationsdistanz zur Phasengrenze nicht mehr alleine durch einen Unterkühlungseffekt erklärt werden. Die Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit in diesem Bereich schließt den oben genannten Effekt einer Separation der kleineren Partikelkomponente in die Korngrenzen und eine resultierende Zunahme des Korngrenzenvolumens aus, da dies aufgrund des größeren Diffusionsweges und der Umordnung der kleineren Partikel zu einem Absinken der Maximalgeschwindigkeit führen müsste. Andere Gründe für die Überhöhung können in anderen Kristallstrukturen gesucht werden, die in der Schmelze schon in einer Vorordnung vorliegen. Diese Vermutung könnte durch die Diskussion der Strukturfaktoren genauer erklärt werden. Streuexperimente mit Licht lassen jedoch bei den vorliegenden Konzentrationen nur die Erfassung eines relativ geringen Streubereichs und damit die Aufnahme weniger Strukturpeaks zu (im vorliegende Fall lediglich zwei), die zwar die Bestimmung der Struktur in kolloidalen Systemen ermöglichen aber etwaige komplexe Kompositionsordnungen nicht genau erkennen lassen. Für solche Zwecke ist ein Ausweichen auf Röntgenstrahlung hoher Intensität bei Untersuchung des Kleinwinkelstreubereichs z.B. an Synchrotronstrahlungsquellen (ESRF, DESY) vonnöten.

### 5.6.3 Nukleationskinetik der PnBAPS68/PS100B- Mischung

Mit den Grenzgeschwindigkeiten und den Kristallitgrößen lassen sich über die Avrami-Gleichung die Nukleationsratendichten für fünf verschiedene Anteile der PnBAPS68- Partikel innerhalb eines Konzentrationsbereichs von  $n = 50\mu\text{m}^{-3}$  bis  $n = 20\mu\text{m}^{-3}$  bestimmen. Abbildung 5.74a zeigt die Konzentrations- und Anteilabhängigkeit in einer 3D- Darstellung, Abbildung 5.74b in Abhängigkeit des PnBAPS68- Anteils für fünf Konzentrationen in einer 2D- Projektion in die  $J$ - $p_{SMALL}$ - Ebene einschließlich der Fehlertoleranzen. Bei einem Anteil von 20% zeigt sich ein spitzer Rückgang der Ratendichten insbesondere bei höheren Konzentrationen. Bei Erhöhung des Anteils der PnBAPS68 steigt die Nukleationsratendichte an und zeigt bei 50% und 75% ein breites, flach verlaufendes Maximum. Mit Annäherung an die Phasengrenze scheint dieser Effekt jedoch in das Gegenteil umzuschlagen und zeigt um  $p_{SMALL} = 0,2$  eine leichte Überhöhung, die trotz wesentlich größerer Fehlerbalken immer noch signifikant ist. Wie schon bei den Wachstumsgeschwindigkeiten kann diese leichte Überhöhung durch die Nähe zur Phasengrenze und den durch den Verlauf der Phasengrenze (Einbruch bei ca. 20% Anteil der PnBAPS68) bedingten Unterkühlungseffekt erklärt werden.

Den Verlauf bei hohen Anzahlichten mit seinem spitzen Minimum und seinem flach verlaufenden Maximum kann man genauer verstehen, wenn man ihn mit bestehenden Theorien zur Anteilabhängigkeit der Nukleationsratendichte aus der Literatur vergleicht, welche analytische Lösungen für eine zufallsgeordnete Substitutionsstruktur liefern.

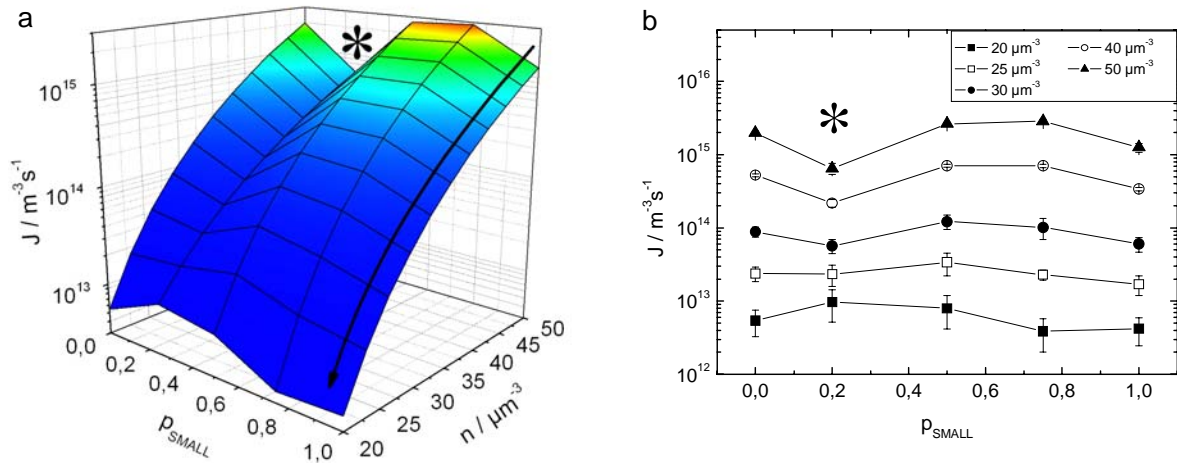


Abbildung 5.74: a) Nukleationsratendichten  $J$  der PnBAPS68/PS100B- Mischung in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte  $n$  und des Anteils der PnBAPS68- Komponente  $p_{\text{SMALL}}$ . Der Pfeil zeigt in Richtung der Verdünnung. b) Darstellung der Verläufe in der  $J$ ,  $p_{\text{SMALL}}$ - Ebene für fünf ausgewählte Konzentrationen. In beiden Darstellungen erkennt man im Bereich zwischen 10 – 50% Anteil (markiert durch das Sternsymbol) der PnBAPS68- Partikel eine signifikante Überhöhung der Verläufe, die deutlich mit dem Verhalten der Schermodulverläufe korreliert.

Benutzt man einen bipartikulären klassischen Ratenansatz (entsprechend der KNT), wie in z.B. Reiss sowie Thompson und Spaepen vorschlagen [284, 285], so ergibt sich eine zum einkomponentigen Fall äquivalente Darstellung der Nukleationsratendichte mit dem Unterschied, dass sowohl der kinetische Vorfaktor als auch die Energiebarriere eine Funktion des Anteils der zwei Komponenten  $A$  und  $B$  sind:  $J = J_0(p_A, p_B) \exp\left(\frac{-\Delta G^*(p_A, p_B)}{k_B T}\right)$ . Für den einfachsten Fall ist sowohl  $J_0$  als auch  $\Delta G^*$  eine mit dem Anteil der jeweiligen Komponente gewichtete Linearkombination der Einzeldiffusionskoeffizienten  $D_{S,A}^L$  und  $D_{S,B}^L$  bzw. der einzelnen freien Volumenenergien ( $\Delta\mu_A$ ,  $\Delta\mu_B$ ) sowie Oberflächenspannungen ( $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$ ) und somit erwartet man in der Abhängigkeit vom Anteil der kleineren Komponente  $p_{\text{SMALL}}$  zwischen den Randwerten in Diagramm 5.74b ein lineares Verhalten. Die experimentell bestimmten Abweichungen von diesem idealen Verhalten gilt es zu erklären.

Das lang gezogene Maximum der Nukleationsratendichte bei hohem Anteil der PnBAPS68 kann durch das Auftreten einer autoheterogenen Nukleation bei hoher Partikelanzahldichte erklärt werden, bei der sich acht kleine, hochgeladene Partikel leicht in der ersten Koordinationsschale um ein großes Partikel mit weniger starkem Oberflächenpotential gruppieren können und als Ausgangskeim für das weitere Keimwachstum dienen<sup>17</sup>. Verursacht wird dieser Effekt durch die stärkere repulsive Wechselwirkung der kleineren

<sup>17</sup>Die PnBAPS68 besitzen zwar eine etwa gleiche effektive Schermodulladung wie die PS100B- Partikel und eine niedrigere effektive Leitfähigkeitsladung, jedoch ist aufgrund ihres geringeren Durchmessers und damit bedeutend kleineren Oberfläche das Oberflächenpotential signifikant größer. Dies manifestiert sich in der Alexander- Proportionalität  $A_j$  (siehe Gleichung 5.8), die in beiden Fällen ( $j = \sigma, G$ ) für die PnBAPS68- Komponente höher liegt (siehe Abbildung 5.4).

Partikel untereinander. In diesem Fall wirken also die PS100B- Partikel wie Kondensationskeime für einen beschleunigten Nukleationsprozess. Dieser Prozess diente schon zur Erklärung der erhöhten Nukleationsratendichte für die Verdünnungsmessreihe der Mischung PS90/PS100B bei  $p_{SMALL} = 0,5$  in Kapitel 5.5, wobei die Kristalle bei diesem Prozess weiterhin in einer zufallsorientierten Substitutionsstruktur nukleierten. Da diese Struktur nicht von einem bestimmten Mengenverhältnis der beteiligten Komponenten abhängt, sondern nur von einem Überschuss der Komponente mit dem höherem Durchmesser  $a$ , erwartet man kein ausgeprägtes bzw. spitz verlaufendes Maximum in der Nukleationsratendichte  $J$ . Bei einem niedrigen Anteil der PnBAPS68- Komponente um etwa 20% liegt der umgekehrte Fall vor. Das Mischsystem besteht aus wenigen kleinen Partikeln mit hohem Oberflächenpotential und vielen großen Partikeln mit niedrigerem Oberflächenpotential. Hier könnten sich bevorzugt Keime bilden, die in ihrem Zentrum ein kleines, hochgeladenes Partikel besitzen, um welches sich die größeren Anordnen. In diesem Fall kommt es jedoch aufgrund des kleinen, stark wechselwirkenden Partikels als zentrales Teilchen zu einem Packungsproblem, welches zu Verspannungen im wachsenden Keim führt. Es kann sich demnach nur erschwert ein zufallsorientierter Mischkristall bilden. Vielmehr spricht das wesentlich schmalere und ausgeprägtere Minimum in der Nukleationsratendichte für die Existenz einer bevorzugten Kompositionsordnung (Packung), die von einem bestimmten prozentualen Anteil der kleineren Komponente abhängt.

Während also im hohen Anteilbereich der PnBAPS68 eine durch den Halo- Effekt erreichte Vorordnung existiert, welche den Nukleationsprozess beschleunigt und theoretisch einen im Vergleich zu den Einzelkomponenten erhöhten kinetischen Vorfaktor zugeschrieben werden kann, kommt es bei geringem Anteil der PnBAPS68- Komponente durch eine veränderte Oberflächenspannung bzw. Kristallisationsenthalpie zu einem Absinken der Nukleationsratendichten. Allerdings kann es durch die Sortierung der Partikel in einer bevorzugten Kompositionsordnung auch zu veränderten Diffusionskonstanten kommen, was sich theoretisch in einem verminderten kinetischen Vorfaktor niederschlagen würde.

Über die diskutierten Vorgänge ist allerdings in Bezug auf geladene Systeme äußerst wenig bekannt. Zur Verifizierung könnten im Falle der autoheterogenen Nukleation als Extremfall ungeladene, große Partikel als Saat für die Ausbildung eines geladenen Halos der kleineren hochgeladenen Spezies dienen, welche die Zunahme der Nukleationsratendichte noch weiter erhöht. Die Untersuchungen des Strukturfaktors, müsste dann an Synchrotronstrahlungsquellen im Kleinstwinkelbereich mit hoher Auflösung vorgenommen werden, um die entstehenden Strukturen während der Keimung genau zu identifizieren. Die Verifizierung des Packungsproblems bei der Keimentstehung im Falle niedriger Anteile der kleineren Komponente könnte durch Verwendung kleiner Partikel mit noch höheren Ladungen bei gleichzeitig unverändertem diffusivem Verhalten den Effekt der Verminderung der Nukleationsratendichten noch verstärken. Auch hier können Strukturfaktoruntersuchungen während des Keimbildungsprozesses im Kleinwinkelbereich Aufklärung verschaffen. Strukturuntersuchungen mit harter Röntgenstrahlung können auch letztendlich die finale Kristallstruktur feststellen und das Vorliegen einer Kompositionsordnung aufklären. Eine weitere Möglichkeit besteht in dem „Einfrieren“ der erzeugten Struktur in einer Gel- Matrix. Für den Fall das dieser Fixierungsprozess die bestehende Struktur nicht beeinflusst, können anschließend Dünnschnitte der so fixierten Struktur im Elektronenmikroskop beobachtet und hinsichtlich ihrer Struktur analysiert werden. Diese Technik wurde für in einer Gel- Matrix fixierte Strukturen aus Polystyrol- Partikel bereits von Foulger et al. [286] bzw. an Silica- Partikeln von Yoshinaga et al. [287] verwendet. Auch

innerhalb der Arbeitsgruppe wird diese Methode von R. Goldberg verfolgt. Eine weitere Möglichkeit der Strukturaufklärung besteht in der Markierung der größeren Partikel mit einem fluoreszierenden Farbstoff und anschließender Analyse mittels hochauflösender Lichtmikroskopie (z.B. Konfokaler Laser- Scanning- Mikroskopie).

In der bisherigen Diskussion wird die Bildung einer geordneten Substitutionsstruktur bei niedrigen Anteilen der PnBAS68- Partikel favorisiert. Als offene Frage bleibt diejenige nach der genauen Struktur. Letztendlich können mit den erzielten Messergebnissen hier drüber nur Spekulationen stattfinden und mögliche bereits bekannte Systeme und Strukturen aus molekularen Systemen zum Vergleich bzw. als Analogon herangezogen werden. Eine solche Möglichkeit bietet eine bcc- geordnete  $AB_3$ - Struktur, wie sie in atomaren Systemen für bestimmte Unterkühlungsbereiche in der  $Fe_3Al$ - Legierung beobachtet wird. Ein Phasendiagramm dieser Legierung zeigt Abbildung 5.75. Für den dargestellten Anteilbereich des Aluminiums zwischen 20 – 30% liegen bei niedrigen Temperaturen sowohl die  $AB_3$  als auch die reine  $\alpha$ - Eisen Phase vor. Die Struktur des  $Fe_3Al$  ist dabei, wie in dem Schaubild erkennbar, durchgehend bcc geordnet, wobei die gelben Kugeln die Positionen der  $Fe$ - Atome, die blauen diejenigen der Aluminium- Atome darstellen.

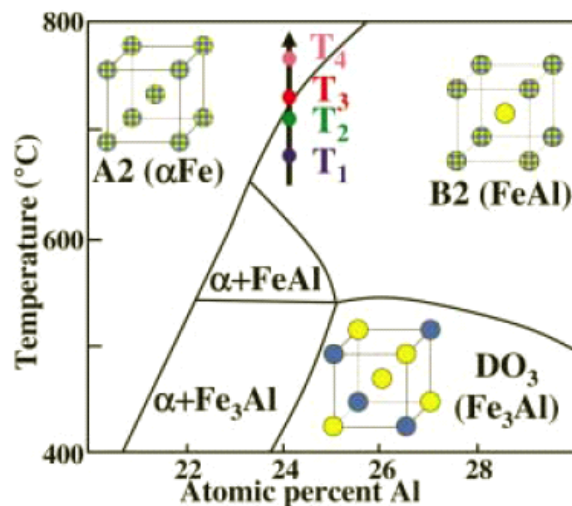


Abbildung 5.75: Phasendiagramm der  $Fe_3Al$ - Legierung, die für niedrige Temperaturen innerhalb des dargestellten Anteilbereichs der Al- Komponente vorwiegend in einer bcc-geordneten  $AB_3$ - Struktur kristallisiert. In der abgebildeten Struktur stellen die gelben Kugeln die  $Fe$ - Atome und die blauen Kugeln die Al- Atome dar (aus [288]).

#### Fazit:

In der hier untersuchten Mischung, PnBAPS68/PS100B, wurden erste Anzeichen einer Kompositionsordnung für einen Anteilbereich von etwa 10–40% der kleineren PnBAPS68-Komponente gefunden. Ein Korngrenzeneffekt konnte durch systematische Messungen des elastischen Verhaltens und der Kristallitgrößen weitgehend ausgeschlossen werden. Vergleiche mit dem Phasendiagramm einer  $Fe_3Al$ - Legierung geben Hinweise auf eine bcc-geordnete  $AB_3$ - Struktur. Im Gegensatz zum Fall rein zufallsorientierter Substitutionskristalle (siehe Kapitel 5.5) deutet sich an, dass im PnBAPS68/PS100B- System zwei Nukleationsszenarien stattfinden:

1. Autoheterogene Nukleation von zufallsorientierten Substitutionskristallen für den Fall eines großen Anteils der kleineren PnBAPS68- Komponente mit hohem Oberflächenpotential.
2. Geordnete Legierungsbildung für kleine Anteile der PnBAPS68- Komponente bei gleichzeitiger Störung der Keimstruktur und Erhöhung der Kristallisationsenthalpie.

Die Wachstumsdaten zeigen bei hohen Konzentrationen für Anteile  $p_{SMALL} > 0,4$  einen normalen Verlauf, für  $p_{SMALL} \approx 0,2$  dagegen ein leichtes Maximum, dessen Ursache entweder in einer größeren Interfacedicke auf der Flachzellenwand liegt oder in einer Vorstrukturierung der Schmelze in einer geordneten Substitutionstruktur zu begründen ist. Die geordnete Legierungsbildung spiegelt sich für den letzteren Fall unter anderem in den elastischen Eigenschaften wieder. Die Paarpotentiale wirken bei einer geordneten Substitutionsstruktur in einer anderen Weise als in einer zufallsgeordneten bcc- Mischstruktur, so dass das Lindsay- Chaikin- Modell hier keine Gültigkeit mehr hat. Die Leitfähigkeit zeigt dagegen keine Anomalien in ihrem Verhalten und weist eine gewöhnliche lineare Abhängigkeit von Partikelanzahldichte und Mischungsverhältnis auf. Dieses Verhalten zeigt sich kompatibel zu den Beobachtungen in Kapitel 5.1 in Bezug auf die Untersuchungen und den Vergleich effektiver Ladungen, in denen die Leitfähigkeiten einer Suspension als Einpartikeleigenschaften identifiziert werden, also keinem kollektivem Effekt unterliegen.

# Kapitel 6

## Resümee und Ausblick

In der vorliegenden Dissertation waren kolloidale Fluide und Festkörper in rein wässrigen und organischen Dispersionsmitteln Gegenstand der Untersuchungen. Die verwendeten Kolloidsysteme bestanden aus sphärischen, elektrostatisch stabilisierten Partikeln aus Polystyrol (PS) bzw. Polystyrol-Poly-n-Butylacrylamid Copolymer (PnBAPS) mit unterschiedlichen Durchmessern und unterschiedlicher Anzahl der Oberflächenladungsgruppen, wobei der Volumenbruch für alle Proben im Bereich zwischen  $\phi = 0,05\%$  und  $2\%$  lag. Für die Probenpräparation wurde die Umpumpmethode angewendet. Mit dieser Methode lassen sich Fremdsalzgehalt  $c_s$  und Partikelkonzentration  $n$  als wichtige Stellparameter der kolloidalen Suspension reproduzierbar regeln. Der Präparationskreislauf wurde gegenüber Vorläuferversionen zusätzlich mit einem Magnetventil ausgestattet, welches es ermöglicht den Durchfluss abrupt zu stoppen, ohne einen störenden Rückfluss der Suspension zu erhalten. Leitfähigkeitsmessungen der Suspension über eine im Kreislauf eingebaute Leitfähigkeitsmesszelle dienen dazu, die Partikelanzahldichte im vollentsalzten Zustand und für ein festgelegtes  $n$  auch den Salzgehalt *in situ* zu kontrollieren. Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit wird dabei durch Strukturbestimmung über statische Lichtstreuung kalibriert.

### Zusammenfassung der experimentellen Methoden

Für umfassende Korrelationen von physikalischen Eigenschaften und Resultaten bzgl. der Erstarrungskinetik geladener kolloidaler Suspensionen wurden komplementäre Untersuchungsmethoden benötigt. So wurde eine Kombinationslichtstreuapparatur verwendet, welche die Messmethoden der statischen Lichtstreuung (SLS), der dynamischen Lichtstreuung (DLS) und der torsionalen Resonanzspektroskopie (TRS) in einem Aufbau vereinigt [132, 133]. Zentraler Bestandteil der Apparatur ist ein Doppelarmgoniometer mit gegenläufiger kollinearer Beleuchtung, um eine optimale Nutzung der drei Experimente an kolloidalen Systemen zu gewährleisten. Für die Experimente wurde eine speziell angefertigte zylindrische Durchflussküvette verwendet, um die Kombinationslichtstreuapparatur mit der Probenpräparation im Umpumpkreislauf verbinden zu können.

Die statische Lichtstreuung wird verwendet, um die Struktur und Morphologie kolloidaler Fluide bzw. Festkörper zu bestimmen. Die dynamische Lichtstreuung besitzt häufig zwei Einsatzfelder. Zum einen dient sie dazu in hochverdünnten Systemen Aussagen über die Stokes- Einstein- Diffusionskoeffizienten und damit über die hydrodynamischen Radien der Partikel sowie über ihre Polydispersität zu gewinnen. Zum zweiten dient sie der

Untersuchung der Dynamik und Morphologie von hochkonzentrierten kristallinen Festkörpern.

Die torsionale Resonanzspektroskopie wird zur Bestimmung und Charakterisierung des elastischen Verhaltens kolloidaler Festkörper genutzt. Der Schermodul ist in bekannter quantitativer Form mit dem Paarpotential (Debye- Hückel- Potential) der beteiligten Partikel beschreibbar und lässt somit Rückschlüsse auf die Wechselwirkung zwischen den Partikeln zu.

Weiterhin kamen als experimentelle Methoden die leistungsstarken mikroskopischen Verfahren der Polarisationsmikroskopie und Bragg- Mikroskopie zum Einsatz. Polarisationsmikroskopische Analysen können ähnlich der Anwendung dieser Technik in der Mineralogie auch zur Beobachtung auskristallisierter Kolloidsuspensionen angewendet werden und erlauben die Erzeugung sehr kontrastreicher Bilder kristalliner Gefüge [145, 146]. Bei niedrigen Partikelanzahldichten eignet sich dieses Gerät mit einer angeflanschten CCD-Kamera auch für die zeitaufgelöste Videoanalyse des Verfestigungsprozesses. Die Bragg-Mikroskopie wird im Gegensatz zur Polarisationsmikroskopie zur Darstellung und Analyse von Kristallen mit einer definierten Orientierung herangezogen [148]. Diese Methode eignet sich unter anderem zur problemlosen Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeiten von orientiert aufwachsenden Wandkristallen in den verwendeten Flachzellen.

Mit der Umlaufpräparation und dem beschriebenen Methodenpark wurden die verwendeten kolloidalen Systeme hinsichtlich elementarer Fragestellungen der effektiven Wechselwirkung in Volumenproben, der Kinetik des Verfestigungsprozesses und den Eigenschaften von bimodalen Mischsystemen ausgiebig untersucht. Die Ergebnisse sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

### Zum Vergleich effektiver Ladungen

Es wurden die effektiven Ladungen von kolloidalen Partikeln unterschiedlichen Durchmessers und mit unterschiedlicher Anzahl von Oberflächengruppen im deionisierten Zustand in Reinstwasser als Funktion der Partikelanzahldichte bestimmt. Dazu wurde die elektrokinetische Methode der Leitfähigkeitsmessungen und die torsionale Resonanzspektroskopie in der kristallinen Phase herangezogen. Erstere entspringt einer elektrokinetischen Einteilcheneigenschaft, letztere einer kollektiven Eigenschaft des Kolloidsystems. Die konduktometrischen Messungen bestätigten das Leitfähigkeitsmodell von Hessinger et al. [160]. Die Leitfähigkeit steigt, ohne durch Phasengrenzen beeinflusst zu werden, linear mit der Partikelanzahldichte an. Die aus den Steigungen der Leitfähigkeitsverläufe extrahierten effektiven Leitfähigkeitsladungen  $Z_{\sigma}^*$  zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit numerischen Berechnungen im Rahmen des PBC (Poisson- Boltzmann- Cell)- Modells. Der Zusammenhang zwischen den über TRS bestimmten Schermoduli und dem Debye-Hückel- Paarpotential erlaubt weiterhin die Bestimmung einer effektiven Schermodulladung  $Z_G^*$ . Diese liegt im Vergleich zur effektiven Leitfähigkeitsladung unabhängig vom Partikeldurchmesser und von der Anzahl der Oberflächenladungsgruppen etwa 40% niedriger. Andererseits kann man mit Ihnen das Phasenverhalten nach Robbins, Kremer und Grest [47] unter Verwendung von Rechnungen mit paarweise additiven Wechselwirkungen quantitativ vorhersagen. Das Verhältnis der beiden Ladungen von  $Z_{\sigma}^*/Z_G^* = 1,44 \pm 0,03$  entspricht nahezu dem Faktor, mit welchem man den Wert der effektiven Leitfähigkeitsladung vermindern muss, um eine konsistente Beschreibung des fluid- kristallinen Phasenübergangs auch mit dieser Ladung zu erreichen. Die Ergebnisse wurden mit aktuellen

Literaturstellen verglichen, die sich ebenfalls mit dem Problem der experimentellen Bestimmung effektiver Ladungen bzw. Simulationsrechnungen auseinandersetzen. So zeigen die unter vergleichbaren Systembedingungen aus Molekulardynamik- Simulationen an isolierten Paaren erhaltenen Ladungen sowie die effektiven Ladungen aus Experimenten an Partikelpaaren in Tweezer- Experimenten eine qualitative Diskrepanz zu den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen [50, 189, 204]. Während die hier bestimmten effektiven Ladungen deutlich kleiner als die Anzahl der dissoziierten Oberflächengruppen sind, zeigen Simulationen und Tweezer- Experimente keinen Unterschied und damit keine Ladungsrenormierung. Als Ursache dieser Diskrepanzen müssen möglicherweise Renormierung und Mehrkörperkräfte berücksichtigt werden.

Ergänzend zu den hier durchgeführten Untersuchungen an rein wässrigen Suspensionen im vollentsalzten Zustand wurden für eine ausgewählte Partikelorte systematisch effektive Ladungen in einer veränderten Lösungsumgebung gewonnen. Dazu wurden die Kolloidpartikel in zwei Dimethylsulfoxid(DMSO)/Wasser- Gemischen einmal bei 50% und einmal bei 70% DMSO- Anteil angesetzt und nach dem Einfluss veränderter Lösungsmittelparameter auf die effektive Ladung gefragt. Dabei wurde gefunden, dass die effektive Ladungen mit der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels und mit dem Partikelradius skaliert, womit die Theorie der Ladungsrenormierung explizit bestätigt wurde.

**Ausblick: Bestimmung effektiver Ladungen mit Simulationen und Tweezer- Experimenten** Insbesondere die qualitativen Diskrepanzen der ermittelten Ladungen vor allem hinsichtlich der Experimente und Simulationen, die an isolierten Partikelpaaren durchgeführt und solchen die in Volumenproben bestimmt wurden, lassen offene Fragen zurück, denen jedoch durch gezielte Weiterführung der Experimente nachgegangen werden kann. Die in Computersimulationen an Partikelpaaren nicht beobachtete Ladungsrenormierung und damit im Widerspruch zu Zellenrechnungen mit dem PBC- Modell stehenden Ergebnisse, in denen bei gleicher Wahl der Parameter eine deutliche Ladungsrenormierung herauskommt, müssen durch Simulationen für ein System mit einer höheren Anzahl von Partikeln mit entsprechenden Gegenionen- und Salzionenladungsdichten unter periodischen Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen durchgeführt werden. Molekulardynamik- Simulationen sind bereits in Zusammenarbeit mit J. Horbach aus der Arbeitsgruppe Binder im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 625 für die Zukunft geplant<sup>1</sup>. Auch können aktuelle Vorschläge aus der Literatur aufgegriffen werden. So bieten sich Berechnungen renormierter Ladungen mit einer neuen Version des so genannten Jellium- Modells oder verschiedene Approximationen zu Mehrkörperkräften an [205, 289]. Experimentell müssten die bisher durchgeführten Tweezer- Experimente weiter ausgebaut werden. So ist zunächst genau festzustellen, ob in Line- Tweezer Experimenten tatsächlich die renormierte oder aber die dissoziierte Ladung gemessen wird. Auch kann versucht werden, die von Brunner et al. [204] an drei Teilchen durchgeführten Tweezer- Experimente auf größere Partikelzahlen zu erweitern und somit einen Zugang zu effektiven Ladungen der Partikel in größeren Ensembles und eventuell auch in kolloidalen Kristallen zu haben.

---

<sup>1</sup>Sonderforschungsbereich(SFB) 625 - Von einzelnen Molekülen zu nanoskopisch strukturierten Materialien; Projekt B3 Palberg, Horbach: From microscopic to effective interactions in self assembling mesoscopic systems.

### Zur Kristallisationskinetik

Einen zweiten wichtigen Punkt betraf die Verfestigungsphase. Das Ziel war hier, an einer ausgewählten Probe bestehend aus geladenen Partikeln mit  $68\text{nm}$  Durchmesser Nukleationsratendichten  $J$  über einen weiten Konzentrationsbereich zu ermitteln und zu prüfen inwieweit die gewonnenen Nukleationsratendichten mittels klassischer Nukleationstheorie beschreibbar sind, und speziell, wie diese mit kinetischen und thermodynamischen Parametern korrelieren. Dazu wurden die Ratendichten zunächst durch umfangreiche Präzisionsmessungen mittels statischer Lichtstreuung bestimmt. Aus der Peakbreite eines kristallinen Strukturformfaktors kann man auf die Nukleationsratendichten im System zurückschließen, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit bekannt ist und von einer zeitlich konstanten und räumlich zufallsverteilten Nukleationsratendichte ausgegangen werden kann. Der Zusammenhang zwischen Nukleationsratendichte, Wachstumsgeschwindigkeit und der Peakbreite (bzw. Kristallitgröße) wird dabei durch das KJMA-Modell (Kolmogorov-Johnsen-Mehl-Avrami) der Nukleation bereitgestellt [67, 68, 69]. Die benötigte Wachstumsgeschwindigkeit kann unter der Bedingung heterogenen Kristallwachstums mit Hilfe der Bragg-mikroskopischen Beobachtungsmethode bestimmt werden. Dazu wird ein in der 110-Richtung von der Zellenwand aufwachsender verzwilligter Einkristall in einer Flachzelle beobachtet und seine Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Partikelanzahl-dichte bestimmt. Das Wachstum folgte in allen beobachteten Fällen einem Wilson-Frenkel-Verhalten mit einer diffusionsbegrenzten Maximalgeschwindigkeit. Aus Anpassungen des Wilson-Frenkel-Gesetzes an das Wachstumsverhalten gelang es darüber hinaus, die Systemparameter mit der Differenz des chemischen Potentials zwischen Schmelze und Kristall  $\Delta\mu$  zu verknüpfen und so ein quantitatives Maß der Unterkühlung zu erhalten. Dies war im Hinblick für spätere Auswertungen im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie besonders wichtig, da für geladene Systeme keine verlässlichen Berechnungen der Zustandsfunktionen vorliegen.

Mit den maximalen Wachstumsgeschwindigkeiten und den Peakbreiten konnten die Nukleationsratendichten somit in einem weiten Partikelkonzentrationsbereich von  $24\mu\text{m}^{-3} < n < 66\mu\text{m}^{-3}$  bestimmt werden. Zusätzlich wurden für niedrigere Konzentrationen im Bereich  $18\mu\text{m}^{-3} < n < 28\mu\text{m}^{-3}$ , bei denen die Kristallite zu groß sind und folglich die Statistik zur Erzeugung eines homogenen Debye-Scherrer-Musters zu schlecht wird, Polarisationsmikroskopie zur Bestimmung der Kinetik des Verfestigungsszenarios durchgeführt. Zum einen wurden dazu die Kristallitgrößenverteilungen und daraus die mittlere Kristallitgröße durch Analyse des polykristallinen Gefüges in Flachzellen mit Bildanalyseprogrammen vorgenommen. Die Auswertungen erfolgten wiederum mit dem KJMA-Modell der Nukleation. Zum zweiten wurde eine zeitabhängige videomikroskopische Analyse des Verfestigungsprozesses durchgeführt.

Durch die Auszählung neuer, innerhalb eines günstig gewählten Zeitintervalls erscheinender, sphärisch wachsender Kristallite konnten somit die Nukleationsratendichten direkter ermittelt werden. Anstatt eine konstante Nukleationsratendichte anzunehmen, werden bei diesem Verfahren zunächst die Nukleationsraten  $\Gamma(t)$  durch Auszählung bestimmt. Mit einer passenden diskreten Erweiterung des KJMA-Modells, in welcher zusätzlich eintretendes heterogenes Wandkristallwachstum Berücksichtigung findet, konnte für mehrere Konzentrationen  $J(t)$  über die komplette Dauer des Kristallisationsprozesses der Probe bestimmt werden. Nach einer kurzen Induktionszeit wird dabei ein steiler Anstieg beobachtet, gefolgt von einem ausgedehnten Plateaubereich mit einer maximalen Ratendichte

$J_{Max}$ . Wenn etwa 10 – 20% der Probe auskristallisiert sind, fällt  $J(t)$  leicht ab. Mit zunehmender Unterkühlung verringert sich die Dauer des Nukleationsprozesses, während die Höhe des Plateaubereichs stark zunimmt. Die Plateauwerte können dabei mit den Werten aus polarisationsmikroskopischer Analyse der Kristallitgrößen vollständig verfestigter Proben und der Analyse von Peakbreiten mittels der statischen Lichtstreuung identifiziert werden.

Insgesamt wurde durch die zusätzliche Anwendung der Polarisationsmikroskopie der zugängliche Konzentrationsbereich stark nach unten erweitert, so dass nunmehr Nukleationsratendichten über acht Größenordnungen vorliegen. Eine Erweiterung der Kombinationslichtstreuapparatur erlaubt auch die zeitliche Auflösung der Entwicklung eines Strukturfaktorpeaks mit einer implementierten CCD- Kamera aufzunehmen. Damit steht zum ersten Mal eine Methode zur Verfügung, mit der die Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit bei hohen Partikelanzahldichten weitab der Phasengrenze in geladenen Systemen vorgenommen werden kann. Mit dieser Erweiterung konnten bcc- fcc- Übergänge bei hohen Partikelkonzentrationen in geladenen Systemen auf ihr Nukleationsverhalten hin untersucht werden. Die erzielten Daten wurden im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie (KNT) weiter ausgewertet.

Nach der KNT existiert ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Nukleationsratendichte und der Energiebarriere  $\Delta G^*$ , die ein aufgrund thermischer Fluktuationen entstandener Keim überwinden muss, um unter Energiefreisetzung weiter anzuwachsen [56, 61, 63, 64]. Die Energiebarriere wiederum ist proportional der dritten Potenz der Oberflächenspannung  $\gamma$  und dem reziproken Quadrat des Produktes aus Unterkühlung (chemischer Potentialdifferenz  $\Delta\mu$ ) und Partikelanzahldichte  $n$ :  $\Delta G^* \sim \frac{\gamma^3}{(n\Delta\mu)^2}$ . Die durch Wachstumsmessungen erhaltenen Daten zur Unterkühlung können unter Verwendung der für kolloidale Suspensionen typischen diffusiven Dynamik dazu genutzt werden, um aus den Nukleationsratendichten die Barrierenhöhen  $\Delta G^*$  zu berechnen und ein Schätzintervall für die Grenzflächenenergien  $\gamma$  anzugeben. Während sich für Hartkugelsysteme schon in früheren Arbeiten eine unterkühlungsunabhängige, reduzierte Oberflächenenergie  $\gamma^* = \gamma d_{NN}^2$  ergab [73], steigt diese in geladenen Systemen mit zunehmender Unterkühlung in allen untersuchten Fällen nahezu linear an. Dies gilt jedoch nur für Konzentrationsbereiche, innerhalb derer sich die kristalline Struktur nicht ändert. Im Falle von beobachteten bcc- fcc- Phasentübergängen zeigt sich ein Abweichen von dem linearen Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Partikelanzahldichte. Die entsprechenden Nukleationsratendichten zeigen hier über die Phasengrenzen einen mehrstufigen Anstieg, der damit erklärt werden kann, dass in der fcc- Phase zunächst bevorzugt bcc- Keime aufgrund ihrer niedrigeren Oberflächenspannung entstehen, die sich dann aus entropischen Gründen in eine fcc- Struktur umwandeln.

Die Nukleationsratendichten weiterer geladener Kolloidsysteme verschiedener Partikeldurchmesser und unterschiedlicher Anzahl der Oberflächenladungsgruppen wurden aus der präzisen Bestimmung der Kristallitgrößen mittels statischer Lichtstreuung und den Wachstumsgeschwindigkeiten bestimmt. Die Ergebnisse zeigen ein sehr einheitliches Bild der Nukleationskinetik in geladenen Systemen, das sich aufgrund des fehlenden kinetischen Glasübergangs deutlich von dem Ablauf des Verfestigungsszenarios in Hartkugelsystemen unterscheidet. In Hartkugelsystemen zeigt die Nukleationsratendichte ein Maximum [73, 213], in geladenen Systemen steigt sie kontinuierlich an. Die Ursache dafür liegt bei HK- Systemen in einem Einfrieren der Langzeitselbstdiffusion, während diese für geladene Systeme nur langsam mit zunehmender Dichte abnimmt.

### **Ausblick: Vergleich mit dem Keimbildungsprozess in metallischen Systemen**

Die Vorhersage von Gleichgewichtseigenschaften von einfachen Flüssigkeiten und Festkörpern durch Untersuchungen an Modellsystemen hat sich sowohl in Vorgängerarbeiten als auch in dieser Arbeit bewährt. Dieser Ansatz kann künftig auch bei der Untersuchung von Nichtgleichgewichtsprozessen nämlich von Erstarrungsvorgängen in unterkühlten monoatomaren und binären Metallschmelzen getestet und angewendet werden. Dazu kann die Unterkühlungsabhängigkeit verschiedener, bisher in metallischen Systemen nicht direkt zugänglicher Schlüsselparameter der Phasenübergangskinetik in kolloidalen Systemen direkt bestimmt werden. Im Fokus stehen dabei Größen, die auch in dieser Arbeit schon Gegenstand der Untersuchung waren, wie Wachstumsrate, homogene Keimbildungsrate und Oberflächenspannung, die durch zeitaufgelöste optische Experimente zugänglich sind. Darüber hinaus ist es mittels hochauflösender Kleinstwinkelröntgenstreuung möglich, die Nahordnungsstruktur der Partikel in ihrem stabilen und soweit möglich auch metastabilen Flüssigkeitszustand zu untersuchen. Diese Untersuchungen können Aufschluss über die Struktur der Nukleationskeime und den Keimbildungsprozess an sich geben. Insbesondere geladene Systeme eignen sich hierfür aufgrund des durch die Stellparameter (Oberflächenladung, Salzkonzentration, Partikelanzahldichte) variierbaren Wechselwirkungspotentials. Dies erlaubt es, die flüssig- fest Grenzflächenspannung und die Nahordnung der Fluide als Funktion des variierbaren Wechselwirkungspotentials zu untersuchen und einen Zusammenhang zwischen Nahordnung und der flüssig- fest Grenzflächenenergie herzustellen. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Raumsimulation am DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt) im Arbeitskreis um Prof. D. Herlach gibt es hier bereits konkrete Pläne, unter anderem die Resultate auch auf metallische Systeme anzuwenden und durch Erforschung des Phasenselektionsverhaltens bei der Erstarrung ausgewählter metallischer Schmelzen auf ihre Relevanz hin zu untersuchen<sup>2</sup>.

### **Zu bimodalen Mischsystemen**

Der dritten Frage, der nachgegangen wurde, ist diejenige nach der Übertragbarkeit der Ergebnisse in einkomponentigen kolloidalen Systemen auf bidisperse Mischungen, d.h. auf kolloidale Systeme, die aus zwei verschiedenen Partikelsorten  $A$  und  $B$  bestehen, die jeweils unterschiedliche Partikeldurchmesser besitzen und eine unterschiedliche Anzahl an Oberflächengruppen tragen. Zunächst wurden Mischungen bei konstanter Partikelanzahldichte bei variierender Komposition im deionisierten Zustand präpariert. Dies wurde an drei verschiedenen Mischsystemen mit unterschiedlichen Radien und effektivem Ladungsverhältnis durchgeführt. Leitfähigkeitsverhalten, Struktur und elastisches Verhalten bekräftigten das Vorliegen eines zufallsgeordneten Substitutionskristalls, da ein Legierungskristall mit Kompositionsordnung Abweichungen gegenüber einer zufälligen Substitution zeigen müsste, in der diese Eigenschaften eine einfache mit den Anteilen der jeweiligen Komponenten gewichtete Verhalten zeigt. Ergänzende Messungen zum dynamischen Verhalten erhärten diese Erkenntnis. Dabei zeigen die Feldautokorrelationsfunktionen mit fortschreitender Zeit einen zweistufigen Abfall, wobei der erste Abfall auf einen von Null verschiedenen Plateauwert dem Käfigeffekt der Partikel und der Korngrenzendiffusion zugeschrieben wird. Dementsprechend wird die Plateauhöhe als Grad der Festigkeit des

---

<sup>2</sup>DFG- Projekt : Bestimmung von Schlüsselparametern der Phasenumwandlungskinetik mittels Untersuchungen an mesoskopischen Modellsystemen (im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP1120: Phasenumwandlungen in mehrkomponentigen Schmelzen)

polykristallinen Materials interpretiert. Bei keiner der Mischungen wurden Anzeichen einer deutlichen Anomalie in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis gefunden. Die mit dem KJMA- Modell bestimmten Nukleationsratendichten  $J$  zeigen zwar einige Fluktuationen, die aber keine systematischen Abweichungen in Abhängigkeit der Komposition aufweisen. Sie können möglicherweise kleineren Schwankungen im Deionisierungsgrad der Suspension zugeschrieben werden, die bekanntlich größere Auswirkungen auf die Kinetik des Verfestigungsprozesses haben.

Von einer ausgewählten Mischung wurde darüber hinaus bei konstantem Mischungsverhältnis eine Verdünnungsmessreihe durchgeführt. Wiederum wurden in Leitfähigkeitsmessung, Strukturfaktor und Elastik keine Hinweise auf eine Kompositionsordnung oder eine Phasenseparation gefunden, d.h. die zufallsgeordnete Substitutionsstruktur ändert sich mit der Partikelanzahldichte nicht. Die Abhängigkeit der Ratendichte  $J$  von  $n$  zeigt qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie bei Einkomponentensystemen, jedoch erscheint der Nukleationsprozess leicht beschleunigt, was eventuell durch einen Halo- Effekt der kleineren Partikelspezies um die größere zurückzuführen ist, wie er in HK- Systemen schon beobachtet wurde. Ebenso wie die Nukleationsraten zeigen auch die Oberflächenspannungen in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte einen linearen Anstieg und sind in ihrem Verlauf mit den einkomponentigen Systemen identisch. Insgesamt kann in den Systemen ohne Kompositionsordnung die KNT adaptiert werden. Zwangsweise stellt sich die Frage nach dem Verhalten von Systemen, die für bestimmte Mischungsverhältnisse eine Kompositionsordnung aufweisen. Eine solche Kompositionsordnung wurde vermutlich für eine weitere Mischung aus Partikeln mit  $68\text{nm}$  bzw.  $100\text{nm}$  Durchmesser erzielt. Die effektiven Ladungen beider Partikelarten weichen nur geringfügig voneinander ab. Das Mischsystem wurde hier sowohl in Abhängigkeit der Partikelanzahldichte als auch des Mischungsverhältnisses untersucht. In Leitfähigkeitsmessungen sowie in den Strukturfaktoren wurden dabei keine Anzeichen für eine Kompositionsordnung gefunden, wohl aber im elastischen Verhalten. Im Bereich von 10 – 40% Volumenanteil der kleineren Komponente wurde eine mit der Partikelanzahldichte zunehmende Abweichung von den Vorhersagen einer rein zufallsgeordneten Struktur nach dem Modell von Lindsay und Chaikin [131] gefunden. Mit dem elastischen Verhalten korrelieren sowohl das Phasenverhalten als auch die Nukleationsratendichten. In diesem Falle konnte eine einfache Interpretation mit dem Nukleationsverhaltens in zufallsorientierten Substitutionskristallen nicht zum Erfolg führen. Das Verhalten bei genanntem Volumenanteil kann nur auf eine Bildung einer Überstruktur zurückgeführt werden. Welche dies ist, konnte letztendlich aus dem Vergleich mit einem ähnlichen Verhalten von atomaren Legierungssystemen vermutet werden. Als Kandidat bietet sich z.B. die Struktur einer bcc- geordneten  $Fe_3Al$ - Legierung an, die bei einem Volumenanteil von 20 – 30% bevorzugt neben der reinen  $\alpha$ - Eisen Phase bei hoher Unterkühlung gebildet wird. Eine solche Legierungsbildung verlangsamt den Nukleationsprozess und die geringere Nukleationsratendichte strahlt auf andere Eigenschaften aus. Unter anderem bewirkt sie eine höhere Festigkeit, d.h. es treten höhere elastische Konstanten auf.

Die direkte und gesicherte Aufklärung der Struktur mit der Lichtstreuung bereitet aufgrund suspensionsspezifischer Eigenschaften der geladenen Systeme große Probleme und kann nur durch zusätzliche Untersuchung weiterer Eigenschaften wie Leitfähigkeitsmessungen und elastischem Verhalten unterstützt werden. Letztendlich bleibt die Ermittlung der Struktur gerade im Falle einer Kompositionsordnung unklar. Eine genauere Strukturaufklärung erfordert die Untersuchung mit geringeren Wellenlängen, vorzugsweise im Röntgenbereich. Für die auftretenden Systemspezifika kann hier die Untersuchung im

Kleinstwinkelbereich zum Erfolg führen. Für diesen Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Röntgenkleinwinkelmeßplatz mit einem vom Arbeitskreis unter Prof. M. Ballauf an der Universität Karlsruhe konstruiertem und verbessertem Kratky- System aufgebaut, welches im Kleinstwinkelbereich eine höhere Auflösung als kommerzielle Kratky- Systeme ermöglicht. Eine ausführliche Darstellung des Aufbaus sowie der Justage und zugehöriger Testmessungen findet sich im Anhang C (technischer Anhang). Es stellte sich jedoch heraus, dass selbst das hochauflösende System für die hier untersuchten Systeme ungeeignet ist. Die Partikelanzahldichten sind zu gering und somit die Gitterkonstanten selbst bei Volumenbrüchen von 2% zu groß, um eine ausreichende Anzahl an Messpunkten zu erfassen. Um die notwendige Auflösung zu erzielen, besteht nur die Möglichkeit auf Synchrotronstrahlungsquellen auszuweichen. Diese Strahlungsquellen bieten eine äußerst hohe Primärstrahlintensität bei gleichzeitig hoher Auflösung im detektierbarem Kleinstwinkelbereich. An vergleichbaren einkomponentigen Systemen wurden solche Untersuchungen z.B. von Megens et al. [290, 291] an der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) durchgeführt. Für die Zukunft bieten sich solche Experimente zur genauen Strukturaufklärung auch für kolloidale Legierungssysteme an.

**Ausblick - Clustersysteme:** In der jüngeren Vergangenheit haben bimodale Mischsysteme von Partikeln mit extremen Größenunterschied zwischen den beiden Komponenten in der Forschung sehr an Interesse gewonnen. Für den Fall harter Kugeln kommt es durch die kleinere Spezies zu einer entropisch bedingten Attraktion zwischen den großen Partikeln. Hier liegen bereits umfangreiche Untersuchungen vor [22, 23, 24]. Wesentlich komplexer liegt der Fall, wenn beide Spezies geladene Oberflächen besitzen. Zwischen den kolloidalen Partikeln besteht dann einerseits eine elektrostatische Repulsion, andererseits kommt es auch hier zu einer entropische getriebenen Attraktion zwischen den großen Partikeln. Beide Wechselwirkungen hängen von der jeweiligen lokalen Partikelkonfiguration ab und leisten unterschiedliche Beiträge zur gesamten effektiven Paarwechselwirkung. Im Idealfall entstehen stark geladene Cluster mit definierter Form und Größe, deren weiteres Wachstum durch die elektrostatische Repulsion verhindert wird. Unter bestimmten Bedingungen sollte es dabei zur Ausbildung von Substrukturen innerhalb der Cluster kommen. Die Entstehung und die Eigenschaften stabiler Cluster in binären Mischungen aus geladenen Partikeln ist bis heute noch nicht ausreichend verstanden und es gibt innerhalb des Sonderforschungsbereichs SFB625 der Universität Mainz konkrete Pläne für die Zukunft, bewährte experimentelle wie theoretische Methoden zur Untersuchung einzusetzen. Insbesondere besteht die Möglichkeit, die aufgebaute Kleinstwinkelapparatur im Falle hinreichend kleiner Strukturen anzuwenden. Liegt die Größenordnung der kleineren Komponente der Mischung im Bereich weniger  $nm$  und ihre Konzentrationen bei mehreren Volumenprozent, so dass auch ihre mittleren Abstände hinreichend klein sind ( $d_{NN} \lesssim 30nm$ ), so kann mit Hilfe des verbesserten Kratky- Systems die Struktur der kleineren Spezies aufgeklärt werden. Für die Strukturaufklärung der größeren Komponente muss weiterhin auf Synchrotronstrahlung gesetzt oder auf Lichtstreuungsmethoden ausgewichen werden. Für größere Partikel mit Durchmessern im  $\mu m$ - Bereich und einer kleineren Komponente im Bereich von etwa  $(50 - 100)nm$ , wie sie in der Arbeitsgruppe schon realisiert wurden [292], kommen bevorzugt lichtmikroskopische Methoden zur Anwendung.

# Kurzzusammenfassung

Gegenstand der Untersuchungen in dieser Arbeit waren ladungsstabilisierte, sphärische Kolloide in rein wässrigen und organischen Lösungsmitteln. Geladene kolloidale Partikel können flüssige, kristalline oder glasartige Phasen bei niedrigen Volumenbrüchen ausbilden, wenn die über Konzentration, Salzgehalt und Ladung kontrollierbare repulsive Wechselwirkung ausreichend stark wird. Ziel der Arbeit war es, für den salzfreien Fall die effektive Wechselwirkung und die Kinetik von Phasenübergängen zu untersuchen sowie die erzielten Ergebnisse auf kolloidale Mischungen zweier Partikelspezies zu erweitern.

Um die Suspensionen reproduzierbar bei einem in situ kontrollierbaren sehr niedrigen Fremdionengehalt zu konditionieren, wurde die Probenpräparation in einem Umpumpkreislauf durchgeführt, womit sich Salzkonzentrationen von  $c_s < 2 \cdot 10^{-7} M$  *NaCl*- äquivalent erzielen lassen. Zur Durchführung der Messungen wurde eine Kombinationslichtstreuapparatur verwendet, welche die Meßmethoden der statischen Lichtstreuung (SLS), der dynamischen Lichtstreuung (DLS) und der torsionalen Resonanzspektroskopie (TRS) in sich vereint. Alle drei Experimente sind optimal auf die Untersuchung geladener kolloidaler Systeme abgestimmt und können quasi simultan an der mechanisch ungestörten Probe durchgeführt werden. Des Weiteren kamen Polarisations- und Bragg- Mikroskopie als direkte Beobachtungsmethoden an auskristallisierenden Suspensionen zum Einsatz.

Im Blickpunkt stand zunächst die Wechselwirkung ladungsstabilisierter Partikel. Wechselwirkungen geladener kolloidaler Partikel untereinander werden häufig erfolgreich durch ein Debye- Hückel- Potential in Kombination mit einer effektiven Ladung beschrieben. Zur Bestimmung dieses zentralen Parameters wurden simultan Messungen der Leitfähigkeit und des Schermoduls auskristallisierter Proben mittels TRS durchgeführt. Anhand der Schermoduldaten kann das Wechselwirkungspotential am nächsten Nachbarabstand im Rahmen eines Debye- Hückel- Potentials im Sinne des Poisson- Boltzmann- Cell- Modells mit einer effektiven Schermodulladung  $Z_G^*$  beschrieben werden. Die Leitfähigkeitsmessungen bestimmen dagegen die Anzahl der frei beweglichen Ionen  $Z_\sigma^*$  und stehen somit in Beziehung zum Ionenkondensationsprozess in der elektrischen Doppelschicht um die Kolloidpartikel. Es bestehen zwischen diesen beiden Ladungen systematische Differenzen und Korrelationen. Beide Ladungen sind unabhängig von der Partikelanzahldichte und skalieren für die meisten untersuchten Proben mit dem Verhältnis zwischen Partikelradius und Bjerrumlänge. Für alle Proben liegt jedoch die effektive Leitfähigkeitsladung systematisch um etwa 40% höher als die effektive Schermodulladung und stimmt sehr gut mit Zellenmodellrechnungen überein. Auf der anderen Seite stehen die über SLS simultan ermittelten Phasengrenzlagen in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus molekulardynamischen Simulationen, wenn die effektive Schermodulladung zu Grunde gelegt wird. Die durch die vorliegende Arbeit nunmehr gut gesicherten Diskrepanzen und Korrelationen stellen eine beachtliche Herausforderung für ein verbessertes theoretisches Verständnis der Wechsel-

wirkung in geladenen Systemen dar.

Mit den so charakterisierten Proben wurde die Verfestigungskinetik der Suspensionen in wässrigen und organischen Lösungsmitteln unter vollentsalzten Bedingungen untersucht. Dazu wurden Proben einer kristallinen Struktur im Gleichgewicht durch Verscherung aufgeschmolzen und die Rekristallisation der metastabilen Schmelze nach Beendigung der Scherung observiert. Nukleationsratendichten konnten aus durchschnittlichen Kristallitgrößen bestimmt mittels statischer Lichtstreuung und direkter zeitaufgelöster Polarisationsmikroskopie gewonnen werden. Die Wachstumskinetik erhält man mittels der Bragg- Mikroskopie. Durch Methodenkombination konnte für eine ausgewählte Probe somit die Nukleationsratendichte über acht Größenordnungen bei gleichzeitiger Änderung der Partikelanzahldichte um eine Größenordnung bestimmt werden. Wachstumsdaten zeigen ein klassisches Wilson- Frenkel Verhalten. Die Daten wurden mit der klassischen Nukleationstheorie weiter ausgewertet und liefern kinetische Vorfaktoren und Oberflächenspannungen, welche mit theoretischen Erwartungen verträglich sind.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand darin, die ausgewählten und etablierten Untersuchungsmethoden und das dadurch erweiterte Verständnis für einkomponentige Systeme auf bimodale Mischungen geladener Systeme anzuwenden. Für ladungsstabilisierte Systeme mit ihrer dichteabhängigen repulsiven Wechselwirkung wird im Gegensatz zu Hartkugelsystemen nur die sukzessive Formierung von stöchiometrischen Legierungen als Funktion der Partikelkonzentration und der Komposition erwartet. Entsprechend den Einzelkomponenten kristallisieren alle Mischungen in einer kubischen Struktur. Leitfähigkeitsmessungen, Dynamik und Elastizität stehen meist im Einklang mit der Nukleation zufallsgeordneter Substitutionskristalle. Für mehrere Proben mit unterschiedlichen Größenverhältnissen wurde mit SLS der Einfluss der Komposition und der Partikelkonzentration auf das Nukleationsverhalten untersucht. Im Allgemeinen wurde das Nukleationsszenario einkomponentiger Systeme mit einigen quantitativen Unterschieden reproduziert. Für eine Probe, die eine Kompositionsordnung andeutet, wurden interessante Korrelationen zwischen der Nukleationskinetik und den Eigenschaften des resultierenden Festkörpers gefunden.

# Anhang A

## Mathematischer Anhang

### A.1 Zeitabhängige und zeitunabhängige Nukleationstheorie

**Herleitung der Frenkel- Gleichung:** Innerhalb der klassischen Nukleationstheorie wächst ein Keim als Resultat einer ganzen Sequenz von Kondensationsprozessen einzelner Partikel. Bezeichnet  $a$  ein Partikel der fluiden Phase und  $A_i$  einen Keim der kondensierten Phase bestehend aus  $i$  Partikeln, so lässt sich die Sequenz von bipartikulären Reaktionen, die letztendlich zu einem wachstumsfähigen Keim führt, formulieren zu



Betrachtet werden soll nun die zeitabhängige Verteilung  $f_i(t)$  der Konzentration von Keimen der Größe  $i \leq i^*$ . Die Rate pro Einheitsvolumen, mit denen zur Zeit  $t$  aus Keimen der Größe  $i - 1$  bzw.  $i + 1$  Keime der Größe  $i$  werden, lässt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Keime der Größe  $i$  auch wieder anwachsen oder zerfallen können, wie folgt darstellen:

$$\frac{d}{dt}f_i(t) = \underbrace{\tilde{\beta}_{i-1}F_{i-1}f_{i-1}(t)}_{\beta_{i-1}} - \underbrace{\tilde{\alpha}_iF_i f_i(t)}_{\alpha_i} - \underbrace{\tilde{\beta}_iF_i f_i(t)}_{\beta_i} + \underbrace{\tilde{\alpha}_{i+1}F_{i+1}f_{i+1}(t)}_{\alpha_{i+1}} . \tag{A.2}$$

$F_i$  ist dabei die Oberfläche eines Keims der Größe  $i$  und die Koeffizienten  $\tilde{\alpha}_i$  und  $\tilde{\beta}_i$  die Dissoziations- bzw. Kondensationsrate eines Partikels pro Einheitsfläche eines Keims. Die Koeffizienten werden mit der Fläche zur Dissoziations- bzw. Kondensationsrate  $\alpha_i$  und  $\beta_i$  eines Keims zusammengefasst. Die Rate pro Einheitsvolumen, mit der aus kleineren Keimen der Größe  $i - 1$  Keime der Größe  $i$  entstehen, wird als Fluss definiert:

$$J_i(t) = \beta_{i-1}f_{i-1}(t) - \alpha_i f_i(t) . \tag{A.3}$$

---

<sup>1</sup>Wachstumsfähige Keime der Größe  $i > i^*$  werden nicht mehr berücksichtigt. Diese Keime haben die kritische Größe überschritten und wachsen unter Energiegewinn weiter an. Sie werden also quasi in Gedanken den Gesamtsystem entzogen.

Der Fluss  $J_{i^*}(t)$  stellt dann die zeitabhängige Nukleationsratendichte des Systems dar, da einmal über die Größe  $i^*$  hinausgewachsene Keime korrespondierend mit der Energiebarriere  $\Delta G(i^*)$  nicht wieder zerfallen können.

Es existiert nun eine Gleichgewichtsverteilung der Keime  $f_i^{gl}$  für alle Keimgrößen  $i$ , d.h. eine zeitunabhängige Verteilung, bei der kein Fluss mehr beobachtet werden kann ( $J_i(t) = 0$ ). Die Gleichgewichtsverteilung von Keimen der Größe  $i$  kann abgeleitet werden durch die Minimierung der freien Energie des gesamten Systems. Die freie Energie zur Formierung von  $f_i$  Keimen der Größe  $i$  pro Volumeneinheit berechnet sich zu:

$$\Delta G = f_i \Delta G_i - T \Delta S_{f_i}, \quad (\text{A.4})$$

wobei  $\Delta S_{f_i}$  die Entropie pro Volumeneinheit bezeichnet, die durch die Mischung von  $f_i$  Keimen der Größe  $i$  mit den übrigen Keimen anderer Größe resultiert und die freie Energie zur Formierung eines einzelnen Keims der Größe darstellt. Um nun die Gleichgewichtsverteilung  $f_i^{gl}$  zu bestimmen, muss das Minimum von Gleichung A.4 bzgl. der Verteilung  $f_i$  berechnet werden:

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial f_i} \right)_{f_i^{gl}} = 0 \quad . \quad (\text{A.5})$$

Die Entropie der Mischung von  $f_i$  Keimen der Größe  $i$  mit der Anzahl von Partikeln pro Volumeneinheit berechnet sich unter der Nebenbedingung, dass die Gesamtanzahl der Keime viel kleiner als die Anzahl der einzelnen Partikel ( $\sum_{i=2}^{i^*} f_i \ll f_1$ ) ist, zu:

$$\Delta S_{f_i} = k_B f_i (1 - \ln [f_i / f_1]) \quad . \quad (\text{A.6})$$

Dann kann mit Hilfe der Extremalbedingung A.5 die Gleichgewichtsverteilung angegeben werden:

$$f_i^{gl} = f_1 \exp \left( \frac{-\Delta G_i}{k_B T} \right) \quad . \quad (\text{A.7})$$

Hierbei entspricht  $f_1$  der Partikelanzahldichte  $n$ . Mit Hilfe dieser Gleichgewichtsverteilung ist es nun möglich die Dissoziationsrate durch die Kondensationsrate auszudrücken:

$$\beta_{i-1} f_{i-1}^{gl} = \alpha_i f_i^{gl} \quad . \quad (\text{A.8})$$

Somit kann die Dissoziationsrate eliminiert werden.

Für weitere mathematische Betrachtungen ist es nun bequemer die diskrete Variable  $i$  durch eine kontinuierliche Variable  $g$  zu ersetzen. Einsetzen von Gleichung A.8 in Gleichung A.2 führt zur Ratengleichung

$$\frac{\partial f(g, t)}{\partial t} = \beta(g) f^{gl}(g) \left[ \frac{f(g-1, t)}{f^{gl}(g-1)} - \frac{f(g, t)}{f^{gl}(g)} \right] + \beta(g+1) f^{gl}(g+1) \left[ \frac{f(g+1, t)}{f^{gl}(g+1)} - \frac{f(g, t)}{f^{gl}(g)} \right] \quad . \quad (\text{A.9})$$

Die Terme  $\left( \frac{f(g-1, t)}{f^{gl}(g-1)} \right)$ ,  $\beta(g+1)$ ,  $f^{gl}(g+1)$  und  $\left( \frac{f(g+1, t)}{f^{gl}(g+1)} \right)$  werden um  $g$  jeweils in einer Taylorreihe bis zur zweiten Ordnung ermittelt. Damit wird Gleichung A.9 in eine partielle Differentialgleichung umgewandelt, die formal eine der Diffusionsgleichung ähnliche Struktur besitzt:

$$\frac{\partial f(g, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial g} \left\{ \beta(g) f^{gl}(g) \frac{\partial}{\partial g} \left( \frac{f(g, t)}{f^{gl}(g)} \right) \right\} \quad . \quad (\text{A.10})$$

Einsetzen der Gleichgewichtsverteilung A.7 führt letztendlich zur „Frenkel- Gleichung“ für die Verteilungsfunktion  $f(g, t)$  [58]:

$$\frac{\partial f(g, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial g} \left\{ \underbrace{\left( \beta(g) \frac{\partial f(g, t)}{\partial g} \right) + \frac{1}{k_B T} \left( \beta(g) f(g, t) \frac{\partial \Delta G(g)}{\partial g} \right)}_{J(g, t)} \right\}. \quad (\text{A.11})$$

$J(g, t)$  beschreibt hierbei den zeitabhängigen Fluss in der kontinuierlichen Darstellung. Die Nukleationsratendichte wird dann beschrieben durch  $J(g^*, t)$ , wobei  $g^*$  die kritische Größe eines Keims ist. Die Frenkel- Gleichung lässt sich besonders einfach für den zeitunabhängigen Fall  $\partial f / \partial t = \partial J / \partial g = 0$  mit Hilfe des Verfahrens der Variation der Konstanten lösen.

**Lösung der Frenkel- Gleichung für den zeitunabhängigen Fall:** Die Gleichung

$$\frac{d}{dg} J(g) = \frac{\partial}{\partial g} \left\{ \left( \beta(g) \frac{df(g)}{dg} \right) + \frac{1}{k_B T} \left( \beta(g) f(g) \frac{d\Delta G(g)}{dg} \right) \right\} = 0 \quad (\text{A.12})$$

wird mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} f(1) &= n \\ f(g^*) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

mit Hilfe des Verfahrens der Variation der Konstanten gelöst. Aus A.12 folgt:

$$\left( \beta(g) \frac{df(g)}{dg} \right) + \frac{1}{k_B T} \left( \beta(g) f(g) \frac{d\Delta G(g)}{dg} \right) = C_1, \quad (\text{A.14})$$

wobei  $C_1$  eine Konstante ist. Weitere Umstellung dieser Gleichung ergibt

$$\underbrace{\frac{df(g)}{dg} = f(g) \left( \underbrace{-\frac{1}{k_B T} \frac{\partial \Delta G(g)}{\partial g}}_{a(g)} \right) + \frac{C_1}{\beta(g)}}_{\frac{df(g)}{dg} = f(g)a(g) + b(g)}. \quad (\text{A.15})$$

Die Umstellung macht deutlich, dass es sich um eine inhomogene lineare Differentialgleichung 1. Ordnung handelt. Die Lösung der zugehörigen homogenen Differentialgleichung  $\frac{df(g)}{dg} = f(g)a(g)$  erhält man durch einfaches integrieren:

$$f_{hom}(g) = C_2 \exp \left( -\frac{\Delta G(g)}{k_B T} \right), \quad (\text{A.16})$$

wobei  $C_2$  eine weitere Konstante ist. Die Lösung der inhomogenen Differentialgleichung setzt sich zusammen aus der homogenen Lösung plus einer speziellen Lösung der inhomogenen Differentialgleichung. Die spezielle Lösung der inhomogenen Differentialgleichung erhält man durch das Verfahren der Variation der Konstanten:

$$f_{inhom} = \exp \left( -\frac{\Delta G(g)}{k_B T} \right) \int_1^g \exp \left( \frac{1}{k_B T} \Delta G(g) \right) \cdot \frac{C_1}{\beta(g)} dg. \quad (\text{A.17})$$

Hier markiert der Index die spezielle inhomogene Lösung. Somit erhält man insgesamt die Lösung der Differentialgleichung zu:

$$f(g) = f_{hom}(g) + f_{inhom} = C_2 \exp\left(\frac{-\Delta G(g)}{k_B T}\right) + C_1 \exp\left(-\frac{\Delta G(g)}{k_B T}\right) \int_1^g \exp\left(\frac{\Delta G(g)}{k_B T}\right) \cdot \frac{C_1}{\beta(g)} dg. \quad (\text{A.18})$$

Die zwei unbekanntenen Konstanten können durch die zwei Nebenbedingungen eliminiert werden. Aus der Nebenbedingung  $f(g^*) = 0$  ergibt sich für den Zusammenhang zwischen den zwei Konstanten:

$$C_1 = \frac{-C_2}{\int_1^{g^*} \frac{1}{\beta(g)} \exp\left(\frac{\Delta G(g)}{k_B T}\right) dg}. \quad (\text{A.19})$$

Einsetzen von Gleichung A.19 in Gleichung A.18 ergibt die Lösung der Differentialgleichung in Abhängigkeit der Konstanten  $C_2$ :

$$f(g) = C_2 \exp\left(\frac{-\Delta G(g)}{k_B T}\right) \left[ 1 - \frac{\int_1^g \frac{1}{\beta(g)} \exp\left(\frac{-\Delta G(g)}{k_B T}\right) dg}{\int_1^{g^*} \frac{1}{\beta(g)} \exp\left(\frac{-\Delta G(g)}{k_B T}\right) dg} \right]. \quad (\text{A.20})$$

Mit Hilfe der weiteren Nebenbedingung  $f(1) = n$  ergibt sich  $C_2 = n$ . Somit lautet die Lösung insgesamt:

$$f(g) = n \exp\left(\frac{-\Delta G(g)}{k_B T}\right) \left[ 1 - \frac{\int_1^g \frac{1}{\beta(g)} \exp\left(\frac{-\Delta G(g)}{k_B T}\right) dg}{\int_1^{g^*} \frac{1}{\beta(g)} \exp\left(\frac{-\Delta G(g)}{k_B T}\right) dg} \right]. \quad (\text{A.21})$$

Die zeitunabhängige Nukleationsratendichte ist der Fluss der Keime, welche die kritische Größe  $g^*$  erreichen. Somit folgt aus Gleichung A.11 und A.21:

$$J(g^*) = -\beta(g^*) \left( \frac{df(g)}{dg} \right)_{g=g^*} = n\beta(g^*) \left( \frac{(\partial^2 \Delta G(g) / \partial g^2)_{g=g^*}}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-\Delta G(g^*)}{k_B T}\right) \quad (\text{A.22})$$

**Lösung der zeitabhängigen Frenkel- Gleichung (nach Collins [62]):** Um die zeitabhängige Frenkel- Gleichung mit der zeitunabhängigen Verteilung zu lösen, muss A.21 zunächst noch umformuliert werden:

$$f(g) = n \cdot u(g) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G(g)}{k_B T}\right) \quad (\text{A.23})$$

mit  $u(g) = 1 - Y(g)/F$

$$Y(g) = \int_1^g \frac{1}{\beta(g)} \exp\left(\frac{-\Delta G(g)}{k_B T}\right) dg \quad \text{und} \quad F = \int_1^{g^*} \frac{1}{\beta(g)} \exp\left(\frac{-\Delta G(g)}{k_B T}\right) dg.$$

Betrachtet man die Funktion  $u$  in Abhängigkeit von  $Y(g)$ , so besitzt  $u(Y)$  genau dieselbe Struktur wie die stationäre (zeitunabhängige) Wärmeleitungsgleichung für das Problem

des eindimensionalen Stabes. Nimmt man nun an, dass  $u$  auch zeitabhängig sein kann, so ist der Lösungsansatz

$$f(g, t) = n \cdot u(Y(g), t) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G(g)}{k_B T}\right) \quad (\text{A.24})$$

für die zeitabhängige Verteilungsfunktion sinnvoll. Einsetzen dieses Ansatzes in die Frenkel-Gleichung führt somit auf die Bestimmungsgleichung  $u(Y(g), t)$ :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\exp\left(\frac{2\Delta G(g)}{k_B T}\right)}{\beta(g^*)} \frac{\partial^2 u}{\partial Y^2} \quad (\text{A.25})$$

Diese Differentialgleichung kann nur dann bequem gelöst werden, wenn der Faktor  $\exp(2\Delta G(g)/k_B T)$  als konstant angenommen wird. Dazu wird er Maximalwert dieses Faktors  $\exp(2\Delta G^*/k_B T)$  für den kritischen Keimradius gewählt. Somit hat Gleichung A.25 die Struktur einer eindimensionalen Diffusionsgleichung mit der „Diffusionskonstanten“  $\exp\left(\frac{2\Delta G^*}{k_B T}\right)/\beta(g^*)$ . Die passenden Randbedingungen zur Lösung der Differentialgleichung sind:

$$\begin{aligned} u(1, t) &= 1, \quad t > 0 \\ u(F, t) &= 0 \\ u(Y, 0) &= 0, \quad 0 < Y < F \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

Eine Lösung für A.25 ergibt sich durch einen Separationsansatz  $u(Y, t) = y(Y)T(t)$ . Dieser Ansatz führt zu einem Eigenwertproblem für  $y(Y)$ :

$$y(Y) \frac{d^2 y}{dY^2} + \lambda y = 0, \quad y(0) = 1, \quad y(F) = 0, \quad (\text{A.27})$$

und für  $T(t)$  zu einer linearen Differentialgleichung erster Ordnung

$$\frac{dT}{dt} + \lambda \frac{\exp\left(\frac{2\Delta G^*}{k_B T}\right)}{\beta(g^*)} T = 0, \quad (\text{A.28})$$

wobei die Eigenwerte  $\lambda$  mit Gleichung A.27 bestimmt werden müssen. Die Lösung für  $u(Y, t)$  unter den Randbedingungen A.26 lautet

$$u(Y, t) = 1 - \frac{Y}{F} - \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} \sin\left(\frac{m\pi Y}{F}\right) \exp\left(\frac{-\exp\left(\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) m^2 \pi^2 Y^2}{\beta(g^*) F^2}\right). \quad (\text{A.29})$$

Multiplikation dieser Lösung mit  $n \exp\left(\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$  und Einsetzen von  $Y = Y(g)$  und  $F$  nach der Vorgabe von Gleichung A.23 ergibt die zeitabhängige Verteilungsfunktion  $f(g, t)$ .

## A.2 Die Hertz- Verteilung

Die Wahrscheinlichkeit, dass in einem System von Punkten, die in einem Volumen zufällig verteilt sind, die Distanz zwischen einem beliebig ausgewählten Punkt (Punkt  $A$ )

und seinen nächsten Nachbarpunkt (Punkt  $B$ ) unterhalb von  $r$  liegt, werde mit  $W(r)$  bezeichnet. Unter  $W(r', r'')$  ferner verstehe man die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Abstand  $\overline{AB}$  zwischen  $r'$  und  $r''$  liegt, und unter  $w(r)dr$ , dass  $\overline{AB}$  sich zwischen  $r$  und  $r + dr$  befindet. Wenn nun  $r_3 > r_2 > r_1$  ist, so folgt nach dem bekannten Additionsgesetz der Wahrscheinlichkeitsrechnung:

$$W(r_2) = W(r_2, r_1) + W(r_1) \quad (\text{A.30})$$

$$W(r_3, r_1) = W(r_3, r_2) + W(r_2, r_1) \quad (\text{A.31})$$

und nach Definition:

$$W(r, r + dr) = w(r)dr. \quad (\text{A.32})$$

Aus A.30 - A.32 ergibt sich dann:

$$W(r) = \int_0^r w(\rho)d\rho. \quad (\text{A.33})$$

Man beschreibt nun um  $A$  zwei Kugeln mit den Radien  $r$  und  $r + dr$ . Damit der Nachbarpunkt  $B$  in die Zone zwischen diesen Kugeln fällt - die Wahrscheinlichkeit dafür wurde mit  $w(r)dr$  bezeichnet - müssen zwei Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Zone muss wirklich einen Punkt enthalten. Versteht man unter  $n$  die Anzahl der Punkte pro Volumeneinheit und unter  $V(r)$  das Volumen einer Kugel mit dem Radius  $r$ , so ist die Wahrscheinlichkeit dafür:

$$n \frac{dV}{dr} dr = n \cdot 4\pi r^2 dr.$$

2. Der in der Zone vorkommende Punkt muss auch wirklich der  $A$  nächstliegende sein, d.h. die Kugel mit dem Radius  $r$  darf keinen Punkt enthalten. Dafür ist die Wahrscheinlichkeit gleich  $1 - W(r)$ . Nach dem Produktsatz der Wahrscheinlichkeitsrechnung hat man also:

$$(1 - W(r)) n \cdot 4\pi r^2 dr = w(r)dr$$

oder nach A.33:

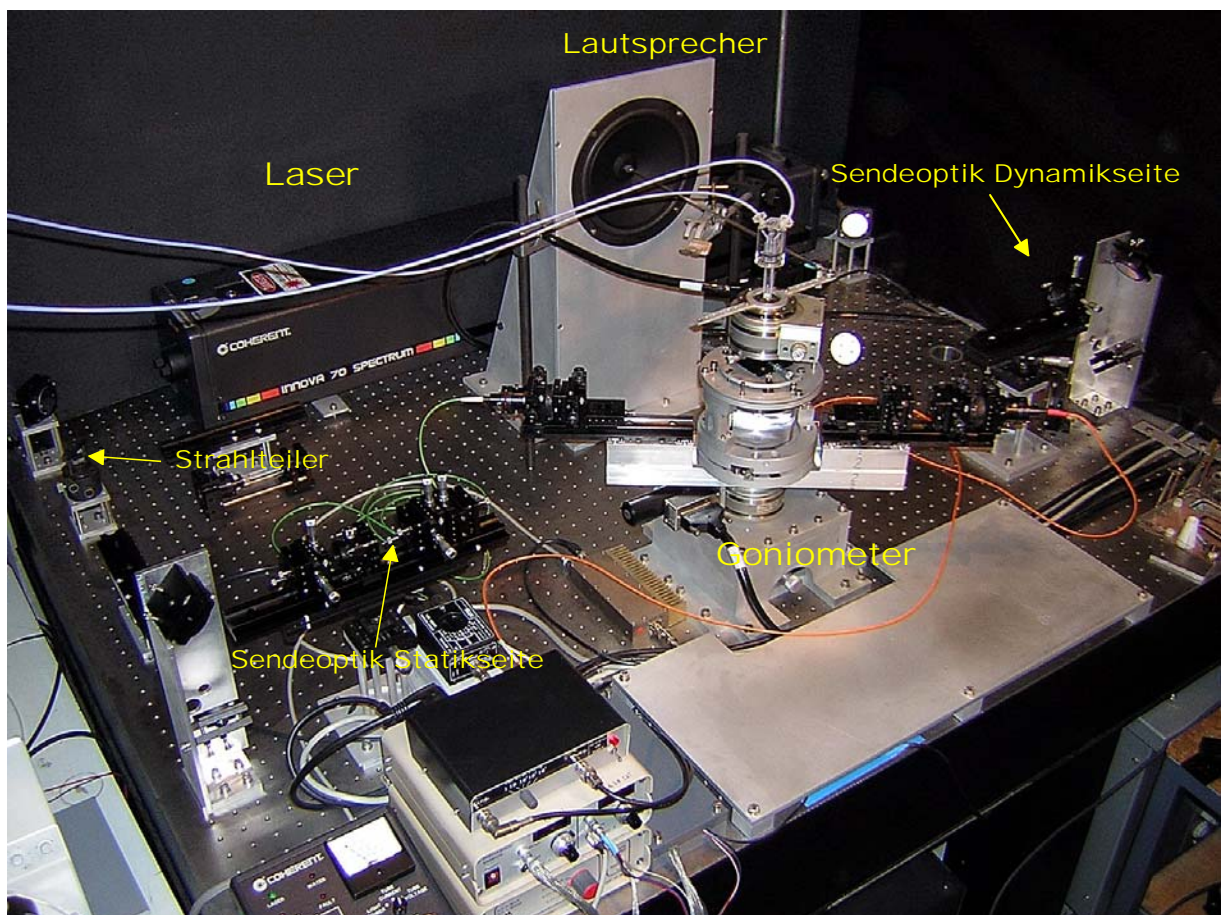
$$\left(1 - \int_0^r w(\rho)d\rho\right) n \cdot 4\pi r^2 = w(r) \quad (\text{A.34})$$

Gleichung A.34 stellt die Differentialgleichung zur Bestimmung der Hertz- Verteilung  $w(r)$  dar.

# Anhang B

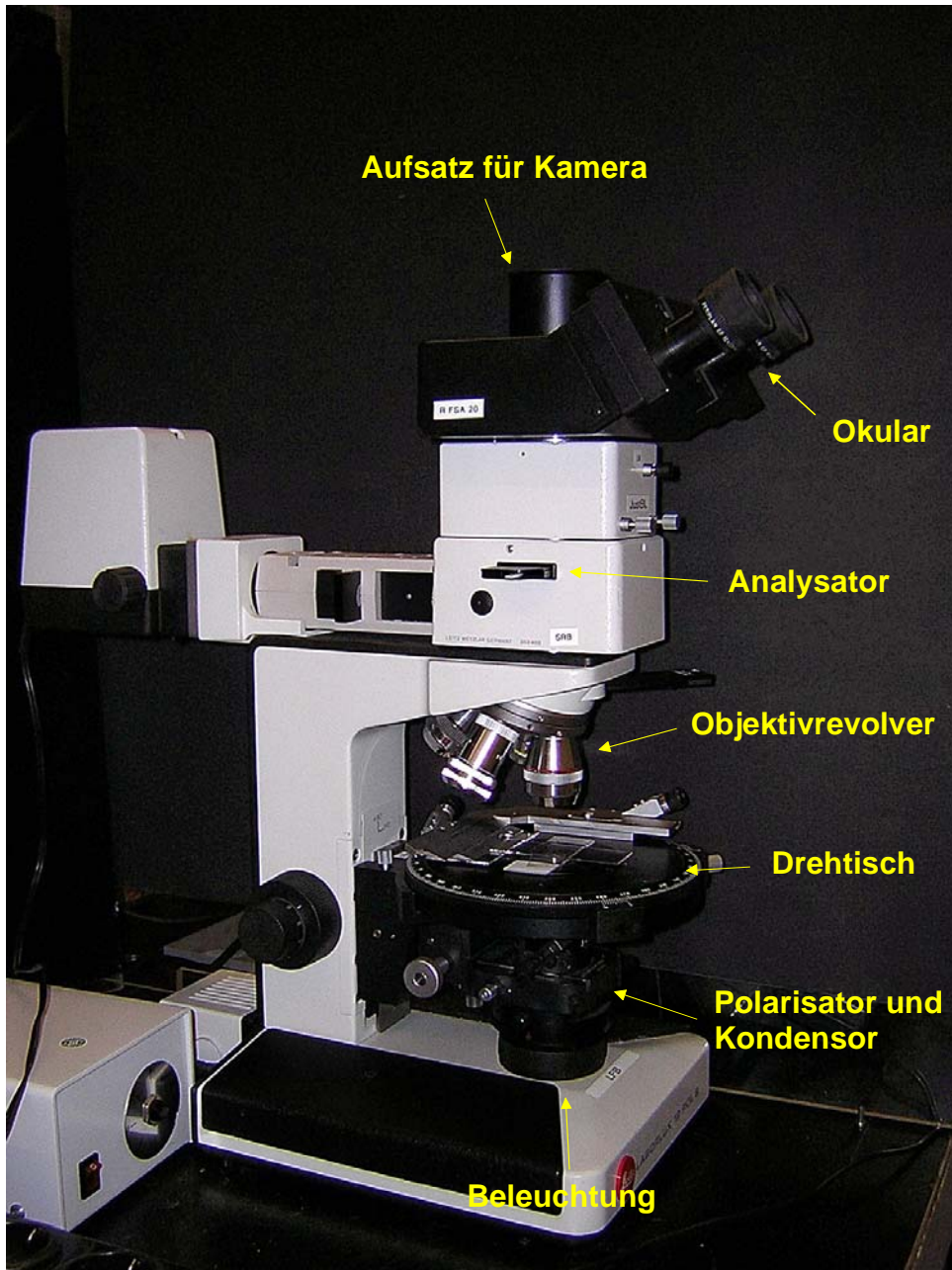
## Bildanhang

### Kombinationslichtstreuapparat



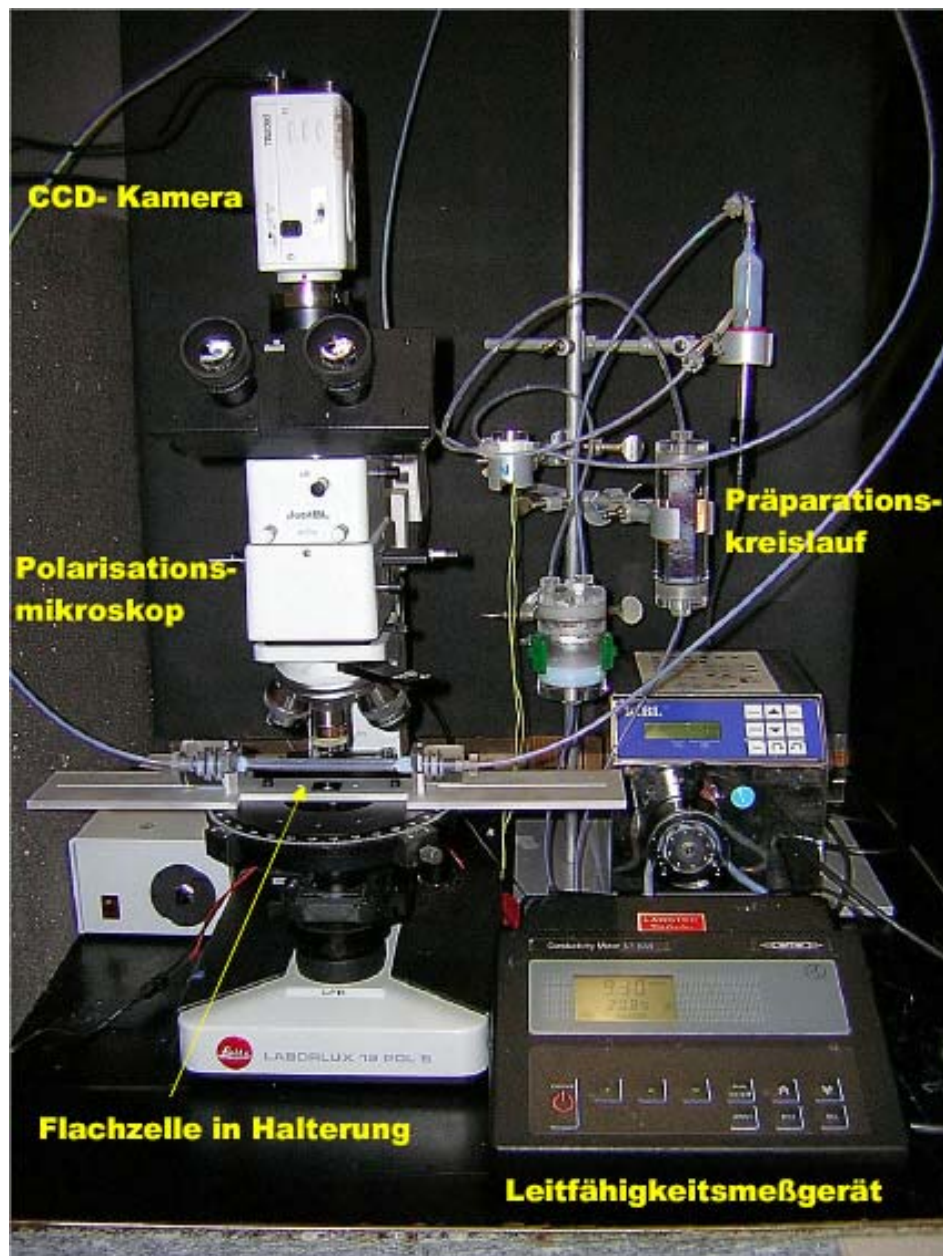
*Kombinationslichtstreuapparat*

## Polarisationsmikroskop Leica 12 Pol S



*Polarisationsmikroskop (Leica 12 Pol S)*

## Polarisationsmikroskopischer Gesamtaufbau



*Polarisationsmikroskopischer Gesamtaufbau*

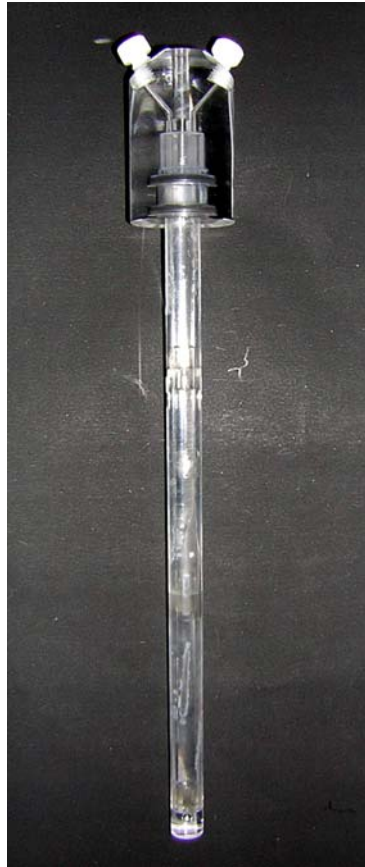
## Präparationskreislauf für kolloidale Suspensionen



*Präparationskreislauf für kolloidale Suspensionen*

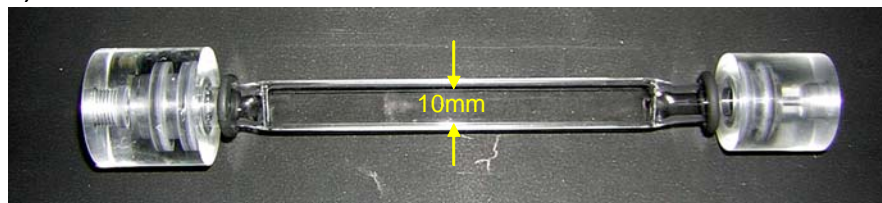
## Verwendete Zellen

Proben-  
zelle

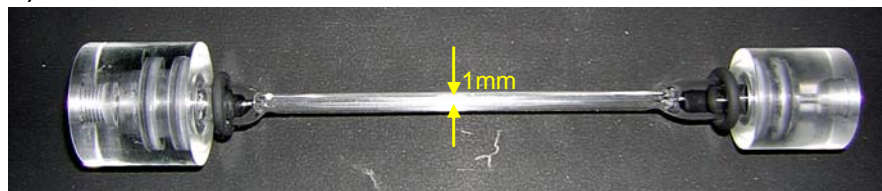


Flachzelle

a) Draufsicht



b) Seitliche Ansicht



*Verwendete Messzellen. Oben: Durchflusszelle für die Kombinationslichtstreuapparatur.  
Unten: Flachzelle für mikroskopische Beobachtungen.*



# Anhang C

## Technischer Anhang

### C.1 Messplatz für Kratky- Kleinwinkel- Röntgenkamera

#### Grundlegendes zum Aufbau

Der im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Messplatz besteht aus zwei Kratky- Kompakt-Kameras. Das eine System ist ein älteres, kommerziell erwerbbares Modell, welches in seiner Grundform 1954 von Kratky vorgeschlagen wurde [293], das andere eine aktuelle Weiterentwicklung zu einem hochauflösenderen System von Dingenouts und Ballauf [294, 295]. Im Folgenden soll in erster Linie das neue System vorgestellt und zentrale Unterschiede zum herkömmlichen Kamerasystem angegeben werden. Das grundlegende Schema des neuen Kamerasystems ist in Abbildung C.1 gegeben.

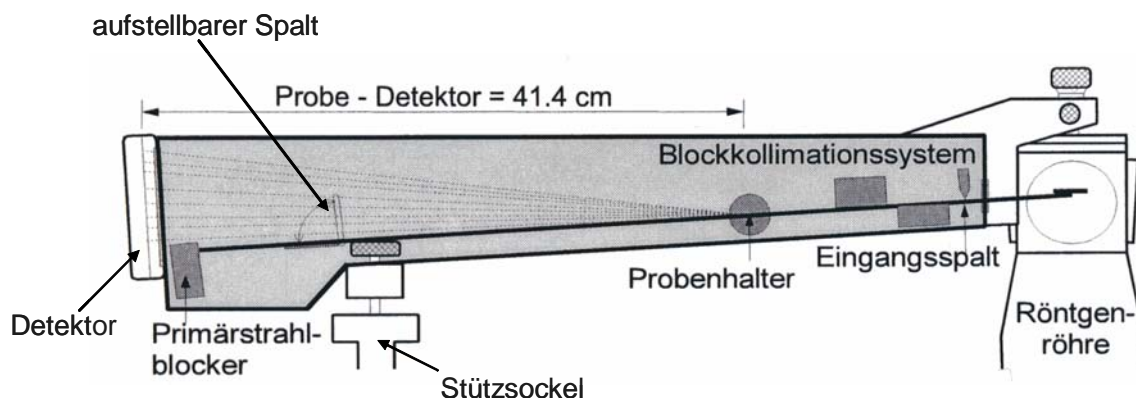


Abbildung C.1: *Schema der modifizierten Kratky- Kamera. Nähere Informationen im Text.*

Das Messsystem besteht aus einer Röntgenröhre, dem Kameragehäuse und dem Detektor. Das Kamerasystem umschließt das Kollimationssystem, den Probenhalter, den Primärstrahlblocker und einen hochklappbaren Spalt für die Messung der Primärstrahlintensität. Die Kamera liegt mit ihrem vorderen Ende auf dem Kopf der Röhre und mit dem hinteren Ende auf dem Stützsockel auf. Durch ein Berylliumfenster tritt der Röntgenstrahl in die evakuierte Messkammer ein. Als erster wichtiger Unterschied zur alten

Standardversion der Kamera ist der Detektor direkt an das Kameraende angeflanscht, wodurch die Untergrundstreuung verringert wird<sup>1</sup>. Der zweite wichtige Unterschied betrifft den Abstand zwischen Probe und Detektor. Im neuen System beträgt er  $41,4\text{cm}$  und ist dabei im Vergleich zum alten System mit  $23,9\text{cm}$  fast doppelt so groß. Dies ermöglicht eine Erweiterung des minimalen Streuvektors von  $0,09\text{nm}^{-1}$  auf  $0,025\text{nm}^{-1}$ . Als Quelle für die Röntgenröhre dient eine Feinfocus- Röntgenröhre (FK 51-04 Cu, Siemens) mit Kupferanode, die mit einem Röntgengenerator (Iso- Debyeflex 3003, Seifert) betrieben wird. Die Betriebsspannung beträgt bis  $60\text{kV}$  bei einem Anodenstrom von  $80\text{mA}$ . Durch Ausblenden der  $\text{Cu-}K_{\beta}$ - Linie mit Hilfe eines  $\text{Ni-}$  Filters ( $d = 10\mu\text{m}$ ) und elektronischer Diskriminierung des Bremsspektrums erreicht man nahezu monochromatische Bedingungen ( $\text{Cu-}K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0,154\text{nm}$ ). Die Kühlung der Röntgenröhre erfolgt über einen Kryostat (Kühlwasseraggregat WW3001, Seifert) bei einer Kühlwassertemperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  und sorgt dafür, dass die Primärstrahlintensität zeitlich stabil bleibt. Die Proben werden in einer Durchflusskapillare aus Quarzglas (Durchmesser:  $1\text{mm}$ , Wandstärke:  $0,01\text{mm}$ ) gemessen. Die Evakuierung der Probenkammer erfolgt mit einer einfachen Drehschieberpumpe (Vacuubrand RE5,  $p \approx 0,01\text{mbar}$ ). Das Kernstück einer Kratky- Kamera stellt das Kollimatorsystem (häufig auch Blockkollimatorsystem genannt) dar. Abbildung C.2 zeigt ein Schema eines solchen Kollimatorsystems.

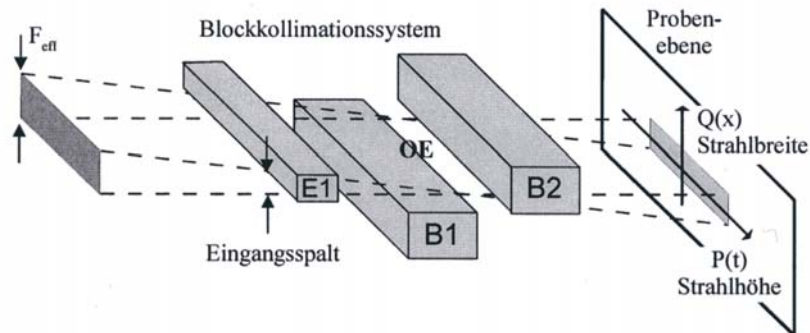


Abbildung C.2: Schematische Darstellung des Blockkollimatorsystems.  $F_{\text{eff}}$  stellt die Breite des von der Röntgenröhre kommenden Röntgenstrahls dar. Weitere Details siehe Text.

Seine Blöcke  $B1$  und  $B2$  legen durch ihre Ober- bzw. Unterkante die Strahlebene fest und unterdrücken die parasitäre Streustrahlung. Der Eingangsspalt  $E1$  ist verstellbar und ermöglicht somit eine Kontrolle der Primärstrahlintensität. Der so durch das Blockkollimatorsystem erzeugte Primärstrahl erhält die Form eines lang gestreckten schmalen Rechtecks. Man bezeichnet dies als Strichkollimation. Im Gegensatz zu der viel intensitätsschwächeren Punktkollimation ermöglicht die Strichkollimation auch die Untersuchung von schwach streuenden Proben<sup>2</sup>. Jedoch erfordern die endlichen Dimensionen des

<sup>1</sup>In der alten Kamera- Version tritt die Strahlung zunächst durch ein Berylliumfenster aus der Kamera aus und durchläuft einen mit Luft gefüllten Bereich, bevor sie auf den Detektor trifft. Auch wenn die Länge dieses nicht evakuierten Bereichs nur etwa  $2\text{cm}$  beträgt, tragen die Luftmoleküle erheblich zur Untergrundstreuung bei und vermindern den detektierbaren Bereich in Richtung kleinerer Winkel.

<sup>2</sup>Diese Aussage gilt nur für einfache Laborsysteme. Punktkollimatorsysteme mit hoher Intensität ste-

Primärstrahls und des Detektorspalts eine Korrektur der erzielten Messdaten. Die Primärstrahlintensität  $I_0$  wird mit Hilfe der Wanderspaltmethode (Moving- Slit- Methode [296]) ermittelt. Dazu verwendet man zwei Spalte, deren Schlitz senkrecht zum Hauptschnitt stehen. Der eine Spalt bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit  $v = 0,208m/s$  und wird direkt hinter dem Eintrittfenster in den Strahlengang gebracht ( $d = 35\mu m$ ), wogegen der andere ortsfeste Spalt ( $d = 104\mu m$ ) vor dem Detektor hochgeklappt werden kann. Ergänzend zu obiger Beschreibung des Kamerasystems und dessen Beschreibung zeigt Abbildung C.3 denn gesamten Messplatz und Abbildung C.4 gewährt einen genaueren Blick auf die erweiterte Form der Kratky- Kamera in seitlicher Ansicht sowie in der Draufsicht.

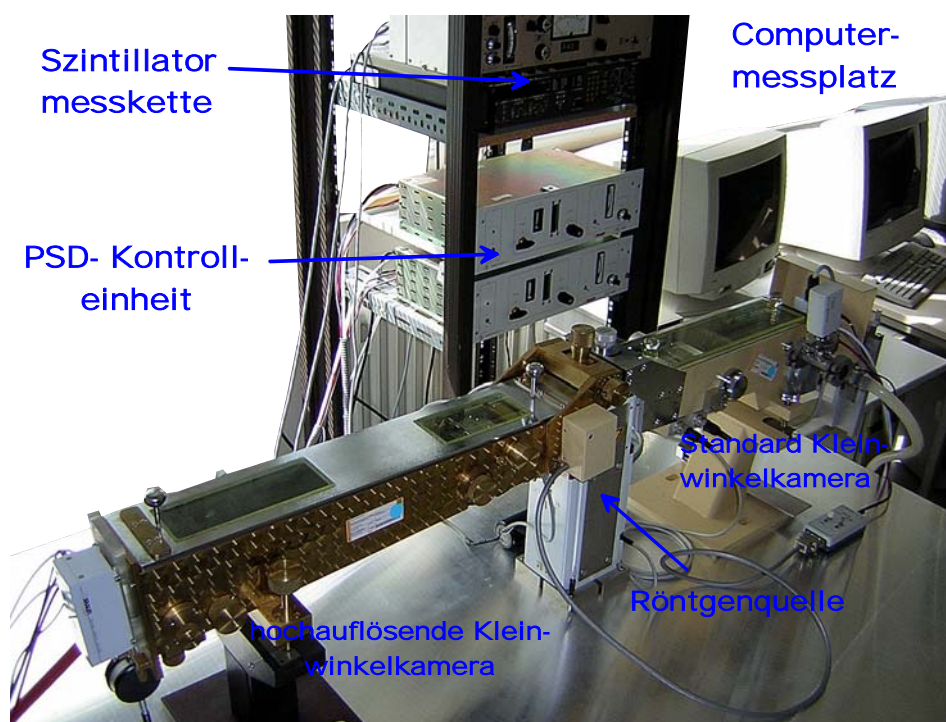


Abbildung C.3: Gesamtansicht des aufgebauten SAXS- Messplatzes

### Das Detektorsystem

Die Messung der Intensitätsverteilung erfolgt mit einem ortsempfindlichen Detektor (Position Sensitive Detektor (PSD), Braun OED-50-M/ASA), dessen Zähl draht mit einem Argon/Methan- Gemisch im Verhältnis 90/10 umspült wird. Schematisch ist die Detektionselektronik in Abbildung C.5 dargestellt. Allgemein wird bei dieser Methode ein Zähl draht der Länge  $l$  und dem spezifischen Widerstand  $\rho$  über einen Arbeitswiderstand  $R_A$  mit einer Hochspannungsquelle verbunden. Der Eingangswiderstand der nachfolgenden spannungsempfindlichen Vorverstärker  $V_1$  und  $V_2$  ist so gewählt, dass er gegen  $R_A$  vernachlässigt werden kann. Der am Einstrahlort  $x$  gebildete Stromimpuls  $I_0$  wird über die

---

hen in Synchrotronstrahlungsquellen wie BESSY in Berlin oder die ESRF in Grenoble zur Verfügung. Solche Systeme liefern neben hoher Intensität eine hohe Auflösung und erfordern keine weitere Korrektur der Messdaten, wie dies bei Strichkollimation der Fall ist.

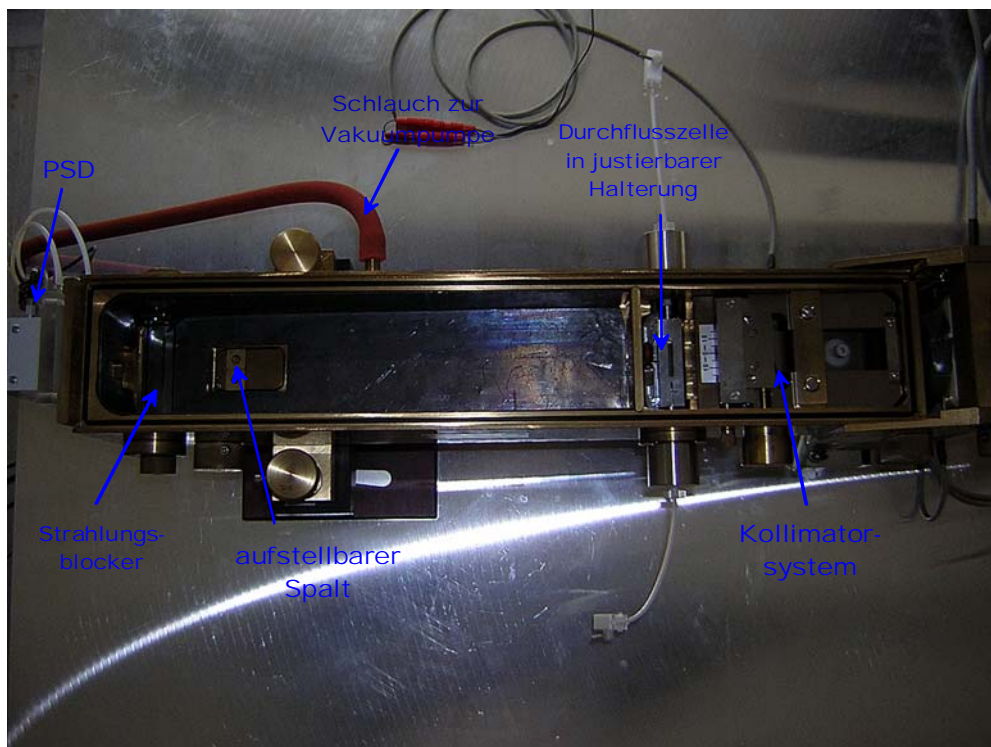
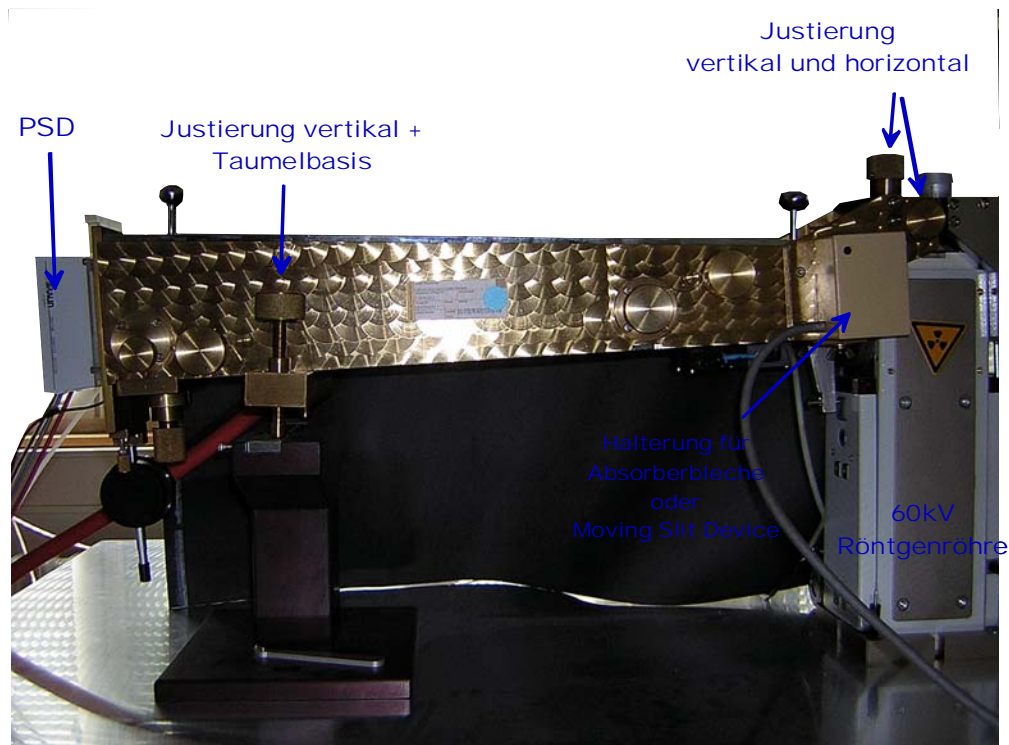


Abbildung C.4: Die obere Abbildung zeigt die seitliche Ansicht der erweiterten Kratky-Kamera, untere Abbildung gibt eine Ansicht des Innenlebens.

Bahnwiderstände  $x\rho$  bzw.  $(1-x)\rho$  und die Arbeitswiderstände  $R_A$  in die Ströme  $I_1$  bzw.  $I_2$  mit  $I_0 = I_1 + I_2$  geteilt. An den Arbeitswiderständen treten damit die Stromamplituden

$$I_1 = I_0 \frac{1 + (1-x)\rho/R_A}{2 + l\rho/R_A} \quad (\text{C.1})$$

und

$$I_2 = \frac{1 + x\rho/R_A}{2 + l\rho/R_A} \quad (\text{C.2})$$

auf [297]. Da der Stromimpuls  $I_0$  der Energie  $E$  des eingestrahelten Teilchens proportional ist, gilt für die Spannungsamplituden an den Verstärkerausgängen:

$$U_1(x, E) \sim I_1(x, E) ; U_2(x, E) \sim I_2(x, E) . \quad (\text{C.3})$$

Aus diesen energieabhängigen Ortsinformationen lässt sich durch einen Divisor eine energieunabhängige Ortsinformation bilden:

$$U_Q(x) \approx \frac{U_1}{U_1 + U_2} \approx \frac{1 + (1-x)\rho/R_A}{2 + l\rho/R_A} . \quad (\text{C.4})$$

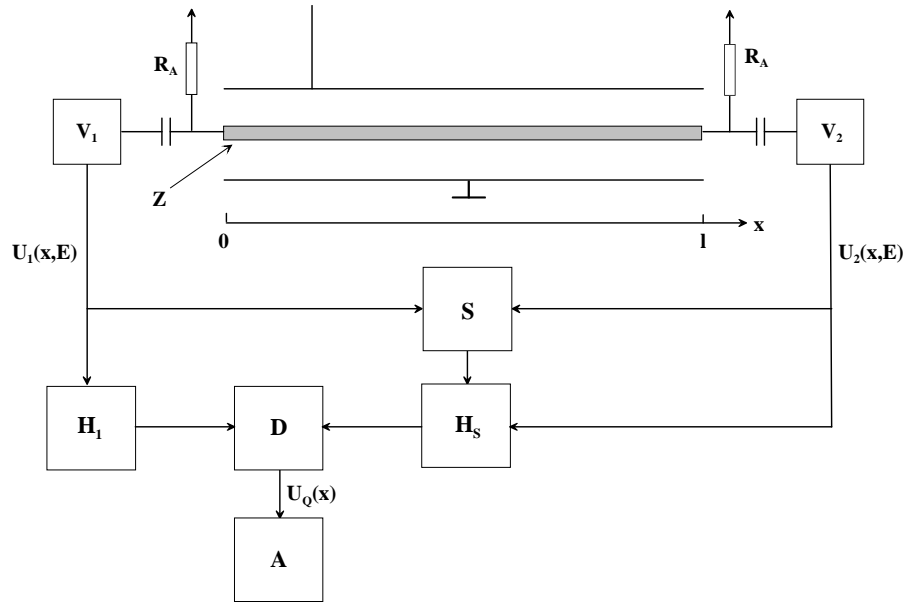


Abbildung C.5: Blockschaltbild zur Funktionsweise des PSD.  $Z$ : hochohmiger Zähl draht;  $V_1, V_2$ : Vorverstärker;  $S$ : Summenstufe;  $H_1, H_2$ : Hauptverstärker;  $D$ : Divisionsstufe;  $A$ : Vielkanalanalysator.

Die Signale werden dann über einen Vielkanalanalysator (Braun, Amplitude Spectra Analyzer, ASA) mit 2048 Kanälen aufgezeichnet, wobei der Kanalabstand einer Ortsdifferenz von  $27,5\mu m$  entspricht. Die Hochspannung sowie die Menge des den Detektorraum durchströmenden Gases werden von einer externen Kontrolleinheit gesteuert. Die Betriebsspannung des PSD liegt bei etwa  $7kV$ , die benötigte Gasmenge schwankt zwischen  $20 - 30ml$  pro Minute. Es ist nötig den Messplatz zu klimatisieren, da etwaige Temperaturschwankungen die Empfindlichkeit des Detektors signifikant beeinflussen können.

## Justage der Kratky- Kamera

Unter Justage versteht man bei Kratky- Systemen die symmetrische Ausrichtung des Primärstrahls sowie die Einstellung seiner Breite und Länge. Bei schwach streuenden Proben muss darauf geachtet werden, dass man eine möglichst hohe Primärstrahlintensität und gleichzeitig einen ausreichend schmalen Strahl erhält, um die Auflösung in Kleinstwinkelbereich zu optimieren. Es ist dabei zu beachten, dass Primärstrahlintensität und Breite zueinander proportional sind, so dass man je nach Situation das günstigste Verhältnis der beiden Größen wählen muss. Die Länge des Primärstrahls wird durch eine Blende im Kollimatorsystem entsprechend der Länge des Brennflecks auf  $8\text{ mm}$  festgelegt. Die Intensität in Längsrichtung des Primärstrahls wird mit einer Szintillatormesskette (bestehend aus Szintillator, Hochspannungsversorgung, Diskriminator und Zählereinheit) bestimmt, wobei man den Szintillator punktweise in der Ebene des Hauptschnitts in Richtung der  $t$ - Achse (siehe Abbildung C.2) verschieben kann. Direkt vor dem Szintillationsdetektor sitzt ein zur Ebene des Hauptschnitts senkrechter Spalt.

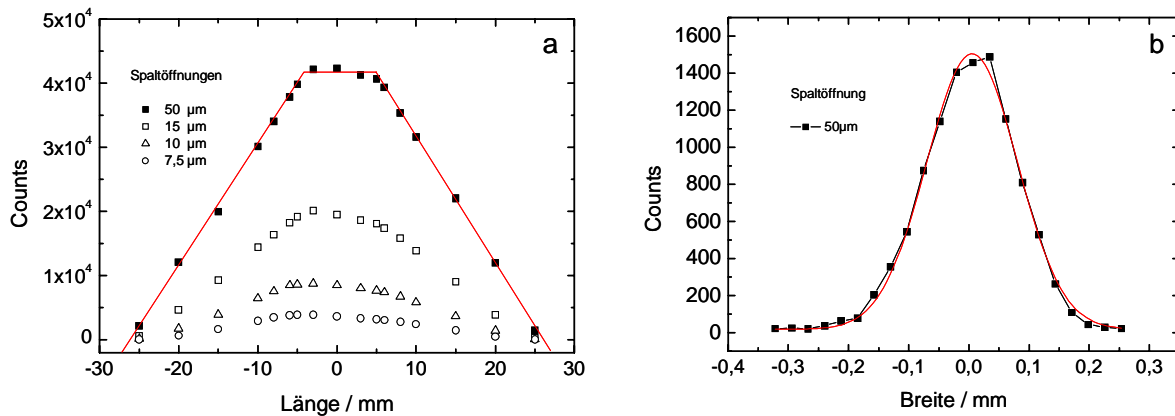


Abbildung C.6: a) Trapezlängenprofile für verschiedene Eintrittsspaltöffnungen nach erfolgter Justage aufgenommen mit der Szintillatormesskette. Die Messzeit betrug für jeden Datenpunkt 30s. Eine Reduzierung der Eingangsspaltweite wirkt sich deutlich auf die detektierte Intensität aus. b) Mit der Wanderspaltmethode aufgenommenes Breitenprofil. Die rote Kurve beschreibt einen Gaußfit an die Messpunkte.

Der Strahl sollte möglichst symmetrisch sein, d.h. im Hauptstrahlengang sollte eine konstant hohe und außerhalb davon eine zu beiden Seiten symmetrisch abfallende Intensitätsverteilung vorliegen. Dies wird durch die vertikale und horizontale Justage am Kamerakopf sowie am hinteren Ende durch die Justierschrauben vorgenommen. Am Ende sollte ein trapezförmiges Spaltlängenprofil vorliegen. Beispiele solcher Spaltlängenprofile nach vollendeter Justage sind für verschiedene Öffnungen des Eintrittsspalt in Abbildung C.6a gegeben. Normierung dieser Trapeze auf das Maximum und anschließende Faltung mit der endlichen Breite des Detektors ergibt die Verteilungsfunktion der Intensität entlang der  $t$ - Achse  $P(t)$ . Anschließend erfolgt die Einjustierung der Probenzelle. Dazu wird diese mit einer absorbierenden Flüssigkeit gefüllt (z.B. Chloroform) und solange in ihrer vertikalen Position und ihrem Verkipfungswinkel verändert, bis der Primärstrahl gleich-

mäßig verschwindet. Dies kann mit einem Fluoreszenzschirm oder mittels des Szintillators überprüft werden. Danach wird mit der Wanderspaltmethode die Primärstrahlintensität mit einer einjustierten, leeren Küvette durch den PSD vermessen. Dies liefert zusätzlich den Strahlungsschwerpunkt und nach anschließender Normierung der Daten die Verteilung  $Q(x)$  entlang der Längsachse des PSD (also senkrecht zur Hauptachse der Kamera) in  $x$ - Richtung (siehe auch Abbildung C.2). Dieses Profil resultiert aus einer Faltung der Intensitätsverteilung entlang der  $x$ - Achse mit der Auflösungsfunktion, welche die endliche Auflösung des PSD beschreibt<sup>3</sup>.

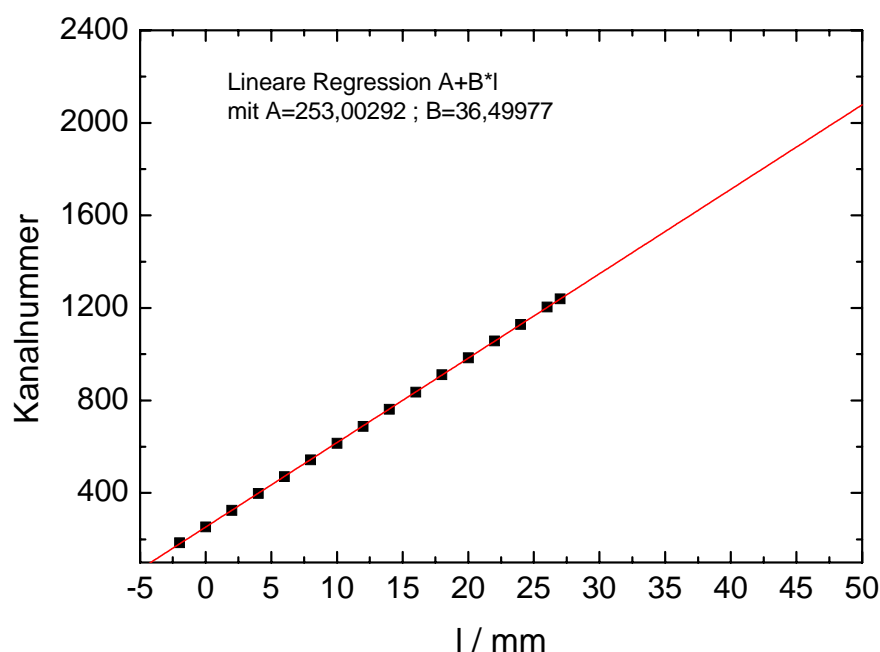


Abbildung C.7: Darstellung der Kanal- Abstands- Relation des PSD. Die Datenpunkte können aufgrund konstruktionsbedingter Einschränkungen nur bis Kanalnummer 1200 bestimmt werden, zeigt aber bis dahin einen linearen Zusammenhang.

Diese Verteilung kann in den meisten Fällen durch eine einfache Gaußverteilung beschrieben werden. Als Bezugspunkt für die Detektorposition nimmt man den Schwerpunkt der Gaußverteilung, welche die Primärstrahlintensität näherungsweise beschreibt. In Abbildung C.6b ist ein Beispiel eines solchen Breitenprofils gegeben. Des Weiteren ist es nun erforderlich die Kanalnummer- Abstands- Relation festzulegen. Dazu wird der PSD senkrecht zur Hauptachse der Kratky- Kamera in kleinen Schritten verschoben und in jeder

<sup>3</sup>Es sollte hier angemerkt werden, dass die Verteilung  $Q(x)$  signifikant zur Verschmierung der Daten in  $x$ - Richtung beiträgt. Aufgrund der verbesserten Kamerageometrie werden nun doppelt so viele Kanäle wie im Standard Kamera- Design bestrahlt. Auf der anderen Seite bleibt die Distanz zwischen den Kanälen des PSD unverändert. Als Konsequenz davon hat die endliche Auflösung des PSD in dem vorliegenden Fall einen kleineren Einfluss auf die Verschmierung der Streudaten.

Position mit der Wandstrahlmethode der Strahlungsschwerpunkt bestimmt. Zur Kontrolle dieser Verschiebung dient eine Mikrometeruhr. Abbildung C.7 zeigt als resultierende Eichkurve eine Gerade. Nach Beendigung dieses Vorgangs wird der PSD in seine Ausgangsposition zurückgeführt. Anschließend wird der Primärstrahlblocker so justiert, dass er die volle Primärstrahlintensität ausblendet.

## C.2 Durchführung einer SAXS- Messung

Die Bestimmung von Streuintensitäten von Suspensionen erfordert im Allgemeinen die Messung der Streuung der Suspension selbst, die Streuung des Lösungsmittels sowie die Streuung der leeren Kapillare. Vor und nach jeder Teilmessung wird die Primärstrahlintensität und der Schwerpunkt des Primärstrahls bestimmt. Das Lösungsmittel wird dabei einmal 24h gemessen. Für jede Messung an einer Suspension wird je nach Partikelorte eine Langzeitmessung von 10-24h durchgeführt. Um allerdings Schwankungen in der Primärstrahlintensität während der Langzeitmessung im Nachhinein zu korrigieren, wird jeweils kurz vor und kurze Zeit nach der Hauptmessung eine Kurzeitmessung von 15min Dauer durchgeführt.

### Auswertung der experimentellen Daten

Für die Auswertung der Daten steht eine von N. Dingenouts an der TU Karlsruhe entwickelte Software (WinSAXS Ver. 2.7) zur Verfügung, welche es unter anderem ermöglicht zwischen verschiedenen, bisher entwickelten Verfahren zur Datenentschmierung zu wählen. Die wichtigsten Schritte sollen im Folgenden ausführlich dargestellt werden.

**Normierung und Untergrundkorrektur:** Der Vielkanalanalysator liefert als Rohdatensatz die Anzahl der Counts pro Kanal. Um die Messungen vergleichen zu können, werden im ersten Schritt die Rohdaten auf eine Messzeit von 600s und eine Primärstrahlintensität von 10000 Impulsen normiert. Anschließend wird die reine Streuintensität der Probe  $I_P$  mit

$$I_P = I_M - (1 - \phi)I_L - \phi I_K \quad (\text{C.5})$$

bestimmt, wobei  $\phi$  den Volumenbruch,  $I_M$  die gemessene Streuintensität der Probe,  $I_L$  die Streuintensität der mit Lösungsmittel gefüllten Kapillare und  $I_K$  die Streuung der leeren Kapillare beschreibt. Abbildung C.8 zeigt ein Beispiel einer solchen Untergrundkorrektur. Verwendet wurde hierfür eine Suspension von PMMA- Partikeln mit 200nm Durchmesser. Aufgetragen ist hierbei die Intensität gegen die mit Hilfe der Kanalnummer- Abstands-Relation bestimmte Position auf dem Zähl draht des PSD.

**Entschmierung der Daten:** Der Primärstrahl der Kratky- Kamera hat die Dimensionen eines Rechtecks. Die vom Detektor registrierte Intensität in einem Kanal kann somit nicht einem einzigen Streuwinkel zugeordnet werden, sondern repräsentiert einen über verschiedene Winkel gemessenen Wert. Die Korrektur dieses Effekts wird als Entschmierung bezeichnet. Da aufgrund der experimentellen Bedingungen die  $Cu-K_\alpha$ - Strahlung als monochromatisch angenommen werden kann, muss keine Wellenlängenentschmierung durchgeführt werden. Die Verschmierung der gemessenen Intensitäten  $\tilde{I}(m)$  können gemäß

der in Abbildung C.9 dargestellten Skizze wie folgt beschrieben werden:

$$\tilde{I}(m) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I_0(x, t) I \left( \sqrt{(m-x)^2 + t^2} \right) dx dt , \quad (\text{C.6})$$

wobei  $I(m)$  die Streuintensität bei Punktkollimation darstellt.

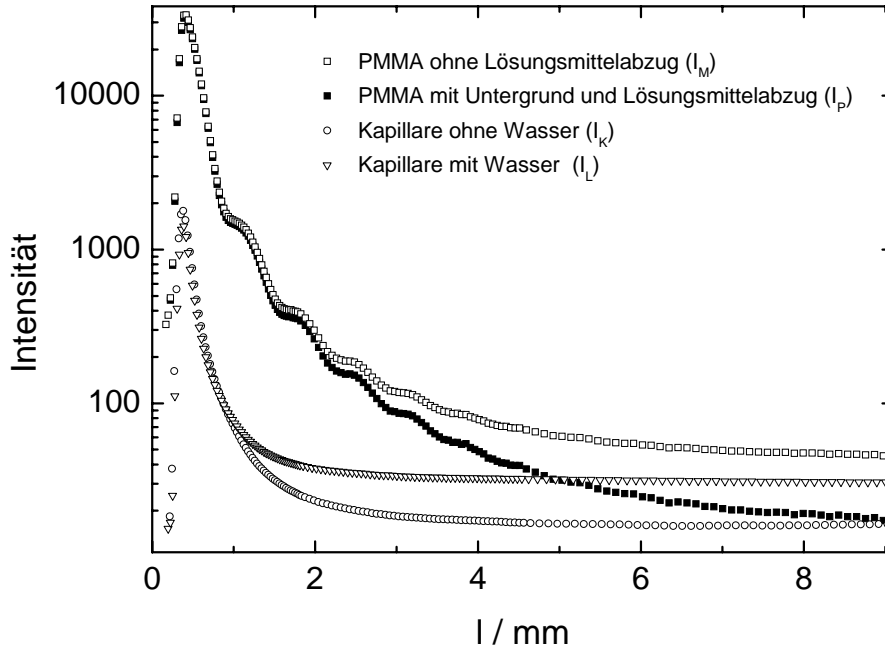


Abbildung C.8: Vergleich von normierten untergrundkorrigierten und nicht untergrundkorrigierten Streukurven in Wasser dispergierter PMMA- Partikel mit einem Radius von  $a = 200\text{nm}$  bei einem Volumenbruch von  $\phi = 0,18$ . Die Intensität ist logarithmisch gegen die in mm umgerechnete Position auf dem PSD- Zählrohr aufgetragen. Zusätzlich sind die Streukurven der leeren sowie der mit Wasser gefüllten Kapillare angegeben.

Diese Integralgleichung kann nicht analytisch gelöst werden. Die zweidimensionale Intensitätsverteilung kann jedoch als Produkt von zwei eindimensionalen Beiträgen geschrieben werden:

$$I_0(x, t) = Q(x)P(t) , \quad (\text{C.7})$$

mit dem Spaltbreitenprofil  $Q(x)$ , das man durch Normierung des experimentell bestimmten Breitenprofils erhält, und dem Spaltlängenprofil  $P(t)$  (siehe Abbildung C.6). Demnach lässt sich Gleichung C.6 in zwei einfache Integrale zerlegen, die zumindest einer numerischen Behandlung zugänglich sind. Der Spaltbreiteneffekt wird dann beschrieben durch das Integral

$$\tilde{I}(m) = \int_{-\infty}^{\infty} Q(x)I(m-x)dx \quad (\text{C.8})$$

und die Spaltlängenverschmierung durch

$$\hat{I}(m) = \int_{-\infty}^{\infty} P(t) \tilde{I} \left( \sqrt{(m^2 + t^2)} \right) dt . \quad (\text{C.9})$$

Folgt man den Angaben von Glatter und Zipper, muss zunächst der Spaltbreiteneffekt korrigiert werden. Die von Dingenouts entwickelte Software führt dementsprechend zunächst die Entfaltung des Integrals C.8 mittels des von Beniaminy und Deutsch angegebenen Algorithmuses durch [298].

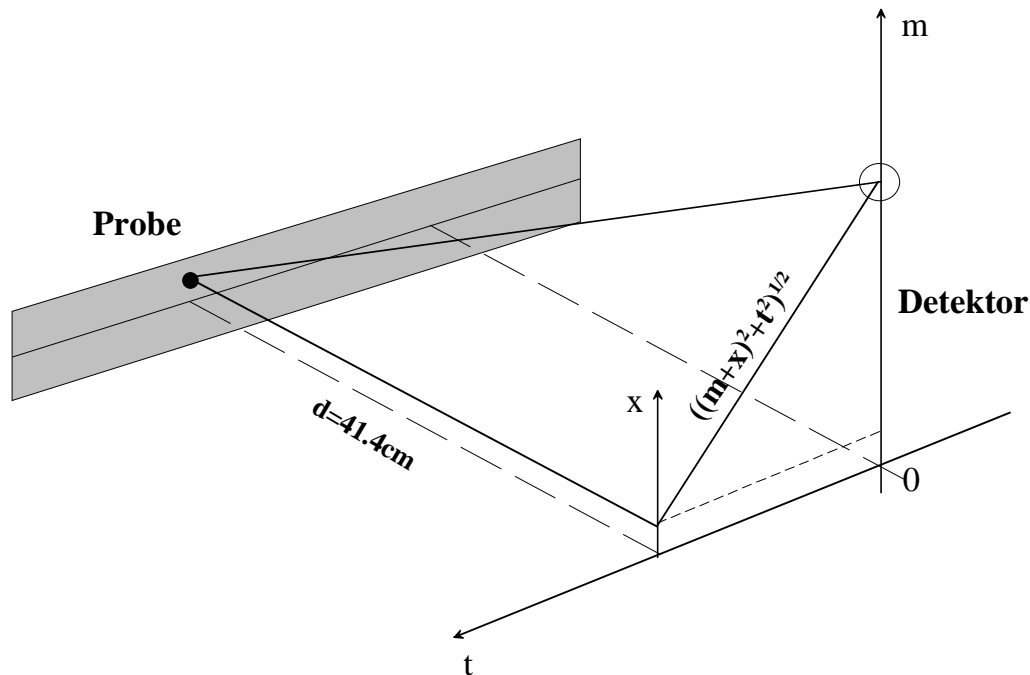


Abbildung C.9: Verschmierung der Daten bei Strichkollimation

Für die Behandlung des Spaltlängeneffekts, der den weitaus stärkeren Beitrag zu Datenverschmierung aufgrund der größeren Ausdehnung des Längenprofils  $P(t)$  aufweist, stehen mehrere Möglichkeiten zur Entschmierung offen. Die Entschmierungssoftware stellt hier drei Verfahren zur Verfügung: Die häufig verwendete Methode der inversen Fouriertransformation (IFT) nach Glatter [299, 300], die einfache Gaußsche Entschmierung nach Schelten und Hossfeld [294, 301] und die von Vonk [302] eingeführte direkte Entschmierung, die später von Singh et al. verbessert wurde [303]. Alle drei Methoden sollen im Folgenden schemenhaft vorgestellt werden.

1. **Methode der inversen Fouriertransformation (IFT):** Bei der Anwendung der von Glatter eingeführten inversen Transformationsprozesses wird eine Modell-Elektronenabstandsverteilung  $p(r)$  postuliert und mit den Parametern aus Spaltlängenprofil und Spaltbreitenprofil verschmiert. Daraus wird eine theoretische, verschmierte Kurve berechnet und mit der gemessenen Kurve verglichen. Die Variation der Parameter für die postulierte Modell-Elektronenabstandsverteilung wird bis

zur Übereinstimmung von theoretischer, verschmierter Streukurve und experimentell bestimmter Streukurve durchgeführt. Grundvoraussetzung des Lösungsansatzes ist, dass die Funktion  $p(r)$  für  $r$ - Werte, die größer als der maximale Partikeldurchmesser bzw. größer als die zu untersuchende Struktur sind, Null werden:  $p(r) = 0$  für  $r \geq D_{\max}$ . Für die Darstellung der Funktion  $p(r)$  wird eine Funktionsbasis kubischer Splines verwendet. Die Elektronenabstandsverteilung lässt sich damit folgendermaßen formulieren:

$$p(r) = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i(r) ,$$

wobei  $c_i$  die Entwicklungskoeffizienten sind, die bestimmt werden müssen. Mit diesem Ansatz werden die Fouriertransformation  $T_1$  vom Ortsraum in den reziproken Raum, und die Transformationen  $T_2$ ,  $T_3$  und  $T_4$  für die Geräteverschmierung (Spaltlänge, Spaltbreite und Wellenlänge<sup>4</sup>) durchgeführt. Man erhält durch diese mathematische Operation die theoretische, verschmierte Streuintensität  $I_{theo}$  für die angenommene Elektronenverteilung (siehe dazu Abbildung C.10):

$$I_{theo}(m) = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i$$

mit  $\chi_i = T_4 T_3 T_2 T_1 \cdot \varphi_i(r) .$

Die Entwicklungskoeffizienten werden mit der Methode der gewichteten kleinsten Quadrate berechnet und an die experimentellen Daten durch Vergleich der experimentell bestimmten Streuintensität  $\tilde{I}(m)$  mit der theoretischen angepasst:

$$L = \sum_{k=1}^M \frac{\tilde{I}(m_k) - \sum_{i=1}^N c_i \chi_i(m_k)}{\sigma^2(m_k)} . \quad (C.10)$$

Die Minimierung dieses Ausdrucks führt in der Regel auf eine gute Approximation, jedoch oszillieren die Werte für die genäherte Elektronenabstandsverteilung so stark, dass ihr Verlauf nicht interpretierbar ist. Die Amplitude der Oszillation kann ein Vielfaches des eigentlichen Funktionswertes sein. Um dieses Problem zu lösen, führte Glatter eine weitere Stabilitätsbedingung ein. Er verwendet in diesem Lösungsansatz die Norm der Lösungskoeffizienten:

$$N_c = \sum_{i=1}^{N-1} (c_{i+1} - c_i)^2 \quad (C.11)$$

---

<sup>4</sup>Der Verschmierungseffekt durch eine Wellenlängenverteilung  $W(\lambda)$  kann nach Guinier und Fournet [304] durch ein Wellenlängenintegral beschrieben werden:

$$I_\lambda(m) = \int_0^\infty W(\lambda') \cdot I\left(\frac{m}{\lambda'}\right) d\lambda' ,$$

wobei  $\lambda' = \lambda/\lambda_0$  und  $\lambda_0$  die mittlere Wellenlänge beschreibt. In dem hier vorliegenden Aufbau ist jedoch eine Wellenlängenkorrektur nicht unbedingt erforderlich, da die Monochromatisierung der verwendeten Röntgenstrahlung völlig ausreichend ist.

und koppelt diese durch einen Lagrange- Multiplikator  $\lambda$  mit der Bedingung C.10:

$$L + \lambda N_c = Min . \tag{C.12}$$

Der Lagrange- Multiplikator gibt an, wie stark die Stabilisierungsbedingung in Gleichung C.12 berücksichtigt wird. Ist  $\lambda$  gleich Null, so wird die Lösung nur durch das Problem der gewichteten kleinsten Quadrate bestimmt. Die Ermittlung des optimalen  $\lambda$  erfolgt anhand eines so genannten Stabilitätsplots mit der Sattelpunktmethode.

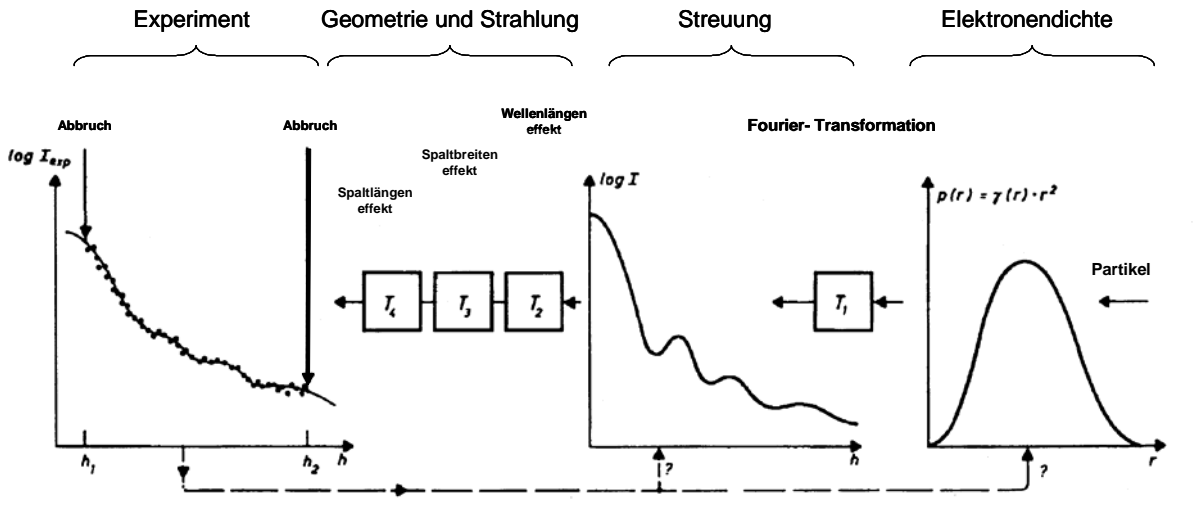


Abbildung C.10: Schematische Darstellung der Korrelation zwischen der Elektronendichteverteilung eines sphärischen Partikels und der experimentellen Streudaten.

2. **Gaußsche Entschmierung:** Aufgrund des steilen Abfalls der Streukurven kolloidaler Suspensionen, kann das Längenprofil  $P(t)$  durch eine Gaußverteilung angenähert werden, welche nur bei großen Werten von  $m$  vom experimentell bestimmten Profil abweicht [294]. Schelten und Hossfeld haben gezeigt, dass die Integralgleichung C.9 analytisch gelöst werden kann für den Fall das  $P(t) = C \exp(-a^2 t^2)$  gilt. Hierbei sind  $C$  und  $a$  Fitparameter. Weiterhin ist es notwendig die Messkurve durch eine Splinefunktion zu interpolieren bzw. glätten. Danach lässt sich die entschmierte Streukurve durch

$$I(m) = -\frac{1}{\pi C} \int_0^\infty \left\{ \frac{d}{dt} \hat{I}(\sqrt{m^2 + t^2}) - 2a^2 (m^2 + t^2) \hat{I}(\sqrt{m^2 + t^2}) \right\} \frac{\exp(-a^2 t^2)}{\sqrt{m^2 + t^2}} dt \tag{C.13}$$

bestimmen.

3. **Direkte Entschmierung:** Indirekte Entschmierungsverfahren wie die ITP- Methode oder auch andere Methoden, die der ITP sehr ähnlich sind, können sehr kompliziert werden, da sie eine umfangreiche Bestimmung von "Zwischenfunktionen" erfordern, bevor ein endgültiges Entschmierungsergebnis vorliegt. Die analytische Gaußentschmierung ist nur im Falle steil abfallender Streukurven anwendbar

und erfordert außerdem die vorherige Glättung der Kurve. Vonk stellte eine direkte Methode der Entschmierung vor, die sich unter anderem sehr gut für Streukurven kristalliner Strukturen eignet. Dazu wird das Verschmierungsintegral C.9 wie folgt umgeschrieben:

$$\hat{I}(m) = \int_0^{\infty} [P(t) + P(-t)] \tilde{I}(\sqrt{m^2 + t^2}) dt . \quad (\text{C.14})$$

Die diskrete Form dieser Gleichung lautet:

$$\hat{I}_i = \Delta t_0 P_0 \tilde{I}_0 + \sum_{j=1}^n [P(t_j) + P(t_{-j})] \tilde{I}(r_j) \Delta t_j \quad (\text{C.15})$$

mit  $r_j = \sqrt{m_i^2 + t_j^2}$  und  $\Delta t_j = \sqrt{r_j^2 - m_i^2} - \sqrt{r_{j-1}^2 - m_{i-1}^2}$ .

Die Summe hat also die Form eines einfachen linearen Gleichungssystems, das in Matrixschreibweise wie folgt aussieht:

$$\hat{I}_i = \sum_j A_{ij} \tilde{I}_j , \quad (\text{C.16})$$

wobei die Koeffizienten  $A_{ij}$  gegeben sind durch:

$$A_{ij} = P(\sqrt{r_j^2 - m_i^2}) \cdot (\sqrt{r_j^2 - m_i^2} - \sqrt{r_{j-1}^2 - m_{i-1}^2}) . \quad (\text{C.17})$$

In der Matrix  $A$  sind alle Informationen, welche den Spatllängeneffekt betreffen, enthalten. Was die Form der Intensitätsverteilung des Primärstrahls in  $t$ -Richtung angeht, gibt es keinerlei Beschränkungen und eine Darstellung mittels einer analytischen Funktion ist nicht mehr notwendig. Die entschmierte Intensitätsverteilung erhält man demnach durch eine einfache Inversion der Matrix  $A$ . Jedoch kann dieser Umkehrprozess in vielen Fällen instabil sein. Die von Singh et al. entscheidend verbesserte Version umgeht die direkte Berechnung der inversen Matrix  $A^{-1}$  und erlaubt einen geradlinigeren Zugang zu den Unbekannten  $\tilde{I}_j$  [303]. Eine Glättung der Messdaten ist nützlich, obgleich nicht unbedingt notwendig. Dadurch können die Effekte zufälliger Fehler reduziert werden, die ansonsten eventuell relevante Eigenschaften der Streukurve überdecken.

In Abbildung C.11 sind die Ergebnisse der Entschmierungsprozedur nach dem Gaußschen Verfahren und der direkten Entschmierung im Vergleich dargestellt. Für den Fall dieser Testmessung zur Demonstration der Funktionstüchtigkeit des aufgebauten Messplatzes erkennt man zwischen den mittels der Gaußschen Methode entschmierten Daten und der direkten Entschmierung keinen Unterschied. Der hier gegebene Überblick über Aufbau, Justage und Datenauswertung des erweiterten Kratky- Kompakt- Systems kann nur als schemenhaft angesehen werden. Für genauere Hintergrundinformationen sei auf die sehr umfangreiche Darstellung von Glatter und Kratky [305] sowie auf die Bedienungsanleitung für ein Standard- Kamera- System [306], was die Vorgehensweise bei der Justage angeht, verwiesen.

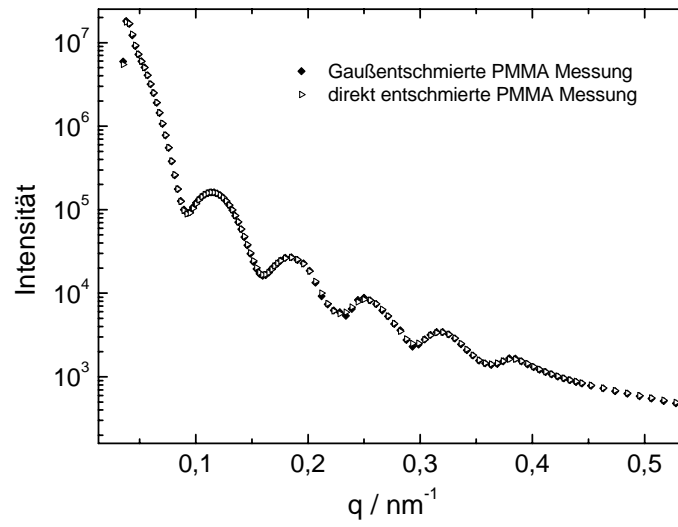


Abbildung C.11: Entschmierte Streukurven von PMMA- Partikeln mit 200nm Durchmesser bei einem Volumenbruch von 18%.

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Antonietti, D. Horn, R. Iden, R. Müller- Mall, E. Winkler, Topics in Chemistry: *Kolloide: Vorstoß in die Nanowelt*, BASF- Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, 1995
- [2] WO. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1927
- [3] WO. Ostwald, *Grundriß der Kolloidchemie*, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1921
- [4] H. D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid- disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin, 2002
- [5] D. H. Everett, *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 2001
- [6] A. Sood, *Solid State Physics* 45, 1 (1995)
- [7] L. Belloni, *J. Phys. Condens. Matter* 12, R549 (2000)
- [8] J. Levin, *Rep. Prog. Phys.* 65, 1577 (2002)
- [9] H. Löwen, *Phys. Reports* 237, 249 (1994)
- [10] G. Nägele, *Phys. Reports* 272, 217 (1996)
- [11] E. B. Sirota, H. D. Ou Yang, S. K. Sinha, P. M. Chaikin, J. D. Axe, Y. Fujii, *Phys. Rev. Lett.* 62, 1524 (1989)
- [12] Y. Monovoukas, A. P. Gast, *J. Colloid Interface Sci.* 128, 533 (1989)
- [13] L. K. Cotter, N. A. Clark, *J. Chem. Phys.* 86, 6616 (1987)
- [14] D. W. Schaefer, *J. Chem. Phys.* 66, 3980 (1977)
- [15] P. M. Chaikin, J. M. D. Meglio, W. D. Dozier, H. M. Lindsay, *Physics of Complex and Supermolecular Fluids*, Wiley- Interscience, New York, 1987
- [16] M.Y. Lin, H. N. Lindsay, D. A. Weitz, R. C. Ball, R. Klein, *Nature* 339, 360 (1989)
- [17] H. C. Hamaker, *Physica IV* 10, 1058 (1937)
- [18] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed., Academic Press, London, 1991

- [19] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of simple Liquids*, 2nd ed., Academic Press, London, 1986
- [20] S. Asakura, F. Oosawa, *J. Chem. Phys.* 22, 1255 (1954)
- [21] R. A. L. Jones, *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford, New York, 2002
- [22] D. Rudhardt, C. Bechinger, P. Leiderer, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1330 (1998)
- [23] H. Sedgwick, S. Egelhaaf, W. C. K. Poon, *J. Phys. Condens. Matter.* 16, 4913 (2004)
- [24] W. C. K. Poon, *J. Phys. Condens. Matter.* 14, R859 (2002)
- [25] P. N. Pusey in J. P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin, in *Liquids, freezing and glass transition*, pp 763, 51st summer school in theoretical physics, Les Houches (F) 1989, Elsevier, Amsterdam 1991
- [26] D. A. Kofke, P. G. Bolhuis, *Phys. Rev. E* 50, 618 (1999)
- [27] P. Sollich, *J. Phys. Condens. Matter* 14, R79 (2002)
- [28] O. Stern, *Z. Elektrochem.* 30, 508 (1924)
- [29] H. Helmholtz, *Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 239, F. 3 Bd. 7, 22, (1879)*
- [30] G. Gouy, *J. Phys. Radium* 9, 457 (1910)
- [31] D. L. Chapman, *Rev. Mod. Phys.* 15, 1-89 (1913)
- [32] E. J. W Verwey, J. Th. G. Overbeek, *Theory of stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam (1954)
- [33] S. Alexander, P. M. Chaikin, P. Grant, G. J. Morales, P. Pincus, *J. Chem. Phys.* 80, 5776 (1984)
- [34] S. Bucci, C. Fagotti, V. Degiorgio, R. Piazza, *Langmuir* 7, 824 (1991)
- [35] T. Palberg, W. Mönch, F. Bitzer, R. Piazza, T. Bellini, *Phys. Rev. Lett.* 74, 4555 (1995)
- [36] W. D. Dozier, H. M. Lindsay, P. M. Chaikin, *J. Phys. (Paris) Colloq.* 46, C3-257 (1985)
- [37] E. Trizac, L. Bocquet, M. Aubouy, H. H. von Grünberg, *Langmuir* 19, 4027 (2003)
- [38] S. M. Ilett, A. Orrock, W. C. K. Poon, P. N. Pusey, *Phys. Rev. E* 51, 1344 (1995)
- [39] V. J. Anderson, H. N. W. Lekkerkerker, *Nature* 416, 811 (2002)
- [40] A. Heymann, *Statische Lichtstreuung zur Untersuchung von kristallisierenden Hartkugel-Kolloiden*, Dissertation, Christian Albrechts- Universität Kiel, 1997
- [41] W. W. Wood, J. D. Jacobson, *J. Chem. Phys.* 27, 1207 (1957)

- [42] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem Phys.* 27, 1208 (1957)
- [43] P. N. Pusey, W. van Megen, *Nature* 320, 340 (1986)
- [44] A. Meller, J. Stavans, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3646 (1992)
- [45] S. K. Lai, J. W. Ma, W. v. Megen, I. K. Snook, *Phys. Rev. E* 56, 766 (1997)
- [46] W. Härtl, H. Versmold, X. Zhang-Heider, *J. Chem. Phys.* 102, 6613 (1995)
- [47] M. O. Robbins, K. Kremer, G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* 88, 3286 (1988)
- [48] A. P. Hynninen, M. Dijkstra, R. van Roij, *J. Phys. Condens. Matter* 15, 3549 (2003)
- [49] A. P. Hynninen, M. Dijkstra, *J. Phys. Condens. Matter* 15, 3557 (2003)
- [50] M. Brunner, C. Bechinger, W. Strepp, V. Lobaskin, H. H. von Grünberg, *Europhys. Lett.* 58, 926 (2002)
- [51] M. Volmer, A. Weber, *Ztschr. f. phys. Chem.* 119, 227 (1926)
- [52] R. Williams, R. S. Crandall, P. J. Wojtowicz, *Phys. Rev. Lett.* 37, 348 (1976)
- [53] M. Würth, J. Schwarz, F. Culis, P. Leiderer, T. Palberg, *Phys. Rev. E* 52, 6415 (1995)
- [54] M. Dijkstra, *Phys. Rev. Lett.* 93, 108303 (2004)
- [55] L. Farkas, *Ztschr. f. phys. Chem.* 125, 236 (1927)
- [56] R. Becker, W. Döring, *Ann. d. Phys.* 24, 719 (1935)
- [57] J. B. Zeldovic, *Acta Physiochim URSS* 18, 1 (1943)
- [58] J. Frenkel, *J. Chem. Phys.* 7, 200 (1939)
- [59] D. Turnbull, J. Fisher, *J. Chem. Phys.* 17, 71 (1948)
- [60] W. B. Russel, *Phase Transitions* 21, 127 (1990)
- [61] K. F. Kelton, *Solid State Physics* 45, 75 (1991)
- [62] F. C. Collins, *Z. Elektrochem.* 59, 404 (1955)
- [63] B. Mutaftschiev, *Nucleation Theory in Handbook of Crystal Growth Vol. 1*, edited by D.T.J. Hurle, Elsevier, Amsterdam 1993
- [64] W. A. Tiller, *The Science of Crystallization: Microscopic Interfacial Phenomena*, Cambridge University Press, Cambridge 1991
- [65] A. E. Kolomogorov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Matem.* 1, 355 (1937)
- [66] W. A. Johnson, R. F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* 135, 416 (1939)
- [67] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7, 103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 177 (1941)

- [68] D. J. W. Astuen, N. A. Clark, J. C. Swindal, C. D. Muzny, *Phase Transitions* 21, 139 (1990)
- [69] C. W. Van Siclen, *Phys. Rev. B* 54, 11845 (1996)
- [70] P. Hertz, *Math. Ann.* 67, 387 (1909)
- [71] H. A. Wilson, *Philos. Mag.* 50, 238 (1900)
- [72] J. Frenkel, *Phys. Z. Sowjetunion* 1, 498 (1932)
- [73] T. Palberg, *J. Phys. Condens. Matter* 11, 323 (1999)
- [74] A. Stipp, *Untersuchungen zur Verfestigungskinetik in Suspensionen kolloidaler Partikel*, Dissertation, Universität Mainz, 2004
- [75] J. Q. Broughton, G. H. Gilmer, K. A. Jackson, *Phys. Rev. Lett.* 49, 1496 (1982)
- [76] D. J. W. Astuen, N. A. Clark, L. K. Cotter, B. J. Ackerson, *Phys. Rev. Lett.* 57, 1733 (1986)
- [77] M. H. Blees, J. M. Geurts, J. C. Leyte, *Langmuir* 12, 1947 (1996)
- [78] E. Overbeck, C. Sinn, M. Watzlawek, *Phys. Rev. E* 60, 1936 (1999)
- [79] G. Nägele, M. Watzlawek, R. Klein, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 104, 31 (1997)
- [80] W. van Megen, *Transport Theory and Statistical Phys.* 24, 1017, (1995)
- [81] H. Löwen, T. Palberg, R. Simon, *Phys. Rev. Lett.* 70, 1557 (1993)
- [82] L. Landau, E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik VII: Elastizitätstheorie*, Akademie Verlag, Berlin, 1975
- [83] W. Becker, D. Gross, *Mechanik elastischer Körper und Strukturen*, Springer Verlag, Berlin, 2002
- [84] R. A. Johnson, *Phys. Rev. B* 6, 2094 (1972)
- [85] S. Flügge, *Handbuch der Physik, Band VII: Kristallphysik (1)*, Springer Verlag, Berlin, 1955
- [86] W. Boas, *Helv. Phys. Acta* 7, 878 (1934)
- [87] G. Raumann, *Proc. Phys. Soc.* 79, 1221 (1962)
- [88] W. Voigt, *Ann. Phys.* 33, 573 (1889)
- [89] A. Reuss, *Z. angew. Math. Mech.* 9, 49 (1929)
- [90] R. Hill, *Proc. Phys. Soc.* 65, 349 (1952)
- [91] P. Pieranski, *Contemp. Phys.* 24, No.1, 25-73 (1988)

- [92] E. A. Allahyarov, L. I. Podloubny, P.P. J. M. Schram , S. A. Trigger, *Physica B* 228, 166 (1996)
- [93] E. A. Allahyarov, L. I. Podloubny, P.P. J. M. Schram , S. A. Trigger, *Phys. Rev. E* 55, 592 (1997)
- [94] T. Palberg, J. Kottal, T. Loga, H. Hecht, E. Simnacher, F. Falcoz, P. Leiderer, *J. Phys. III France* 4, 457 (1994)
- [95] S. Phan, M. Li, W. B. Russel, Z. Zhu, P. Chaikin, *Phys. Rev. E* 60, 1988 (1999)
- [96] B. V. R. Tata, P. S. Mohanty, M. C. Valsakumar, J. Yamanaka, *Phys. Rev. Lett.* 93, 268303 (2004)
- [97] J. D. Jackson, *Classical Elektrodynamics*, Wiley, New York, 1975
- [98] J. K. G. Dhont, *An Introduction to the Dynamics of Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1996
- [99] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, R.E. Kruger Publishing Company, Malabar- Florida, 1990
- [100] M. Kerker, *The Scattering of Light and other Elektromagnetic Radiation*, Academic Press, New York, London, 1967
- [101] U. Wittig, *Struktur und Dynamik kolloidaler Suspensionen*, Dissertation, Universität Dortmund, 1989
- [102] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1986
- [103] K. Kopitzki, P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner, Stuttgart, 2001
- [104] D. Schwarzenbach, *Kristallographie*, Springer, Berlin, 2001
- [105] W. Borchardt- Ott, *Kristallographie*, Springer, Berlin, 1993
- [106] M. v. Laue, *Zeitschr. f. Kristallogr.* 64, 115 (1926)
- [107] M. v. Laue, *Ann. d. Phys.* 26, 55 (1936)
- [108] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, Oxford, 1998
- [109] M. Hendrix, A. Leipertz, *Physik in unserer Zeit* 3, 68 (1984)
- [110] J. v. Hove, *Phys. Rev. E* 95, 249 (1954)
- [111] J. Ricka, *Appl. Opt.* 37, 2860 (1993)
- [112] J. Ricka, *Fluctuations and Correlations: Dynamic Light Scattering*, Habilitation, Universität Bern, 1994
- [113] J. Müller, T. Palberg, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 100, 121 (1996)

- [114] P. N. Pusey, W. v. Megen, *Physica A* 157, 705, (1989)
- [115] W. v. Megen, S. M. Underwood, *Phys. Rev. E* 49, 4206 (1993)
- [116] J. G. H. Joosten, E. T. F. Gelade, P. N. Pusey, *Phys. Rev. A* 42, 2161 (1990)
- [117] J. F. Joanny, *J. Colloid Interface Sci.* 71, 622 (1979)
- [118] E. Dubois- Violette, P. Pieranski, F. Rothen, L. Strzelecki, *J. Physique* 41, 369 (1980)
- [119] M. Joanicot, M. Jorand, P. Pieranski, F. Rothen, *J. Physique* 45, 1413 (1984)
- [120] T. Decker, *Elastische Eigenschaften kolloidaler Festkörper in der Nähe des Glasübergangs*, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1998
- [121] W. Härtl, R. Klemp, H. Versmold, *Phase Transitions* 21, 229, (1990)
- [122] P. S. Francis, S. Martin, G. Bryant, W. van Megen, P. A. Wilksch, *Rev. Sci. Instr.* 73, 3878 (2002)
- [123] A. Heymann, A. Stipp, C. Sinn, T. Palberg, *J. Colloid Polym. Sci.* 207, 119 (1998)
- [124] W. Kossel, H. Vogel, *Ann d. Phys.* 23, 45 (1935)
- [125] W. Kossel, *Ann. d. Phys.* 26, 533 (1936)
- [126] C. Dux, *Strukturuntersuchungen an schergeordneten Kolloidsuspensionen mittels Lichtstreuung, Neutronenstreuung und Röntgenstreuung*, Dissertation, Universität Aachen, 1997
- [127] T. Yoshiyama, I. S. Sogami, in *Ordering and Phase Transition in Charged Colloids*, edited by A. K. Arora and B. V. R. Tata, VCH Weinheim, 1995
- [128] K. Schätzel, *J. mod. Optics* 38, 1849 (1991)
- [129] E. Overbeck, C. Sinn, *J. mod. Optics* 46, 303 (1999)
- [130] S. Kirsch, V. Frenz, W. Schärtl, E. Bartsch, H. Sillescu, *J. Chem. Phys.* 104, 1758 (1996)
- [131] H. M. Lindsay, P. M. Chaikin, *J. Chem Phys.* 76, 3774 (1982)
- [132] H. J. Schöpe, *Physikalische Eigenschaften kolloidaler Festkörper*, Dissertation, Universität Mainz, 2000
- [133] H. J. Schöpe, T. Palberg, *J. Coll. Int. Sci.* 233, 149 (2001)
- [134] E. Hecht, *Optik*, Addison- Wesley Publishing Company, Bonn, München, 1989
- [135] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, 2. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun , Frankfurt, 1995
- [136] S. G. Lipson, H. S. Lipson, D. S. Tannhauser, *Optik*, Springer, Berlin, 1997

- [137] E. Overbeck, *Realisierung einer 3D- Kreuzkorrelationsanlage zur Untersuchung von Struktur und Dynamik hochkonzentrierter Kolloide*, Dissertation, Universität Mainz, 2001
- [138] Hamamatsu Photonics, *Technical Data: Large Area PSD Series*, Hamamatsu Photonics, Japan, 1994
- [139] G. Müller, M. Raith, *Methoden der Dünnschliffmikroskopie (Claustahler Tektonische Hefte 14)*, Verlag Sven von Loga, Köln, 1993
- [140] D. Puhan, *Anleitung zur Dünnschliffmikroskopie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1994
- [141] H. Appelt, *Einführung in die mikroskopischen Untersuchungsmethoden*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1955
- [142] W. H. Zachariasen, *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*, J. Wiley, New York, 1945
- [143] R. Biehl, *Optische Mikroskopie an kolloidalen Suspensionen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen*, Dissertation, Universität Mainz, 2001
- [144] R. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland, The Netherlands, 1987
- [145] Y. Monovoukas, A.P. Gast, *Phase Transitions* 21, 185 (1990)
- [146] Y. Monovoukas, A.P. Gast, *J. Chem. Phys.* 93 (11), 8294, (1990)
- [147] M. Maaroufi, *Mikroskopische Untersuchungen zur Verfestigung kolloidaler Schmelzen*, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1997
- [148] J. Liu, *Colloidal Soft Sphere Crystallization and Phase Behaviour*, Dissertation, Universität Mainz, 2003
- [149] C. F. Zukoski, D. A. Saville, *J. Colloid. Int. Sci.*107, 322 (1985)
- [150] T. Okubo, *Langmuir*, 10, 1695 (1994)
- [151] T. Gisler, S. F. Schulz, M. Borkovec, H. Sticher, P. Schurtenberger, B. D. Aguanno, R. Klein, *J. Chem. Phys.* 101, 9924 (1994)
- [152] J. Liu, H. J. Schöpe, T. Palberg, *Part. Part. Syst. Charct.* 17, 206 (2000)
- [153] P. Wette, *Eigenschaften kolloidaler Festkörper: Nanokristalle, Mischkristalle, Gläser*, Diplomarbeit, Universität Mainz, 2000
- [154] T. Palberg, *J. Phys. Chem.* 96 , 8180 (1992)
- [155] M. Würth, *Untersuchungen zum Erstarrungs- und Fließverhalten metastabiler kolloidaler Schmelzen*, Dissertation, Universität Konstanz, 1995
- [156] P. Drude, *Ann. d. Phys.* 306, F4/ Bd.1, 566 (1900)

- [157] W. J. Moore, D.O. Hummel, *Physikalische Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1976
- [158] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, 1987
- [159] M. Deggelmann, T. Palberg, M. Hagenbüchle, E. E. Maier, R. Krause, C. Graf, R. Weber, *J. Colloid Polym. Sci.* **143**, 318 (1990)
- [160] D. Hessinger, M. Evers, and T. Palberg, *Phys. Rev. E* **61**, 5493 (2000)
- [161] M. Medebach, *Elektrokinetik konzentrierter kolloidaler Suspensionen*, Dissertation, Universität Mainz, 2004
- [162] J. N. Butler, *J. Elektroanal. Chem.* **14**, 89 (1967)
- [163] V. Gutmann, *Elektrochim. Acta* **21**, 661 (1976)
- [164] Landolt- Börnstein, New Series III/38A S. 153, New Series IV/6 S. 465, New Series IV/18A S. 97
- [165] A. K. Soper, A. Luzar, *J. Chem. Phys.* **100**, 1357 (1996)
- [166] I. A. Borin, M. S. Skaf, *J. Chem. Phys.* **110**, 6412 (1999)
- [167] D. Laria, M. S. Skaf, *J. Chem. Phys.* **111**, 300 (1999)
- [168] C. Nieto-Draghi, J. B. Avalos, B. Rousseau, *J. Chem. Phys.* **119**, 4782 (2003)
- [169] J.E. Seebergh, J. C. Berg, *Colloids Surf. A* **100**, 139 (1995)
- [170] P. N. Petsev, N. D. Denkov, *J. Colloid Interface Sci.* **149**, 329 (1992)
- [171] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloidal Science*, Academic Press, London, 1981
- [172] B. R. Saunders, B. Vincent, *Adv. Colloid Interface Sci.* **80**, 1 (1999)
- [173] J. C. Crocker, D. G. Grier, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1897 (1996)
- [174] A. E. Larsen, D. G. Grier, *Nature* **385**, 230 (1997)
- [175] H. Versmold, U. Wittig, W. Härtl, *J. Phys. Chem.* **95**, 9937 (1991)
- [176] M. Tirado- Miranda, C. Haro-Pérez, M. Quesada-Pérez, J. Callejas-Fernández, R. Hidalgo- Alvarez, *J. Coll. Int. Sci.* **263**, 74 (2003)
- [177] S. H. Chen, E. Y. Sheu in *Micellar Solutions and Mikroemulsions* edited by S. H. Chen, R. Rajagopalan, Springer Verlag, New York, 1990
- [178] H. Matsuoka, T. Harada, H. Yamaoka, *Langmuir* **10**, 4423 (1994)
- [179] Y. K. Gong, K. Nakashima, R. Xu, *Langmuir* **17**, 2289 (2001)
- [180] T. Palberg, J. Kottal, F. Bitzer, R. Simon, M. Würth, P. Leiderer, *J. Coll. Int. Sci.* **169**, 85 (1995)

- [181] J. Bergenholtz, N. Willenbacher, N. J. Wagner, B. Morrison, D. van den Ende, J. Mellema, *J. Coll. Int. Sci.* 202, 430 (1998)
- [182] T. Palberg, W. Härtl, U. Wittig, H. Versmold, M. Würth, E. Sinnmacher, *J. Phys. Chem.* 96, 8180 (1992)
- [183] T. Okubo, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91, 1064 (1987)
- [184] J. M. Roberts, J. J. O'Dea, J. G. Osteryoung, *Anal. Chem.* 70, 3667 (1988)
- [185] V. Reus, L. Belloni, T. Zemb, N. Lutterbach, H. Versmold, *J. Phys. II France* 7, 603 (1997)
- [186] M. J. Stevens, M. L. Falk, R. O. Robbins, *J. Chem. Phys.* 104, 5209 (1996)
- [187] H. H. von Grünberg, *J. Coll. Int. Sci.* 219, 339 (1999)
- [188] R. D. Groot, *J. Chem. Phys.* 94, 5083 (1991)
- [189] T. Kreer, J. Horbach, A. Chatterji, *Nonlinear effects in colloidal suspensions*, *Phys. Rev. E* (eingereicht)
- [190] L. Bocquet, E. Trizac, M. Aubouy, *J. Chem. Phys.* 117, 8138 (2003)
- [191] J. Yamanaka, Y. Hayashi, N. Ise, T. Yamagushi, *Phys. Rev. E* 55, 3028 (1997)
- [192] J. Yamanaka, H. Yoshida, T. Koga, N. Ise, T. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.* 80, 5806 (1998)
- [193] L. Belloni, These, Université Pierre et Marie Curie, Paris, (1982)
- [194] L. Belloni, *Colloids and Surf. A* 140, 227 (1998)
- [195] E. J. Meijer, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* 94, 5121 (2000)
- [196] T. Okubo, *ACS Symposium Series* 548, 364 (1994)
- [197] N. Garbow, M. Evers, T. Palberg, T. Okubo, *J. Phys. Condens. Matter* 16, 3825 (2004)
- [198] N. Garbow, M. Evers, T. Palberg, *Colloids Surf. A* 195, 227 (2001)
- [199] M. Medebach, T. Palberg, *J. Phys. Condens. Matter* 16, 5653 (2004)
- [200] L. Shapran, H. J. Schöpe, T. Palberg, E. Trizac, *Effective interaction in colloidal crystals along the melting line*, Poster P6.67, 6th Liquid Matter Conference, Utrecht 2005
- [201] C. Bechinger, nicht veröffentlichte Messungen für die Arbeitsgruppe KOMET336 (T. Palberg) der Universität Mainz
- [202] E. Allahyarov, H. Löwen, S. Trigger, *Phys. Rev. E* 57, 5818 (1998)

- [203] R. Tehver, F. Ancilotto, F. Toigo, J. Koplik, J. R. Banovar, *Phys. Rev. E* **59**, R1335 (1999)
- [204] M. Brunner, J. Dobnikar, H. H. von Grünberg, C. Bechinger, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 078301 (2004)
- [205] R. Klein, H. H. von Grünberg, C. Bechinger, M. Brunner, V. Lobaskin, *J. Phys. Condens. Mat.* **14**, 7631 (2002)
- [206] J. P. H. Zwetsloot, J. C. Leyte, *J. Coll. Int. Sci* **163**, 362 (1994)
- [207] T. Okubo, *Langmuir* **10**, 3529 (1994)
- [208] T. Okubo, S. Okada, *J. Colloid Interface Sci.* **204**, 198 (1998)
- [209] H. R. Christen, *Chemie*, Verlag Diesterweg Salle, Frankfurt, 1971
- [210] W. Botsch, E. Höfling, J. Mauch, *Chemie in Versuch, Theorie und Übung*, Verlag Diesterweg Sauerländer, Frankfurt, 1977
- [211] J. S. van Duijneveldt, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **96**, 4655 (1992)
- [212] S. Derber, T. Palberg, K. Schätzkel, J. Vogel, *Physica A* **235**, 204 (1997)
- [213] N. M. Dixit, C. F. Zukoski, *Phys. Rev. E* **64**, 041604 (2001)
- [214] N. M. Dixit, C. F. Zukoski, *Phys. Rev. E* **66**, 051602 (2001)
- [215] A. Cacciuto, S. Auer, D. Frenkel, *Nature* **428**, 404 (2004)
- [216] R. Blaak, S. Auer, D. Frenkel, H. Löwen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 068303 (2004)
- [217] S. Auer, D. Frenkel, *Nature* **409**, 1020 (2001)
- [218] S. Auer, D. Frenkel, *Nature* **413**, 711 (2001)
- [219] S. Auer, D. Frenkel, *J. Phys. Condens. Mat.* **14**, 7667 (2002)
- [220] J. K. G. Dhont, C. Smits, H. N. W. Lekkerkerker, *J. Coll. Int. Sci.* **152**, 386 (1992)
- [221] B. J. Ackerson, K. Schaetzkel, *Phys. Rev. E* **52**, 6448 (1995)
- [222] J. L. Harland, W. van Megen, *Phys. Rev. E* **55**, 3054 (1996)
- [223] U. Gasser, E. Weeks, A. Schofield, P. N. Pusey, D. A. Weitz, *Science* **292**, 258 (2001)
- [224] H. J. Schöpe, T. Palberg, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 11573 (2002)
- [225] H. J. Schöpe, T. Palberg, *J. Non- Crystalline Solids* **307-310**, 613 (2002)
- [226] T. Okubo, S. Shinji, A. Tsuchida, *J. Coll. Int. Sci.* **189**, 337 (1997)
- [227] D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **20**, 411 (1952)
- [228] M. Ishikawa, T. Okubo, *J. Cryst. Growth* **233**, 408 (2001)

- [229] C. Sinn, A. Heymann, A. Stipp, T. Palberg, *Prog. Colloid. Polym. Sci.* 188, 266 (2001)
- [230] M. S. Ripoll, C. F. Tejero, M. Baus, *Physica A* 234, 311 (1996)
- [231] M. R. Maaroufi, A. Stipp, T. Preis, T. Palberg, *Mitteilungen für Wissenschaft und Technik CDR5*, 38 (2001)
- [232] M. R. Maaroufi, A. Stipp, T. Palberg, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 110, 83 (1998)
- [233] J. Liu, H. J. Schöpe, T. Palberg, *J. Chem. Phys.* 116, 5901 (2002)
- [234] A. Stipp, R. Biehl, T. Preis, J. Liu, A. B. Fontecha, H. J. Schöpe, T. Palberg, *J. Phys. Condens. Matter* 16, 3885 (2004)
- [235] J. Schwarz, *Polarisationsmikroskopische Untersuchungen an kolloidalen Kristallen*, Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1994
- [236] T. Okubo, *Prog. Polym. Sci.* 18, 481 (1993)
- [237] A. C. Zettelmoyer, *Nucleation*, Dekker, New York 1969
- [238] D. M. Herlach, R. F. Cochrane, I. Egry, H. J. Fecht, A. L. Greer, *Int. Mat. Rev.* 38, 273 (1993)
- [239] A. Heymann, Chr. Sinn, T. Palberg, *Phys. Rev E* 62, 813 (2000)
- [240] D. Weaire, J. P. Kermode, J. Weichert, *Phil. Mag. B* 53, L101 (1986)
- [241] M. Castro, F. Dominquez-Adame, A. Sanchez, T. Rodriguez, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2205 (1999)
- [242] Q. Yu, S. K. Esche, *Materials Letters* 57, 4622 (2003)
- [243] P. A. Mulheran, *Acta metall. mater.* 42, 3589 (1994)
- [244] D. Turnbull, J. Fisher, *J. Chem. Phys.* 17, 71 (1949)
- [245] J. L. Harland, S. L. Henderson, S. M. Underwood, W. van Megen, *Phys. Rev. Lett.* 75, 3572 (1995)
- [246] R. L. Davidchack, B. B. Laird, *Phys. Rev. Lett.* 85, 4571 (2000)
- [247] H. Löwen, B. Ohnesorge, H. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 98, 303 (1994)
- [248] J. Wagner, W. Härtl, H. Walderhaug, *J. Chem. Phys.* 114, 975 (2001)
- [249] A. J. Banchio, G. Nägele, J. Bergenholtz, *J. Chem. Phys.* 114, 975 (2001)
- [250] D. M. Herlach, *Mat. Sci. Eng. Rep.*, 177 (1994)
- [251] G. E. Nash, M. Glicksman, *Phil. Mag.* 24, 577 (1971)
- [252] F. Spaepen, R. B. Meyer, *Scr. Metall.* 10, 257 (1976)

- [253] N. D. Mermin, *Phys. Rev. A* *137*, 1441 (1965)
- [254] J. Q. Broughton, G. H. Gilmer, *J. Phys. Chem.* *84*, 5749 & 5759 (1986)
- [255] J. J. Hoyt, M. Asta, T. Haxhimali, A. Karma, R. E. Napolitano, R. Trivedi, B. B. Laird, J. R. Morris, *MRS Bulletin*, 935 (December 2004)
- [256] B. B. Laird, *J. Chem. Phys.* *115*, 2887 (2001)
- [257] J. Harland, *Kinetics of the fluid to crystal transition in dense hard sphere colloidal suspensions*, Master Thesis, RMIT, Melbourne, Australia
- [258] C. Notthoff, H. Franz, M. Hanfland, D. M. Herlach, D. Holland- Moritz, W. Petry, *Rev. Sci. Instrum.* *71*, 3791 (2000)
- [259] C. Notthoff, B. Feuerbacher, H. Franz, D. M. Herlach, D. Holland- Moritz, *Phys. Rev. Lett.* *86*, 1038 (2001)
- [260] D. Holland- Moritz, *J. Non Equilibrium Processing* *11*, 169 (1998)
- [261] T. Okubo, H. Ishiki, *J. Colloid Interface Sci.* *228*, 151 (2000)
- [262] S. Tang, Z. Hu, Z. Cheng, J. Wu, *Langmuir* *20*, 8858 (2004)
- [263] S. Hachisu, S. Yoshimura, *Order formation in binary colloids*, in *Physics of complex and supermolecular fluids*, edited by S. A. Safran and N. A. Clark, Wiley, New York, 1982
- [264] W. H. Shih, D. Stroud, *J. Chem. Phys.* *80*, 4429 (1984)
- [265] W. G. T. Kranendonk, D. Frenkel, *Molecular Phys.* *72*, 679 et 715 (1991)
- [266] X. Cottin, P. A. Monson, *J. Chem. Phys.* *102*, 3354 (1994)
- [267] P. Bartlett, W. van Meegen, in *Granular Matter*, p.195-257, edited by A. Metha, Springer, New York, 1994
- [268] H. N. W. Lekkerkerker, J. K. G. Dhont, H. Verduin, C. Smits, J. S. van Duijneveldt, *Physica A* *213*, 18 (1995)
- [269] W. C. K. Poon, A. D. Pirie, M. D. Haw, P. N. Pusey, *Physica A* *235*, 110 (1997)
- [270] N. Hunt, R. Jardine, P. Bartlett, *Phys. Rev. E* *62*, 900 (2000)
- [271] A. B. Schofield, *Phys. Rev. E* *64*, 051403 (2001)
- [272] K. P. Velikov, C. G. Christova, R. P. A. Dullens, A. van Blaaderen, *Science* *296*, 106 (2002)
- [273] V. Kitaev, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* *15*, 75 (2003)
- [274] W. Y. Shih, W. H. Shih, I. A. Aksay, *J. Chem. Phys.* *90*, 4506 (1988)
- [275] P. D. Kaplan, J. L. Rouke, A. G. Yodh, D. J. Pine, *Phys. Rev. Lett.* *72*, 582 (1994)

- [276] A. Meller, J. Stavans, *Phys. Rev. Lett* **68**, 3645 (1992)
- [277] T. Okubo, H. Fujita, *Colloid Polym. Sci.* **274**, 368 (1996)
- [278] T. Okubo, A. Tsuchida, S. Takahashi, K. Taguchi, M. Ishikawa, *Colloid Polym. Sci.* **278**, 202 (2000)
- [279] T. Okubo, H. Fujita, *Colloid Polym. Sci.* **279**, 571 (2001)
- [280] T. Okubo, *J. Chem. Phys.* **93**, 8276 (1990)
- [281] J. V. Sanders, M. J. Murray, *Nature* **275**, 201 (1978)
- [282] R. Simon, *Selbstdiffusion in kolloidalen Suspensionen verschiedenen Ordnungsgrades*, Dissertation, Universität Konstanz, 1993
- [283] V. Thover, J. E. Smay, A. Braem, P.V. Braun, J. A. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **98**, 8950 (2001)
- [284] H. Reiss, *J. Chem. Phys.* **18**, 840 (1950)
- [285] C. V. Thompson, F. Spaepen, *Acta metall.* **31**, 2021 (1983)
- [286] S. H. Foulger, P. Jiang, A. Lattam, D. W. Smith, J. Ballato, D. E. Dausch, S. Grego, B. R. Stoner, *Adv. Mater.* **15**, 685 (2003)
- [287] K. Yoshinaga, K. Fujiwara, E. Mouri, M. Ishii, H. Nakamura, *Langmuir* **21**, 4471 (2005)
- [288] C. Mocuta, H. Reichert, K. Mecke, H. Dosch, M. Drakopoulos, *Science* **308**, 1287 (2005)
- [289] E. Trizac, Y. Levin, *Phys. Rev. E* **69**, 031403 (2004)
- [290] M. Megens, C. van Katz, P. Böseke, W. L. Vos, *J. Appl. Cryst.* **30**, 637 (1997)
- [291] M. Megens, W. L. Vos, *Phys. Rev. Lett* **86**, 4855 (2000)
- [292] H. Löwen, R. Messina, N. Hoffmann, C. N. Likos, C. Eisenmann, P. Keim, U. Gasser, G. Maret, R. Goldberg, T. Palberg, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, (2005) in press
- [293] O. Kratky, *Z. Elektrochem.* **58**, 49 (1954)
- [294] N. Dingenouts, M. Ballauf, *Acta Polymerica* **49**, 178 (1998)
- [295] N. Dingenouts, J. Bolze, D. Pötschke, M. Ballauf, *Advances in Polymer Science* **144**, 1 (1999)
- [296] H. Stabinger, O. Glatter, *Makromol. Chem.* **179**, 1655 (1978)
- [297] W. R. Kuhlmann, K. H. Lauterjung, B. Schimmer, K. Sistemich, *Nucl. Instr. and Meth.* **40**, 118 (1966)
- [298] I. Beniaminy, M. Deutsch, *Comput. Phys. Commun.* **21**, 271 (1980)

- [299] O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* 10, 415 (1977)
- [300] O. Glatter, *J. Appl. Cryst.* 13, 7 (1980)
- [301] J. Schelten, F. Hossfeld, *J. Appl. Cryst.* 4, 210 (1971)
- [302] C. G. Vonk, *J. Appl. Cryst.* 4, 340 (1971)
- [303] M. A. Singh, S. S. Gosh, R. F. Shannon, *J. Appl. Cryst.* 26, 787 (1993)
- [304] A. Guinier, G. Fournet, *Small angle scattering of x-rays*, Wiley, New York, 1955
- [305] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London, 1982
- [306] O. Kratky, H. Stabinger, *Kratky Compact Small Angle System- Manual*, Anton Paar K. G., Graz, Austria

# Publikationsliste

## Publikationen in Fachzeitschriften

1. P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg, *Progr. Colloid Polym Sci* 118, 260 (2001), *Properties of mixed colloidal crystals*
2. P. Wette, H. J. Schöpe, R. Biehl, T. Palberg, *J. Chem. Phys.* 114, 7556 (2001), *Conductivity of deionized two- component colloidal suspensions*
3. P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg, *J. Chem. Phys.* 116, 10981 (2002), *Comparison of colloidal effective charges from different experiments*
4. Y. Men, G. Strobl, P. Wette, *e- Polymers no. 40*, 1 (2002), *Change of modulus and yielding properties of syndiotactic polypropylene with the glass transition*
5. P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg, *Colloid Surf. A* 222, 311 (2003), *Experimental determination of effective charges in aqueous suspensions of colloidal spheres*
6. P. Wette, H. J. Schöpe, J. Liu, T. Palberg, *Europhys. Lett.* 64, 124 (2003), *Solidification in model systems with density dependent interactions*
7. P. Wette, H. J. Schöpe, J. Liu, T. Palberg, *Progr. Colloid Polym. Sci.* 123, 264 (2004), *Characterization of colloidal solids*
8. P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg, *J. Chem. Phys.* 122, 144901 (2005), *Crystallization in charged two- component suspensions*
9. M. Medebach, R. C. Jordán, H. Reiber, H. J. Schöpe, R. Biehl, M. Evers, D. Helsing, J. Olah, T. Palberg, E. Schönberger, P. Wette, *J. Chem. Phys.* 123, 104903 (2005), *Drude- type conductivity of charged sphere colloidal crystals: Density and temperature dependence*
10. L. Shapran, M. Medebach, P. Wette, H. J. Schöpe, J. Horbach, T. Kreer, A. Chatterji, *Colloid Surf. A* 270-272, 220 (2005), *Qualitative characterisation of effective interactions of charged spheres on different levels of organisation using Alexanders renormalized charge as reference*
11. P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg, *J. Chem. Phys.* 123, 174902 (2005), *Microscopic investigations of homogeneous nucleation in charged sphere suspensions*
12. P. Wette, H. J. Schöpe, T. Palberg, *J. Chem. Phys.* (eingereicht 2005), *Nucleation kinetics in deionized charged colloidal model systems: a quantitative analysis by means of CNT*

13. P. Wette, H.J. Schöpe, *Prog. Colloid Interface Sci.* (im Druck 2005), *Consistence of the mean field description of charged colloidal crystal properties*