

# Untersuchung kolloidaler homogener und heterogener Kristallnukleation mittels konfokaler Mikroskopie

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften

an der Universität Konstanz  
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion  
Fachbereich Physik

vorgelegt von  
Florian Ziese

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 2014  
Referent: Prof. Dr. Georg Maret  
Referent: Prof. Dr. Matthias Fuchs



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kristallisation</b>	<b>5</b>
2.1	Homogene Nukleation . . . . .	5
2.2	Heterogene Nukleation . . . . .	8
2.3	Nukleation in kolloidalen Systemen . . . . .	11
2.4	Nukleation an gekrümmten Oberflächen . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Kolloide</b>	<b>15</b>
3.1	Kolloidale Teilchen . . . . .	15
3.2	Wechselwirkungen kolloidaler Teilchen . . . . .	16
3.3	Paarverteilungsfunktion . . . . .	18
3.4	Phasenverhalten und Nukleation . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Konfokale Mikroskopie und Kolloide</b>	<b>25</b>
4.1	Konfokale Mikroskopie . . . . .	25
4.2	Kolloide für fluoreszente konfokale Mikroskopie . . . . .	28
4.3	Probenzelle . . . . .	29
4.4	Teilchenpositionen . . . . .	31
4.5	Nächste Nachbarn . . . . .	36
4.6	Eigenschaften der Teilchen . . . . .	38
4.6.1	Teilchendurchmesser . . . . .	38
4.6.2	Polydispersität der Teilchen . . . . .	40
4.6.3	Abschirmlänge und Ladung . . . . .	41
4.6.4	Phasenverhalten . . . . .	45
4.7	Zusammenfassung . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Kristallartige Teilchen und Nuklei</b>	<b>47</b>
5.1	Bestimmung kristallartiger Teilchen . . . . .	47
5.2	Bestimmung der Nuklei . . . . .	50
5.2.1	Methode zur Bestimmung der Nuklei . . . . .	51
5.3	Eigenschaften der Nuklei . . . . .	55
5.3.1	Größenverteilung und Anzahl der Nuklei . . . . .	55
5.3.2	Korrelation der Nuklei . . . . .	58
5.3.3	Gyrationsradius und fraktale Dimension der Nuklei . . . . .	60

5.3.4	Paarverteilungsfunktion der Nuklei . . . . .	61
5.3.5	Auswahl der Methode . . . . .	62
5.4	Zeitliche Entwicklung der Nuklei . . . . .	63
5.5	Zusammenfassung . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Lokale Teilchenstrukturen</b>	<b>67</b>
6.1	Struktur der Nuklei . . . . .	67
6.1.1	Local Bond Order-Methode . . . . .	68
6.2	Strukturbestimmung durch kürzester-Weg-Ringe . . . . .	74
6.2.1	Kristallstrukturen . . . . .	77
6.2.2	Vergleich mit anderen Methoden . . . . .	85
6.3	Orientierung der Nuklei . . . . .	89
6.3.1	Topologische Bestimmung der lokalen Nukleusorientierung . .	90
6.3.2	Methode zur Bestimmung der Orientierung der Nuklei . . . .	94
<b>7</b>	<b>Experimentelle Beobachtung homogener und heterogener Nukleation</b>	<b>97</b>
7.1	Eigenschaften der Nuklei . . . . .	97
7.1.1	Kritische Größe . . . . .	97
7.1.2	Nukleationsrate . . . . .	100
7.1.3	Oberflächenspannung . . . . .	101
7.1.4	Differenz der chemischen Potentiale . . . . .	106
7.1.5	Nukleationsbarriere . . . . .	107
7.1.6	Kontaktwinkel . . . . .	109
7.1.7	Einfluss des Volumenbruchs . . . . .	111
7.1.8	Dichteunterschied von flüssiger und kristalliner Phase . . . . .	113
7.2	Kristallstrukturen . . . . .	114
7.3	Kristallbildung nahe der Oberfläche . . . . .	120
7.3.1	Anteil kristallartiger Teilchen nahe der Oberfläche . . . . .	122
7.3.2	Teilchenzahldichte nahe der Oberfläche . . . . .	125
7.3.3	Nuklei nahe der Oberfläche . . . . .	128
7.4	Orientierung der Nuklei . . . . .	130
7.4.1	Lokale Orientierung zu einer Oberfläche . . . . .	130
7.4.2	Orientierung der Nuklei zu einer Oberfläche . . . . .	133
7.5	Zusammenfassung . . . . .	136
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>137</b>
<b>A</b>	<b>Nächste Nachbarn in bcc-Strukturen</b>	<b>141</b>
<b>B</b>	<b>Voronoi-Konstruktion</b>	<b>147</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Nukleation (Keimbildung) ist ein wichtiger Vorgang in Natur und Technik. Nukleation findet bei Phasenübergängen erster Ordnung statt und ist daher wichtig, wenn solche Phasenübergänge betrachtet werden. Von der Bildung von Wolken und Schneeflocken bis zur Metallurgie findet sich Nukleation in den unterschiedlichsten Bereichen. Über die genauen Vorgänge während der Nukleation war hingegen lange wenig bekannt und auch heute sind dazu noch Fragen offen.

Allgemein bildet sich bei der Nukleation eine neue Phase (Zustand) eines Stoffes aus einer metastabilen anderen Phase heraus, indem sich durch zufällige Fluktuationen kleine Keime (Nuklei) bilden, von denen einige beim Erreichen einer kritischen Größe weiter wachsen. Beispiele gibt es hierzu zahlreich: Die schon erwähnte Wolkenbildung, bei der sich kleine Wassertröpfchen aus der unterkühlten, feuchten Luft bilden. Eiskristalle, die sich an einem kalten Fenster formen oder Kohlenstoffdioxidbläschen, die durch Druckverringerung beim Öffnen einer Flasche eines kohlenstoffhaltigen Getränks entstehen. Im Folgenden soll der Fokus beim Übergang einer unterkühlten Flüssigkeit in einen festen, kristallinen Zustand liegen. Die prinzipiellen Konzepte sind dabei die gleichen wie bei den Übergängen zwischen anderen Phasen bei Übergängen erster Ordnung.

Grundlage des Nukleationsvorgangs ist eine Energie-Barriere der Gibbsschen freien Energie in Abhängigkeit von der Nukleusgröße. Bildet sich in der metastabilen Phase eines Stoffes durch Fluktuationen ein kleiner Bereich mit der stabileren Phase, ist dies innerhalb des Volumens des Nukleus energetisch günstiger. Allerdings bildet sich zusätzlich eine energetisch ungünstige Grenzfläche zwischen den beiden Phasen. Für einen kleinen Nukleus mit einer im Verhältnis zum Volumen großen Oberfläche ist es daher energetisch vorteilhafter, wenn sich der Nukleus der stabileren Phase wieder auflöst. Erst jenseits einer kritischen Größe des Nukleus, wenn der Volumeneinfluss den Oberflächeneinfluss übertrifft, ist es für den Nukleus energetisch günstiger, weiter zu wachsen. Je nach kritischer Größe kann es sehr lange dauern, bis sich ein Nukleus dieser Größe durch Fluktuationen zufällig gebildet hat.

Neben der vorangehend beschriebenen Nukleation aus der metastabilen Phase heraus, homogene Nukleation genannt, kann der Nukleationsvorgang auch durch das Einbringen eines passenden Keims gestartet werden. Bei dieser heterogenen Nuklea-

tion kann der eingebrachte Keim entweder aus demselben Material bestehen, indem z.B. ein Kristall des gleichen Stoffes in die unterkühlte Flüssigkeit gegeben wird, oder auch aus einem anderen Material, an dessen Oberfläche dann ein Nukleus der stabileren Phase heranwächst, wie z.B. bei Wassertröpfchenbildung an Staubpartikeln in der Luft.

Die heterogene Nukleation wurde durch Ostwald [Ost97] intensiv erforscht. Die von ihm verwendeten unterkühlten Flüssigkeiten (u.a. Salicylsäure-Phenylester und Kalialaun) hatten eine so hohe Nukleationsbarriere, dass, selbst über Zeiten deutlich länger als die Dauer der Experimente hinweg, keine homogene Nukleation stattfand. Durch geringe Mengen kristallhaltigen Staubes derselben Substanzen konnte jedoch die Kristallisation gestartet werden. Durch andere Materialien wurde die Kristallisation im Allgemeinen nur ausgelöst, wenn diese zuvor mit dem Material der jeweiligen unterkühlten Flüssigkeit in Berührung kamen und kleine Kristalle daran haften blieben.

Um die Vorgänge beim Nukleationsvorgang auch theoretisch verstehen zu können, wurde die klassische Nukleationstheorie (*classical nucleation theory* CNT) entwickelt. Sie beruht auf der Annahme kleiner Nuklei, die dieselben physikalischen Eigenschaften haben wie große, ausgedehnte Mengen dieser Substanzen. Sie wurde von Becker und Döring [Bec35] für die Nukleation von Tröpfchen in übersättigten Dämpfen entwickelt und baut auf Überlegungen von Volmer und Weber [Vol26] sowie von Farkas [Far27] für verschiedene Phasenübergänge auf. Turnbull und Fisher [Tur49] erweiterten die CNT auf unterkühlte Flüssigkeiten. Meist wird zusätzlich noch angenommen, dass die sich bildenden Nuklei kugelförmig sind.

Die CNT liefert ein Grundverständnis der bei der Nukleation zu beobachtenden Phänomene. Im Detail gibt es aber Diskrepanzen zwischen ihr und den Experimenten zur Nukleation. So passt die Vorstellung der kugelförmigen Nuklei nicht zu den beobachteten Nuklei der kritischen oder präkritischen Größe. Die Nuklei können deutlich von einer Kugelform abweichen [Yau00] und eine eher fraktale Oberfläche besitzen (Abschnitt 5.2). In diesem Größenbereich werden die Nuklei ebenfalls noch deutlich durch ihre einzelnen Teilchen beeinflusst. Dies ist in der CNT mit der Annahme makroskopischer Eigenschaften der Nuklei nicht enthalten. Ebenfalls nicht in der CNT berücksichtigt werden die elastischen Eigenschaften der Nuklei und somit die für ggf. stattfindenden Deformationen nötige Energie. In den Nukleationsraten und Nukleationszeiten [Aue01a, And02, Kal08] sind riesige Unterschiede von teils mehreren Größenordnungen zwischen den Vorhersagen der CNT, Simulationen und Experimenten festgestellt worden. Für ein vollständiges Bild des Nukleationsvorgangs sind daher detailliertere Betrachtungen der Nuklei jenseits der CNT nötig.

Als gute Modellsysteme, um den Nukleationsvorgang und das Kristallwachstum detailliert beobachten zu können, bieten sich kolloidale Systeme an [Pus86, Pus89, Sch93, Cro96, Gas01, Gas09]. Sie zeigen ein vergleichbares Phasenverhalten wie atomare Systeme. Durch ihre mesoskopische Größe sind die einzelnen Teilchen aber direkt beobachtbar und die Teilchenbewegung ist soweit verlangsamt, dass sich der

---

Nukleationsvorgang detailliert verfolgen lässt. Neben kolloidalen Kristallen aus natürlichen Materialien wie in Opalen und Kristallen aus Viren [Pie83] lassen sich kolloidale Teilchen aus verschiedenen Materialien synthetisch herstellen, bei denen der Teilchendurchmesser variiert werden kann. Die Eigenschaften der Teilchen, wie Ladung und Wechselwirkung untereinander, lassen sich durch die Wahl des Materials, des Lösungsmittels und der Salzkonzentration im Lösungsmittel bestimmen. PNIPAM-Kolloide [Wu03] zeigen eine deutliche Durchmesseränderung in Abhängigkeit der Temperatur über einen kleinen Temperaturbereich hinweg. Dadurch lässt sich innerhalb einer Probe der Volumenbruch durch Temperaturänderung variieren.

Ziel dieser Arbeit war es, die Kristallnukleation in einem kolloidalen Modellsystem experimentell detailliert zu untersuchen. Der Fokus liegt dabei bei der heterogenen Nukleation von Harte-Kugeln-ähnlichen Kolloiden an kugelförmig gekrümmten Oberflächen. Während durch kleine kugelförmige Objekte, die nur etwas größer als die Kolloide selbst sind, der Nukleationsvorgang erschwert oder verhindert werden kann, können ebene glatte Oberflächen zu einer sehr schnellen Kristallbildung an der ebenen Fläche führen. Interessant ist der Übergang von sehr kleinen Krümmungsradien über immer größere bis hin zur ebenen Fläche mit einem unendlichen Krümmungsradius. Simulationen [Cac04] zeigen, dass eine verstärkte heterogene Nukleation an gekrümmten Oberflächen mit einem Krümmungsradius von mehr als dem fünffachen Kolloiddurchmesser zu erwarten ist. Je nach Krümmungsradius lösen sich die wachsenden Nuklei etwas von der Oberfläche ab. Experimentell ist der Nukleationsvorgang an gekrümmten Oberflächen in kolloidalen Systemen bisher nur in einigen Arbeiten untersucht worden, die jeweils bestimmte Aspekte davon betrachten [Vil05a, Vil05b, Dul08, Eng10, Eng12, Led14, San14]. Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Simulationen mit weiteren experimentellen Beobachtungen zu vergleichen und zusätzliche Eigenschaften des Nukleationsvorgangs zu untersuchen.

Verwendet wurden dabei Kolloide aus Plexiglas mit einem Durchmesser von  $1,9 \mu\text{m}$  in einem dichte- und brechungsindexangepassten Lösungsmittelgemisch aus Decalin und Cycloheptylbromid. Als gekrümmte Oberflächen wurden kugelförmige Glasteilchen in die Probenzelle eingebracht. Mit einem konfokalen Mikroskop konnten die Kolloide beobachtet und ihre Positionen mit einer Teilchenerkennungssoftware bestimmt werden. Aus den Positionen lassen sich die kristallartigen Teilchen bestimmen und aus ihnen können mit einer neu entwickelten Methode die Nuklei, die sie bilden, bestimmt werden. Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Charakterisierung der Nuklei, die an der gekrümmten Oberfläche und von ihr entfernt entstehen. Dabei wird der Einfluss der Oberfläche auf die Eigenschaften dieser Nuklei untersucht. Speziell wird dabei eine Methode entwickelt, bei der durch eine Analyse der topologischen Anordnung der Nachbarpartikel die lokale Orientierung der Teilchen zu einer Oberfläche bestimmt werden kann. Die Orientierung eines Nukleus zu einer Oberfläche lässt sich aus der lokalen Orientierung seiner Teilchen bestimmen. Diese topologische Methode wird auch verwendet, um die lokalen Kristallstrukturen aus der Anordnung der Nachbarpartikel eines Teilchens zu bestimmen.

In den Messungen dieser Arbeit konnten deutliche Abweichungen der Nuklei von der meist angenommenen Kugelform gefunden werden. In anderen Eigenschaften der Nuklei zeigten sich ebenfalls Abweichungen zwischen den durchgeführten Messungen sowohl von den Vorhersagen der CNT als auch von Simulationen. Es ergibt sich dadurch, dass zum vollen Verständnis des Nukleationsvorgangs weitere Untersuchungen nötig sind.

# Kapitel 2

## Kristallisation

In diesem Kapitel werden homogene und heterogene Nukleation beschrieben sowie die klassische Nukleationstheorie erläutert. Dabei wird speziell auf den Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase in Kolloidsystemen wie auch auf den Einfluss von gekrümmten Oberflächen eingegangen.

Kristallisation ist ein Phasenübergang erster Ordnung. Durch den Phasenübergang kann die freie Energie des Systems verringert werden. Der Kristallisationsprozess ist durch das Anwachsen eines Nukleus der energetisch günstigeren Phase auf Kosten der ursprünglich vorhandenen, metastabilen energetisch ungünstigeren Phase gekennzeichnet. Die Kristallisation kann auf zwei Arten beginnen. Zum einen bilden sich bei homogener Nukleation in der flüssigen Phase durch zufällige Fluktuationen fortlaufend neue Nuklei. Unterhalb einer kritischen Größe ist es energetisch günstiger, wenn sich diese Nuklei wieder auflösen, darüber ist weiteres Wachstums energetisch vorteilhafter. Zum anderen kann bei heterogener Nukleation (Abschnitt 2.2) ein bereits bestehender Keim eingebracht werden, der nicht erst durch Fluktuationen erzeugt werden muss. Dieser Nukleus kann sowohl aus der kristallinen Form desselben Materials wie die unterkühlte Flüssigkeit als auch aus einem anderen Material bestehen.

### 2.1 Homogene Nukleation

Der Prozess der Kristallisation beginnt bei homogener Nukleation mit der Bildung eines Nukleus kritischer Größe, der dann immer weiter anwächst. Die nötige Größe dieses Nukleus ist durch die Eigenschaften der flüssigen und der kristallartigen Phase bestimmt. Die Fläche, an der sich beide Phasen mit ihrer unterschiedlichen Struktur berühren stellt eine energetisch ungünstige Grenzfläche dar, die durch einen energetischen Vorteil innerhalb des Kristalls ausgeglichen werden muss. Der durch die Grenzfläche zwischen Kristall und Flüssigkeit erzeugte ungünstige Energieunterschied ist proportional zur Fläche  $A$  der Grenzfläche und proportional zur Oberflächenenergie  $\gamma$ . Im Gegenzug entsteht eine günstige Energiedifferenz in dem Bereich, in dem sich Kristall gebildet hat. Diese ist proportional zur Differenz der chemischen Potentiale  $\Delta\mu = \mu_{\text{flüssig}} - \mu_{\text{Kristall}}$  und ist ebenfalls proportional zur Anzahl der Teilchen  $N = n \cdot V$  im Kristall, die durch das Volumen  $V$  des Kristalls und der

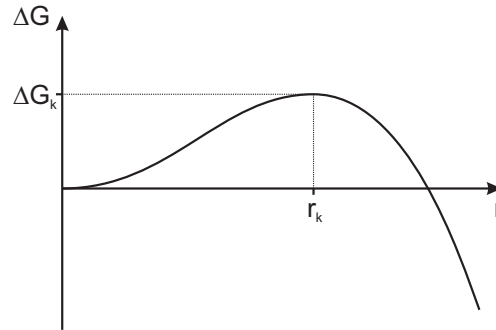


Abbildung 2.1: Gibbsche freie Energie  $\Delta G$  in Abhängigkeit des Nukleusradius  $r$ . Für Radien kleiner als dem kritischen Radius  $r_k$  ist es für den Nukleus energetisch günstiger zu schrumpfen, während es für Radien größer  $r_k$  energetisch günstiger ist zu wachsen.

Teilchenzahldichte im Kristall  $n$  bestimmt ist. Die Differenz der Gibbschen freien Energie bei Bildung eines Kristalls ergibt sich somit als:

$$\Delta G = A\gamma - nV\Delta\mu \quad (2.1)$$

Unter der Annahme eines kugelförmigen Nukleus mit Radius  $r$  lassen sich seine Oberfläche und sein Volumen in Abhängigkeit des Radius schreiben:

$$\Delta G = 4\pi\gamma r^2 - \frac{4\pi}{3}n\Delta\mu r^3 \quad (2.2)$$

Der Verlauf von  $\Delta G$  ist in Abbildung 2.1 skizziert. Für Nukleusradien kleiner als der zur kritischen Größe gehörendem Radius

$$r_k = \frac{2\gamma}{n\Delta\mu} \quad (2.3)$$

kann der Nukleus durch Schrumpfen seine Gibbsche freie Energie reduzieren, während für größere Radien durch weiteres Wachsen seine Gibbsche freie Energie reduziert werden kann. Die Größe der zu überwindenden Energiebarriere beträgt dabei:

$$\Delta G_k = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{n^2\Delta\mu^2} \quad (2.4)$$

Die klassische Nukleationstheorie beruht auf dieser aus den makroskopischen Eigenschaften der Phasen hergeleiteten Gibbschen freien Energie-Barriere. Sie wurde von Becker und Döring [Bec35] für die Nukleusbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen entwickelt und baut auf Überlegungen von Volmer und Weber [Vol26] sowie von Farkas [Far27] für verschiedene Phasenübergänge auf. Turnbull und Fisher [Tur49] erweiterten sie auf unterkühlte Flüssigkeiten.

Die Rate  $J$ , mit der postkritische Nuklei entstehen, ist von der Höhe der Energiebarriere  $\Delta G_k$ , der Temperatur  $T$  und einer kinetischen Konstanten  $K$  abhängig:

$$J = K e^{-\frac{\Delta G_k}{kT}} \quad (2.5)$$

Da die Höhe der Energiebarriere  $\Delta G_k$  von der Differenz der chemischen Potentiale  $\Delta\mu$  und somit von der Unterkühlung abhängt (Gleichung 2.4), steigt mit größer werdender Unterkühlung auch die Rate mit der sich kritische Nuklei bilden an [Oxt92]. Wenn ein Nukleus die kritische Größe überschritten hat, lässt sich seine Wachstumsrate durch das Wilson-Frenkel Wachstumsgesetz beschreiben [Fre55, Rus90, Ack95, Wil00]

$$\frac{dR}{dt} = \alpha \frac{D_s(\phi_f)}{2a} \left( 1 - e^{\frac{\Delta\mu}{kT} + \frac{8\pi\gamma a^3}{3kT\phi_k r}} \right), \quad (2.6)$$

wobei  $\alpha$  ein unbekannter Parameter der Größenordnung 1,  $\phi_f$  und  $\phi_k$  die Volumenbrüche in der flüssigen und der kristallinen Phase,  $D_s(\phi_f)$  die Selbstdiffusionskonstante und  $a$  der Teilchenradius ist.

Die Zeit zur Bildung eines Nukleus kritischer Größe bei homogener Nukleation ist vom System und der Größe der Unterkühlung abhängig und kann über viele Größenordnungen variieren. Zuerst müssen sich subkritische Nuklei bilden, von denen sich aufgrund der Energiebarriere (Gleichung 2.1) die meisten wieder auflösen, bis zufällig ein Nukleus die kritische Größe überschreitet und dann beginnt, kontinuierlich weiter zu wachsen. Weitere Nuklei kritischer Größe können während dieser Wachstumszeit an anderer Stelle entstehen, bis der ganze Probenbereich von sich berührenden Kristallbereichen ausgefüllt ist. Danach kann ein Kristall auf Kosten anderer Kristalle weiterwachsen, bis der ganze Probenbereich aus nur noch einem großen Kristall besteht.

Die theoretischen Vorhersagen der CNT weichen teils von den Experimenten ab. So liegt zwischen den durch die CNT vorhergesagten Nukleationszeiten und den in den Simulationen und Experimenten beobachteten Zeiten teils eine Diskrepanz von mehreren Größenordnungen [And02, Aue01a, Kal08]. CNT geht von einem relativ kugelförmigen Nukleus sowie von makroskopisch bestimmten Größen wie der Oberflächenenergie und dem chemischen Potential aus. Beide Annahmen sind für mikroskopisch kleine Nuklei der kritischen Größe nicht zwingend gegeben. Einerseits kann der Nukleus eine raue, unebene Oberfläche haben, die Form muss nicht kugelförmig sein und kann fast fraktal sein. In Experimenten konnten flache Nuklei bei quasi-kugelförmigen Proteinen beobachtet werden [Yau00]. Andererseits werden bei der geringen Größe der Nuklei deren Oberflächen noch deutlich durch die einzelnen Teilchen bestimmt, da ein einzelnes Teilchen einen signifikanten Teil der Oberfläche einnimmt und lokal die Eigenschaften der Oberfläche deutlich beeinflusst. Hingegen wird bei makroskopischen Objekten die Oberfläche als kontinuierlich angenommen. Beim Hinzufügen oder Entfernen eines einzelnen Teilchens der Oberfläche eines kleinen Nukleus treten deutliche Unterschiede in den lokalen Eigenschaften auf, z.B.

kann das Schließen einer „Lücke“ in der Oberfläche energetisch deutlich vorteilhafter sein als das Beginnen einer neuen „Teilchenlage“.

Sofern Kriterien verwendet werden, die ein Teilchen eindeutig der flüssigen oder kristallinen Phase zuordnen, werden bei Kristallwachstum einzelne Teilchen zu wenigen anderen Teilchen hinzugefügt. Die Eigenschaften des Nukleus ändern sich so jeweils sprungweise. Weiterhin ist nicht offensichtlich, ob in den Nuklei der kritischen Größe schon dieselbe Kristallstruktur wie in ausgedehnten Kristallen vorliegt, wie bereits Ostwald erkannte [Ost97]. Eine makroskopisch energetisch weniger günstige, metastabile Struktur könnte sich zuerst bilden und sich dann erst in einem weiteren Schritt (möglicherweise ein erneuter Nukleationsvorgang) in die makroskopisch beobachtbare Struktur umwandeln [Wol97, Tal98, Lut06].

## 2.2 Heterogene Nukleation

Bei heterogener Nukleation beginnt die Kristallisation an einem Keim oder an bereits vorhandenen Oberflächen wie den Wänden eines Behältnisses. Dabei kann das hinzugegebene Objekt entweder aus dem gleichen oder einem anderen Material sein. Ostwald [Ost97] untersuchte z.B. die Hinzugabe geringer Mengen der kristallinen Form eines Stoffes (u.a. Salicylsäure-Phenylester) zur unterkühlten Flüssigkeit. Die Kristallisation setzte nach Zugabe von Nuklei der festen Phase sofort ein, während ohne Hinzugabe der Nuklei die Flüssigkeit für lange Zeit in ihrem metastabilen Zustand blieb, da sie nur leicht unterkühlt war und somit die Nukleationsrate für homogene Nukleation gering war. Die Hinzugabe von (sehr kleinen) Nuklei aus Quarzpulver führte hingegen zu keiner Kristallisation.

Der Nukleationsprozess kann auch durch die Hinzugabe eines Keims mit anderer Oberflächenenergie gestartet werden, wenn dadurch der energetisch ungünstige Oberflächenterm in Gleichung 2.1 reduziert wird [Fle58]. Durch die Oberfläche des Nukleus modifiziert sich Gleichung 2.1 zu (nach [Aue03a])

$$\Delta G^{het} = A_{fk}\gamma_{fk} - A_{ok}(\gamma_{of} - \gamma_{ok}) - nV\Delta\mu, \quad (2.7)$$

wobei die Indizes  $f$ ,  $k$  und  $o$  für Flüssigkeit, Kristall und eingebrachte Oberfläche stehen. Gleichung 2.7 lässt sich in eine zur homogenen Nukleation (Gleichung 2.1) ähnlidere Form umschreiben,

$$\Delta G^{het} = A_{fk}\gamma_{fk} \left( 1 - \frac{A_{ok}}{A_{fk}} \frac{\gamma_{of} - \gamma_{ok}}{\gamma_{fk}} \right) - nV\Delta\mu, \quad (2.8)$$

die sich nur im zweiten Term in der Klammer von der homogenen Nukleation unterscheidet. Die Abweichung von der homogenen Nukleation wird durch die Werte der unterschiedlichen Oberflächenenergien bestimmt. Das Verhältnis entspricht genau der Definition des Kontaktwinkels  $\theta$ , den die Grenzfläche zwischen der flüssigen

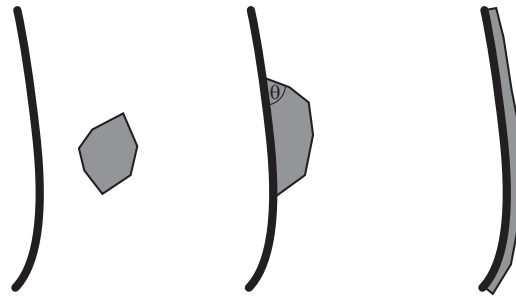


Abbildung 2.2: Unterschiedliche Benetzung der Oberfläche bei heterogener Nukleation für verschiedene Oberflächenenergien nach Gleichung 2.9.

Links:  $\frac{\gamma_{of}-\gamma_{ok}}{\gamma_{fk}} < -1$ , nur homogene Nukleation.

Mitte:  $-1 < \frac{\gamma_{of}-\gamma_{ok}}{\gamma_{fk}} < 1$ , Oberfläche wird teilweise bedeckt.

Rechts:  $\frac{\gamma_{of}-\gamma_{ok}}{\gamma_{fk}} > 1$ , komplettes Benetzen der Oberfläche.

und der kristallinen Phase mit der Oberfläche des Nukleus bildet:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{of} - \gamma_{ok}}{\gamma_{fk}} \quad (2.9)$$

Es lassen sich nun drei verschiedene Szenarien für die verschiedenen Oberflächenenergien und damit den Kontaktwinkel in Gleichung 2.9 unterscheiden:

- $\frac{\gamma_{of}-\gamma_{ok}}{\gamma_{fk}} < -1$ : Da sich die Freie Energie bei Kristallbildung auf der Oberfläche erhöhen würde, wird sich dort weniger Kristall bilden als bei homogener Nukleation abseits der Oberfläche (Abbildung 2.2 links).
- $-1 < \frac{\gamma_{of}-\gamma_{ok}}{\gamma_{fk}} < 1$ : Durch teilweises Bedecken der Oberfläche kann die Freie Energie reduziert werden, es bilden sich Kristalle an der Oberfläche (Abbildung 2.2 Mitte).
- $\frac{\gamma_{of}-\gamma_{ok}}{\gamma_{fk}} > 1$ : Durch komplettes Benetzen der Oberfläche reduziert sich die Freie Energie, es bildet sich eine dünne Kristallschicht auf der Oberfläche, die weiter wachsen kann (Abbildung 2.2 rechts).

Für eine flache Oberfläche mit einem Nukleus in Form eines Kugelsegments (Abbildung 2.3 Mitte/rechts) lässt sich die Nukleationsbarriere schreiben als:

$$\Delta G_k^{het} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{fk}^3 f(\theta)}{n^2 \Delta \mu^2} = f(\theta) \Delta G_k^{hom} \quad (2.10)$$

mit

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 \quad (2.11)$$

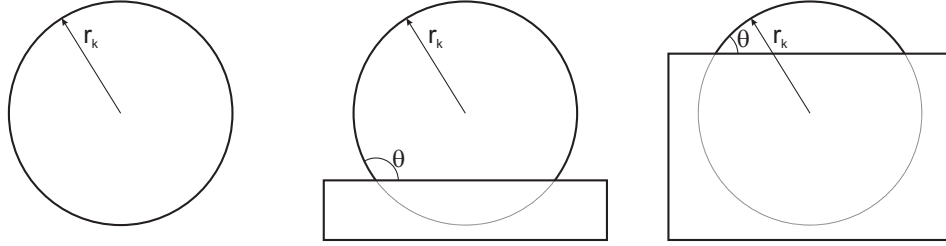


Abbildung 2.3: Nuklei kritischer Größe für homogene Nukleation (links) und heterogene Nukleation auf einer flachen Oberfläche (Mitte und rechts) für zwei verschiedene Kontaktwinkel  $\theta$ . Der kritische Krümmungsradius  $r_k$  des kugelförmigen Teils der Nukleusoberfläche ist in allen drei Fällen gleich.

$\Delta G_k^{het}$  unterscheidet sich von  $\Delta G_k^{hom}$  der homogenen Nukleation (Gleichung 2.4) nur durch den Faktor  $f(\theta)$ . Dadurch ist der Krümmungsradius  $r_k$  bei kritischer Größe unabhängig vom Wert des Kontaktwinkels  $\theta$  und identisch zum Radius der kritischen Größe bei homogener Nukleation. Das Volumen  $V_k$  des Nukleus kritischer Größe ist hingegen vom Kontaktwinkel  $\theta$  abhängig, da die Höhe des Nukleus variiert, je kleiner  $\theta$ , desto kleiner  $V_k$ . Es gilt dabei:

$$V_k = \frac{4\pi}{3} r_k^3 f(\theta) \quad (2.12)$$

Für eine gekrümmte Oberfläche mit Krümmungsradius  $R$  wird die Berechnung von  $\Delta G_k^{het}$  sehr viel aufwendiger. Sie ist in [Fle58] skizziert. Dabei wurde der gleiche Krümmungsradius  $r_k$  des Nukleus wie bei homogener Nukleation vorgegeben und nicht wie bei der ebenen Oberfläche aus der Rechnung abgeleitet. Da jeder Teil der Oberfläche des Nukleus im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase steht, muss der Krümmungsradius jeweils gleich sein.

Es ergibt sich dabei eine Änderung der Nukleationsbarriere analog der flachen Oberfläche mit

$$\Delta G_k^{het} = f(\theta, x) \Delta G_k^{hom} \quad (2.13)$$

wobei  $x = R/r_k$  das Verhältnis der Krümmungsradien der Oberfläche  $R$  und des Nukleus  $r_k$  ist.  $f(\theta, x)$  ist dabei:

$$f(\theta, x) = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \left( \frac{1 - x \cos \theta}{g} \right)^3 + x^3 \left[ 2 - 3 \left( \frac{x - \cos \theta}{g} \right) + \left( \frac{x - \cos \theta}{g} \right)^3 \right] + 3x^2 \cos \theta \left( \frac{x - \cos \theta}{g} - 1 \right) \right\} \quad (2.14)$$

mit

$$g = \sqrt{1 + x^2 - 2x \cos \theta} \quad (2.15)$$

Abbildung 2.4 zeigt  $f(\theta, x) = \Delta G_k^{het} / \Delta G_k^{hom}$  für einige Beispiele.  $f(\theta, x = 0) = 1$

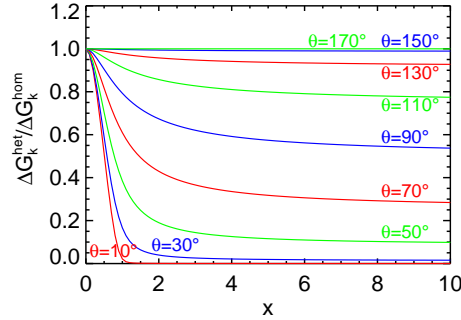


Abbildung 2.4:  $\Delta G_k^{het}/\Delta G_k^{hom}$  in Abhängigkeit des Krümmungsradiusverhältnisses  $x$  von Oberfläche und kritischem Nukleus für verschiedene Kontaktwinkel  $\theta$ .

entspricht der homogenen Nukleation, mit zunehmendem  $x$  sinkt  $f(\theta, x)$ . Für  $x \rightarrow \infty$  wird der Wert  $f(\theta)$  der ebenen Oberfläche (Gleichung 2.11) erreicht.

Eine weitere Ergänzung ist die Betrachtung der Linienspannung entlang der Kontaktlinie von flüssiger und kristalliner Phase sowie der Oberfläche [Gre66, Nav81, Swa98, Aue03a, Win09]. Als Zusatzterm in der Gibbschen freie Energie  $\Delta G$  wird in [Aue03a] dazu noch ein Linienspannungsterm  $\tau_L L$  mit  $\tau_L = \tau_\infty + \frac{c}{R}$  durch die Kontaktlinie mit Länge  $L$  von flüssiger, kristalliner Phase und der Oberfläche ergänzt,  $\tau_\infty$  ist die Linienspannung einer nicht gekrümmten Linie,  $c$  eine Konstante. Die Linienspannung wird ansonsten in vielen Arbeiten zur CNT nicht betrachtet. Die Größe der Linienspannung und somit ihr Einfluss auf den Nukleationsvorgang ist wenig untersucht. In [Aue03a] wurden  $\tau_\infty$  und  $c$  als Fitparameter zur Angleichung der deutlich unterschiedlichen Nukleationsbarriere von Simulation und CNT in einem Harte-Kugeln-System bestimmt. Es ist aber nicht offensichtlich, ob dieser Unterschied alleine durch die Nichtberücksichtigung der Linienspannung oder auch durch andere Effekte entsteht. Im Folgenden wird die Linienspannung nicht weiter betrachtet, sie lässt sich auch nicht aus den Messungen bestimmen.

## 2.3 Nukleation in kolloidalen Systemen

Der Ablauf der Nukleation lässt sich in atomaren Systemen wie z.B. in Metallen oder in Eis nicht auf einem Einzelteilchenniveau beobachten. Durch zum Beispiel Röntgenstreuung lässt sich zwar das Verhalten vieler Atome oder Moleküle beobachten, das jeweilige Verhalten der einzelnen Teilchen bleibt aber verborgen. Zudem ist die Geschwindigkeit, mit welcher der Nukleationsprozess abläuft, in diesen Systemen meist hoch und die Beobachtbarkeit durch den schnellen Ablauf erschwert. Die Wachstumsgeschwindigkeit kann in der Größenordnung einiger Meter pro Sekunde liegen [Bro82].

Als gutes Modellsystem haben sich kolloidale Teilchensuspensionen mit einem Teilchendurchmesser von etwa 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  erwiesen. So sind die einzelnen Teilchen z.B. durch ein Mikroskop beobachtbar [Cro96, Lee07] und aufgrund der Größe sind die Wachstumsraten der Nuklei um viele Größenordnungen geringer als in atomaren Systemen [Aas86]. Die Eigenschaften kolloidaler Systeme lassen sich in einem weiten Bereich variieren [Yet07]. Der Radius der Kolloide kann gewählt werden. Die Wechselwirkung zwischen den Kolloiden lässt sich variieren durch Wahl des Stabilisators auf der Kolloidoberfläche und des Lösungsmittels. Durch die Zugabe von Salzen kann die Ionenkonzentration im Lösungsmittel und somit die Abschirmlänge und die Reichweite des Wechselwirkungspotentials bei geladenen Partikeln verändert werden. Weiterhin lassen sich Kolloide herstellen, deren Radius sich als Funktion der Temperatur stark ändert, dadurch lässt sich innerhalb einer abgeschlossenen Probe der Volumenbruch anpassen [Wu03].

Zur Beobachtung kolloidaler Systeme bieten sich verschiedene Untersuchungsmethoden an, wie optische und konfokale Mikroskopie [Pie80, Pie83], statische und dynamische Lichtstreuung [Deb44, Ber76] sowie Kleinwinkelstreuung mit Röntgen- und Neutronenstrahlen [Sir89, Che94].

Kolloidale Systeme unterscheiden sich in ihren Eigenschaften von atomaren Systemen. Die kolloidalen Teilchen tauschen Energie und Impuls mit dem Lösungsmittel aus. Durch die sehr kleine Teilchenzahl innerhalb einer Probe im Vergleich zu einer Probe aus atomaren Teilchen ist die latente Wärme bei der Kristallisation vernachlässigbar. In einer Probenzelle von ca. 50  $\text{mm}^3$  Volumen mit Kolloiden eines Radius von 1  $\mu\text{m}$  bei einem Volumenbruch von 50 % befinden sich ungefähr  $10^{-14}$  mol Kolloide. Die resultierenden Temperaturunterschiede in einer kolloidalen Suspension können auf die Größenordnung  $10^{-8}$  °C abgeschätzt werden [Aas90, Wil76]. Proben mit kolloidalen Kristallen können zudem durch Scherschmelzen in die unterkühlte flüssige Phase gebracht werden, ohne dass dazu eine Temperaturänderung der Probe nötig ist. Im Gegensatz dazu wird bei atomaren Systemen eine gleichmäßige, schnelle Temperaturänderung der gesamten Probe benötigt.

Durch geringe Ladung und sterische Stabilisierung [Pus86] oder kurze Abschirm-längen [Rut96] lassen sich kolloidale Suspensionen herstellen, die sich praktisch wie ein System aus harten Kugeln verhalten und sich gut mit Simulationen und theoretischen Voraussagen [Ald57, Woo57, Ald68, Hoo68, Woo81] für dieses einfache Modellsystem vergleichen lassen. Es eignet sich als Modellsystem durch sein einfaches Phasendiagramm, dessen Eigenschaften nur durch die Packungsdichte der Teilchen bestimmt werden. Alleine durch passende Wahl des Volumenbruchs lässt sich der zu untersuchende Zustand bestimmen. Für niedrige Volumenbrüche liegt die flüssige Phase vor. Mit steigendem Volumenbruch folgt erst ein Koexistenzbereich von flüssiger und kristalliner Phase, dann ein Bereich, in dem die Probe voll kristallisiert. Für noch höhere Volumenbrüche bildet sich ein Glas. In Abschnitt 3.4 wird detaillierter auf die einzelnen Bereiche eingegangen.

Für andere Wechselwirkungspotentiale ergeben sich weitere Abhängigkeiten wie

z.B. von der Ladung der Teilchen oder der Abschirmlänge des Lösungsmittels. Dadurch ergibt sich ein komplexeres Phasenverhalten und es ergeben sich verschiedene Werte für die Übergangs-Volumenbrüche (siehe auch Abschnitt 3.4). Je nach Volumenbruch, Ladung und Ionenkonzentration können sich unterschiedliche Kristallstrukturen bilden [Mon89].

## 2.4 Nukleation an gekrümmten Oberflächen

Bei heterogener Nukleation kann der Keim eine beliebige Form und Oberflächenstruktur haben. Dies erschwert es, die verschiedenen Auswirkungen einzelner Eigenschaften des Nukleus auf den Nukleationsprozess an der Oberfläche voneinander zu trennen. Als einfaches Modellsystem lässt sich mit einem glatten, kugelförmigen Nukleus die Auswirkung des Krümmungsradius der Oberfläche auf den Nukleationsprozess betrachten. Ist der Krümmungsradius gleich dem Radius der Kolloidteilchen, sollte die Oberfläche keinen Einfluss auf die Nukleationsrate haben. Für Krümmungsradien, die etwas größer als der Teilchenradius der Kolloidlösung sind, stört die gekrümmte Oberfläche die lokale Kristallstruktur. Der Nukleationsprozess ist an dieser Stelle erschwert, während weiter weg kein Einfluss auf die homogene Nukleation festzustellen ist [Cac04]. Im Gegensatz dazu bilden sich auf einer glatten, ebenen Fläche (Krümmungsradius unendlich) Kristalle mit einer Ausrichtung der Kristallebenen parallel zur Oberfläche viel schneller, als homogene Nukleation abseits der Wand stattfindet [Aue03a]. Der Übergang zwischen diesen unterschiedlichen Auswirkungen der verschiedenen Krümmungsradienbereiche auf die Nukleationsrate ist noch nicht im Detail bekannt.

Simulationen für ein Harte-Kugeln-Potential [Cac04] zeigen eine Verringerung der Nukleationsbarriere für zunehmenden Krümmungsradius der Oberfläche. Für Krümmungsradien  $R_S$  der Oberfläche, die viermal so groß wie der Kolloidteilchendurchmesser  $\sigma$  sind, findet die Nukleation überwiegend abseits der Oberfläche statt. Für  $R_S = 5\sigma$  bilden sich an der Oberfläche sehr kleine Nuklei, die von der Oberfläche weg in die Probe hineinwachsen. Die Höhe der Nukleationsbarriere ändert sich aber nur wenig. Für  $R_S = 6\sigma$  und  $7\sigma$  bilden sich Nuklei an der Oberfläche mit größerer Kontaktfläche zu dieser und die Höhe der Nukleationsbarriere verringert sich. Zwischen  $R_S = 10\sigma$  und  $150\sigma$  bildet sich auf der Oberfläche immer großflächig Kristall.



# Kapitel 3

## Kolloide

In diesem Kapitel werden kolloidale Teilchen und ihre Wechselwirkung beschrieben. Weiterhin wird auf ihr Phasenverhalten eingegangen und es werden die Kristallstrukturen beschrieben, die sie bilden.

### 3.1 Kolloidale Teilchen

Als Kolloide werden kleine Teilchen oder Tröpfchen bezeichnet, die in einem anderen Medium dispergiert sind. Ihr Durchmesser liegt im Bereich zwischen einigen Nanometern und einigen Mikrometern. Sie sind damit so klein, dass sie der Brownschen Bewegung unterworfen sind. Dabei sind verschiedene Kombinationen von Aggregatzuständen möglich für das Material, aus dem die Kolloide bestehen, und das Medium, in dem sie dispergiert sind. Rauch ist ein Beispiel für feste Teilchen in einem gasförmigen Medium, kleine Wassertröpfchen bei Nebel sind ein Beispiel für flüssige Teilchen in einem gasförmigen Medium. In einem flüssigen Medium können sich feste Teilchen befinden wie z.B. die in dieser Arbeit betrachteten Kolloide oder flüssige Tröpfchen (z.B. bei Milch).

Im Weiteren sollen nur noch feste Kolloide in einem flüssigen Lösungsmittel betrachtet werden. Für physikalische Untersuchungen werden dabei oft Kolloide aus Polymeren, wie z.B. Polystyrol oder PMMA (Polymethylmethacrylat) [Ant86, Bos02], hergestellt.

Die Wechselwirkung zwischen den Kolloiden lässt sich in verschiedene Effekte aufteilen [Isr92]. Es besteht zwischen den Kolloiden eine anziehende van-der-Waals Wechselwirkung [Ham37]. Durch Ladungsfluktuationen an der Oberfläche der Kolloide bilden sich temporäre Dipole. Diese können in einem anderen Kolloid, das sich in der Nähe befindet, ebenfalls einen gleich gerichteten Dipol induzieren. Durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung kommt es zwischen den beiden Kolloiden zu einer anziehenden Kraft. Die van-der-Waals Anziehung ist für Kolloide vom Brechungsindexunterschied zwischen Teilchen und Lösungsmittel abhängig und für ein brechungsindexangepasstes Lösungsmittel meist gering.

Alleine mit der van-der-Waals-Wechselwirkung und direktem Kontakt der Oberflächen würden sich im Laufe der Zeit in einer Kolloidlösung Agglomerate aus Kol-

loiden bilden. Dies kann z.B. durch eine elektrostatische Ladung der Kolloide verhindert werden. Eine geringe Ladung besitzen die Kolloide im Normalfall immer durch Dissoziation von Molekülgruppen. Durch Zugabe entsprechender Moleküle bei der Kolloidherstellung oder nachträgliches Aufbringen einer Molekülschicht als Oberflächenladungsgruppe kann die Ladung verändert werden. Im Lösungsmittel lagern sich in der Nähe der geladenen Oberfläche entgegengesetzt geladene Ionen an. Kommen sich zwei gleich geladene Kolloide näher, ergibt sich eine elektrostatische Abstoßung dieser Ionen im Lösungsmittel. Diese kann über die Ladung der Kolloide und über die Ionenkonzentration im Lösungsmittel (z.B. Zugabe von Salz) variiert werden. Ist die elektrostatische Abstoßung groß genug, kann eine Agglomeration auf Grund der van-der-Waals-Anziehung verhindert werden. Eine weitere Möglichkeit zur Kompensation der van-der-Waals-Anziehung ist die sterische Stabilisation durch Aufbringen von Polymerketten auf die Oberfläche der Kolloide. Diese ragen teppichartig in das die Kolloide umgebende Lösungsmittel. Kommen sich zwei Kolloide näher, erzeugen die Polymerketten der beiden Kolloidoberflächen beim gegenseitigen Durchdringen aufgrund der Entropie eine abstoßende sterische Kraft. Diese verhindert, dass die Kolloide sich so nahe kommen, dass die van-der-Waals-Anziehung dominieren könnten.

## 3.2 Wechselwirkungen kolloidaler Teilchen

Die Wechselwirkung zwischen kugelförmigen Teilchen lässt sich durch viele Modelle ausdrücken, je nachdem welche experimentelle Realisierung beschrieben werden soll. Häufig verwendet wird das Harte-Kugeln-Modell, bei dem die Teilchen nur bei direktem Kontakt miteinander wechselwirken. Es zeigt ein einfaches Phasendiagramm. Das Potential im Harte-Kugeln-Modell ist:

$$u_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r < \sigma \\ 0 & \text{für } r > \sigma \end{cases} \quad (3.1)$$

wobei  $r$  der Abstand und  $\sigma$  der Durchmesser der harten Kugeln ist. Experimentell lässt sich mit Kolloiden ein Harte-Kugeln-Potential nur näherungsweise realisieren. Dazu wird eine möglichst geringe Ladung der Kolloide und eine kleine Abschirmlänge verwendet sowie die van-der-Waals-Anziehung auf kurzen Distanzen durch eine Beschichtung der Oberfläche mit Polymerketten kompensiert [Pus86].

Ein weiteres häufig verwendetes System, das z.B. recht gut das Verhalten von kugelförmigen Atomen/Molekülen wie den Edelgasen beschreibt, ist das Lennard-Jones-Potential:

$$u_{LJ}(r) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma'}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma'}{r} \right)^6 \right\} \quad (3.2)$$

$\sigma'$  ist der Abstand, bei dem  $u_{LJ}(r) = 0$  ist, es ergibt sich ein Minimum des Potentials bei einer Energie von  $-\epsilon$  bei  $r_{min} = 2^{\frac{1}{6}}\sigma'$ .

Für ladungsstabilisierte Kolloidsysteme hat sich das abgeschirmte Coulomb-Potential/Yukawa-Potential als nützlich erwiesen. Es wird daher im Weiteren als Modellsystem für die durchgeführten Experimente verwendet. Kombiniert mit einem Harte-Kugeln-Potential (Gleichung 3.1) ergibt sich folgendes Potential:

$$u_{SC}(r) = \begin{cases} kT \lambda_B Z^2 \left( \frac{e^{\kappa \frac{\sigma}{2}}}{1 + \kappa \frac{\sigma}{2}} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} & \text{für } r > \sigma \\ \infty & \text{für } r < \sigma \end{cases} \quad (3.3)$$

wobei  $\lambda_B$  die Bjerrum Länge,  $\kappa^{-1}$  die Debye-Hückel-Abschirmlänge,  $Z$  die effektive Ladung,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur ist.

Die Bjerrum-Länge  $\lambda_B$  ist der Abstand zwischen zwei Elementarladungen  $e$ , bei der die Wechselwirkungsenergie so groß wie die thermische Energie  $kT$  ist und hängt daher von den dielektrischen Eigenschaften des Mediums ab:

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad (3.4)$$

mit der Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  des Mediums.

Die Debye-Hückel Abschirmlänge  $\kappa^{-1}$  ist durch

$$\kappa^2 = 4\pi\lambda_B \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} Z_{\alpha}^2 \quad (3.5)$$

gegeben, wobei  $\alpha$  über alle im Lösungsmittel vorhandenen Arten von Ionen mit jeweiliger Teilchenzahldichte  $\rho_{\alpha}$  und Ladung  $Z_{\alpha}$  läuft. Für monovalente Ionen der Konzentration  $c$  ergibt sich:

$$\kappa^2 = 4\pi\lambda_B c \quad (3.6)$$

Das Potential in Gleichung 3.3 lässt sich durch Einführung des Kontaktwerts

$$B = \frac{Z^2}{(1 + \kappa \frac{\sigma}{2})^2} \frac{\lambda_B}{\sigma} \quad (3.7)$$

zu

$$u_{SC}(r) = \begin{cases} kT B \frac{e^{-\kappa\sigma(\frac{r}{\sigma}-1)}}{\frac{r}{\sigma}} & \text{für } r > \sigma \\ \infty & \text{für } r < \sigma \end{cases} \quad (3.8)$$

umschreiben.

Die van-der-Waals-Wechselwirkung ist im vorangehend beschriebenen Wechselwirkungspotential nicht enthalten. Mit berücksichtigt neben den vorangehend beschriebenen Wechselwirkungen ist sie in der DLVO-Theorie nach Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek [Der41, Ver48]. Durch die sterische Stabilisierung der Kolloide spielt die van-der-Waals-Wechselwirkung für diese Arbeit keine Rolle und wird daher nicht weiter betrachtet.

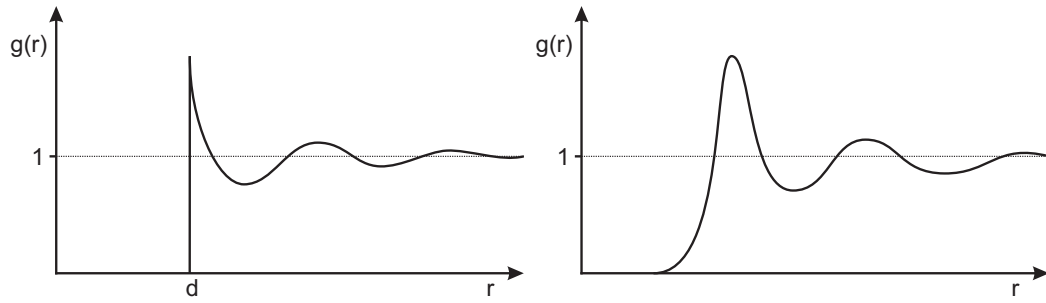


Abbildung 3.1: Skizze der Paarverteilungsfunktionen  $g(r)$  für ein Hartes-Kugeln-Potential (links) und ein abgeschirmtes Hartes-Kugeln-Yukawa-Potential (rechts).

### 3.3 Paarverteilungsfunktion

Zur Charakterisierung einer Kolloid-Lösung bietet sich die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  an. Sie spiegelt die Abstandsverteilung der Teilchen in der Lösung zueinander wieder (Abbildung 3.1). Eine Herleitung findet sich in [Näg04] und soll hier kurz skizziert werden.

In einem System aus  $N$  gleichen kugelförmigen Teilchen in einem Volumen  $V$  bei einer Temperatur  $T$  lässt sich die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass sich die  $N$  Teilchen an den Positionen  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  befinden, schreiben als

$$P_N(\mathbf{r}^N) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}} \quad (3.9)$$

mit  $\beta = 1/kT$  und der Energie des Systems  $U(\mathbf{r}^N)$ . Im Folgenden soll eine Untergruppe aus  $n \ll N$  Teilchen betrachtet werden. Die  $n$ -Teilchen Verteilungsfunktion

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = N(N-1) \dots (N-n+1) \int d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N P_N(\mathbf{r}^N) \quad (3.10)$$

beschreibt die Wahrscheinlichkeit,  $n$  Teilchen an den Positionen  $\mathbf{r}^n = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n\}$  zu finden. Betrachtet man nun die Positionen zweier Teilchen ( $n = 2$ ), so kann man die Korrelation dieser Teilchenpositionen im Vergleich zu einem idealen Gas aus nicht-wechselwirkenden Punktteilchen (dort gilt  $\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_2)$ ) als Paarverteilungsfunktion darstellen:

$$g_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\rho_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_2)} \quad (3.11)$$

In translationsinvarianten Systemen ist die Paarverteilungsfunktion nur vom Abstand  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  der beiden Teilchen abhängig. Beim Übergang zu beliebig großen Systemen mit konstanter Teilchenzahldichte  $N/V$  ergibt sich die systemgrößenunabhängige Paarverteilungsfunktion:

$$g(r) = \lim_{N \rightarrow \infty} g_N(r) \quad (3.12)$$

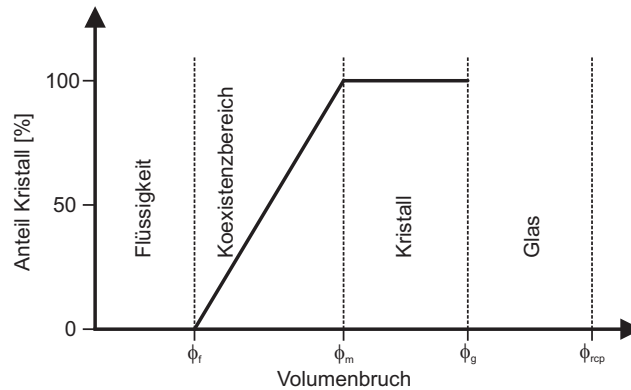


Abbildung 3.2: Phasendiagramm in Abhängigkeit vom Volumenbruch  $\phi$ . Unterhalb von  $\phi_f$  liegt die reine flüssige Phase vor, zwischen  $\phi_f$  und  $\phi_m$  eine Koexistenz von flüssiger und kristalliner Phase, wobei mit zunehmendem Volumenbruch der Kristall-Anteil steigt. Zwischen  $\phi_m$  und  $\phi_g$  wächst überall Kristall, zwischen  $\phi_g$  und  $\phi_{rcp}$  bildet sich ein Glas. Für das Harte-Kugeln-System ist  $\phi_f = 0,494$ ,  $\phi_m = 0,545$ ,  $\phi_g = 0,58$  und  $\phi_{rcp} = 0,637$ , für Teilchen mit einem abstoßenden Potential liegen die Werte tiefer.

Für große Abstände der Teilchen zueinander ist die Wechselwirkung zwischen ihnen vernachlässigbar und somit auch die Korrelation zwischen ihnen. Es gilt daher nach Gleichung 3.11  $g(r \rightarrow \infty) = 1$ . Für Abstände kleiner dem doppelten Teilchenradius gilt für ein Potential mit einem Harte-Kugeln-Potential-Teil  $g(r) = 0$ . Abbildung 3.1 zeigt Beispiele des Verlaufs der Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  für ein Harte-Kugeln- und ein Harte-Kugeln-Yukawa-Potential. Die gemessenen  $g(r)$  werden in Abschnitt 4.6.3 zur Charakterisierung der Kolloidlösung verwendet, um z.B. die effektive Ladung der Kolloide und die Abschirmlänge zu bestimmen.

### 3.4 Phasenverhalten und Nukleation

Das Phasenverhalten von kolloidalen Systemen mit einem Harte-Kugeln-ähnlichem Verhalten wird durch ihr Wechselwirkungspotential im jeweiligen Lösungsmittel und dem Volumenbruch bestimmt (Abbildung 3.2). Bei niedrigem Volumenbruch bildet sich eine flüssige Phase, die Teilchen sind gleichmäßig ohne langreichweitige Struktur über die Probe verteilt. Die Teilchen können sich leicht aufgrund der Brownschen Bewegung von ihren Nachbarpartikeln wegbewegen.

Bei weiterem Erhöhen des Volumenbruchs wird die Gefrierkonzentration  $\phi_f$  erreicht. Bei dieser bilden sich in der Probe Bereiche aus kristallin angeordneten Teilchen, die in Koexistenz zur flüssigen Phase stehen. Mit weiter zunehmendem Volumenbruch nimmt der Anteil an kristallartigen Teilchen auf Kosten der Teilchen in

der flüssigen Phase immer weiter zu, bis die Schmelzkonzentration  $\phi_m$  erreicht ist, bei der die ganze Probe kristallisiert.

Wird der Volumenbruch weiter erhöht, wird die Glasübergangskonzentration  $\phi_g$  erreicht, bei der sich die Teilchen so nahe kommen, dass sie sich gegenseitig die Bewegungsmöglichkeiten blockieren und die Teilchen weitgehend an ihrer Position „gefangen“ sind. Die Dynamik in der Probe wird so langsam, dass sich in endlicher Zeit kein Kristall durch homogene Nukleation bilden kann.

Durch Scherung kann allerdings Kristallbildung an durch die Scherung gebildeten flachen Keimen in Ebenen parallel zur Scherrichtung stattfinden [Meg93]. Durch die langsame Dynamik bestehen diese erzeugten flachen Keime lange genug, um zu wachsen, während sie sich unterhalb von Konzentrationen von  $\phi_g$  durch die Teilchenfluktuationen nach der Scherung schnell auflösen. Weiterhin konnte in Experimenten unter Mikrogravitation eine Bildung von Kristall oberhalb  $\phi_g$  innerhalb kurzer Zeit beobachtet werden [Zhu97]. Der Bereich, in dem Kolloide ein Glas bilden können, endet beim Volumenbruch  $\phi_{rcp}$ , bei dem die Teilchen zufällig dicht gepackt angeordnet sind.

Höhere Volumenbrüche bis zur dichtesten Kugelpackung bei  $\phi \approx 0,74$  lassen sich aus der ungeordneten Phase heraus nicht herstellen [Ric44, Fre80]. Kristalle in diesem Volumenbruchbereich sind möglich (wie auch im Bereich zwischen  $\phi_g$  und  $\phi_{rcp}$ ), sofern bei einem niedrigeren Volumenbruch im Bereich zwischen  $\phi_m$  und  $\phi_g$  ein Kristall gebildet wird und dieser durch Kompression in den höheren Volumenbruchbereich überführt wird.

Die Werte der Volumenbrüche, bei denen die oben genannten Phasenübergänge auftreten, hängen vom verwendeten Kolloidsystem ab. In einem Harte-Kugeln-System (Gleichung 3.1) wechselwirken die Teilchen nicht, solange sie sich nicht direkt berühren. Dadurch hat die Anordnung der Teilchen keinen Einfluss auf die Wechselwirkungsenergie im System. Kristalle bilden sich hier aus Gründen der Entropie. Durch die regelmäßige Anordnung der Teilchen sind die Nachbarpartikel jeweils einheitlicher entfernt und behindern sich gegenseitig weniger. Dem einzelnen Teilchen steht im Durchschnitt ein größerer Volumenbereich zur Verfügung, in dem es sich um seine Gleichgewichtslage im Kristall herum bewegen kann. Im Gegensatz dazu ist bei einer unregelmäßigen Anordnung der Bereich, in dem sich die Teilchen bewegen können, durch gegenseitige Blockade nähergelegener Nachbarpartikel stärker eingeschränkt [Kir39]. Beispielsweise liegt die dichteste Packungsdichte bei zufälliger Anordnung bei  $\phi_{rcp} = 0,637$ . Beim gleichen Volumenbruch haben die Teilchen in einem Kristall aber noch Platz, um sich um ihre Gleichgewichtsposition herum zu bewegen. Erst bei einem Volumenbruch  $\phi \approx 0,74$  haben alle harten Kugeln durch Berührung mit ihren Nachbarn keine Bewegungsfreiheit mehr.

Für repulsive Potentiale können zwei Teilchen zudem ihre Wechselwirkungsenergie reduzieren, wenn sie weiter voneinander entfernt sind. Regelmäßige Anordnungen in einem Kristall sind daher im Allgemeinen attraktiver und Kristalle bilden sich schon bei einem geringeren Volumenbruch. Dabei spielen die Parameter des

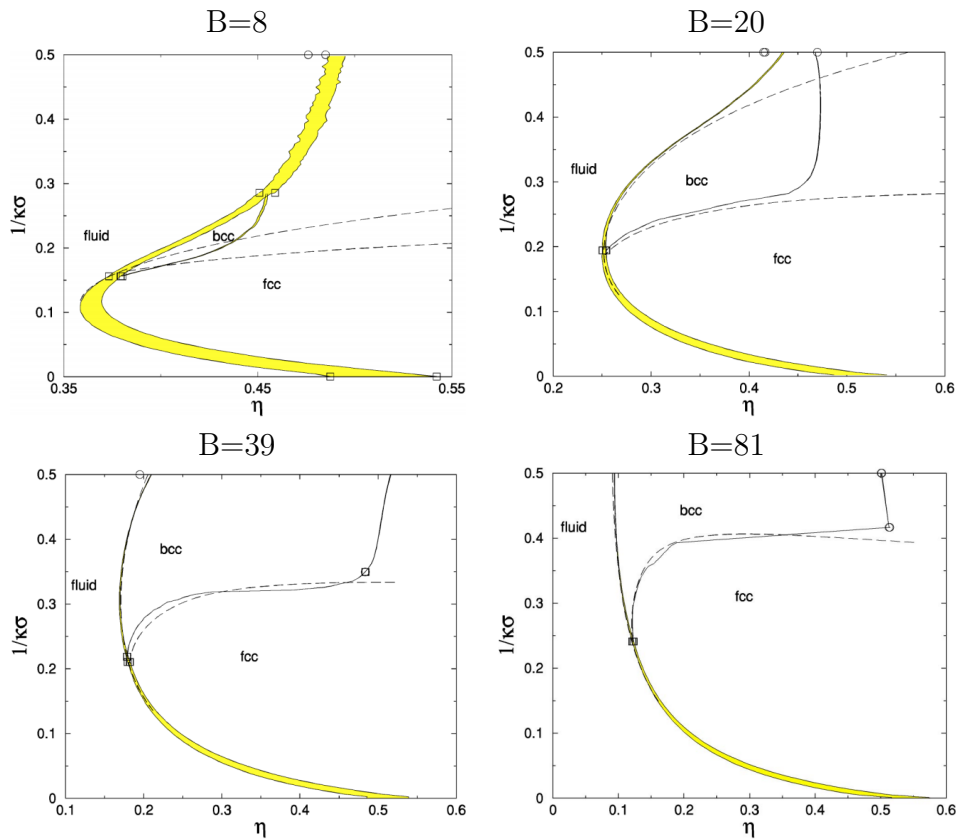


Abbildung 3.3: Abbildungen aus [Hyn03]: Mit Computersimulationen erstelltes Phasendiagramme eines Harte-Kugeln-Yukawa-Potential für verschiedene Kontaktwerte  $B$ . Der Volumenbruch ist hier mit  $\eta$  bezeichnet. Der Koexistenzbereich zweier Phasen ist gelb markiert, für verschiedene  $B$  ist die Skala der Volumenbruch-Achse unterschiedlich gewählt.

Wechselwirkungspotentials und deren Anzahl eine große Rolle. Statt einem eindimensionalen Phasendiagramm wie im Falle harter Kugeln (nur der Volumenbruch ist entscheidend) ergibt sich ein mehrdimensionales Phasendiagramm. Für das abstoßende Harte-Kugeln-Yukawa-Potential sind in Abbildung 3.3 vier Schnitte durch das Phasendiagramm in der  $1/\kappa\sigma$ -Ebene bei festen  $B$  von 8, 20, 39 und 81 aus einer Simulation [Hyn03] dargestellt. Für zunehmende Werte von  $B$  bildet sich Kristall bei geringerem Volumenbruch  $\phi$ . Für  $1/\kappa\sigma \rightarrow 0$  ergibt sich das Harte-Kugeln-System mit dem Koexistenzbereich von flüssiger und kristalliner Phase von  $\phi = 0,494$  bis  $0,545$ . Bei  $1/\kappa\sigma > 0$  liegt die kristalline Phase bei kleineren Volumenbrüchen als  $0,545$  vor.

Ebenfalls Einfluss auf den Nukleationsvorgang hat die Polydispersität der verwendeten Teilchen [Hen96, Bol96, Har97, Wil01, Aue01b]. Bis etwa 5 % Polydispersität hat diese kaum Einfluss auf den Nukleationsvorgang, darüber wird der Kristallisationsprozess mit zunehmender Polydispersität deutlich verlangsamt.

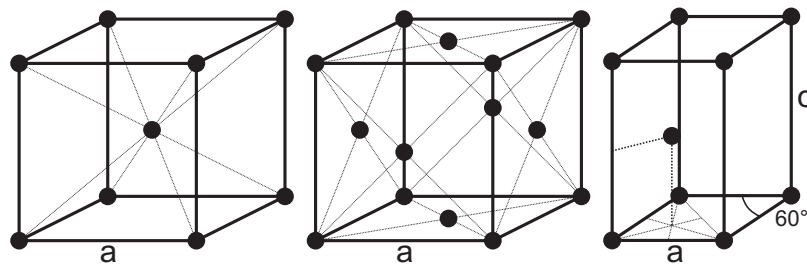


Abbildung 3.4: Elementarzellen für bcc- (links), fcc- (Mitte) und hcp-Strukturen (rechts). Bcc- und fcc-Struktur haben eine kubische Elementarzelle. Die hcp-Struktur hat eine rhombusförmige Grundfläche (Winkel in der Spitze  $60^\circ$ ) und unterschiedlichen Kantenlängen  $a$  und  $c$ . Das Teilchen im Innern der hcp-Struktur befindet sich  $\frac{c}{2}$  oberhalb des Schwerpunkts eines der gleichseitigen Dreiecke in der Grundfläche.

Die Kristallstruktur innerhalb der kristallinen Phase ist ebenfalls von den Parametern der Teilchen-Paarwechselwirkung abhängig. Abbildung 3.3 zeigt z.B. Bereiche im Phasendiagramm bei kleinen Werten von  $1/\kappa\sigma$ , in denen die kubisch-flächenzentrierte Struktur (*face-centered cubic*, fcc) die bevorzugte Kristallvariante ist. In anderen Bereichen mit größerem  $1/\kappa\sigma$  ist die kubisch-raumzentrierte Struktur (*body-centered cubic*, bcc) die bevorzugte Struktur.

Bcc ist eine kubische Struktur mit je einem Teilchen in den Eckpunkten der Elementarzelle sowie einem Teilchen im Zentrum und einer Gitterkonstanten  $a$  (Abbildung 3.4 links). Die acht nächsten Nachbarn eines Teilchens haben je einen Abstand  $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ , die dichteste Teilchenpackung liegt bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,68$ . In der fcc-Struktur (Abbildung 3.4 Mitte) befindet sich je ein Teilchen in den Schwerpunkten der Seitenflächen der kubischen Elementarzelle. Jedes Teilchen hat zwölf nächste Nachbarn im Abstand  $\frac{\sqrt{2}}{2}a$  und die dichteste Packungsdichte liegt bei 0,74, der höchste Wert, der sich für harte Kugeln erreichen lässt.

Diese dichteste mögliche Kugelpackungsdichte kann auch durch weitere Strukturen mit geringerer Symmetrie als fcc erreicht werden. Gemeinsam haben diese Strukturen einen Aufbau aus übereinanderliegenden hexagonalen Ebenen (Abbildung 3.5). Während fcc durch eine gleichmäßig abwechselnde Abfolge aller drei möglichen hexagonalen Ebenen besteht, wird bei der hexagonal dichtesten Kugelpackung-Anordnung (*hexagonal close-packed*, hcp, Abbildung 3.4 rechts) nur zwischen zwei möglichen Anordnungen der hexagonalen Ebenen abgewechselt. Daneben sind noch zufällige Stapelreihenfolgen der Ebenen (*random hexagonal close-packed*, rhcp) möglich, dabei sind die hexagonalen Ebenen in zufälligen Stapelreihenfolgen angeordnet. Diese fcc-, hcp und rhcp-Strukturen besitzen neben der gleichen dichtesten Kugelpackung jeweils die gleiche Anzahl Teilchen in der Schale der ersten Nachbarteilchen und die gleichen Abstände zu diesen. Unterschiede ergeben sich jedoch in den Abständen der weiteren Nachbarschalen und der Anzahl Teilchen in diesen. Je nach Wechsel-

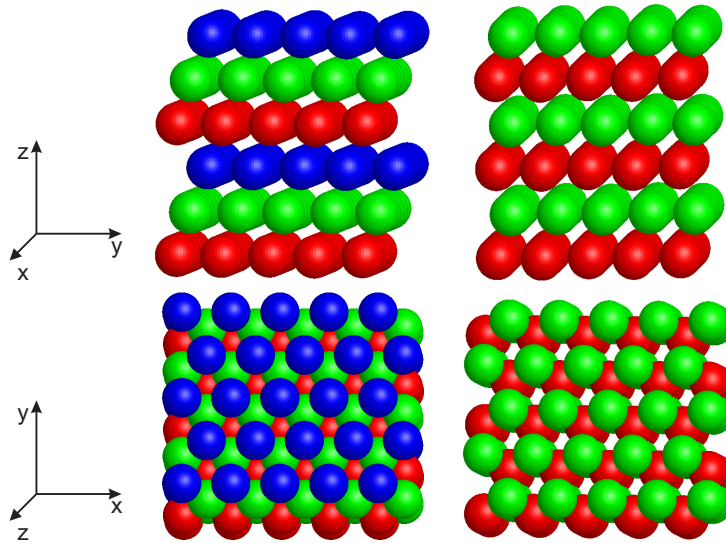


Abbildung 3.5: Die unterschiedlichen Stapelreihenfolgen für fcc- (links) und hcp-Kristalle (rechts). Es existieren drei verschiedene mögliche Teilchenpositionen für eine hexagonale Ebene (*A* rot, *B* grün, *C* blau), bei fcc folgen diese Ebenen immer nacheinander (z.B. *ABCABCABC*), während bei hcp sich immer zwei Ebenen abwechseln, z.B. *ABABABAB*. Unregelmäßige Stapelreihenfolgen der Ebenen (z.B. *ABCBCABAC*) bilden rhcp-Strukturen.

wirkungspotential zwischen den Teilchen und dessen Abstandsabhängigkeit können daher unterschiedliche Anordnungen energetisch günstiger sein [Woo97]. Für kurzreichweitige Potentiale, bei denen die Wechselwirkung durch die nächste Nachbarschale dominiert wird, sind diese Energieunterschiede aber recht gering, so dass oft die zufällig angeordneten rhcp-Strukturen entstehen. Für Kolloidsysteme ist diese kurze Wechselwirkungsreichweite aufgrund der im Vergleich zum Teilchenradius kleinen Abschirmlänge oft gegeben, hier finden sich rhcp-Strukturen, die oft einen etwas größeren Anteil fcc-Bereiche als hcp-Bereiche enthalten. Auch für ein Harte-Kugeln-System ist der Grundzustand eine fcc-Anordnung der Teilchen.



# Kapitel 4

## Konfokale Mikroskopie und Kolloide

In diesem Kapitel werden zum einen das konfokale Mikroskop, das verwendete Kolloidsystem und die Probenzelle beschrieben. Zum anderen werden die Methoden zur Bestimmung der Teilchenpositionen und der nächsten Nachbarn erklärt. Zuletzt wird auf die Eigenschaften der Teilchen wie Durchmesser, Polydispersität, Abschirmlänge, Ladung und Phasenverhalten eingegangen.

### 4.1 Konfokale Mikroskopie

Mikroskopie mit Licht bietet die Möglichkeit, Objekte in einem Größenbereich von etwa 100 nm bis etwa einem Millimeter zu betrachten. Vor allem in der Biologie wird sie häufig eingesetzt, ist aber auch in anderen Anwendungsbereichen von Nutzen, z.B. erlaubt sie das Beobachten von kolloidalen Teilchen. Für verschiedene Anwendungsbereiche ergeben sich unterschiedliche optimale Mikroskopieverfahren (z.B. Durchlichtmikroskopie, Auflichtmikroskopie, Phasenkontrastmikroskopie). Eine spezielle Form der Auflichtmikroskopie ist die Fluoreszenzmikroskopie. Die zu untersuchende Probe oder Teile davon sind dabei mit einem Fluoreszenzfarbstoff eingefärbt oder selbst fluoreszent. Durch Einstrahlen von Licht einer passenden Wellenlänge durch das Objektiv wird der Fluoreszenzfarbstoff angeregt. Das von ihm emittierte langwelligere Licht wird teilweise vom Objektiv eingefangen und durch entsprechende Filter vom einfallenden Licht getrennt. Ebenfalls möglich ist die Verwendung mehrerer Farbstoffe und Farbfilter, so können z.B. unterschiedliche Zellbestandteile einer Zelle mit verschiedenen Farbstoffen eingefärbt und so die einzelnen Bestandteile klar unterschieden werden.

Für dickere, dichte Proben stößt ein Standard-Mikroskop bald an Grenzen, da die Bereiche an der Oberfläche den Blick auf die dahinterliegenden verdecken oder überlagern. Hier bietet konfokale Mikroskopie (Abbildung 4.1) eine Lösung an. Dabei wird das einfallende Licht (meist eines Lasers) durch eine Linse und eine Lochblende auf einen bestimmten Punkt in der Probe fokussiert. Dieser Punkt und die Lochblende sind dabei konfokal zueinander und somit beide gleichzeitig im Fokus. Das von dort emittierte Licht wird auf dem Rückweg durch eine weitere Lochblende auf die Kamera geleitet. Außerhalb des Fokus ist die Lichtintensität schwach, so dass dort auch

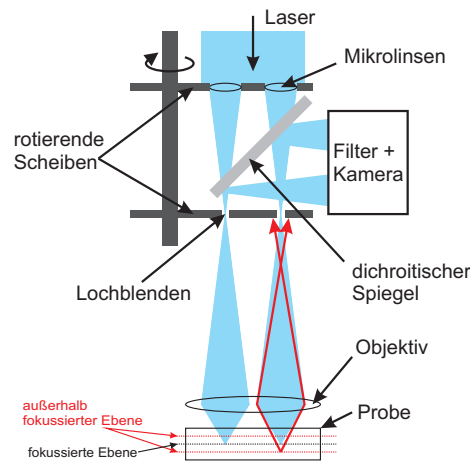


Abbildung 4.1: Prinzipieller Aufbau eines konfokalen Mikroskops mit einem Nipkow-Scanner. Der einfallende Laserstrahl wird durch die Mikrolinsen in die zugehörige Lochblende und vom Objektiv auf einen dazu konfokalen Punkt in der Probe fokussiert. Das in der Probe emittierte Licht kann zurück durch die Lochblende zur Kamera. Licht aus anderen Ebenen in der Probe wird nicht auf die Lochblende zurückfokussiert (rot) und zum größten Teil durch die Scheibe um die Lochblende zurückgehalten. Durch die rotierenden Scheiben mit den Mikrolinsen und Lochblenden werden die verschiedenen Punkte in der Probenebene abgebildet. Im realen Mikroskop sind die Strahlengänge deutlich komplexer als hier unter dem Begriff Objektiv schematisch angedeutet.

nur wenig Emission stattfindet. Licht aus anderen Regionen der Probe wird durch die Lochblende zurückgehalten, so dass ein klares Signal von einem Punkt tief in der Probe gemessen werden kann. Die einzelnen Punkte in der Probe werden nacheinander angefahren, dazu gibt es verschiedene Bauarten von konfokalen Mikroskopen. Für schnelles Abrastern eines großen Volumens bietet sich ein Nipkow-Scanner an, bei dem viele Linsen und Lochblenden auf je einer rotierenden Scheibe angebracht sind und so schnell nacheinander benutzt werden können. Um dreidimensionale Bilder des Probenbereichs zu erhalten, kann das Mikroskopobjektiv z.B. mittels eines Piezoobjektivhalters nach jeder Aufnahme eines Bildes einer Probenebene in die nächste Ebene verschoben werden. Konfokale Mikroskopie bietet sich zur Untersuchung kolloidaler Suspensionen an [Din01, Pra07], da mit guter Auflösung tief in die Probe gesehen werden kann und sich die Kolloide oft gut mit einem Fluoreszenzfarbstoff gleichmäßig einfärben lassen.

Das in dieser Arbeit verwendete konfokale Mikroskop ist ein Zeiss Axiovert 200 mit einer Yokogawa Nipkow-Scanning-Disk-Einheit. Das Mikroskop ermöglicht die Beobachtung einer Fläche von  $87 \times 66 \mu\text{m}^2$ . Durch einen Piezoobjektivhalter (Physik-Instrumente P-721.10) lässt sich das Objektiv senkrecht dazu in einem Bereich von

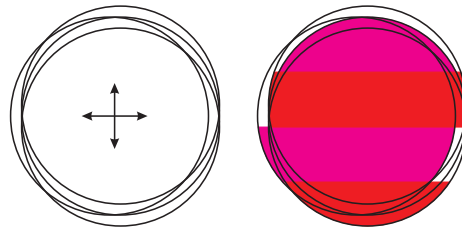


Abbildung 4.2: Während des Messvorgangs bewegen sich die Teilchen aufgrund der Brownschen Bewegung (links für vier Zeitschritte skizziert). Die nacheinander erstellten Bilder zeigen den Mittelpunkt des Teilchens daher jeweils an etwas unterschiedlichen Positionen. Im zusammengesetzten dreidimensionalen Bild ist die Form eines eigentlich kugelförmigen Teilchens daher nicht ganz kugelförmig (rechts).

etwa  $90 \mu\text{m}$  bewegen. Die in der Steuersoftware einstellbare minimale  $z$ -Auflösung beträgt  $0,1 \mu\text{m}$ . Als Lichtquelle dient ein Argon/Krypton-Ionen-Laser (Coherent Innova 70C), dieser erzeugt mehrere Linien im blauen, grünen und roten Wellenlängenbereich, benutzt wird davon im Weiteren die  $\lambda = 488 \text{ nm}$ -Linie. Die Gesamtintensität beträgt maximal  $4,5 \text{ W}$  (alle Linien). Für die Messungen wird nur eine geringe Leistung benötigt, in den Nipkow-Scanner werden typischerweise etwa  $10$  bis  $20 \text{ mW}$  geleitet.

Der Nipkow-Scanner besteht aus mehreren Bauteilen (teilweise in Abbildung 4.1 dargestellt). Zuerst kann im hereinkommenden Strahl mittels eines ersten Filterrads die jeweils gewünschte Wellenlänge selektiert werden. Danach folgt der eigentliche Nipkow-Scanner, bestehend aus zwei miteinander verbundenen, sich mit  $1800 \frac{1}{\text{min}}$  drehenden Scheiben, zwischen denen sich ein dichroitischer Spiegel befindet, der den einfallenden Strahl und das von der Probe zurückkommende Licht trennt. Auf der ersten der beiden rotierenden Scheiben befindet sich eine spiralförmige Anordnung von etwa  $2000$  Mikrolinsen, die jeweils das Licht auf eine der Lochblenden der zweiten Scheibe fokussiert. Das von der Probe zurückkommende Licht wird durch ein zweites Filterrad, mit dem ein passender Wellenlängenbereich ausgewählt werden kann, zur Kamera geleitet (Hamamatsu ORCA-ERG, maximale Auflösung  $1344 \times 1024$  Pixel).

Das Mikroskopobjektiv zum Betrachten der Probe ist ein  $100\times$  Öl-Immersions-Objektiv von Zeiss mit einer numerischen Apertur von  $1.45$ . Für einen schnelleren Messvorgang wird der Messbereich typischerweise auf einem Bereich von etwa  $60 \times 50 \mu\text{m}^2$  Grundfläche und  $20$  bis  $30 \mu\text{m}$  in der Tiefe mit einer Schrittweite von  $0,2 \mu\text{m}$  eingeschränkt. Die Aufnahme eines solchen Bilder-Stapels benötigt ca.  $5 \text{ s}$ . Da die Aufnahmen nacheinander erzeugt werden, kann sich ein Teilchen, das typischerweise auf etwa zehn Aufnahmen zu sehen ist, für die das Mikroskop etwa  $0,4 \text{ s}$  benötigt, während dieser Zeit bewegen. Dadurch reduziert sich die Genauigkeit, mit der die Teilchenpositionen aus den Bildern bestimmt werden können (Abbildung 4.2). Der zeitliche Abstand zwischen dem Beginn eines neuen Bilder-Stapels wird je nach Art

der Messung zwischen 10 s und 30 min gewählt. Lange Messungen können in zwei bis drei Teilmessungen mit unterschiedlicher zeitlicher Auflösung aufgeteilt werden, um den Beginn der Nukleation zeitlich besser aufzulösen.

## 4.2 Kolloide für fluoreszente konfokale Mikroskopie

Fluoreszente konfokale Mikroskopie stellt mehrere Anforderungen an die verwendeten Teilchen. Zum einen müssen sie einen Farbstoff enthalten, andererseits muss der Brechungsindex des verwendeten Lösungsmittels in etwa mit dem Brechungsindex der verwendeten Teilchen übereinstimmen. Soll zudem Sedimentation in der Probe verhindert werden, muss weiterhin die Dichte des Lösungsmittels mit der Dichte der Teilchen übereinstimmen. Als System, mit dem sich diese Anforderungen gut erfüllen lassen, haben sich PMMA (Polymethylmethacrylat)-Kolloide in organischen Lösungsmitteln erwiesen [Ant86].

PMMA hat eine Dichte von  $1,19 \text{ g/cm}^3$  als makroskopisches Material, PMMA-Kolloide im Lösungsmittel können geringfügig davon abweichen [Pha96]. Um zu verhindern, dass sich durch Van-der-Waals-Anziehung Aggregate aus PMMA-Kolloiden bilden, wenn sich Kolloide sehr nahe kommen, sind die Kolloide sterisch stabilisiert. Dazu sind auf die Oberfläche der Kolloide Poly-(12-hydroxy stearic acid)-Polymere aufgebracht, die fadenartig in das Lösungsmittel ragen. Dadurch werden die Kolloide auf kurzen Distanzen auf Abstand gehalten und die kurzreichweitige Anziehung kompensiert.

An das Lösungsmittel sind zwei Forderungen gestellt, es muss in etwa die gleiche Dichte sowie in etwa den gleichen Brechungsindex haben wie die PMMA-Kolloide. Eine Mischung aus Decahydronaphthalin (Decalin) und Cycloheptylbromid (CHB) erfüllt diese Anforderungen. Decalin ( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ) besteht aus zwei Isomeren mit unterschiedlicher Dichte (trans-Decalin  $\rho_{trans} = 0,866 \text{ g/cm}^3$  sowie cis-Decalin  $\rho_{cis} = 0,897 \text{ g/cm}^3$ , Isomerengemisch  $\rho_{dec} = 0,881 \text{ g/cm}^3$ ). Die Dichte von CHB ( $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$ ) ist  $1,289 \text{ g/cm}^3$ .

Zu Beginn der Probenherstellung waren die Kolloide in Decalin gelöst. Um allfällige Polymerreste im Lösungsmittel zu entfernen, wurde die Kolloidlösung vierfach mit Decalin gewaschen, indem die Kolloidlösung jeweils mit Decalin stark verdünnt wurde. Anschließend wurden durch eine Zentrifuge jeweils alle Kolloide am Boden des Behälters gesammelt und das Lösungsmittel darüber entfernt und durch neues Decalin ersetzt. Danach wurde durch Zugabe von Decalin und CHB in etwa das zu erwartende Mischungsverhältnis des Lösungsmittels hergestellt. Anschließend wurde das Sedimentationsverhalten in einer Zentrifuge mehrfach bei  $2500 \frac{1}{min}$  untersucht. Dies entspricht etwa der 350-fachen Erdbeschleunigung am oberen und der 630-fachen Erdbeschleunigung am unteren Ende des Gefäßes mit der Kolloidlösung. Je nachdem, ob die Kolloide absanken oder aufstiegen, wurde weiteres CHB oder Decalin hinzugegeben. Sobald innerhalb von 16 Stunden keine sichtbare Sedimenta-

	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Brechungsindex
PMMA	1,19	1,491
Decalin	0,881	1,474
CHB	1,289	1,505
Mischung	1,193	1,498 <sup>1</sup>

Tabelle 4.1: Dichte und Brechungsindex von PMMA, Decalin und CHB (Herstellerangaben). Die Brechungsindex-Angaben sind für eine Wellenlänge von 589 nm. Für PMMA beträgt der Brechungsindex bei 488 nm Wellenlänge 1,497, für Decalin und CHB konnten für diese Wellenlänge keine Literaturwerte gefunden werden.

tion mehr festzustellen war, wurde die Kolloidlösung bei  $4800 \frac{1}{min}$  über mehrere Tage abzentrifugiert. Das erhaltene reine Lösungsmittel wurde später nach Bedarf wieder hinzugegeben um den jeweils gewünschten Volumenbruch in der Probe herzustellen.

Da die PMMA-Kolloide bereits zu Beginn der Probenherstellung in Decalin gelöst waren, ließ sich das genaue Mischungsverhältnis von Decalin und CHB nicht exakt abmessen. Durch Abschätzung der ursprünglich vorhandenen Menge Decalin und der später zugegebenen Menge Decalin und CHB konnte das Volumenverhältnis CHB zu Decalin zu 0,783:0,217 und das Massenverhältnis zu 0,840:0,160 mit jeweils einem Fehler von 2 % abgeschätzt werden. Mit der Annahme, dass sich die Dichte des Lösungsmittelgemischs aus dem Volumenverhältnis der beiden Substanzen ergibt, berechnet sich eine Dichte  $\rho_{misch} = 1,200 \text{ g/cm}^3$ . Ein Nachmessen der Dichte des Lösungsmittelgemischs ergab einen Wert von  $\rho_{mess} = 1,193 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$ . Dies entspricht der Dichte von PMMA und einem Volumenmischungsverhältnis von 0,766:0,234.

Aus der gemessenen Dichte  $\rho_{mess}$  ergibt sich ein Brechungsindex von 1,498, ebenfalls unter der Annahme, dass er sich direkt aus dem Mischungsverhältnis berechnen lässt (Tabelle 4.1).

## 4.3 Probenzelle

Die Probenzellen (Abbildung 4.3) bestehen aus verschiedenen Glasplättchen, die mit einem unter UV-Licht aushärtenden Klebstoff (Norland) zusammengeklebt wurden. Grundlage ist ein Mikroskop-Objekt-Träger, darüber ein 0,5 mm dickes Glasplättchen, aus dem ein Bereich für die Kolloidsuspension herausgeschnitten wurde. Darüber befindet sich ein Deckglas mit einer Dicke von ca. 0,15 mm, durch welches die Probe im Mikroskop betrachtet werden kann. Nach Befüllen der Probe wurde die Probenöffnung mit einem Glassplitter verschlossen und zugeklebt. Um die Proben besser vor einem langfristigen Austrocknen zu schützen, wurden sie zusätzlich noch

<sup>1</sup>berechnet über Dichte und Mischungsverhältnis

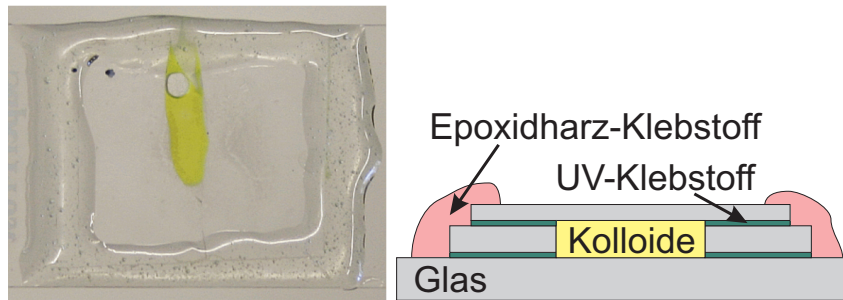


Abbildung 4.3: Bild der Probenzelle und ihr Aufbau.

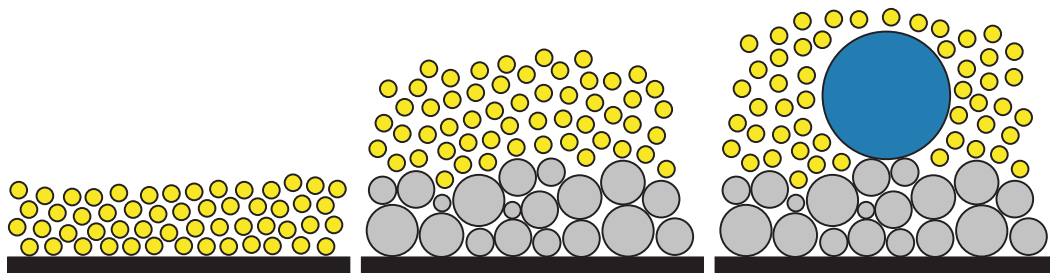


Abbildung 4.4: Verschiedene Oberflächen: glattes Deckglas der Probenzelle (links), Deckglas bedeckt mit ungefärbten, polydispersen PMMA-Kolloiden (Mitte), gekrümmte Oberfläche einer Glaskugel über einer rauhen PMMA-Oberfläche (rechts).

mit einer Schicht Epoxidharz-Klebstoff (Pattex) versehen. Eine beim Befüllen der Probe erzeugte Luftblase ermöglicht es, durch wiederholtes Kippen der Probenzelle die Kolloide in die flüssige Phase zu überführen.

Drei verschiedene Oberflächen wurden untersucht. Zum einen das glatte Deckglas der Probenzelle, auf dem sich schnell einige Lagen Kristall bilden (Abbildung 4.4 links). Um die Kristallbildung ohne Einfluss des glatten Deckglases zu untersuchen, wurde als zweites eine raue Oberfläche verwendet. Diese wurde in den entsprechenden Proben mit einer Schicht aus polydispersen PMMA-Kolloiden (Bangs Laboratories BB01N) auf dem Deckglas realisiert (Abbildung 4.4 Mitte). Diese Kolloide sind ungefärbt und haben einen Durchmesser zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$  bei einem mittleren Radius von 6,5  $\mu\text{m}$ . Sie wurden in Decalin gelöst und auf den Glasflächen verteilt, das Decalin wurde mittels einer Heizplatte verdampft und anschließend wurde für eine Minute auf 130  $^{\circ}\text{C}$  erhitzt (oberhalb der Glasübergangstemperatur von PMMA bei 110  $^{\circ}\text{C}$ ), damit die Kolloide leicht zusammenkleben und auf dem Glas befestigt sind. Die raue Oberfläche ist nicht überall gleichmäßig hoch (Abbildung 4.5), stellenweise ist das Deckglas auch unbeschichtet. Die Messungen wurden in Bereichen durchgeführt, bei denen die PMMA-Schicht möglichst gleichmäßig und durchgehend ist.

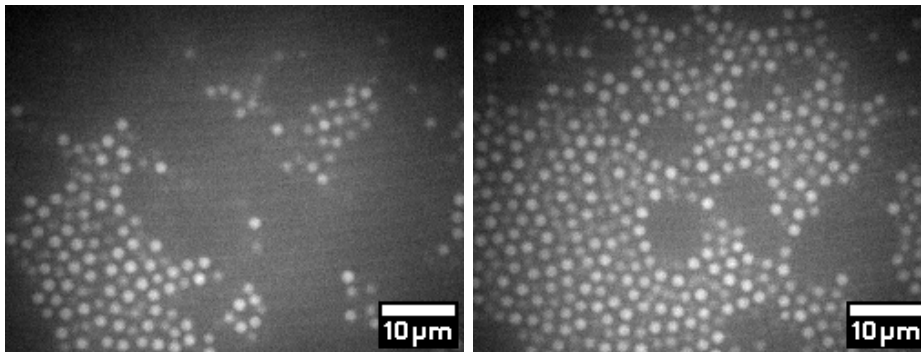


Abbildung 4.5: Mikroskopbild einer rauen Oberfläche. Die dunklen Bereiche zwischen den Kolloiden sind die polydispersen, ungefärbten PMMA-Teilchen der rauen Oberfläche. Das rechte Bild ist  $4 \mu\text{m}$  oberhalb des linken Bildes aufgenommen.

Eine grafische Darstellung der Oberfläche ist möglich, indem ein Gitternetz über die Probe gelegt und für jeden Gitterbereich die Position des Kolloids mit der niedrigsten  $z$ -Koordinate bestimmt wird. Unter der Annahme, dass sich diese Kolloide direkt auf der Oberfläche befinden, lässt sich daraus die Oberfläche rekonstruieren. Da die PMMA-Oberfläche aber aus größeren, ungefärbten Kolloiden besteht, können so die durch die Kugelform entstehenden überhängenden Bereiche der PMMA-Schicht nicht berücksichtigt werden. Weiterhin können sich einzelne gefärbte Kolloide durch die Lücken zwischen den großen PMMA-Kolloiden Richtung Deckglas bewegen, dies kann durch ein Glätten der erhaltenen Oberfläche kompensiert werden. Abbildung 4.6 zeigt eine Rekonstruktion der Oberfläche einer PMMA-Beschichtung.

Als dritte Oberfläche wurden für die Realisierung einer gekrümmten Oberfläche drei verschiedene polydisperse Glaskugelsorten verwendet (Abbildung 4.4 rechts). Diese haben Radien zwischen etwa  $2$  und  $25 \mu\text{m}$ , von etwa  $20$  bis  $30 \mu\text{m}$  sowie von etwa  $50$  bis  $70 \mu\text{m}$ .

## 4.4 Teilchenpositionen

Mit dem konfokalen Mikroskop wurde für jeden Zeitschritt der Messung ein Stapel aus Bildern erzeugt, die jeweils einen Schnitt durch die Probe in der Betrachtungsebene des Mikroskops darstellen. Zur Bestimmung der Teilchenpositionen aus diesen Bildern wurde eine leicht modifizierte Variante der von Crocker und Grier beschriebenen Methode [Cro96] verwendet. Die einzelnen Bilder eines Zeitschritts der Messung werden zu einem dreidimensionalen Bild zusammengeführt, im nachfolgenden Text ist das Koordinatensystem so gewählt, dass die  $x$ - und  $y$ -Richtung innerhalb der Mikroskop-Bildebene liegen und die  $z$ -Richtung senkrecht zur Ebene der Einzelbilder. Die dreidimensionalen Pixel dieses Bildes, Voxel genannt, haben dabei eine

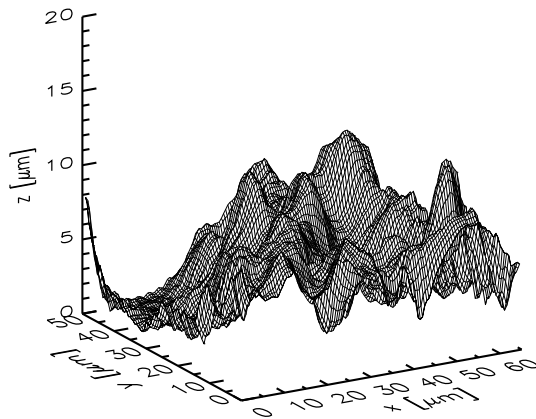


Abbildung 4.6: Errechnete Oberfläche der Messung, aus der in Abbildung 4.5 zwei Schnitte gezeigt sind. Die Koordinatenachsen sind unterschiedlich gestreckt.

unterschiedliche Länge in der  $z$ -Richtung als in der  $x$ - $y$ -Ebene (Abbildung 4.7 a).

Ziel des Algorithmus zur Teilchenbestimmung ist es, die Teilchenpositionen aufgrund des Schwerpunkts der Intensitätsverteilung der Teilchen zu bestimmen. Dies geschieht in mehreren Schritten. Zuerst erfolgt eine Glättung der Intensitätsverteilung in  $z$ -Richtung, um Helligkeitsschwankungen auszugleichen. Die Helligkeit in jeder Bildebene wird so angepasst, dass die über die jeweilige  $x$ - $y$ -Ebene gemittelte Gesamtintensität immer gleich groß ist. In den einzelnen Bildern in der  $x$ - $y$ -Ebene ist das Zentrum der Mikroskopbilder heller als die Ränder des Beobachtungsbereichs. Dies wird jeweils in  $x$ - und  $y$ -Richtung durch ein Polynom vierter Ordnung korrigiert, das an die Intensitätsverteilung angefitzt wird. Dieser Schritt ist für gleichmäßig verteilte Kolloidlösungen optimiert, verbesserte aber auch Bilder von Messungen mit Glaskugeln, die durch den dunklen Bereich innerhalb des Kolloids unterschiedlich ausgeleuchtet sind. Danach wird das dreidimensionale Bild in  $z$ -Richtung um jeweils eine Voxel-Ebene nach oben und unten vergrößert und mit einem Duplikat der danebenliegenden Voxel-Ebene gefüllt, um Teilchen an dieser Randfläche besser erkennen zu können. Abbildung 4.7 b zeigt ein Beispiel für die optimierten Bilder.

Die aufgenommenen Bilder des Mikroskops weisen ein deutliches Rauschen von Pixel zu Pixel auf. Zur Glättung wird eine Faltung des Bildes mit einer Gaußverteilung der Breite eines Pixels durchgeführt. Zudem wird die durchschnittliche Intensität durch eine Faltung mit einer kastenförmigen Funktion der typischen Größe der zu findenden Kolloide bestimmt und vom Ergebnis abgezogen. In den erhaltenen geglätteten Bildern heben sich die Kolloide nun deutlich vom Hintergrund ab und sind deutlicher voneinander getrennt (Abbildung 4.7 c).

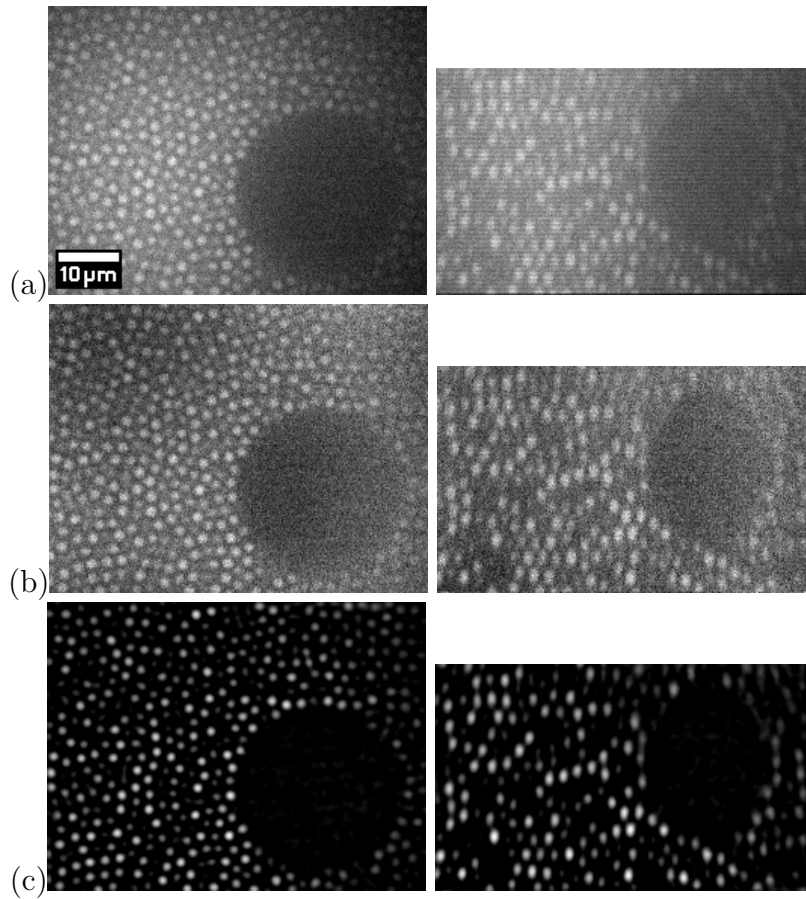


Abbildung 4.7: (a) Originale Mikroskopbilder nach dem Zusammenfügen zu einem dreidimensionalen Bild, links ein Bild in der x-y-Ebene, rechts ein Bild in der x-z-Ebene. Durch die unterschiedliche Auflösung in z-Richtung erscheinen die Kolloide gestreckt. Am rechten Rand sind die Mikroskopbilder jeweils etwas schlechter ausgeleuchtet.  
(b) Dieselben Schnitte durch die Probe nach der Nachbearbeitung der Bilder.  
(c) Dieselben Schnitte durch die Probe nach dem Filtern der Bilder.

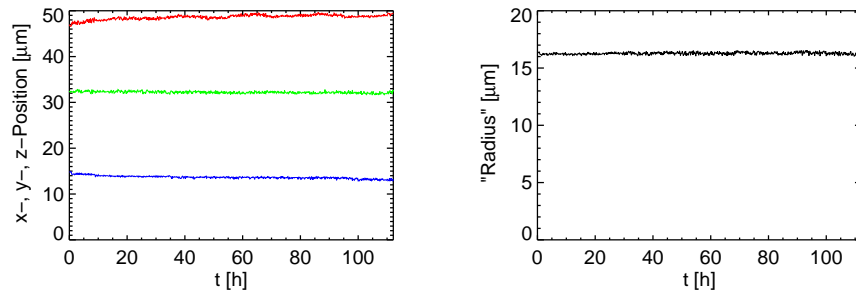


Abbildung 4.8: Position des Mittelpunkts der kugelförmigen gekrümmten Oberfläche im Verlauf einer Messung (links). Rot die x-Koordinate, grün die y-Koordinate und blau die z-Koordinate. Rechts der Abstand des nächstgelegenen Kolloids zum Mittelpunkt der Kugel. Dieser ist größer als der tatsächliche Kugelradius, da der Radius der Kolloide nicht berücksichtigt ist.

Als nächstes werden die Teilchenpositionen aus den Bildern bestimmt. Beginnend mit dem hellsten Voxel, werden lokale Helligkeitsmaxima gesucht. Ist das Voxel in einer Kugel mit einem Radius etwas kleiner als der Teilchenradius das hellste Voxel, wird dieses als Teilchenposition übernommen und in einem Abstand etwas größer als der Teilchenradius alle anderen Voxel als Teilchenpositionen ausgeschlossen. Ist es kein lokales Maximum werden in einem Bereich etwas kleiner als der Teilchenradius alle dunkleren Voxel ausgeschlossen. Anschließend werden solange weitere Helligkeitsmaxima gesucht, bis entweder alle Voxel abgearbeitet sind oder alternativ die Helligkeit in den verbliebenen Voxel unter einem vorzugebenden Grenzwert liegt.

Die gefundenen Teilchenpositionen werden in einem weiteren Schritt verfeinert. Um die gefundenen Voxel mit der größten Helligkeit innerhalb der gefundenen Teilchen wird eine Kugel mit einem Durchmesser etwas größer als ein Teilchendurchmesser herausgeschnitten. Darin wird der Intensitätsschwerpunkt berechnet und als Position des Teilchens übernommen. Durch die Berechnung des Schwerpunkts über viele Voxel hinweg kann die Teilchenposition mit einer Subvoxelgenauigkeit bestimmt werden.

Die Anzahl der durch die vorangehend beschriebene Methode gefundenen Teilchen wurde für einzelne Zeiten der Messung überprüft, indem über die optimierten Mikroskop-Bilder die Teilchenpositionen gelegt wurden. Überprüft wurde, ob zu jedem Teilchen eine Position gefunden wurde und ob an jeder gefundenen Position ein Teilchen im Bild war. In den Ecken der Bilder war die Beleuchtungsintensität geringer und eine Teilchenerkennung schwieriger. Bei Proben mit Glaskugeln, die einen etwas anderen Brechungsindex als das Lösungsmittel hatten, wurden die Bilder bei hohen z-Koordinaten verrauschter und eine Teilchenerkennung daher ebenfalls schwierig. Um ungenaue Teilchenerkennung aufgrund dieser beiden Effekte zu umgehen, wurden bei Bedarf die Ränder des Messbereichs jeweils beschnitten, um nur Teilchen zu betrachten, die deutlich zu erkennen sind. Die erhaltenen Teilchenpositionen in Pixel

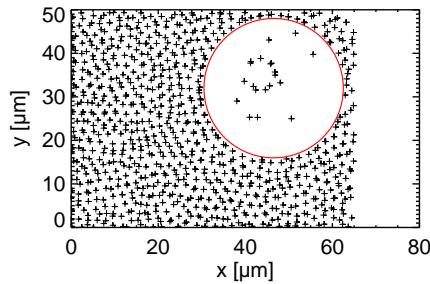


Abbildung 4.9: Projektion der x- und y-Koordinaten der Teilchenpositionen aus einem insgesamt  $4 \mu\text{m}$  dicken Bereich einer Probe um den Schwerpunkt der Glaskugel. Die innerhalb der Glaskugel erkannten, nicht vorhandenen Teilchen lassen sich erkennbar von den realen Teilchen außerhalb unterscheiden. Der rote Kreis stellt den Bereich dar, innerhalb dem alle Teilchenpositionen gelöscht werden. Analog wird parallel auch je ein Schnitt in der x-z- und y-z-Ebene untersucht. Gegenüber Abbildung 4.7 ist die Richtung der y-Achse umgekehrt dargestellt.

wurden in Mikrometer umgerechnet, in x- und y-Richtung entspricht dabei ein Pixel  $0,259 \mu\text{m}$ , in z-Richtung  $0,2 \mu\text{m}$ .

Die Glaskugeln, die in vielen Messungen zum Erzeugen einer gekrümmten Oberfläche vorhanden sind, erscheinen auf den Mikroskop-Bildern nicht völlig dunkel. Einerseits sind die Glaskugeln nicht homogen, so dass sich in diesen teilweise hellere kugelförmige Bereiche erkennen lassen. Andererseits gab es innerhalb der Glaskugeln eine geringe Menge Streulicht der nahen fluoreszenten Kolloide, welches zudem wegen der Kompensation der nicht ideal gleichmäßigen Bildausleuchtung unterschiedlich stark verstärkt wurde. Daher fand die Teilchenerkennungsroutine innerhalb dieser Glaskugeln in Wirklichkeit nicht vorhandene Teilchen. Diese mussten zur weiteren Auswertung entfernt werden, gleichzeitig wurde dabei noch die Position und Größe der Glaskugel für die spätere Auswertung bestimmt. Die Anzahl und Verteilung der zusätzlichen gefundenen Teilchen konnte sich im Laufe der Messung stark ändern. Zudem konnte sich die Probe insgesamt über mehrere Zeitschritte hinweg um einige Mikrometer verschieben, so dass eine vollautomatische Auswertung nicht möglich war (Abbildung 4.8). Es wurden jeweils um einen manuell zu bestimmenden Punkt in der Probe die Teilchenpositionen in drei jeweils  $2 \mu\text{m}$  breiten Schnitten durch die Probe in der x-y-, x-z- und y-z-Ebene dargestellt. Weiterhin wurde in diesen Bildern jeweils der Schnitt durch eine Kugel mit einstellbarem Radius um diesen Punkt herum gezeichnet. Der zentrale Punkt wurde nun manuell so durch die Probe geschoben, dass der Mittelpunkt etwa im Zentrum der zu erkennenden Glaskugel lag und die Kugel um diesen Punkt so groß wie möglich wurde, ohne dass sich ein reales Teilchen innerhalb dieser Kugel befand (Abbildung 4.9). Nachdem dieser Punkt

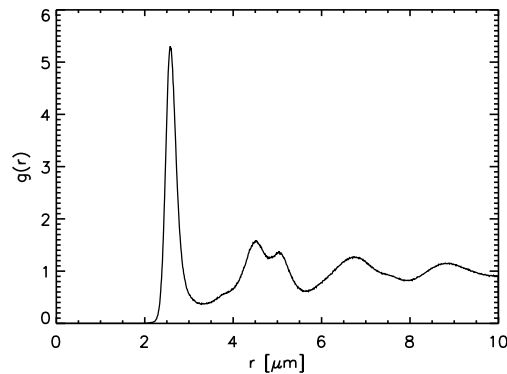


Abbildung 4.10:  $g(r)$  einer Probe bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,36$ .

gefunden wurde, wurden alle Teilchenpositionen innerhalb der Kugel entfernt. Für Glaskugeln, deren Mittelpunkte noch so innerhalb des Bildbereiches lagen, dass in den Ecken des Mikroskopiebildes noch Kolloide sichtbar waren, wurden die Koordinaten der Mittelpunkte noch verfeinert. Es wurde um den Mittelpunkt herum ein Punktgitter mit  $0,1 \mu\text{m}$  Gitterabstand bis zu einem maximalen Abstand von  $1 \mu\text{m}$  gelegt und für jeden Punkt des Gitters der Abstand zum nächstgelegenen Kolloid bestimmt. Der Punkt mit dem größten Abstand wurde als Mittelpunkt für die Glaskugel übernommen und zudem gleichzeitig als Vorschlag für den Mittelpunkt zum nächsten Zeitschritt übernommen. Dadurch konnten minimale Bewegungen der Probe bzw. der Glaskugel korrigiert werden, ohne manuell den Mittelpunkt der Kugel verändern zu müssen. Für Proben mit größeren Glaskugeln, bei denen diese Methode nicht anwendbar ist, wurden die bestimmten Mittelpunkte direkt als Mittelpunkte der Glaskugeln übernommen und die Entfernung dieser Punkte zum jeweils nächstgelegenen Kolloid bestimmt.

## 4.5 Nächste Nachbarn

Aus den erhaltenen Teilchenpositionen wurden die jeweils nächsten Nachbarn der Teilchen bestimmt. Dazu wurde die radiale Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  verwendet, mit welcher der Abstand bestimmt wurde, innerhalb welchem Teilchen als Nachbarpartikel angesehen wurden. Hierzu wurde ein Bereich der Probe ausgewählt, der keine Glaskugel enthielt, ebenfalls wurde am Rand der Probe ein jeweils  $3 \mu\text{m}$  großer Bereich weggeschnitten, um Ungenauigkeiten bei der Teilchenpositionsbestimmung durch nur teilweise am Rand der Mikroskopiebilder sichtbare Teilchen auszuschließen. Innerhalb dieses Probenbereichs wurde die radiale Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  bestimmt. Abbildung 4.10 zeigt als Beispiel ein  $g(r)$  einer Probe bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,36$ .

Der nächste Schritt war die Bestimmung der nächsten Nachbarn. Für denselben Probenbereich, für den zuvor die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  bestimmt worden war, wurde die Teilchenzahldichte  $\rho$  bestimmt. Wird eine homogene Verteilung der Teilchen über diesen Probenabschnitt angenommen, lässt sich die zu erwartende Zahl von Teilchen  $N$  innerhalb einer Kugel mit Radius  $r_{max}$  um ein beliebiges Teilchen bestimmen:

$$N(r_{max}) = \int_0^{r_{max}} 4\pi r^2 \rho g(r) dr \quad (4.1)$$

$r_{max}$  wurde nun so gewählt, dass durchschnittlich  $N = 12$  nächste Nachbarn vorhanden waren, welche für fcc- und hcp-Kristalle zu erwarten sind. Ikosaeder-Strukturen, aus denen sich keine periodischen Kristalle bilden lassen, haben ebenfalls 12 nächste Nachbarn, während für bcc-Kristalle 8 nächste und 6 nur wenig weiter entfernte übernächste Nachbarn zu erwarten sind. Für Systeme, die in einer bcc-Struktur kristallisieren, ist daher eine Wahl von durchschnittlich 14 nächsten Nachbarn nötig. In den Messungen ließen sich aber nur einzelne Teilchen in bcc-Strukturen finden und keine bcc-Kristalle aus mehreren Teilchen. Im Folgenden wurde  $r_{max}$  daher jeweils für durchschnittlich 12 nächste Nachbarn bestimmt. In Anhang A wird detailliert auf Teilchen mit bcc-Struktur und deren Bestimmungsmöglichkeit eingegangen.

Neben der Wahl einer von der Teilchenzahldichte abhängigen Cut-Off-Distanz für die komplette Probe zur Bestimmung nächster Nachbarn existieren noch weitere Möglichkeiten zur Bestimmung nächster Nachbarn. Durch die Voronoi-Konstruktion (Anhang B) wird jedem Teilchen in der Probe der Volumenbereich zugewiesen, in dem für jeden Punkt dieses Teilchen das nächstgelegene ist. Besitzen zwei Voronoi-Zellen eine gemeinsame Grenzfläche, können ihre jeweiligen Teilchen als Nachbarpartikel angesehen werden. Dies ist unabhängig von der Teilchenzahldichte in der Probe [Ber59]. Allerdings ergeben sich für fcc- und hcp-Strukturen im Mittel zwei zusätzliche Voronoi-Grenzflächen zu übernächsten Nachbarn neben den zwölf Grenzflächen zu nächsten Nachbarn (Anhang B). Um dies zu kompensieren, kann die Verteilung der Abstände der nächsten Nachbarn betrachtet werden um die Teilchen mit zu großen Abständen durch eine Cut-Off-Distanz zu entfernen, vergleichbar der vorangehend beschriebenen Methode nur alleine über die Paarverteilungsfunktion. Durch diese Cut-Off-Distanz wird die Nachbarpartikel-Bestimmung mit Voronoi-Konstruktion wieder abhängig von der Teilchenzahldichte. Ein Vergleich dieser beiden Methoden ergab bei Messungen in einem Volumenbruchbereich, bei dem Kristall vorliegt, einen Unterschied bei den gefundenen nächsten Nachbarn bei lediglich etwa einem Promille der Teilchen, so dass auf die Bestimmung über die Voronoi-Zellen verzichtet wurde.

Die Bestimmung der nächsten Nachbarn mittels Voronoi-Konstruktion kann noch optimiert werden, indem nicht der Abstand der Teilchen, sondern die Fläche der Voronoi-Grenzfläche und deren Eckenanzahl betrachtet werden [O'M01]. Eine Anwendung auf das hier verwendete PMMA-Kolloidsystem war allerdings nicht möglich. Die Häufigkeitsverteilung der Anzahl Ecken und Flächeninhalte der Grenzflächen war so verbreitert, dass sich die Voronoi-Grenzflächen der echten nächsten Nachbarn

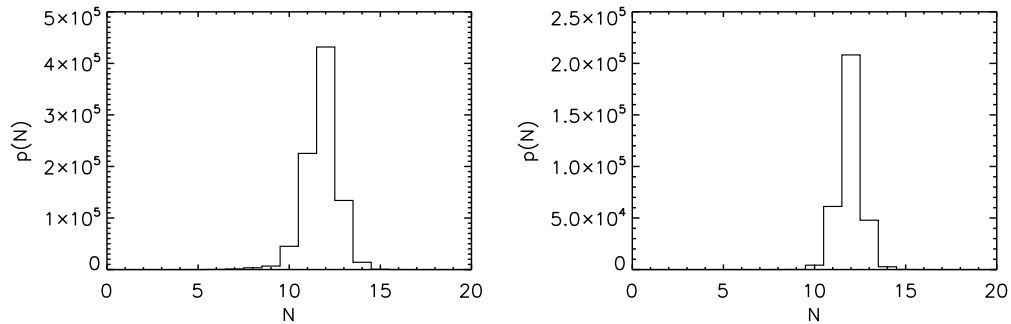


Abbildung 4.11: Häufigkeit der Anzahl Nachbarpartikel  $N$  in der Probe G1 mit Volumenbruch  $\phi = 0,28$ , links alle Teilchen, rechts nur die kristallartigen Teilchen. Die Teilchen am Rand des Messbereichs wurden nicht berücksichtigt.

und die weiter entfernter Teilchen so stark überlagerten, dass eine eindeutige Separation nicht mehr möglich war. Eine Gewichtung der Voronoi-Nachbarn mit der Größe der jeweils zugehörigen Voronoi-Fläche [Mic13] lässt sich für die Bond Order Parameter-Berechnung anwenden, nicht aber für die topologische Betrachtung der Nachbarpartikelanordnung (Kapitel 6) und wurde daher nicht weiter betrachtet. Für Auswertungen während Simulationen, die möglichst schnell durchgeführt werden müssen, existieren Algorithmen wie z.B. bei [Mee09]. Diese wurden aber nicht weiter betrachtet, da sie keinen Vorteil gegenüber der Cut-Off-Methode bieten und die Rechenzeit keine entscheidende Limitierung bei der Auswertung von Experimenten im Nachhinein ist.

Um zu überprüfen, ob die Cut-Off-Distanz zur Bestimmung nächster Nachbarn jeweils korrekt bestimmt wurde, wurde für jede Messung die Häufigkeitsverteilung der Anzahl Nachbarn betrachtet (Abbildung 4.11).

## 4.6 Eigenschaften der Teilchen

### 4.6.1 Teilchendurchmesser

Der Teilchendurchmesser der verwendeten Kolloide ist von Bedeutung für die Bestimmung des Volumenbruchs und die Bestimmung der Wechselwirkungseigenschaften der Teilchen (Abschnitt 4.6.3). Eine Bestimmung der Teilchendurchmesser in Experimenten ist mit einer Unsicherheit behaftet. Reale Kolloide sind keine idealen harte Kugeln, man kann für sie z.B. einen hydrodynamischen Radius bestimmen, den Kernradius, den Radius mit der aufgetragenen Beschichtung für sterisch stabilisierte Teilchen sowie den effektiven Harte-Kugeln-Radius (durch Vergleich des Phasenverhaltens mit den theoretischen Werten eines Harte-Kugeln-Systems). Die Werte die-

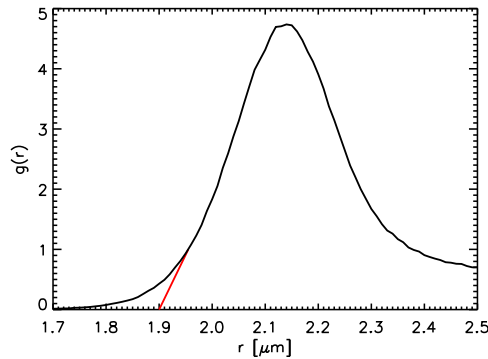


Abbildung 4.12:  $g(r)$  einer Probe mit Volumenbruch  $\phi = 0,45$  kurz vor dem Eintrocknen (schwarz). Am Fuß der Paarverteilungsfunktion ist ein möglicher idealer Verlauf der Kurve für Teilchen mit  $1,9 \mu\text{m}$  Durchmesser eingezeichnet, der gut mit dem gemessenen  $g(r)$  vereinbar ist. Für etwas kleinere Werte ist  $g(r)$  immer noch größer als Null, einerseits durch aufgrund der Polydispersität vorhandener Teilchen mit etwas kleinerem Durchmesser, andererseits kann die Teilchenposition nur mit endlicher Genauigkeit bestimmt werden.

ser Radien unterscheiden sich und unterschiedliche Messmethoden bestimmen jeweils einen dieser Radien [Poo12, Roy13].

Eine direkte Bestimmung durch Ausmessen z.B. mit einem Rasterelektronenmikroskop ist nicht möglich, da die PMMA-Kolloide im Lösungsmittel aufquellen, je nach Lösungsmittel unterschiedlich stark. Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Durchmessers der Teilchen bietet die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  für Proben mit einem hohen Volumenbruch. Für Abstände kleiner als der doppelte Teilchenradius ist die Paarverteilungsfunktion  $g(r) = 0$ . Abhängig von der Ladung der Teilchen und des Volumenbruchs kann die Paarverteilungsfunktion auch darüber hinaus Null sein, ab einem gewissen Abstand steigt sie aber deutlich an. Es wurde eine Probe ausgewählt, die langsam eintrocknete und der gemessene Probenbereich sich in der Nähe des eintrocknenden Bereichs befand. Im  $g(r)$  dieser Messung (Abbildung 4.12) ließ sich der Teilchendurchmesser ungefähr zu  $1,9 \pm 0,05 \mu\text{m}$  abschätzen, indem der Bereich bestimmt wurde, bei dem die Paarverteilungsfunktion gegen Null geht. Dieser Bereich ist allerdings durch die Polydispersität der Teilchen und der endlichen Genauigkeit, mit der die Teilchenpositionen bestimmt werden können, verbreitert. Die Paarverteilungsfunktion wurde so gegen Null verlängert, indem die steile Flanke gerade fortgesetzt wurde, so dass der zu kleinen Radien hin deutlich flachere werdende Teil der Paarverteilungsfunktion ignoriert wird.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Teilchengröße bietet der Vergleich der gemessenen mit berechneten  $g(r)$ . In Abschnitt 4.6.3 wird weiter auf die Bestimmung von Ladung, Abschirmlänge und Kontaktwert eingegangen. Neben den dort

variieren Parameter wurde in zusätzlichen Rechnungen auch die Variation des Teilchenradius erlaubt. Für die verwendeten Messungen ergaben sich Teilchendurchmesser zwischen 1,86 und 1,99  $\mu\text{m}$ , der Durchschnitt aus den bestimmten Durchmessern betrug 1,92  $\mu\text{m}$ .

Im Folgenden wird der Kolloiddurchmesser  $d$  zu 1,9  $\mu\text{m}$  angenommen mit einer Unsicherheit von  $\pm 0,05 \mu\text{m}$ . Durch die Abhängigkeit des Volumenbruchs von  $d^3$  ergibt sich daraus eine relative Unsicherheit bei den bestimmten Volumenbrüchen von etwa 8 %. Für die eintrocknende Probe aus Abbildung 4.12 ergab sich mit diesem Teilchendurchmesser ein Volumenbruch  $\phi = 0,45$ . Der höchste Volumenbruch, der bei der Probenherstellung noch abgefüllt werden konnte, liegt bei  $\phi = 0,43$ .

### 4.6.2 Polydispersität der Teilchen

Im Gegensatz zu theoretischen, perfekten Teilchen sind reale Teilchen nie genau identisch zu einander. Kolloidale Teilchen weisen immer eine Polydispersität in Größe und Ladung auf. Durch diese Unterschiede kann die Wechselwirkung zwischen den Teilchenpaaren variieren, so dass sich bei der Bildung von Kristallen Abweichungen der Teilchenpositionen von den theoretischen Idealpositionen ergeben. Weiterhin beeinflussen diese Unterschiede auch den Nukleationsprozess, so kann sich dadurch das Phasenverhalten verändern. Mit zunehmender Polydispersität wird der Nukleationsvorgang langsamer, bei großen Unterschieden in den Teilcheneigenschaften bildet sich kein Kristall mehr [Bol96, Kof99, Aue01b, Aue05]. Bei einer Polydispersität von über 5 % verlangsamt sich der Nukleationsvorgang deutlich, bei mehr als 12 % wird er unterdrückt [Aue01b]. Die Polydispersität der Durchmesser der verwendeten Teilchen wurde auf zwei Arten bestimmt, durch direktes Ausmessen und durch Dynamische Lichtstreuung. Zum direkten Ausmessen wurde eine Probenzelle mit einem glatten Deckglas verwendet. Direkt auf dem Deckglas bildete sich eine Lage Kolloidteilchen in Kontakt mit dem Deckglas. Von diesen Teilchen wurden mit dem konfokalen Mikroskop Bilder erzeugt und darauf für möglichst viele Teilchen deren Durchmesser im Bild bestimmt. Aus der Verteilung der gemessenen Durchmesser lässt sich die Polydispersität abschätzen, wobei ein Teil der Abweichung auch aus der Ableseungenauigkeit beim Ausmessen in den Bildern entsteht. Aus der gemessenen Durchmesser-Verteilung  $D$  mit den einzelnen Werten  $d_i$  lässt sich der Mittelwert  $d_m$  und die Varianz  $var(D) = \frac{1}{N} \sum_i (d_i - d_m)^2$  bestimmen, die relative Standardabweichung ist dann die Polydispersität der Teilchenradien  $P(D) = \frac{\sqrt{var(D)}}{d_m}$ .

Aus den Bildern ergab sich eine Polydispersität zwischen 5,8 und 9 %. Die Genauigkeit dieser Werte ist durch mehrere Einflüsse limitiert. Da die Bildebene ausgewählt wurde, bei denen die Teilchen im Durchschnitt mit maximalem Durchmesser zu sehen waren, erschienen Teilchen mit größerem oder kleinerem Durchmesser mit einem Schwerpunkt außerhalb dieser Ebene etwas kleiner. Die Bestimmung der Durchmesser ist nur auf einen Pixel genau möglich. In den Bildern, die zur Auswertung in doppel-

ter Auflösung dargestellt wurden, hatte ein einzelnes Teilchen einen Durchmesser von etwa 50 Pixeln, so dass der Durchmesser nur mit begrenzter Genauigkeit bestimmt werden konnte. Innerhalb eines Bildes konnten etwa 130-165 Teilchen bestimmt werden, insgesamt wurden etwa 1600 Teilchen ausgemessen. Da die Beleuchtung in der Mitte des Bildes heller ist als an den Rändern konnten Teilchen in der Bildmitte etwas größer erscheinen als am Rand. Zur Abschätzung der Genauigkeit, mit der die Durchmesser bestimmt werden können, wurde eines der Bilder wiederholt ausgewertet. Dabei schwankte die erhaltene Polydispersität für dieses Bild zwischen minimal 6,4 % und maximal 7,6 %. Die durch die Bilder gewonnenen Polydispersitäten sind mit einem größeren Fehler behaftet und schätzen die Polydispersitäten etwas zu hoch ab.

Mittels Dynamischer Lichtstreuung wurde die Teilchenpolydispersität auf eine zweite Art bestimmt. Gemessen wurde unter Streuwinkeln von  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  und  $60^\circ$  und aus den Korrelationsfunktionen mittels des CONTIN Algorithmus [Pro82] wurde die Größenverteilung bestimmt. Der erhaltende Durchschnittswert 5,6 % ist etwas kleiner als die aus den Teilchenbildern bestimmten Werte.

Durch die Ladung der Teilchen werden diese zueinander auf Abstand gehalten, so dass die Ladungs-Polydispersität im Allgemeinen stärkeren Einfluss als die Radien-Polydispersität hat. Die Ladungs-Polydispersität konnte nicht direkt bestimmt werden, es wird daher angenommen, dass die Ladungsdichte an der Oberfläche konstant ist und somit die Ladungs-Polydispersität der Teilchen von der Polydispersität der Radien abhängt.

Die Polydispersität von etwas mehr als 5 % führt zu einer Verlangsamung des Nukleationsvorgangs. Dadurch dauert es lange, bis die Proben komplett kristallisieren und die Beobachtung dieses Vorgangs ist aufwendig. Im Gegenzug erlaubt der langsame Nukleationsprozess eine gute Beobachtbarkeit der Vorgänge vor und während der Nukleation.

### 4.6.3 Abschirmlänge und Ladung

Zur Charakterisierung der verwendeten kolloidalen Teilchen wurden die Paarverteilungsfunktionen  $g(r)$  verwendet. Diese wurden aus den Teilchenpositionen bestimmt (Abschnitt 4.5) und mit theoretischen Werten verglichen.

Grundlage ist die Ornstein-Zernike-Gleichung, die den Zusammenhang der totalen Korrelationsfunktion  $h(r) = g(r) - 1$  mit der direkten Korrelationsfunktion  $c(r)$  beschreibt (nach [Näg04]):

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \rho \int d\mathbf{r}_3 c(r_{13}) h(r_{23}) \quad (4.2)$$

wobei  $\rho = \frac{N}{V}$  die Teilchenzahldichte ist. Die Ornstein-Zernike-Gleichung lässt sich so interpretieren, dass sich die totale Korrelation  $h(r_{12})$  zwischen zwei Teilchen zusammensetzt aus der direkte Korrelation  $c(r_{12})$  zwischen ihnen sowie eine indirekte

Korrelation durch mehrfache direkte Korrelationen über andere Teilchen hinweg. Die Ornstein-Zernike-Gleichung 4.2 lässt sich in eine geschlossene Integral-Gleichung umschreiben, die sich numerisch lösen lässt, wenn man eine Beziehung, Abschlussbedingung genannt, zwischen der direkten Korrelationsfunktion  $c(r)$  und dem Paarpotential  $u(r)$  annimmt. Für unterschiedliche Systeme gibt es unterschiedliche Abschlussbedingungen. Im Folgenden wird die „hypernetted-chain“-Annahme [Lee59] verwendet, die gut für langreichweitige Wechselwirkungspotenziale wie das Yukawa-Potential geeignet ist (nach [Näg04]):

$$c(r) \approx -\beta u(r) + h(r) - \ln [1 + h(r)] \quad (4.3)$$

bzw.

$$g(r) = h(r) + 1 = e^{-\beta u(r) + h(r) - c(r)} \quad (4.4)$$

Durch das Einführen von  $s(r) = h(r) - c(r)$  lässt sich dies zu

$$c(r) = e^{-\beta u(r) + s(r)} - 1 - s(r) \quad (4.5)$$

umschreiben. Das Einsetzen von  $s(r)$  in Gleichung 4.2 und eine Fourier-Transformation führt zu:

$$\tilde{s}(q) = \frac{\rho \tilde{c}^2(q)}{1 - \rho \tilde{c}(q)} \quad (4.6)$$

Zur Bestimmung der  $g(r)$  mittels Iteration wurde zuerst ein Ausgangswert für  $s(r)$  angenommen. Aus diesem wurde nach Gleichung 4.5 zuerst  $c(r)$  berechnet und daraus  $\tilde{c}(q)$ . Anschließend wurde mit Gleichung 4.6 ein neues  $\tilde{s}(q)$  bzw.  $s(r)$  bestimmt und dieser Wert als neuer Startwert für einen neuen Iterationsschritt verwendet. Dies wurde solange wiederholt bis sich die Werte für  $s(r)$  nicht mehr wesentlich veränderten.

Zum Vergleich mit den gemessenen  $g(r)$  wurden die Parameter für das Paarpotential  $u(r)$  variiert, bis die Summe der quadrierten Differenzen zwischen gemessenen und berechneten  $g(r)$  minimal wurden. Fest vorgegeben war dabei die für die jeweilige Messung bestimmte Teilchenzahldichte  $\rho$  und die relative Permittivität  $\epsilon_r = 6,9 \pm 0,2$  des Lösungsmittels, berechnet aus dem Mischungsverhältnis (Abschnitt 4.2) von Decalin ( $\epsilon_r^{cis} = 2,5$  und  $\epsilon_r^{trans} = 2,4$  [Tsi02]) und CHB ( $\epsilon_r = 7,9$  [Roy03]). Der Teilchendurchmesser, der über das Paarpotential in die Rechnung einging, wurde ebenfalls fest als  $1,9 \mu\text{m}$  vorgegeben (Abschnitt 4.6.1). Variiert vom Programm wurden der Kontaktwert  $B$  und  $\kappa d$ . Dabei zeigte sich, dass sich für einen großen Bereich an Kombinationen von  $B$  und  $\kappa d$  die Summe der Fehlerquadrate ungefähr konstant ist und die erhaltenen Kurven sehr ähnlich sind (Abbildung 4.13). Dadurch, dass das gemessene  $g(r)$  bei kleinen Werten von  $r$  von der idealen Form abweicht und die gemessenen Kurven mit Rauschen belegt sind, können diese kleinen Abweichungen mit nur geringen Auswirkungen auf die Fehlerquadratsumme zu deutlichen Änderungen im Ergebnis führen.

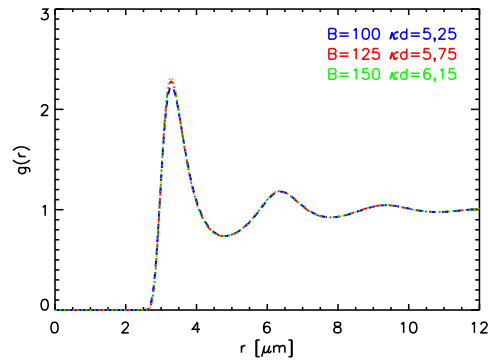


Abbildung 4.13: Vergleich berechneter  $g(r)$  für drei Wertepaare von  $B$  und  $\kappa d$ . Obwohl  $B$  zwischen 100 und 150 variiert, zeigen sich sichtbare Unterschiede nur beim ersten Maximum der Paarverteilungsfunktion, ansonsten liegen die Kurven so dicht, dass ein Unterschied nicht sichtbar ist.

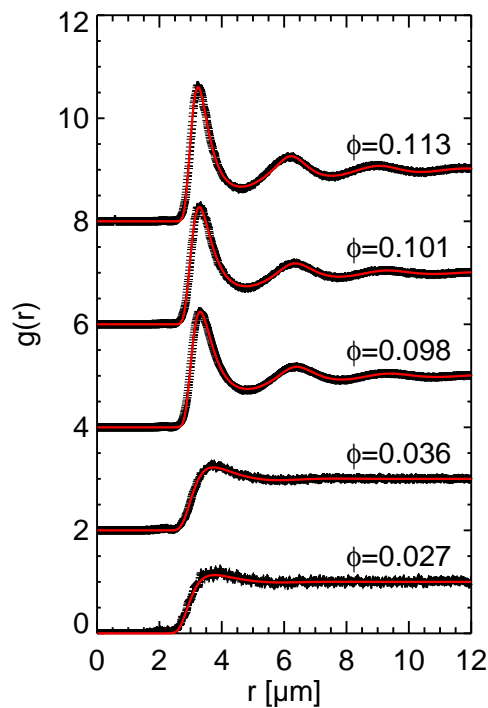


Abbildung 4.14: Gemessene (schwarze Kreuze) und berechnete (rote Linien)  $g(r)$  für verschiedene Volumenbrüche  $\phi$ . Die einzelnen  $g(r)$  sind um einen Wert von zwei gegeneinander verschoben gezeichnet.

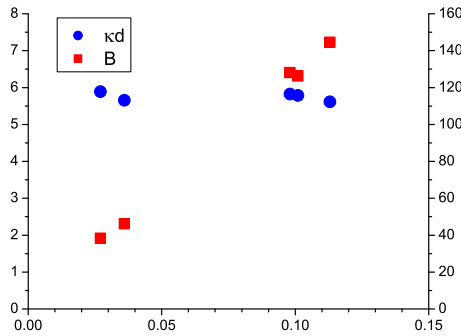


Abbildung 4.15:  $\kappa d$  (blaue Punkte) und Kontaktwert  $B$  (rote Quadrate) für die in Abbildung 4.14 gezeigten berechneten  $g(r)$ . Während  $\kappa d$  etwa konstant ist, nimmt  $B$  um etwa einen Faktor 3,8 zu.

In Abbildung 4.14 sind die gemessenen  $g(r)$  für fünf Volumenbrüche und die berechneten  $g(r)$  dargestellt. Eine Übersicht über die benutzten Werte für  $B$  und  $\kappa d$  ist in Abbildung 4.15 zu finden. Aus den Messungen ergibt sich ein konstantes  $\kappa d$  mit einem gemittelten Wert  $\kappa d = 5,75 \pm 0,5$ .

Die Werte für  $B$  nehmen bei einer Veränderung des Volumenbruchs  $\phi$  von 0,036 auf 0,153 um etwa einen Faktor 3,8 zu. Diese massive Zunahme von  $B$  wurde auch schon in ähnlichen, etwas weniger geladenen Systemen gefunden [Rei06]. Dort wurden die nach der Ornstein-Zernike-Methode berechneten Werte mit einer Simulation verglichen, für kleine Volumenbrüche waren die Ergebnisse beider Methoden vergleichbar, während sich für größere Volumenbrüche die Werte für den Kontaktwert in den Simulationen deutlich weniger änderten. Für eine ungefähre Bestimmung des Kontaktwerts  $B$  der in dieser Arbeit verwendeten Teilchen wurden daher die Werte bei niedrigen Volumenbrüchen herangezogen und auf eine Simulation verzichtet. Der Kontaktwert  $B$  wird im Folgenden als  $42 \pm 8$  angenommen. Der Wert von  $B$  dient in den weiteren Kapiteln nur zum Vergleich mit Simulationen von Kristallen in Abschnitt 6.1 und hat dabei einen geringen Einfluss. Zudem wird  $B$  noch im Nachfolgenden zur Bestimmung der Ladung der Kolloide benötigt. Diese lässt sich aus den ermittelten Werten von  $B$ ,  $\kappa$  und  $d$  berechnen:

$$Z = \sqrt{\frac{Bd}{\lambda_B} \left(1 + \frac{\kappa d}{2}\right)^2} = 382 \pm 147 e \quad (4.7)$$

In Tabelle 4.2 sind die Eigenschaften der Kolloide zusammengetragen.

Teilchendurchmesser $d$	1,9	$\pm 0,05$	$\mu\text{m}$
Bjerrum Länge $\lambda_B$	8,19	$\pm 0,32$	nm
Debye-Hückel-Abschirmlänge $\kappa^{-1}$	330	$\pm 37$	nm
Ladung $Z$	382	$\pm 147$	e
Kontaktwert $B$	42	$\pm 8$	
$\kappa \cdot d$	5,75	$\pm 0,5$	
relative Permittivität $\epsilon_r$	6,9	$\pm 0,2$	
Dichte $\rho$	1,193	$\pm 0,005$	$\text{g}/\text{cm}^3$
Brechungsindex $n$	1,50	$\pm 0,02$	

Tabelle 4.2: Charakteristische Eigenschaften der verwendeten Kolloide und des Lösungsmittelgemischs.

#### 4.6.4 Phasenverhalten

In Abschnitt 3.4 wurde das Phasenverhalten des Harte-Kugeln-Potentials und des Harte-Kugeln-Yukawa-Potentials beschrieben. In den Messungen konnte die Gefrierkonzentration als  $\phi_f = 0,15 \pm 0,01$  bestimmt werden, die Schmelzkonzentration als  $\phi_m = 0,20 \pm 0,02$ . Die Glasübergangskonzentration liegt bei  $\phi_g = 0,34 \pm 0,01$ . Zur Bestimmung dieser Werte wurden die Proben jeweils mehrere Wochen ungestört aufbewahrt und dann der Anteil kristallartiger Teilchen bestimmt. In den Simulationen zum Harte-Kugeln-Yukawa-Potential ([Hyn03], Abbildung 3.3) zeigt sich für die hier verwendeten Werte für  $1/\kappa d = 0,174$  und  $B = 42$  ebenfalls ein sehr kleiner Koexistenzbereich von flüssiger und kristalliner Phase. Die Gefrierkonzentration  $\phi_f$  liegt in den Simulationen mit etwa  $\phi = 0,18$  bei einem Kontaktwert  $B = 39$  etwas höher. Bei der Volumenbruchbestimmung in Experimenten ist ein systematischer Fehler mindestens 3 % zu erwarten [Poo12]. Bei der Bestimmung der Volumenbrüche in den durchgeführten Messungen existiert eine Ungenauigkeit durch die Abhängigkeit vom Teilchenradius in dritter Potenz mit einem relativen Fehler von etwa 8 % (Abschnitt 4.6.1). Darüber hinaus ist der Kontaktwert für das verwendete System nur recht ungenau bestimmt (Abschnitt 4.6.3). Für Simulationen mit höheren Kontaktwerten verschiebt sich  $\phi_f$  zu niedrigeren Volumenbrüchen, so findet sich bei einem Kontaktwert von  $B = 81$  eine Gefrierkonzentration von etwa  $\phi_f = 0,14$ . Die gefundene und die simulierte Gefrierkonzentration sind daher innerhalb der Messunsicherheit miteinander vergleichbar.

## 4.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das konfokale Mikroskop und die Probenherstellung beschrieben und wie sich aus den Bildern des konfokalen Mikroskops die Positionen der Teilchen mit einer sub-pixel Genauigkeit bestimmen lassen. Weiterhin wurde dargestellt, wie die nächsten Nachbarn der Teilchen bestimmt werden, indem durch

Integrieren der Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  eine Cut-Off-Distanz bestimmt wird, bei der die Teilchen im Durchschnitt 12 nächste Nachbarn besitzen. Der Durchmesser der Kolloide im verwendeten Lösungsmittel wurde zu  $1,9 \pm 0,05 \mu\text{m}$  bestimmt. Die Polydispersität wurde auf zwei Arten bestimmt, durch Dynamische Lichtstreuung wurde sie auf etwa 5,6 % bestimmt, während durch die ungenauere Methode des Ausmessen der Teilchen auf Mikroskopbildern etwas größere Polydispersitäten gefunden wurden. Eine Polydispersität in dieser Größe kann zu einer Verlangsamung des Nukleationsvorgang führen. Es wurde gezeigt, wie sich aus den Paarverteilungsfunktionen in der flüssigen Phase die Paarpotentiale zwischen den Teilchen bestimmen ließen. Es ergab sich ein Harte-Kugeln-Yukawa-Potential mit  $B = 42 \pm 8$  und  $\kappa d = 5,75 \pm 0,5$ . Daraus ergab sich eine Ladung der Teilchen von  $382 \pm 147 e$ . Dies führt zu einer Kristallbildung bei deutlich niedrigeren Volumenbrüchen als in einem Harte-Kugeln-System.

# Kapitel 5

## Kristallartige Teilchen und Nuklei

In diesem Kapitel wird die Bestimmung der kristallartigen Teilchen und die Methode zur Bestimmung der Nuklei beschrieben. Weiterhin wird auf die Eigenschaften der Nuklei und ihre zeitliche Verfolgung eingegangen.

Ein Kristall zeichnet sich durch seine Translationssymmetrie aus. Dadurch sind die jeweils nächsten Nachbarpartikel in charakteristischer Orientierung um ein Teilchen herum angeordnet. Im Gegensatz dazu steht die flüssige Phase, bei der weder eine regelmäßige Anordnung der Teilchen noch eine charakteristische Anordnung der Nachbarpartikel vorhanden ist. Durch den sich aus der räumlichen Ausdehnung der Teilchen ergebenden Mindestabstand ist aber auch in der flüssigen Phase die Anordnung der Teilchen nicht völlig zufällig verteilt. Bei höheren Volumenbrüchen in der Flüssigkeit sind deshalb öfters einzelne Gruppen von Nachbarpartikeln eines Teilchens in Strukturen angeordnet, wie sie auch in Kristallen vorkommen, z.B. vier Teilchen angeordnet in den Ecken eines Tetraeders. Es müssen daher Kriterien definiert werden, wie die Teilchen in der flüssigen Phase mit teilweiser kristallartiger Anordnung der Nachbarpartikel von kristallartigen Teilchen mit teilweise vom perfekten Kristall abweichender Anordnung der Nachbarpartikel unterschieden werden können (Abschnitt 5.1).

Zusammenhängende Bereiche aus kristallartigen Teilchen werden zu einem Nukleus zusammengefasst, die hierzu verwendeten Kriterien werden in Abschnitt 5.2 beschrieben, in Abschnitt 5.3 werden die erhaltenen Nuklei charakterisiert. In Abschnitt 5.4 wird auf das Wachstum der Nuklei über viele Zeitschritte der Messung hinweg eingegangen.

### 5.1 Bestimmung kristallartiger Teilchen

Als sehr nützlich zur Unterscheidung zwischen Teilchen in der kristallinen und flüssigen Phase hat sich der  $q_6$ -Bond-Order-Parameter erwiesen [Ste83], da er weitgehend unabhängig von der Struktur der vorhandenen Kristalle ist. Dazu werden zu den jeweils nächsten Nachbarn  $\beta$  eines Teilchens  $\alpha$  die Verbindungsvektoren  $\mathbf{r}_{\alpha\beta}$  zwischen den Teilchenschwerpunkten bestimmt. Diese Verbindungsvektoren zu einem Nachbarpartikel werden im Nachfolgenden Bindung genannt, es handelt sich dabei aber

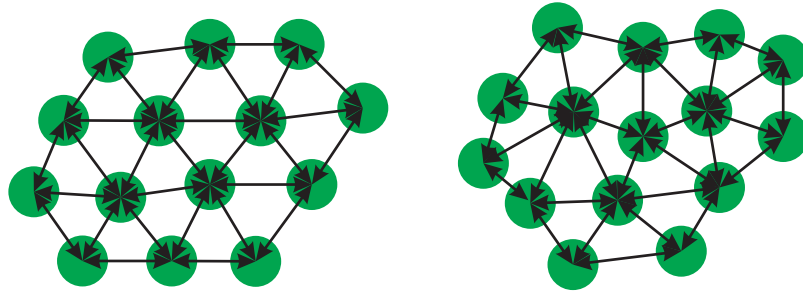


Abbildung 5.1: Bindungen (schwarze Verbindungspfeile) zwischen nächsten Nachbarpartikeln (grün) in einer zweidimensionalen Skizze für eine kristallartige Teilchenanordnung (links) und für Teilchen in der flüssigen Phase (rechts). Die Orientierungen der Bindungen zueinander weisen bei den kristallartigen Teilchen eine typische Anordnung auf (etwa jeweils  $60^\circ$  zueinander), während im anderen Fall die Orientierungen der Bindungen sich von Teilchen zu Teilchen deutlich unterscheiden.

nicht um eine Bindung im chemischen Sinne. In Kristallen sind durch deren regelmäßige Teilchenanordnungen auch die Bindungen regelmäßig angeordnet, während sie für die flüssige Phase relativ zufällig ausgerichtet sind. Abbildung 5.1 illustriert dies an einer zweidimensionalen Skizze.

Bei der Bond Order-Parameter-Betrachtung wird für ein Teilchen  $\alpha$  der komplexe Vektor

$$q_{lm}(\alpha) = \frac{1}{N(\alpha)} \sum_{\beta=1}^{N(\alpha)} Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{\alpha\beta}) \quad (5.1)$$

bestimmt, wobei  $m = -l, \dots, l$  ist,  $Y_{lm}$  die Kugelflächenfunktionen sind und  $\hat{\mathbf{r}}_{\alpha\beta}$  die auf Länge 1 normierten Verbindungsvektoren  $\mathbf{r}_{\alpha\beta}$  zu den  $N(\alpha)$  Nachbarpartikeln. Die Methode zur Bestimmung der nächsten Nachbarpartikeln (Abschnitt 4.5) hat daher Einfluss auf die  $q_{lm}$  [Mic13]. Betrachtet wird in diesem Kapitel nur der 13-komponentige Vektor  $q_{6m}$  für  $l = 6$ .

Eine Bindung zwischen zwei benachbarten Teilchen  $\alpha$  und  $\beta$  wird als kristallartig bezeichnet, wenn die Orientierung der  $q_{6m}$ -Vektoren dieser Teilchen und damit die Anordnung ihrer Nachbarpartikeln ähnlich ist. Dazu wird das Skalarprodukt  $s_q$  der normierten  $q_{6m}$  der beiden Teilchen berechnet:

$$s_q = \sum_{m=-6}^6 \hat{q}_{6m}(\alpha) \hat{q}_{6m}^*(\beta) \quad (5.2)$$

mit

$$\hat{q}_{6m}(\alpha) = \frac{q_{6m}(\alpha)}{|q_{6m}(\alpha)|} \quad (5.3)$$

Ist  $s_q \geq 0,5$  erfüllt, wird die Bindung zwischen den Teilchen kristallartig genannt. Ein Teilchen mit  $n_k \geq 8$  kristallartigen Bindungen zu seinen nächsten Nachbarn

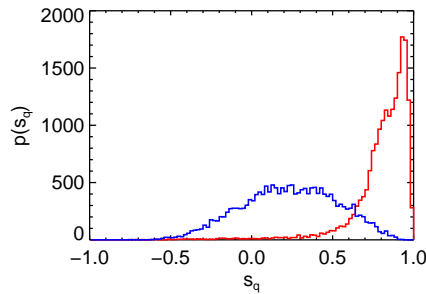


Abbildung 5.2: Häufigkeitsverteilung der  $q_6$ -Skalarprodukte  $s_q$  zweier benachbarter Teilchen. Blau zu Beginn einer Messung mit Volumenbruch  $\phi = 0,17$  in der flüssigen Phase, rot am Schluss der Messung in der durchkristallisierten Probe.

wird kristallartiges Teilchen genannt. Teilchen direkt am Rand des Messbereichs haben aufgrund der fehlenden Nachbarteilchen abweichende  $q_{6m}$  und weniger Nachbarn und werden daher oft nicht als kristallartig erkannt. Diese Randteilchen werden im Folgenden nicht berücksichtigt.

Die optimale Wahl von  $s_q$  und  $n_k$  ist vom verwendeten System abhängig [Mee09]. Die Werte  $s_q \geq 0,5$  und  $n_k \geq 8$  werden ebenfalls für PMMA-Kolloidsysteme mit geringerer Ladung der Teilchen z.B. in [Gas01, San11] verwendet. In z.B. [Wol95] wird  $s_q \geq 0,5$  und  $n_k \geq 7$  für kristallartige Teilchen gefordert. Ebenfalls verbreitet ist  $s_q \geq 0,7$  und minimales  $n_k$  in einem Bereich zwischen 5 und 9, z.B. in [Pus09, Her10]. In [Aue04b, Aue05] werden die  $q_{6m}$  im Skalarprodukt (Gleichung 5.2) nicht normiert und für ein Harte-Kugeln-System für kristallartige Bindungen die Forderung aufgestellt, dass das Skalarprodukt größer als 20 ist und ein kristallartiges Teilchen mindestens sechs kristallartige Bindungen hat.

In Abbildung 5.2 ist eine Häufigkeitsverteilung der  $q_6$ -Skalarprodukte  $s_q$  für jeweils die flüssige und kristalline Phase dargestellt. Im durchkristallisierten Fall gilt für den Großteil der Bindungen  $s_q > 0,5$ . Abbildung 5.3 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Anzahl kristallartiger Nachbarteilchen für  $s_q \geq 0,5$  und  $s_q \geq 0,7$ . Für  $s_q \geq 0,5$  werden im kristallartigen Fall die meisten Bindungen als kristallartig erkannt, zusammen mit  $n_k \geq 8$  werden in dieser Messung 96,8 % der Teilchen als kristallartig identifiziert. Auch in der flüssigen Phase werden mit  $s_q \geq 0,5$  noch relativ viele kristallartige Bindungen erkannt, die zusätzliche Bedingung  $n_k \geq 8$  wird aber nur von sehr wenigen Teilchen erfüllt, so dass nur 1,5 % der Teilchen als kristallartig erkannt werden. Für  $s_q \geq 0,7$  werden zwar in der flüssigen Phase weniger kristallartige Bindungen gefunden, dafür muss der Grenzwert für  $n_k$  aber auf etwa vier reduziert werden, um die kristallartigen Teilchen erkennen zu können, so dass sich der Anteil der kristallartigen Teilchen in der flüssigen Phase nur auf 1,2 % reduziert. Die Verteilung der kristallartigen Bindungen zu Nachbarteilchen verschiebt sich mit  $s_q \geq 0,7$  zu kleine-

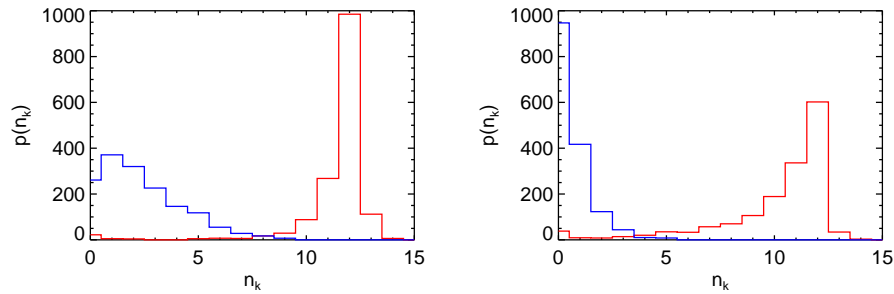


Abbildung 5.3: Häufigkeitsverteilung der Anzahl kristallartiger Nachbarn  $n_k$  für die flüssige Phase (blau) und die durchkristallisierte Probe (rot) aus Abbildung 5.2. Links für einen Grenzwert des Skalarprodukts für kristallartige Bindungen von  $s_q \geq 0,5$  und rechts für  $s_q \geq 0,7$ .

ren Werten. Für große, gleichmäßige Kristalle werden mit  $s_q \geq 0,5$  großteils zwölf kristallartige Bindungen zu den meist zwölf nächsten Nachbarn gefunden, während für  $s_q \geq 0,7$  es auch im Kristall viel nicht-kristallartige Bindungen zwischen den Teilchen gibt.

Eine Wahl von  $s_q \geq 0,5$  und  $n_k \geq 8$  führt somit zu Verteilungen, die besser zu der Erwartung für perfekten fcc-/hcp-Kristall passen und wird daher im Nachfolgenden verwendet.

## 5.2 Bestimmung der Nuklei

Die im vorangehenden Abschnitt bestimmten kristallartigen Teilchen müssen den einzelnen Nuklei zugeordnet werden. Die einfachste Methode hierzu ist, alle kristallartigen Teilchen, die mit den jeweils anderen kristallartigen Nachbarteilchen durch mindestens eine kristallartige Bindung verbunden sind, zu einem Nukleus zusammenzufassen. Diese Methode kann zu sehr großen Nuklei mit einer fraktalen Form führen, bei denen einzelne Bereiche mit jeweils vielen benachbarten Teilchen durch nur wenige oder einzelne Bindungen verbunden sind (Abbildung 5.4). Weiterhin kann die Orientierung in den einzelnen Teilbereichen der Nuklei sehr unterschiedlich sein. Die Verbindung größerer kristallartiger Bereiche über nur einzelne Bindungen hinweg kann bei der zeitlichen Verfolgung der Nuklei über einen längeren Zeitraum zu Schwierigkeiten führen. Ein Nukleus, der bei einem Zeitschritt der Messung über eine einzelne Bindung mit einem eigentlich räumlich getrennt liegendem anderen Nukleus zu einem großen Nukleus verbunden ist, kann im nächsten Zeitschritt, wenn die einzelne Bindung nicht mehr gefunden wird, als zwei getrennte Nuklei betrachtet werden (z.B. weil für die Bindung das Skalarprodukt  $s_q$  in Gleichung 5.2 um den Wert 0,5 herum fluktuiert). In einem späteren Zeitschritt der Messung können

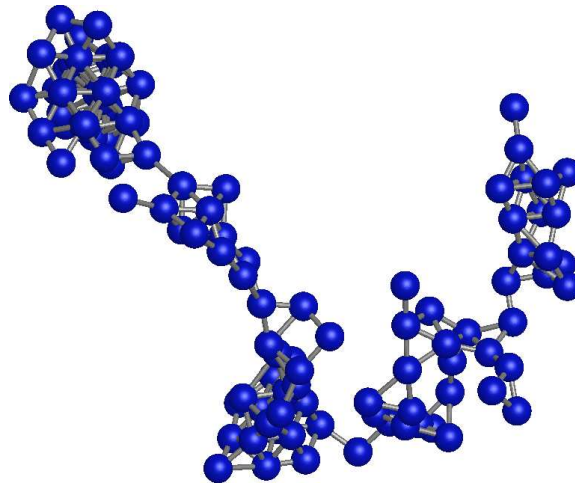


Abbildung 5.4: Ein Nukleus in einer Messung mit Volumenbruch  $\phi = 0,32$ . Der Nukleus besteht aus allen kristallartigen Teilchen, die jeweils mit mindestens einer kristallartigen Bindung (grau) untereinander verbunden sind. An insgesamt vier Stellen sind die verschiedenen größeren Teilbereiche des Nukleus nur über eine Bindung oder ein Teilchen hinweg verbunden.

dann die Nuklei wieder vereint werden. Durch diese „zufälligen“ Verbindungen der Nuklei können sehr große Schwankungen in den Nukleusgrößen und den Positionen der Schwerpunkte der Nuklei entstehen. Im hier verwendeten Teilchensystem, bei dem einerseits relativ viele sehr kleine Nuklei vorhanden sind und andererseits die Abstände zwischen zwei Zeitschritten der Messung groß sind, ist es aufgrund der Fluktuation in Größe und Position nicht möglich, solche Nuklei über einen längeren Zeitraum verlässlich zu verfolgen. Daher wurde eine Methode entwickelt, welche die Orientierung der Teilchen innerhalb der Nuklei berücksichtigt und eine minimale Anzahl von Bindungen zwischen den Teilchen eines Nukleus fordert. Diese erlaubt ein Verfolgen der Nuklei über viele Zeitschritte.

### 5.2.1 Bestimmung der Nuklei unter Berücksichtigung der $q_6$ -Vektoren

Grundidee dieser Methode zur Bestimmung der Nuklei ist es, möglichst im Zentrum eines Nukleus mit einem Teilchen zu beginnen und dann schrittweise Teilchen mit einer ähnlichen Orientierung und vielen kristallartigen Bindungen hinzuzufügen.

Es werden jeweils zusammenhängende Bereiche aus kristallartigen Teilchen, nachfolgend Cluster genannt, untersucht, aus denen am Schluss die Nuklei gebildet werden. Anfangs werden kleine Cluster mit möglichst vielen kristallartigen Bindungen gesucht und diese schrittweise um weitere Teilchen ergänzt sowie mit anderen Clustern verschmolzen. Zur Berücksichtigung der Orientierung der Cluster wird dabei der

Mittelwert  $\bar{q}_{6m}$  über die  $q_{6m}$  aller  $N$  Teilchen des Clusters  $\alpha$  gebildet:

$$\bar{q}_{6m}(\alpha) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N q_{6m}(\alpha_i) \quad (5.4)$$

Isolierte kristallartige Teilchen können dabei auch als Einteilchen-Cluster angesehen werden, es gilt dann  $\bar{q}_{6m}(\alpha) = q_{6m}(\alpha)$ . Als nötiges Kriterium zum Verschmelzen benachbarter Cluster  $\alpha$  und  $\beta$  zu einem einzigen Cluster und zum Hinzufügen von kristallartigen Teilchen zu einem Cluster wird analog zur Definition kristallartiger Bindungen (Gleichung 5.2) ihr Skalarprodukt verwendet:

$$\sum_{m=-6}^6 \hat{q}_{6m}(\alpha) \hat{q}_{6m}^*(\beta) \geq 0,5 \quad (5.5)$$

mit

$$\hat{q}_{6m}(\alpha) = \frac{\bar{q}_{6m}(\alpha)}{|\bar{q}_{6m}(\alpha)|} \quad (5.6)$$

Diese Bedingung an das Skalarprodukt wird im folgenden Text *ähnliche Orientierung der  $q_{6m}$ -Vektoren* genannt. Zusätzlich wird eine jeweils angepasste Mindestanzahl an kristallartigen Bindungen zwischen den beiden Clustern bzw. dem Cluster und dem hinzuzufügenden Teilchen gefordert.

Startpunkt der Clustererkennung sind die Teilchen mit mindestens zwölf kristallartigen Bindungen. Von diesen ist anzunehmen, dass sie sich im Inneren eines Clusters in einem Bereich hoher Symmetrie und vielen kristallartigen Teilchen befinden. Daher wird im Zentrum der Nuklei begonnen, wo auch die Orientierung der  $q_{6m}$ -Vektoren im Allgemeinen ähnlich dem des gesamten Nukleus ist. An der Oberfläche der Nuklei kann durch den Kontakt mit Nachbarpartikeln in der flüssigen Phase die Orientierung der  $q_{6m}$ -Vektoren weniger geordnet sein, diese Bereiche werden daher erst später hinzugefügt.

Die mit kristallartigen Bindungen verbundenen Nachbarpartikeln werden ebenfalls diesen Anfangsclustern zugewiesen (Abbildung 5.5 a). Ist ein Nachbar bereits Teil eines anderen Clusters werden diese beiden Cluster verschmolzen, sofern ihre  $q_{6m}$ -Vektoren ähnliche Orientierungen haben.

Als nächstes werden Teilchen hinzugefügt, die mindestens drei kristallartige Bindungen zu einem Cluster haben, sofern sie eine ähnliche Orientierung der  $q_{6m}$ -Vektoren haben (Abbildung 5.5 b). Im Anschluss daran werden Cluster verschmolzen, sofern sie eine ähnliche Orientierung der  $q_{6m}$ -Vektoren haben und mindestens 50 % der Bindungen zwischen den beiden Clustern kristallartige Bindungen sind.

Das Hinzufügen von Teilchen und das Verschmelzen der Cluster wird so lange wiederholt, bis es keine weiteren Veränderungen in der Clustergröße mehr gibt. Anschließend wird die Anzahl der nötigen kristallartigen Bindungen für einen neuen Cluster um eins reduziert und das Hinzufügen von Teilchen und Verschmelzen von

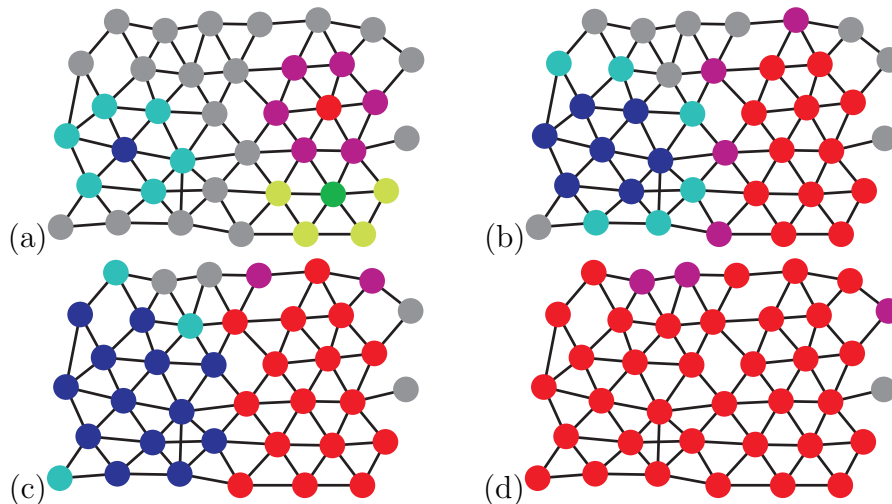


Abbildung 5.5: Clusterbestimmung:

(a) Anfangscluster (rot, blau, grün) mit zwölf (in der zweidimensionalen Skizze sechs) kristallartigen Bindungen zu nächsten Nachbarn. Diese Nachbarpartikel (pink, türkis, hellgrün) werden dem Anfangscluster hinzugefügt. Sind sie bereits Teil eines anderen Clusters, wird geprüft, ob sie verschmolzen werden können. Der rote und der grüne Cluster in der Skizze werden verschmolzen.

(b) Teilchen mit mindestens drei kristallartigen Bindungen zu einem Cluster (in der zweidimensionalen Skizze nur als zwei Bindungen dargestellt) werden diesem Cluster hinzugefügt, sofern die gemittelten  $q_{6m}$ -Werte ähnlich sind. Anschließend wird geprüft, ob Cluster verschmolzen werden können, der rote und der blaue Cluster haben in der Skizze dazu noch zu wenig kristallartige Bindungen untereinander.

(c) Weitere Teilchen werden hinzugefügt, nun werden auch der rote und der blaue Cluster zusammengefügt.

(d) Hinzufügen weiterer Teilchen, das verbliebene graue Teilchen hat nur eine kristallartige Bindung zum roten Cluster und wird daher erst am Ende, wenn die Anforderung für die Anzahl kristallartiger Bindungen reduziert wird, dem roten Cluster hinzugefügt.

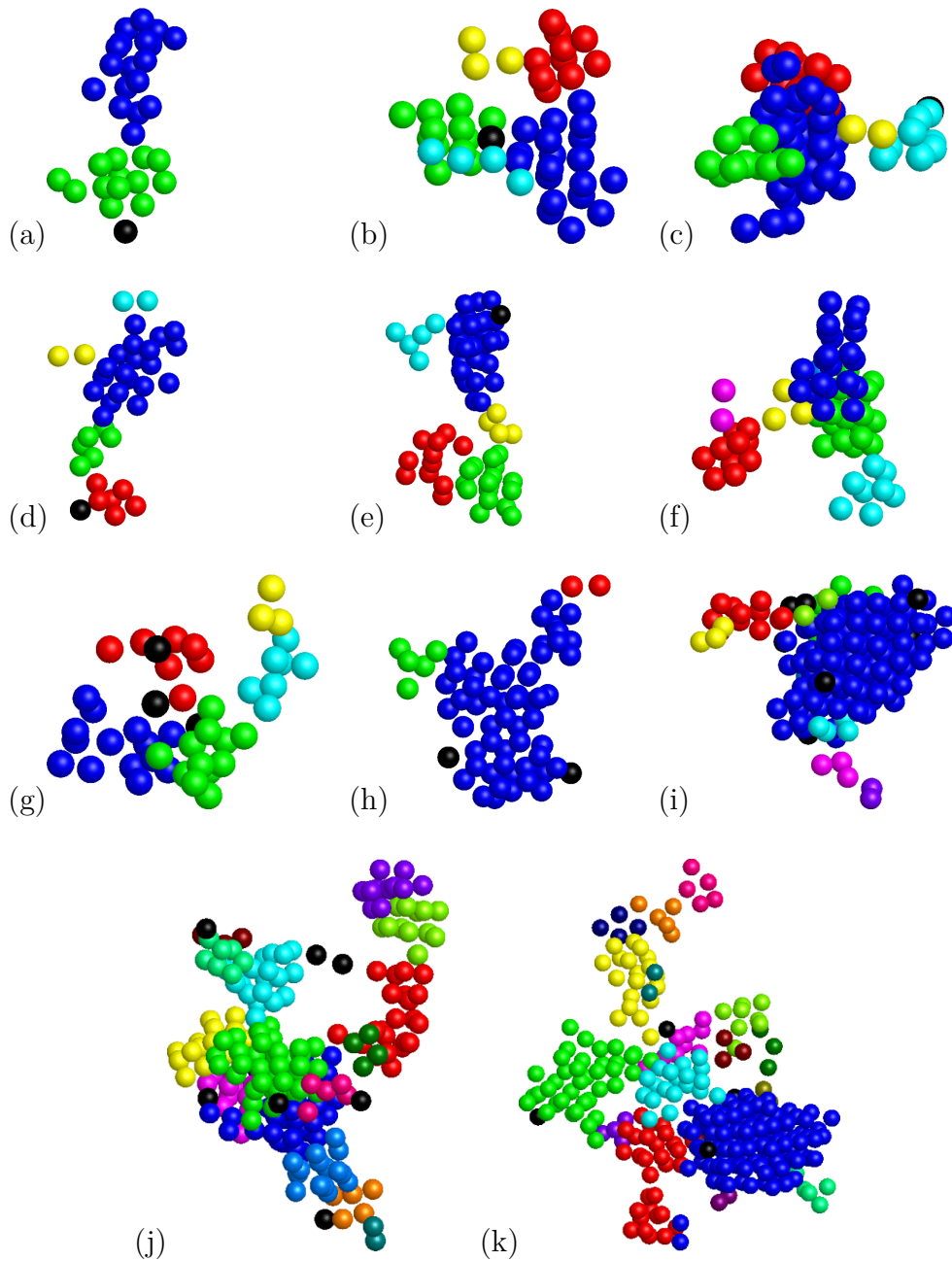


Abbildung 5.6: Mit der Bindungsmethode bestimmte Nuklei (jeweils alle Teilchen in einem Bild). Die aus denselben Teilchen bestehenden mit der  $q_6$ -Methode bestimmten Nuklei sind in verschiedenen Farben dargestellt. Mit der  $q_6$ -Methode werden die Nuklei kleiner und kompakter. Bereiche mit nur einer Verbindung über einzelne Teilchen bzw. Bindungen hinweg werden getrennt.

Clustern fortgesetzt. Sobald auch hier keine weiteren Veränderungen bei den Clustern mehr auftreten, wird die Anzahl der nötigen kristallartigen Bindungen wieder um eins reduziert.

Ist die Anzahl der nötigen kristallartigen Bindungen für neue Cluster nur noch zwei bzw. eins, wird auch die Anzahl der nötigen Bindungen zum Hinzufügen eines Teilchens zu einem Cluster auf zwei bzw. eins reduziert. Die nach dem letzten Schritt vorhandenen Cluster sind die im Weiteren betrachteten Nuklei, kristallartige Teilchen ohne kristallartige Bindungen zu einem anderen kristallartigen Teilchen werden zu Ein-Teilchen-Nuklei.

## 5.3 Eigenschaften der Nuklei

Im Folgenden werden die mit der vorangehend beschriebenen Methode bestimmten Nuklei genauer charakterisiert. Gleichzeitig werden ihre Eigenschaften mit der Methode verglichen, bei der die Nuklei alleine durch kristallartige Bindungen untereinander bestimmt werden. Die Nukleus-Bestimmung unter Berücksichtigung der  $q_6$ -Orientierung der Teilchen und einer Mindestanzahl Bindungen wird im Folgenden  *$q_6$ -Methode* genannt, die Nukleus-Bestimmung alleine unter Berücksichtigung der kristallartigen Bindungen *Bindungsmethode*.

Der Vergleich der Bindungsmethode mit der  $q_6$ -Methode zeigt, dass die Teilchen eines einzelnen Nukleus der Bindungsmethode bei der  $q_6$ -Methode auf mehrere kleine Nuklei aufgeteilt sein können. In Abbildung 5.6 sind einige der mit der Bindungsmethode gefundenen Nuklei dargestellt und die Teilchen, die jeweils mit der  $q_6$ -Methode unterschiedlichen kleineren Nuklei zugewiesen wurden, farblich gekennzeichnet. Bindungen verschiedener Nukleusbereiche über einzelne Teilchen hinweg werden mit der  $q_6$ -Methode gut unterdrückt, vereinzelt werden Nuklei aber auch in unterschiedliche Nuklei mit großer Kontaktfläche zwischeneinander aufgespalten, wenn in den verschiedenen Bereichen eine unterschiedliche Orientierung vorliegt.

### 5.3.1 Größenverteilung und Anzahl der Nuklei

Bei Nukleus-Bestimmung mit der  $q_6$ -Methode werden mehr und kleinere Nuklei gefunden als bei der Bindungsmethode (Abbildung 5.7). Dies spiegelt sich auch in der Teilchenanzahl des größten Nukleus (Abbildung 5.8 links) zu einem Zeitschritt wieder. Durch einzelne wenige kristallartige Bindungen können bei der Bindungsmethode große Bereiche unterschiedlicher Orientierung zu einem Nukleus zusammengefasst werden. Bei  $q_6$ -Methode können auch sich berührende, unterschiedlich orientierte Nuklei getrennt bleiben. Dadurch werden weniger Nuklei verschmolzen, was sich in der Anzahl Nuklei je Zeitschritt niederschlägt (Abbildung 5.8 rechts). Es können kleine, kurzlebige Nuklei nahe eines anderen Nukleus entstehen, die bei der  $q_6$ -Methode nicht verschmolzen werden. Weiterhin trennt die  $q_6$ -Methode gelegentlich kleine Nu-

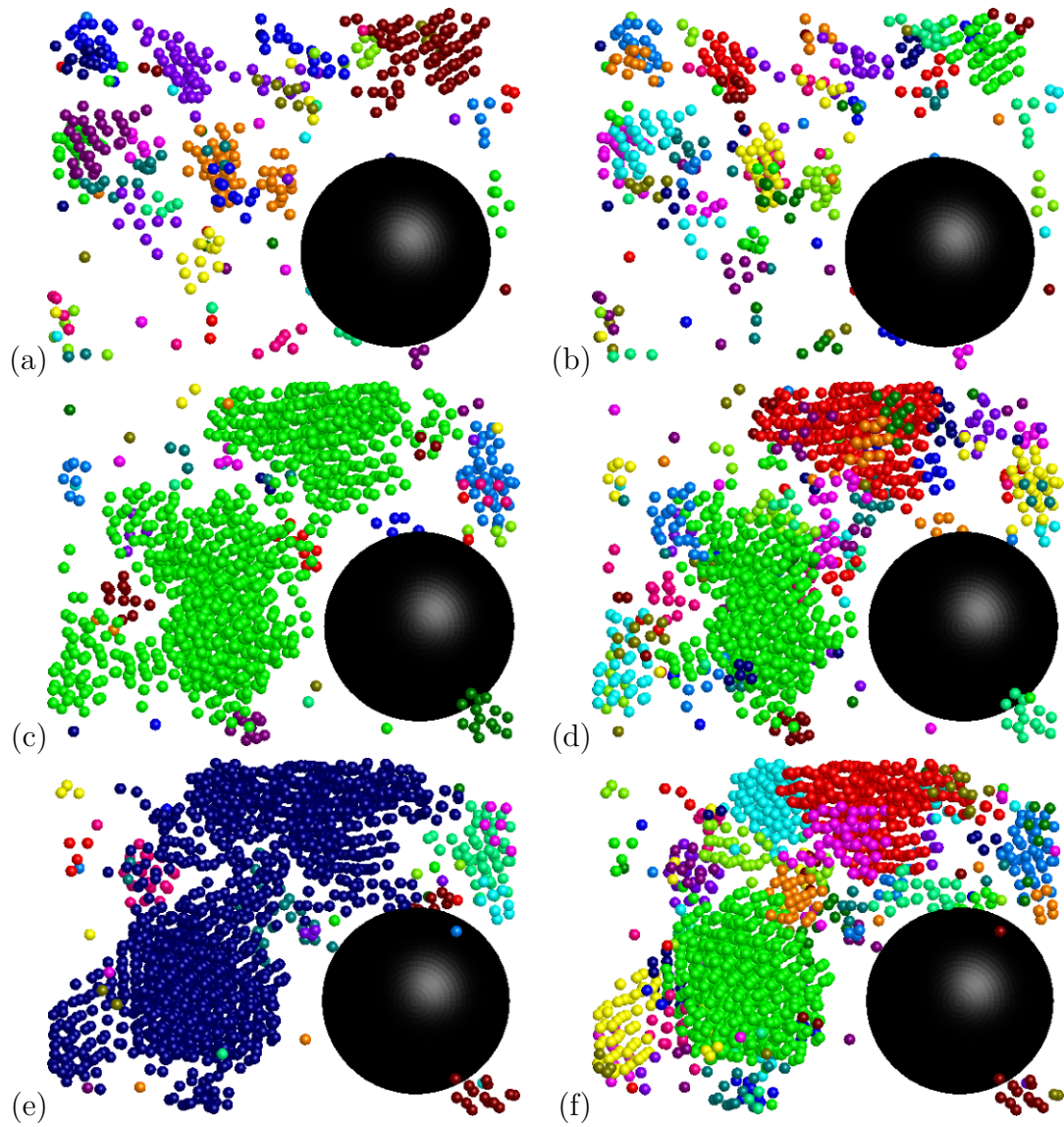


Abbildung 5.7: Vergleich der Nuklei bei Bestimmung mit der Bindungsmethode (a, c, e) und der  $q_6$ -Methode (b, d, f) der Messung G1 mit Volumenbruch  $\phi = 0,28$  und einer Glaskugel von  $12 \mu\text{m}$  Durchmesser (schwarz) zu Beginn der Messung (a und b), nach 17 Stunden (c und d) und nach 34 Stunden (e und f). Die Nuklei sind in verschiedenen Farben dargestellt. Bei der  $q_6$ -Methode werden die gefundenen Nuklei durchschnittlich kleiner und ein Zusammenfügen von sich mit nur einzelnen Teilchen berührenden Nuklei wird verhindert.

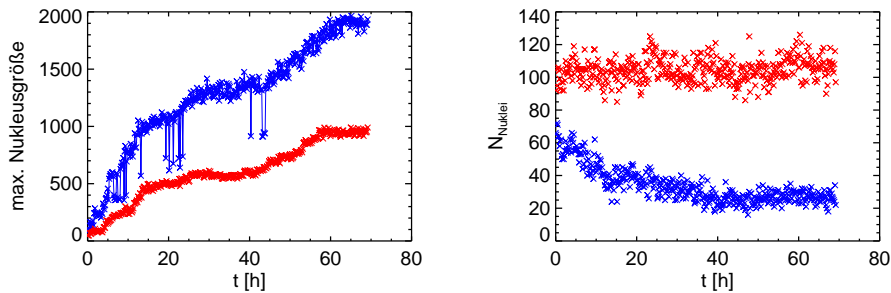


Abbildung 5.8: Links: Teilchenzahl des jeweils größten Nukleus der Messung G1 aus Abbildung 5.7 in Abhängigkeit von der Messdauer. Bei der Nukleus-Bestimmung mit der  $q_6$ -Methode (rote Kurve) ist der jeweils größte Nukleus kleiner als bei der Bindungsmethode (blaue Kurve). Bei der Bindungsmethode zeigen sich deutliche Fluktuationen in der Teilchenzahl zwischen verschiedenen Zeitschritten.

Rechts: Anzahl Nuklei in Abhängigkeit der Zeit. Bei der Bindungsmethode (blau) sind weniger Nuklei vorhanden, zudem sinkt die Anzahl der Nuklei bei zunehmendem Anteil kristallartiger Teilchen, da sich immer mehr Nuklei berühren und vereint werden, während bei der  $q_6$ -Methode (rot) sich berührende Nuklei nur bei Erfüllung zusätzlicher Kriterien vereint werden.

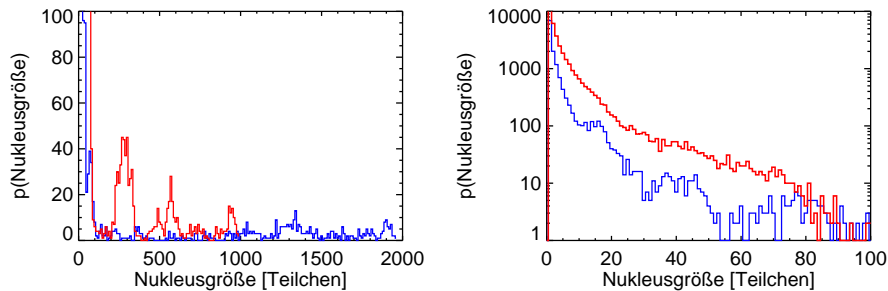


Abbildung 5.9: Häufigkeit der Nukleusgrößen für alle Zeiten der in Abbildung 5.8 gezeigten Messung G1. Links für alle, rechts nur für kleine Nukleusgrößen. Für kleine Nukleusgrößen werden bei der  $q_6$ -Methode mehr Nuklei gefunden (rot), während sehr große Nuklei nur bei der Bindungsmethode (blau) gefunden werden. Die rote Kurve zeigt im Bereich um 300 Teilchen den zweitgrößten Nukleus, der teilweise aus dem Messbereich herausgewachsen ist und nur langsam wächst. Bei mehr als 400 Teilchen ist der in Abbildung 5.8 links dargestellte größte Nukleus für größere Zeiten zu erkennen.

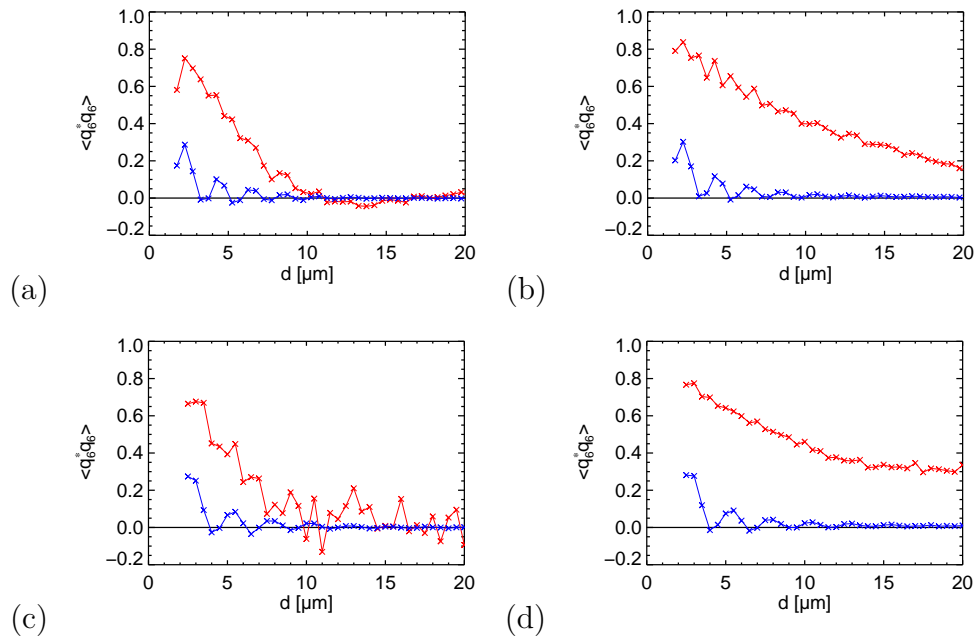


Abbildung 5.10:  $q_6$ -Korrelation der kristallartigen Teilchen (rot) und der nicht-kristallartigen Teilchen (blau) in Abhängigkeit des Abstands zueinander bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,28$  (a, b) bzw.  $\phi = 0,17$  (c, d). (a, c) zu Beginn der Messung mit nur wenigen kristallartigen Teilchen. (b, d) nachdem der Messbereich zu jeweils etwa einem Drittel durchkristallisiert war, hier sind die  $q_6$ -Werte über einen größeren Teilchenabstand hinweg korreliert.

klei auf der Oberfläche eines größeren Nukleus ab, wenn aufgrund des Kontaktes mit der flüssigen Phase die  $q_6$ -Werte zu unterschiedlich sind, so dass zusätzliche Nuklei gefunden werden. Bei der Nukleus-Bestimmung mit der  $q_6$ -Methode finden sich mehr, dafür kleinere Nuklei als bei der Bindungsmethode. Sehr große Nuklei sind vor allem bei letzterer zu finden (Abbildung 5.9).

### 5.3.2 $q_6$ -Korrelation der Nuklei

Zur Bestimmung kristallartiger Bindungen wird ein unterer Grenzwert von 0,5 für das Skalarprodukt der  $q_6$ -Vektoren nächster Nachbarn benutzt (Gleichung 5.2). Kristallartige Nachbarpartikel haben daher ähnlich orientierte  $q_6$ -Vektoren, so dass die  $q_6$ -Vektoren kristallartiger Teilchen in der Nähe zueinander korreliert sind (Abbildung 5.10). Bei der  $q_6$ -Korrelation innerhalb der Nuklei (Abbildung 5.11) findet sich wie zu erwarten bei der Bestimmung der Nuklei mit der  $q_6$ -Methode eine größere Korrelation der  $q_6$ -Werte der Teilchen innerhalb der Nuklei als bei Bestimmung mit der Bindungsmethode. Durch die mit der  $q_6$ -Methode gefundenen kompakteren Nuklei haben benachbarte Nuklei eine etwas größere  $q_6$ -Korrelation (Abbildung 5.12).

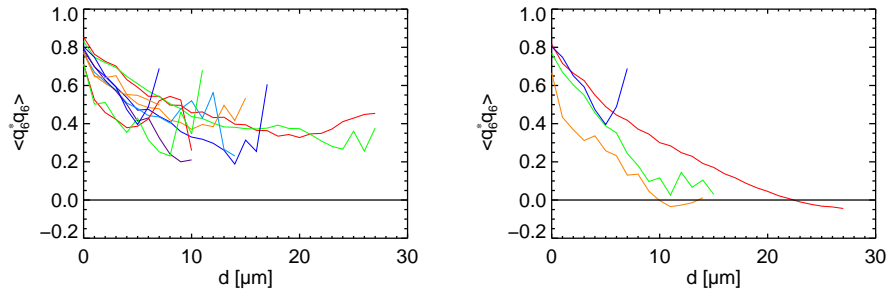


Abbildung 5.11:  $q_6$ -Korrelation innerhalb der Nuklei mit mindestens 20 Teilchen der in Abbildung 5.10 (a, b) gezeigten Messung G1, 34 Stunden nach Beginn der Messung. Links mit Bestimmung der Nuklei mit der  $q_6$ -Methode, rechts mit der Bindungsmethode, hier gibt es weniger, dafür größere Nuklei und die  $q_6$ -Korrelation innerhalb der Nuklei fällt schneller ab.

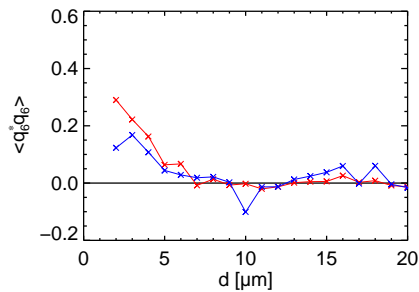


Abbildung 5.12:  $q_6$ -Korrelation der Nuklei in Abhängigkeit vom Abstand der beiden jeweils zueinander nächstgelegenen Teilchen der jeweiligen Nuklei der in Abbildung 5.10 (a, b) gezeigten Messung G1. Bei einer Nukleus-Bestimmung mit der  $q_6$ -Methode (rot) mit kleineren, kompakteren Nuklei sind die  $q_6$ -Werte sich berührender oder nahe beieinander liegende Nuklei etwas stärker korreliert als bei einer Nukleus-Bestimmung mit der Bindungsmethode (blau).

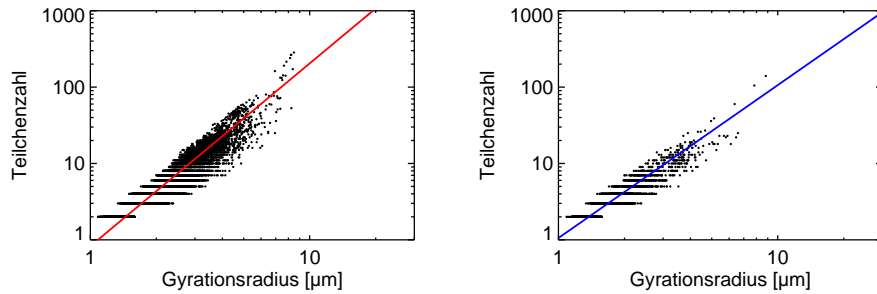


Abbildung 5.13: Teilchenzahl in Abhängigkeit des Gyrationradius für eine Messung mit einem Volumenbruch  $\phi = 0,28$ . Links bei Nukleus-Bestimmung mit der  $q_6$ -Methode. Rot eingezeichnet eine angefüttete Potenzfunktion mit einer fraktalen Dimension von 2,39. Rechts für die Bindungsmethode, hier werden weniger Nuklei gefunden, der Fit (blau) ergibt eine fraktale Dimension von 2,00.

### 5.3.3 Gyrationradius und fraktale Dimension der Nuklei

In der klassischen Nukleationstheorie werden die Nuklei als kugelförmige Objekte mit gleichmäßiger Oberfläche angenommen. Reale zu beobachtende Nuklei haben aber keine ideale Kugelform, sondern können deutlich davon abweichen (siehe auch Abschnitt 2.1 und Abbildung 5.6). Zur Charakterisierung ungleichmäßig geformter Objekte bietet sich der Gyrationradius  $R_g$  an. Dieser ist definiert über die Abstandskquadrate der Verbindungsvektoren zwischen den Positionen  $r_i$  der Nukleusteilchen und dem Schwerpunkt  $r_S$  des Nukleus:

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i - \vec{r}_S|^2} \quad (5.7)$$

Zwischen den Teilchenzahlen  $N$  und deren Gyrationradien  $R_g$  der Nuklei findet sich eine exponentielle Abhängigkeit, der Exponent ist dabei die fraktale Dimension  $d_f$ :

$$N(R_g) = c \cdot R_g^{d_f} \quad (5.8)$$

Für kugelförmige Nuklei ist die fraktale Dimension 3 mit einer Konstanten  $c = \frac{4}{3}\pi\rho$ . Für einen Kreis ist die fraktale Dimension 2. Je näher der Wert der fraktalen Dimension für die Nuklei bei 3 liegt, desto kompakter sind die Nuklei.

Bei der experimentellen Bestimmung der fraktalen Dimension wurden nur Nuklei berücksichtigt, bei denen sich keines der Teilchen der Nuklei näher als  $2 \mu\text{m}$  am Rand des Messbereichs befand. Dadurch wurden viele der besonders großen Nuklei, die oft über den Rand des Messbereichs hinausgingen, nicht berücksichtigt. Für Nuklei, die mit der  $q_6$ -Methode bestimmt wurden, finden sich höhere Werte für die fraktale Dimension als bei Bestimmung mit der Bindungsmethode (Abbildungen 5.13 und 5.14).

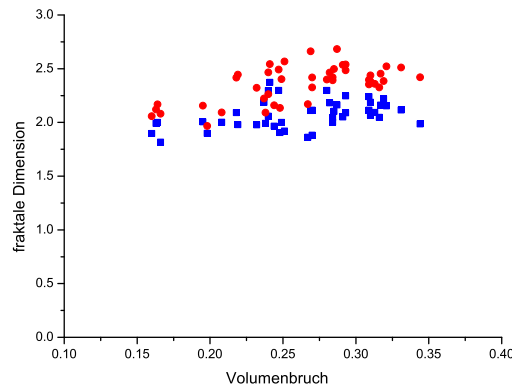


Abbildung 5.14: Fraktale Dimension für Messungen bei verschiedenen Volumenbrüchen. Bei der Nukleus-Bestimmung mit der Bindungsmethode (blaue Quadrate) ist die fraktale Dimension kleiner und die Nuklei sind daher weniger kompakt als bei der Bestimmung mit der  $q_6$ -Methode (rote Kreise).

Mit steigendem Volumenbruch ist eine geringe Zunahme der fraktalen Dimension zu erkennen.

### 5.3.4 Paarverteilungsfunktion $g(r)$ der Nuklei

Die Verteilung der subkritischen Nuklei innerhalb des Messbereichs kann Aufschluss über den Beginn des Nukleationsprozesses geben, z.B. ob sie nahe beieinander in gewissen Probenbereichen oder zufällig verteilt entstehen. Dazu wurde die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  der Schwerpunkte der Nuklei untersucht. Da die Anzahl der Nuklei innerhalb des Messbereichs klein war, erwies sich eine nutzbare Bestimmung der  $g(r)$  als schwierig. Sind zu wenig Nuklei innerhalb des Messbereichs vorhanden, ist bei der Bestimmung und Normierung des  $g(r)$  dieses so stark verrauscht, dass keine sinnvolle Auswertung möglich ist. Es zeigte sich, dass etwa 100 Nuklei innerhalb des Messbereichs nötig sind. Weiterhin schließen große Nuklei aufgrund ihres größeren Volumens größere Bereiche aus, in denen keine anderen Nuklei sein können. Dadurch ergeben sich Unterschiede in den  $g(r)$  für unterschiedliche Probenbereiche. Es wurden daher nur Messungen bzw. Zeitbereiche innerhalb von Messungen ausgewertet, bei denen kein Nukleus mehr als 300 Teilchen groß war, um auszuschließen, dass einzelne sehr große Nuklei die  $g(r)$  zu stark beeinflussen. Für Messungen mit einer Glaskugel und dadurch weniger Platz für PMMA-Kolloide waren diese Anforderungen oft nicht erfüllt. Für die Nukleus-Bestimmung mit der Bindungsmethode ist die nötige Anzahl Nuklei im Allgemeinen nicht erfüllt und eine  $g(r)$ -Bestimmung nicht möglich. Für eine Nukleus-Bestimmung mit der  $q_6$ -Methode im Falle homogener Nukleation zeigt Abbildung 5.15 drei  $g(r)$  der Schwerpunkte. Für kleine Abstände

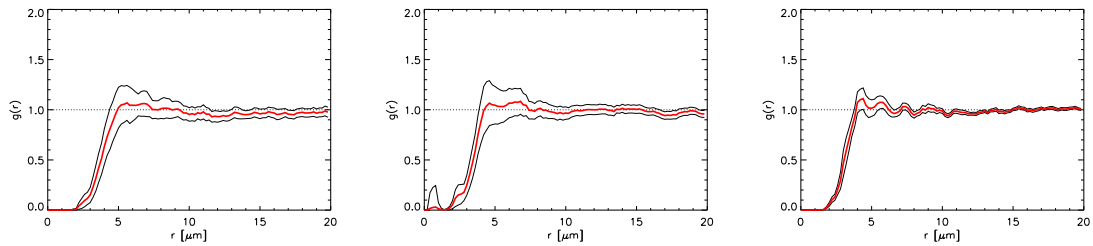


Abbildung 5.15:  $g(r)$  für die Schwerpunkte der Nuklei (rot), die Fehlergrenzen sind als dünne schwarze Linien dargestellt. Von links nach rechts für Messungen bei Volumenbrüchen  $\phi$  von 0,27, 0,32 und 0,42, jeweils für homogene Nukleation. Im rechten Bild, oberhalb des Glasübergangs, gibt es nur wenige, kleine Nuklei aus kristallartigen Teilchen. Je nach Form der Nuklei können deren Schwerpunkte auch außerhalb der Nuklei liegen, so dass der Abstand der Schwerpunkte zweier Nuklei kleiner als ein Teilchendurchmesser sein kann.

ergibt sich ein leichter Peak, der allerdings noch innerhalb des Fehlerbereichs liegt. Dieser lässt sich durch die  $q_6$ -Methode zur Nukleus-Bestimmung erklären, bei der teilweise Nuklei mit unterschiedlicher Orientierung in Teilbereichen in kleinere, getrennte Nuklei aufgespalten werden und daher etwas mehr dicht beieinanderliegende Nuklei zu erwarten sind. Für größere  $r$  ergibt sich ein Wert des  $g(r)$  von etwa eins, die Schwerpunkte der Nuklei sind gleichmäßig über die Probe verteilt.

### 5.3.5 Auswahl der Methode

Die vorangehenden Vergleiche der Bindungsmethode mit der  $q_6$ -Methode zeigen, dass die  $q_6$ -Methode kompaktere Nuklei bestimmt. Es wird verhindert, dass große Nuklei entstehen, die nur über einzelne Teilchen oder Bindungen miteinander verbunden sind, die in den einzelnen Nukleusbereichen deutlich unterschiedliche Orientierungen der Teilchen haben. Für Systeme wie das verwendete, in denen relativ viele subkritische Nuklei gleichzeitig existieren und sich berühren können, bietet die  $q_6$ -Methode stabilere Ergebnisse, da Fluktuationen in Größe und Position des Schwerpunkts weitgehend verhindert werden. Darüber hinaus erleichtert die  $q_6$ -Methode durch die Vermeidung großer Fluktuationen die im nachfolgenden Abschnitt beschriebene zeitliche Verfolgung der Nuklei. In den nachfolgenden Kapiteln werden nur mit der  $q_6$ -Methode bestimmte Nuklei betrachtet.

## 5.4 Zeitliche Entwicklung der Nuklei

Um das Wachstum von Nuklei zu betrachten, ist es nötig, diese über viele Zeitschritte der Messung hinweg zu verfolgen. Dazu soll jeder Nukleus eine eindeutige Track-Identifikationsnummer (ID) bekommen, die ihn zu allen Zeitschritten identifiziert. Da die Zeit zwischen zwei Mikroskopaufnahmen in einer Messung im verwendeten System oft mehrere Minuten beträgt, ist es nicht möglich, einzelne Teilchen zuverlässig zu verfolgen. Somit ist es auch nicht möglich, aus den Daten der einzelnen Teilchen die Nuklei zu verfolgen. Deshalb wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, Nuklei auch ohne Verfolgung der Einzelteilchen mit einer eindeutigen ID-Nummer zu versehen. Dabei wird ebenfalls das gemittelte  $q_6$  der Nuklei mit berücksichtigt, wie es auch schon mit der  $q_6$ -Methode zur Bestimmung der Nuklei verwendet wurde.

Als erstes werden als mögliche Nachfolger eines Nukleus  $i$  zur Zeit  $t$  sämtliche Nuklei  $j$  zur Zeit  $t + 1$  bestimmt, die eine räumliche Überlappung mit Nukleus  $i$  haben. Dazu werden alle  $n_{ij}$  Teilchen des Nukleus  $j$  bei  $t + 1$  bestimmt, bei denen sich in einem Abstand von weniger als  $2,5 \mu\text{m}$  ein Teilchen des Nukleus  $i$  bei  $t$  befand. Die Anzahl der gefundenen räumlich überlappenden Teilchen wird mit dem Mittelwert der Gesamtzahl der Teilchen  $n_{tot}$  zu beiden Zeiten normiert:

$$a_{ol}(i, j) = \frac{n_{ij}}{\frac{1}{2} (n_{tot}(i, t) + n_{tot}(j, t + 1))} \quad (5.9)$$

Weiterhin wird das Skalarprodukt des über alle Teilchen gemittelten  $\bar{q}_{6m}$ -Werts des Nukleus (Gleichung 5.4) bei  $t$  und der möglichen Nachfolger bei  $t + 1$  bestimmt:

$$a_q(i, j) = \sum_{m=-6}^6 \hat{q}_{6m}(i, t) \hat{q}_{6m}^*(j, t + 1) \quad (5.10)$$

Für alle möglichen Nukleuspaare  $i$  und  $j$  wird die Summe aus den beiden vorgenannten Werten bestimmt:

$$a_{tot}(i, j) = a_{ol}(i, j) + a_q(i, j) \quad (5.11)$$

Die möglichen Nukleuspaare werden nach absteigenden Werten von  $a_{tot}(i, j)$  sortiert. Nur Nukleuspaare mit

$$\begin{aligned} a_{tot}(i, j) &\geq 1 \\ a_{ol}(i, j) &\geq 0,3 \\ a_q(i, j) &\geq 0,5 \end{aligned} \quad (5.12)$$

werden als mögliche Nukleuspaare gleicher Track-ID-Nummer berücksichtigt. Zum Zuweisen möglicher Vorgänger- oder Nachfolger-Tracks wird für die räumliche Überlappung ein niedrigerer Grenzwert

$$a_{ol}(i, j) \geq 0,1 \quad (5.13)$$

Nukleus $i$ zu Zeit $t$	Nukleus $j$ zu Zeit $t + 1$	Zuordnung
keinem Paar zugeordnet	keinem Paar zugeordnet	gleiche ID vergeben
keinem Paar zugeordnet	anderem Paar zugeordnet	ID von $j$ als Nachfolger von $i$ speichern ID von $i$ endet
anderem Paar zugeordnet	keinem Paar zugeordnet	ID von $i$ als Vorgänger von $j$ speichern neue ID für $j$
anderem Paar zugeordnet	anderem Paar zugeordnet	keine Zuordnung

Tabelle 5.1: Übersicht über die möglichen Zuordnungen für ein Teilchenpaar  $i$ - $j$ .

angesetzt, um auch kleine Nuklei zu erfassen, die mit einem größeren verschmolzen werden oder sich von diesem abspalten. Die Anforderungen an  $a_{tot}(i, j)$  und  $a_q(i, j)$  bleiben dabei unverändert.

Beginnend mit den höchsten Werten von  $a_{tot}(i, j)$  werden nun die Track-ID-Nummern und Vorgänger-/Nachfolger-Tracks zugeordnet (Tabelle 5.1):

- Wenn bei den Nuklei des Nukleuspaares zu beiden Zeiten noch keine Track-ID-Nummer-Zuweisung erfolgte, wird dem Nukleus zur nachfolgenden Zeit  $t + 1$  dieselbe Track-ID-Nummer zugewiesen, die der Nukleus zur vorangehenden Zeit  $t$  hatte.
- Hat der Nukleus bei  $t + 1$  schon zuvor eine Track-ID-Nummer eines anderen Nukleuspaares mit größerem  $a_{tot}(i, j)$  zugewiesen bekommen, wird diese ID-Nummer beim Nukleus bei  $t$  als Nachfolge-Track-ID-Nummer eingetragen. Der Track, dem der Nukleus bei  $t$  angehört, endet.
- Wurde die Track-ID-Nummer des Nukleus bei  $t$  zuvor schon einem anderen Nukleus zur späteren Zeit eines Paares mit größerem  $a_{tot}(i, j)$  zugewiesen, wird dem Nukleus bei  $t + 1$  eine neue ID-Nummer zugewiesen und ein neuer Track beginnt mit ihm. Als vorangehende Track-ID-Nummer wird bei ihm die ID-Nummer des Nukleus bei  $t$  abgespeichert.
- Wurde bereits bei beiden Nuklei bei  $t$  und  $t + 1$  zuvor eine ID-Nummer-Zuweisung durchgeführt, wird dieses Nukleuspaar ignoriert. Nuklei, zu denen kein Vorgänger-/Nachfolger-Track gefunden werden bzw. die Kriterien an  $a_{tot}(i, j)$ ,  $a_{ol}(i, j)$  und  $a_q(i, j)$  nicht erfüllen, werden als beginnende/ende Tracks betrachtet.

Die meisten erhaltenen Tracks sind sehr kurz (Abbildung 5.16 links), nur wenige Nuklei können über lange Zeiträume oder gar die ganze Messung verfolgt werden. Da fast alle Nuklei eine subkritische Größe haben, entstehen während der Messung andauernd neue Nuklei und andere verschwinden. Die kurzlebigen Nuklei haben meist

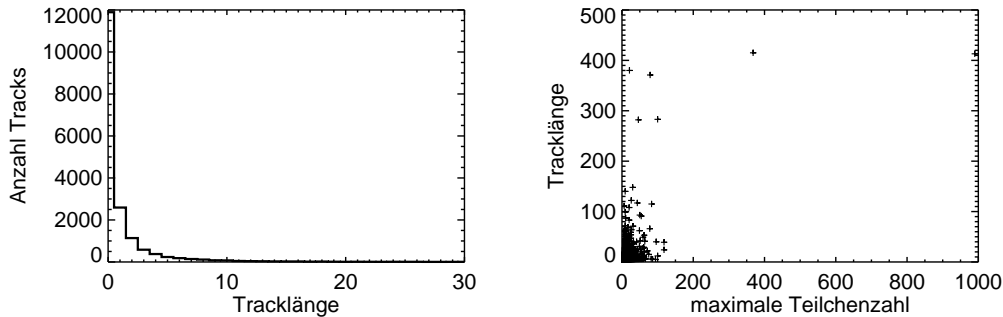


Abbildung 5.16: Links: Häufigkeit der Tracklängen der Messung G1 mit 415 Zeitschritten bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,28$  und einer gekrümmten Oberfläche mit  $r = 12 \mu\text{m}$ . Die meisten Tracks sind sehr kurz, so dass nur Tracks mit einer Lebensdauer von maximal 30 Zeitschritten dargestellt sind. Rechts: Tracklänge in Abhängigkeit der maximalen Nukleusgröße, die ein Track erreicht. Fast alle Tracks der insgesamt 17806 Tracks sind kurz und für Nuklei mit wenigen Teilchen. Ein großer Nukleus (bei etwa maximal 1000 Teilchen) entsteht innerhalb des Messbereichs, ein zweiter großer Nukleus wächst von außen teilweise in den Messbereich hinein mit maximal etwa 400 Teilchen im Messbereich.

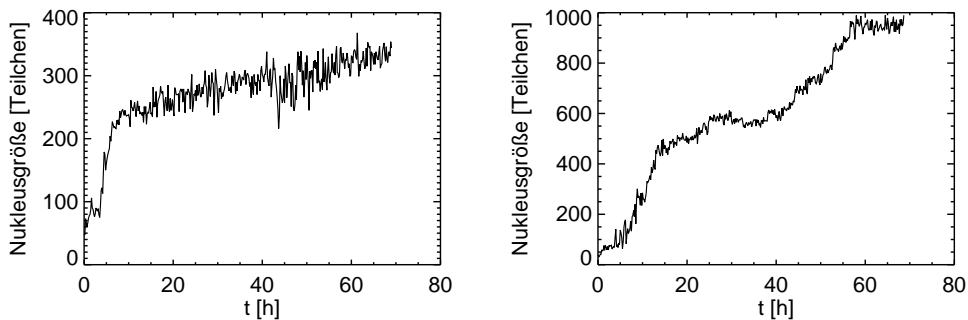


Abbildung 5.17: Teilchenanzahl der beiden größten Nuklei der Messung G1 aus Abbildung 5.16 in Abhängigkeit von der Messdauer  $t$ . Der Nukleus der linken Kurve ist anfangs etwa  $13 \mu\text{m}$ , der der rechten Kurve etwa  $9 \mu\text{m}$  von einer Glaskugel mit  $12 \mu\text{m}$  Radius entfernt.

auch nur eine geringe Größe (Abbildung 5.16 rechts). Die wenigen Nuklei, die im Laufe der Messung eine große Teilchenzahl erreichten, sind dagegen langlebig und sind oft relativ kontinuierlich wachsende Nuklei (Abbildung 5.17).

## 5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie kristallartige Teilchen und aus diesen zusammenhängende kristallartige Bereiche bzw. Nuklei bestimmt werden. Grundlage dazu ist der  $q_{6m}$ -Vektor. Dessen Orientierung in einem 13-dimensionalen, komplexen Vektorraum beschreibt die Anordnung der Richtungsvektoren zu den Nachbarpartikeln eines Teilchens. Kristallartige Bereiche zeichnen sich durch eine ähnliche Orientierung der  $q_{6m}$ -Vektoren aus.

Eine Definition der Nuklei alleine über das Vorhandensein von kristallartigen Bindungen zwischen allen Teilchen führt zu großen Fluktuationen in Größe und Lage der Schwerpunkte der Nuklei sowie zu deutlich unterschiedlichen Orientierungen innerhalb der Nuklei. Es wurde daher eine Methode entwickelt, die durch Berücksichtigung der  $q_6$ -Orientierungen kompaktere Nuklei mit einheitlicherer Orientierung erzeugt und die Größen- und Schwerpunktsfluktuationen im Allgemeinen unterdrückt. Die auf diese Art gefundenen Nuklei sind überwiegend kleiner und können weitere Nuklei mit einer anderen Orientierung berühren.

Zur Verfolgung der Nuklei über lange Zeiten hinweg wurde eine Methode entwickelt, die neben räumlicher Überlappung ebenfalls auf den  $q_6$ -Vektoren beruht, da eine Verfolgung der einzelnen Teilchen über die Zeit hinweg aufgrund der Messdauer nicht möglich ist.

Es ergeben sich Unterschiede zwischen den Ergebnissen und der klassischen Nukleationstheorie CNT und der Annahme kugelförmiger Nuklei. So geht die CNT von isoliert voneinander entstehenden subkritischen Nuklei aus, während in den Messungen dicht beieinanderliegende Nuklei gefunden werden, die sich auch berühren können. Es sind daher gegenüber der CNT zusätzliche Wechselwirkungen zwischen benachbarten Nuklei möglich, die das Wachstum der Nuklei beeinflussen können. Die gefundenen Nuklei weichen meist von der Kugelform ab und haben damit eine größere Oberfläche im Verhältnis zu ihrer Teilchenzahl. Diese Abweichungen von der Kugelform lassen auf eine niedrige Oberflächenspannung schließen. Die CNT lässt eine niedrige Oberflächenspannung und daher von der Kugelform abweichende Nuklei prinzipiell zu, bei vielen aus der CNT abgeleiteten Ergebnissen werden aber kugelförmige Nuklei zusätzlich vorausgesetzt.

# Kapitel 6

## Lokale Teilchenstrukturen

Kristalle zeichnen sich gegenüber der flüssigen Phase durch ihre Translationssymmetrie aus, dadurch befinden sich die Nachbarn eines Teilchens im Kristall in typischen Anordnungen. Dies wurde in Kapitel 5 allgemein benutzt um kristallartige Teilchen zu identifizieren indem die aus den Verbindungsvektoren zu den Nachbarpartikeln berechneten  $q_6$ -Vektoren verglichen wurden. Hierbei wurde nur betrachtet, ob die Nachbarpartikel eines Teilchens eine ähnliche Anordnung der Nachbarpartikel haben. Die Anordnung der Nachbarpartikel an sich wurde dabei nicht ausgewertet, dafür ist diese Methode von den möglichen Kristallstrukturen mit ihren unterschiedlichen Nachbaranordnungen unabhängig.

Eine Analyse der Anordnung der Nachbarpartikel ermöglicht hingegen eine genauere Charakterisierung der gefundenen kristallartigen Teilchen. Die verschiedenen Kristallstrukturen wie fcc, hcp oder bcc zeichnen sich durch charakteristische Anordnungen der jeweiligen Nachbarpartikel aus und erlauben so eine Unterscheidung der Kristallstrukturen anhand der Nachbaranordnungen (Abschnitt 6.1 und 6.2).

Weiterhin zeichnen sich Kristalle durch charakteristische Anordnungen von parallelen Ebenen aus, in denen jeweils die Teilchen des Kristalls angeordnet sind. Diese Ebenen spiegeln sich auch in der Anordnung der Nachbarpartikel wieder, daher lassen sich aus den Nachbarpartikeln diese Ebenen und somit die Orientierung des Kristalls bestimmen (Abschnitt 6.3).

### 6.1 Struktur der Nuklei

Die Kristallstruktur von großen, homogenen Kristallen mit vielen Teilchen lässt sich leicht durch Drehen und Ansehen bestimmen, oder auch direkt im Experiment durch Diffraktion ermitteln. Die Struktur von kleinen Nuklei aus nur wenigen Teilchen ist hingegen meist nicht offensichtlich. Bei kleinen Nuklei befindet sich ein Großteil der Teilchen an den Oberflächen der Nuklei in Kontakt mit Teilchen der flüssigen Phase. Zudem muss bei Nuklei mit einem Durchmesser von nur einigen Teilchenabständen die periodische Anordnung nicht deutlich erkennbar sein, weil durch Defekte oder Verzerrungen die Teilchenpositionen von den Gleichgewichts-Gitterplätzen eines ausgedehnten Kristalls abweichen. Eine Strukturbestimmung für den ganzen Nukleus ist

daher wenig zielführend, sie muss stattdessen über die lokale Struktur, in der sich jeweils die Teilchen und ihre Nachbarpartikel befinden, stattfinden. Zur Bestimmung der lokalen Strukturen in den Nuklei stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, auf die in den nächsten Abschnitten mit ihren Vor- und Nachteilen eingegangen werden soll.

### 6.1.1 Local Bond Order-Methode

Grundlage dieser Methode sind die in Abschnitt 5.1 vorgestellten  $q_{lm}$ -Vektoren. Diese  $q_{lm}$  sind abhängig vom gewählten Koordinatensystem. Zur Strukturanalyse und zum Vergleich verschiedener Bereiche der Probe mit gleicher Struktur, aber unterschiedlicher Orientierung muss daher zu rotationsinvarianten Größen übergegangen werden. Als nützlich haben sich dabei folgende Größen für  $l = 4$  und  $l = 6$  erwiesen [Ste83, Dui92]:

$$q_l(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2} \quad (6.1)$$

und

$$W_l(i) = \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_1 + m_2 + m_3 = 0}} \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} q_{lm_1}(i) q_{lm_2}(i) q_{lm_3}(i) \quad (6.2)$$

Dabei ist  $\begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$  das Wigner 3j-Symbol. Zur Strukturbestimmung wird auch eine modifizierte Version der  $W_l(i)$  verwendet, die unabhängig von der Gesamtgröße der  $q_{lm}$  ist:

$$w_l(i) = \frac{W_l(i)}{\left(\sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (6.3)$$

Für verschiedene Strukturen wie fcc, hcp oder bcc ergeben sich typische Wertebereiche, in denen sich die Werte für  $q_4$ ,  $q_6$ ,  $w_4$  und  $w_6$  befinden. Abhängig von den Eigenschaften des gewählten Systems wie Volumenbruch, Kolloidladung und Abschirmlänge variiert die Breite, die Form und der Überlapp der Häufigkeitsverteilung der Local Bond Order-Parameter für die verschiedenen Kristallstrukturen. In Abbildung 6.1 a-b sind Werte für Simulationen eines fcc-, hcp- bzw. bcc-Kristalls mit einem Volumenbruch  $\phi = 0,2$  bzw.  $\phi = 0,3$  dargestellt. Dazu wurden Monte-Carlo-Simulationen mit periodischen Randbedingungen verwendet. Bei diesen waren mit einem Kontaktwert  $B = 56$  und  $\kappa d = 7$  ähnliche Parameter vorgegeben wie die des verwendeten Kolloidsystems ( $B \approx 42$  und  $\kappa d = 5,75$ , Abschnitt 4.6). Die Simulationen wurden mit perfektem Kristall gestartet. Simuliert wurde jeweils ein Kristall mit 8788 (fcc), 8800 (hcp) bzw. 8192 (bcc) Teilchen, an den Rändern periodisch

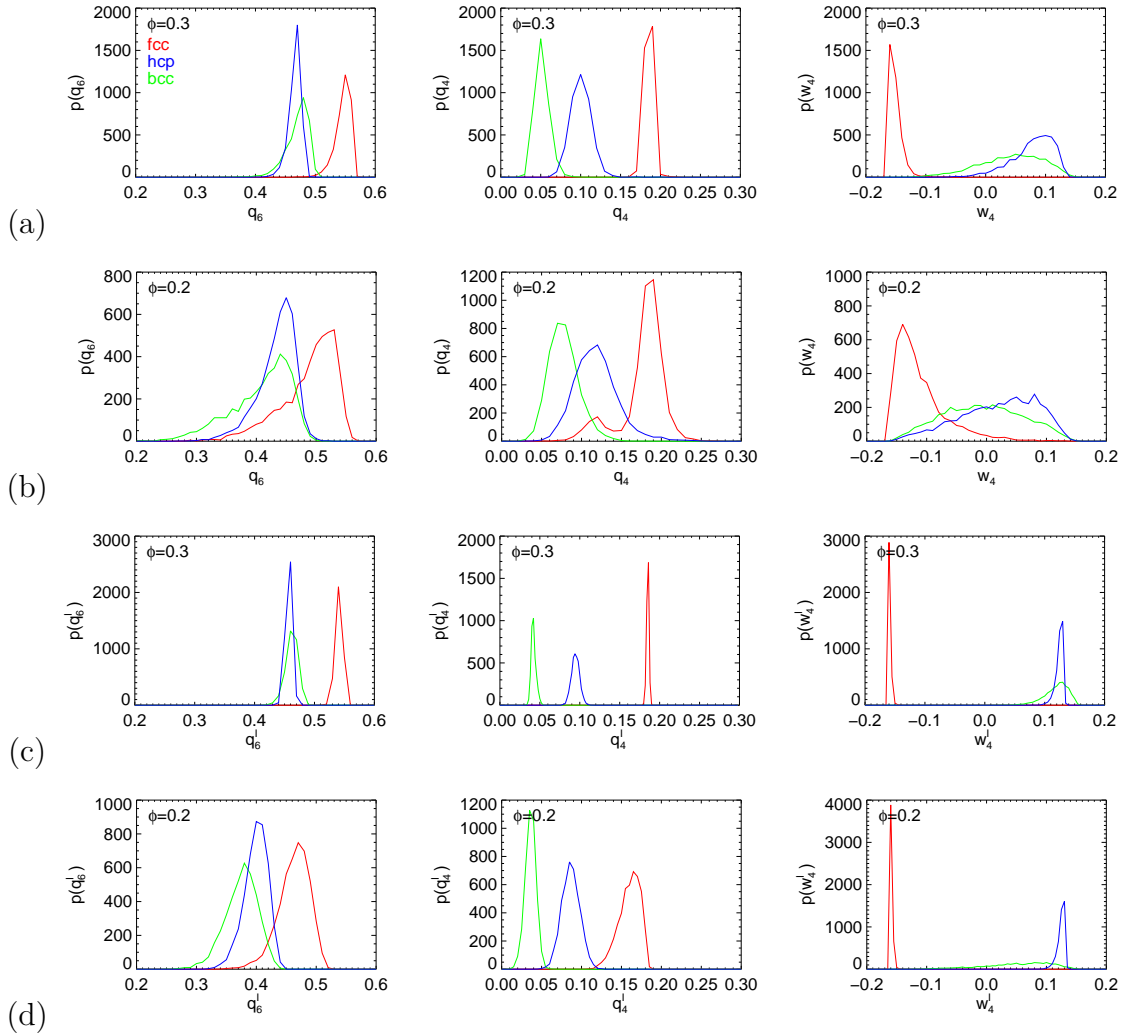


Abbildung 6.1: Häufigkeitsverteilung der Local Bond Order-Parameter  $q_6$ ,  $q_4$  und  $w_4$  (a, b) bzw. der modifizierten Local Bond Order-Parameter  $q'_6$ ,  $q'_4$  und  $w'_4$  (c, d) für jeweils einen Zeitschritt einer Simulation von ca. 8800 Teilchen für einen Kristall mit Teilchen in einer Anordnung in fcc (rot), hcp (blau) bzw. bcc (grün) für je zwei Volumenbrüche  $\phi$ .

fortgesetzt. In jedem Monte-Carlo-Schritt wurde versucht, jedes Teilchen einmal zu bewegen. Alle 100 Schritte wurden die Simulationsergebnisse abgespeichert. Betrachtet werden im Folgenden die Teilchenpositionen nach 20.000 Simulationsschritten. Da die Parameter von Simulation und Messung nicht genau übereinstimmen, kann dies zu kleinen Abweichungen bei den Ergebnissen führen. Für einen Vergleich der  $q_l$  und  $w_l$ , der im Folgenden nur qualitativ und nicht quantitativ geführt wird, ist dies aber nicht bedeutend, zumal nicht zu erwarten ist, dass bei den nur geringen Unterschieden von  $B$  und  $\kappa d$  es zu einer deutlichen Veränderung der Ergebnisse kommt. Selbst im Vergleich mit anderen Potentials wie einem Lennard-Jones-Potential oder Gaussian-Core-Potential in [Lec08] zeigen sich quantitativ nur relativ geringe Unterschiede in den erhaltenen  $q_l$  und  $w_l$ . Für die in Abschnitt 6.2.1 durchgeführten topologischen Untersuchungen der Anordnungen und Bindungen der Nachbarpartikel, für welche die Simulationen hauptsächlich verwendet wurden, ist ebenfalls kein entscheidender Einfluss der etwas abweichenden Simulationsparameter zu erwarten. Die möglichen topologischen Abweichungen der Nachbaranordnungen sind davon unbeeinflusst, nur in der Häufigkeit des Auftretens der Abweichungen sind allenfalls Änderungen zu erwarten.

Eine Einteilung in die verschiedenen Kristallstrukturen kann erfolgen, da  $q_6$ ,  $q_4$ ,  $w_6$  und  $w_4$  für fcc, hcp und bcc typische Wertebereiche aufweisen [Ste83, Wol96, Gas01, Gas03, Des08]. Gerade für niedrige Volumenbrüche überlappen die Local Bond Order-Parameter für die unterschiedlichen Kristallstrukturen (Abbildung 6.1 b), so dass eine eindeutige Zuordnung erschwert wird. Die Wertebereiche für die Bond Order-Parameter sind für große Kristalle bestimmt. Für kleine Nuklei, umgeben von der flüssigen Phase, weichen die Teilchenpositionen in den Nuklei noch stärker von denen der perfekten Gitterstruktur ab. Dadurch sind die Werte für die Local Bond Order-Parameter in diesem Fall noch breiter verteilt und eine Zuordnung wird noch schwieriger. Darüber hinaus hängen die Bond Order-Parameter stark von der Anzahl der bestimmten Nachbarn ab und somit hat auch die Methode, mit der die Nachbarn bestimmt werden, einen Einfluss [Mic13].

Um bei den Local Bond Order-Parametern die Wertebereiche der einzelnen Strukturen klarer zu trennen, lässt sich die Methode erweitern, in dem auch die Local Bond Order-Parameter der nächsten Nachbarn mit berücksichtigt werden [Lec08, Leo12]. Dabei wird statt dem Bond Order-Parameter eines Teilchens der Mittelwert der Bond Order-Parameter des Teilchens und seiner nächsten Nachbarpartikel betrachtet:

$$q'_{lm}(i) = \frac{1}{N_i + 1} \sum_{k=0}^{N_i} q_{lm}(k) \quad (6.4)$$

wobei  $k$  über das zentrale Teilchen  $i$  und dessen  $N_i$  Nachbarpartikel läuft. Aus diesen gemittelten  $q'_{lm}$  werden analog den  $q_{lm}$  (Gleichungen 6.1 bis 6.3) die rotationsinvarianten Größen

$$q'_l(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q'_{lm}(i)|^2} \quad (6.5)$$

und

$$W'_l(i) = \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_1 + m_2 + m_3 = 0}} \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} q'_{lm_1}(i) q'_{lm_2}(i) q'_{lm_3}(i) \quad (6.6)$$

bzw.

$$w'_l(i) = \frac{W'_l(i)}{\left(\sum_{m=-l}^l |q'_{lm}(i)|^2\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (6.7)$$

gebildet. Bei den  $q'_l$  und  $w'_l$  sind im Vergleich zu den  $q_l$  und  $w_l$  die Lage der Peaks der einzelnen Strukturen in den Simulationen klarer getrennt (Abbildung 6.1 c-d).

Mit  $q_4$ ,  $q_6$ ,  $w_4$  und  $w_6$  sind vier geeignete Größen zur Zuweisung von Kristallstrukturen vorhanden. Zur optischen Darstellung bietet sich das Auftragen von jeweils zwei Größen an wie  $q_4 - q_6$ ,  $w_4 - q_4$  (Abbildung 6.2). Die  $w_6$ -Werte von fcc- und hcp-Strukturen überlappen sich weitgehend und eignen sich daher nicht zur Unterscheidung dieser beiden Strukturen und werden hier nicht weiter betrachtet, können aber zur Unterscheidung dieser Strukturen von bcc-Strukturen benutzt werden. Ebenfalls nicht betrachtet werden die Bond Order-Parameter für Werte von  $l \neq 4$  bzw.  $l \neq 6$ .

Die modifizierte Local Bond Order-Methode kann fcc-, hcp- und bcc-Strukturen für die simulierten, großen Kristalle klarer trennen als die normale Local Bond Order-Methode. Für reale Messungen mit vielen kleinen Nuklei zeigen sich jedoch weiterhin Schwierigkeiten die einzelnen Kristallstrukturen zweifelsfrei zuzuordnen. Abbildung 6.3 a-d zeigt den Vergleich der Local Bond Order-Parameter einer Messung mit denen der Kristallsimulationen. Bereiche mit fcc und hcp sind erkennbar, aber nicht immer eindeutig trennbar. Bei der modifizierten Local Bond Order-Methode (Abbildung 6.3 e-h) sind hingegen die Bereiche mit fcc und hcp kaum erkennbar, die Werte sind recht breit verteilt. Da in der Messung viele kleine Nuklei vorhanden waren, befanden sich sehr viele Teilchen an den Oberflächen der Nuklei. Ein Teil der nächsten Nachbarn dieser Teilchen war jeweils in der flüssigen Phase. Beim Mitteln der Local Bond Order-Parameter über alle Nachbarn hinweg wurde somit auch über Teilchen der flüssigen Phase hinweg gemittelt und so eine Zuordnung zu einem Kristalltyp erschwert. Die modifizierte Local Bond Order-Methode bietet sich daher vor allem zur Strukturanalyse innerhalb größerer Nuklei an, für kleine Nuklei und Teilchen an der Oberfläche der Nuklei ist sie weniger geeignet.

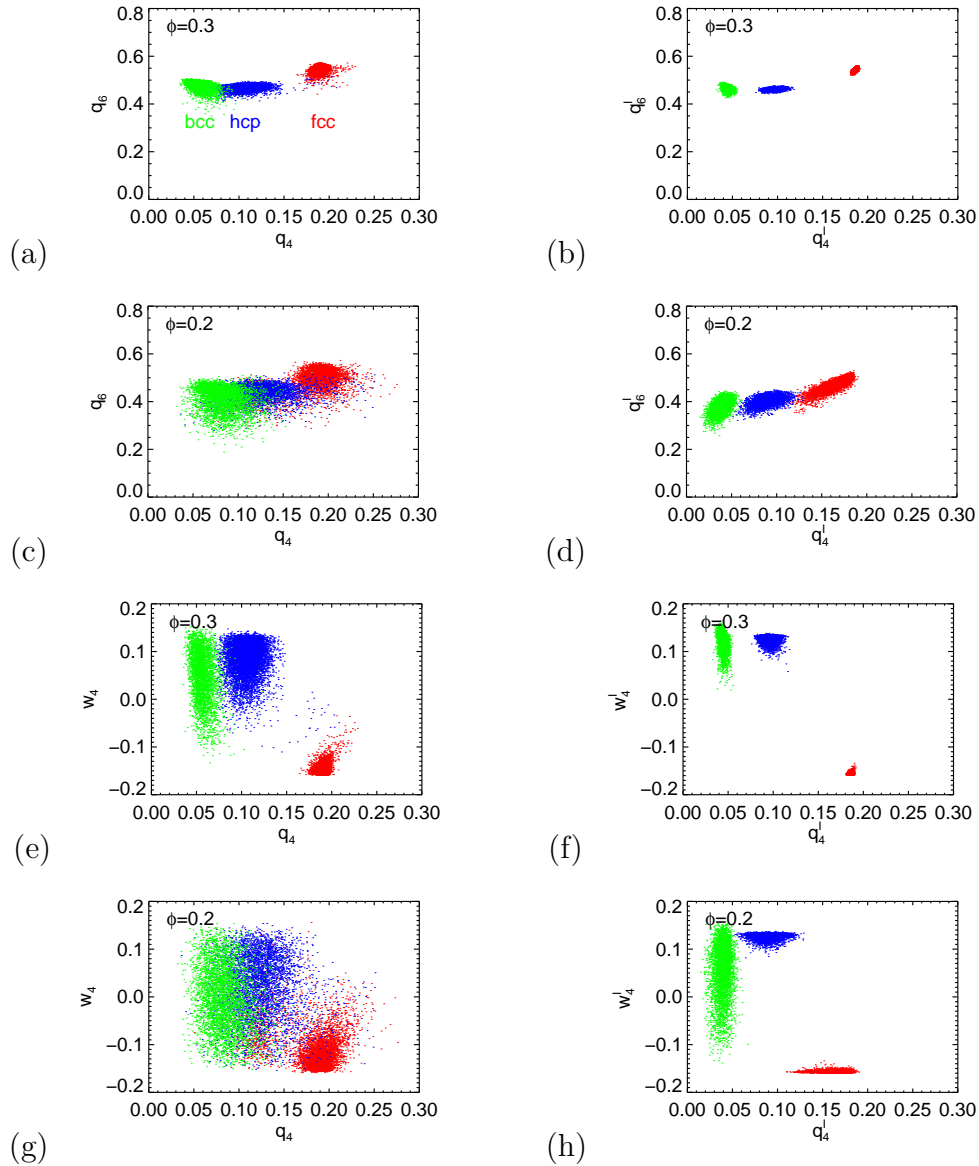


Abbildung 6.2: Vergleich der Local Bond Order-Methode (linke Spalte) mit der modifizierten Version nach [Lec08] (rechte Spalte) für Simulationen bei zwei verschiedenen Volumenbrüchen  $\phi$ . (a-d) Vergleich der  $q_4$ -/ $q_6$ -Werte mit den  $q'_4$ -/ $q'_6$ -Werten, (e-h) Vergleich der  $q_4$ -/ $w_4$ -Werte bzw. der  $q'_4$ -/ $w'_4$ -Werte. Mit den modifizierten Local Bond Order-Parametern werden die fcc-, hcp- und bcc-Bereiche deutlicher getrennt.

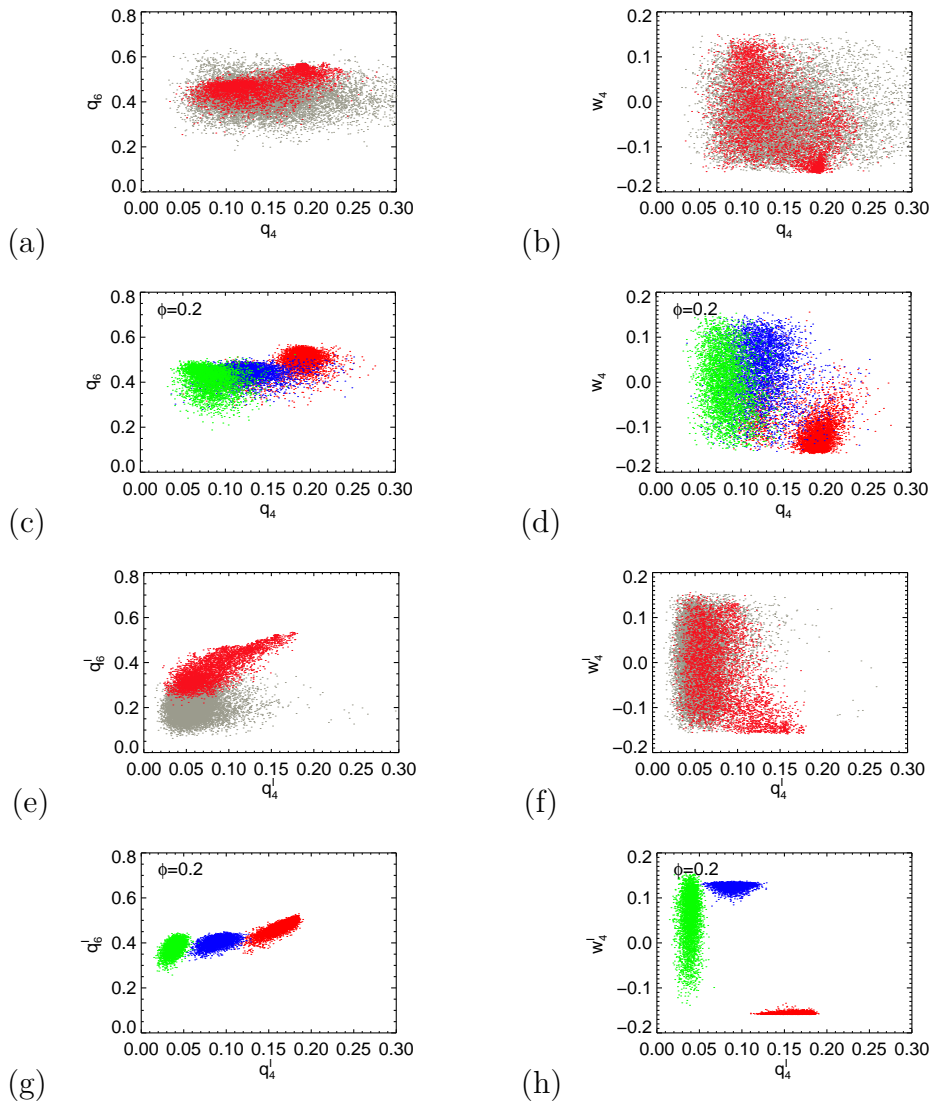


Abbildung 6.3: Vergleich der Messung G1 mit Volumenbruch  $\phi = 0,28$  (a, b, e, f) mit den Kristallsimulationen bei  $\phi = 0,2$  (c, d, g, h). Bei der Messung sind für fünf aufeinanderfolgende Zeitschritte alle kristallartigen Teilchen (rot) sowie alle Teilchen in der flüssigen Phase (grau) dargestellt, die jeweils mindestens  $3 \mu\text{m}$  vom Rand des Messbereiches entfernt sind. Mit der Local Bond Order-Methode (a-d) findet sich eine relative gute Übereinstimmung für die kristallartigen Teilchen. Die vorherrschenden Strukturen in der Messung sind fcc (rot) und hcp (blau), während bcc (grün) kaum zu finden ist. Bei der modifizierten Bond Order-Methode (e-h) ergibt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Messungen und den Simulationen homogener Kristalle.

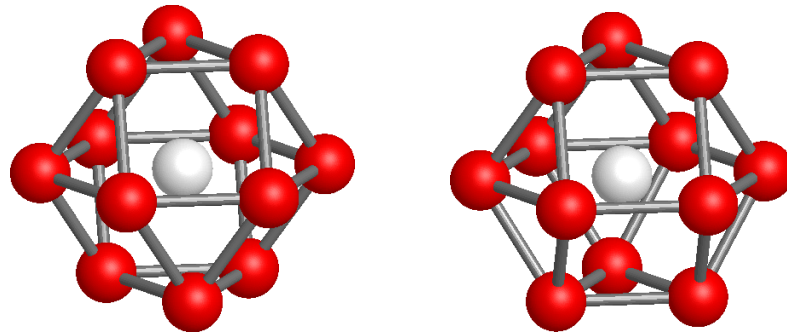


Abbildung 6.4: Anordnungen der nächsten Nachbarteilchen (rot) und die Bindungen zwischen ihnen für ein zentrales Teilchen (weiß, ohne Bindungen dargestellt) in fcc-Anordnung (links) bzw. hcp-Anordnung (rechts). Die Darstellung wurde so gewählt, dass jeweils die untersten drei Teilchen, die mittleren sechs Teilchen und die obersten drei Teilchen je in einer hexagonalen Ebene des fcc- bzw. hcp-Kristalls liegen. Durch die unterschiedliche Stapelfolge bei fcc- und hcp-Kristallen haben die unteren drei Teilchen unterschiedliche Positionen.

## 6.2 Strukturbestimmung durch kürzester-Weg-Ringe

Um die im vorangehenden Abschnitt nicht immer eindeutigen Zuordnungen zu den Kristallstrukturen zu verbessern, wurde eine rein topologische Methode zur Identifizierung der Kristallstrukturen weiterentwickelt. Diese kann zwar auch nicht zu jedem Teilchen eine Aussage über die Kristallstruktur treffen, ermöglicht dafür aber für die Teilchen, die erkannt werden, eine zuverlässigere Aussage. Die Analyse der Kristallstruktur beruht auf den Analysen kürzester-Weg-Ringe von Franzblau [Fra91] und O'Malley [O'M01, O'M05, Chu06]. Daraus wurde eine an das verwendete System angepasste Methode zur Bestimmung der Kristallstrukturen aus den kürzester-Weg-Ringen entwickelt. Grundlage bilden geschlossene kürzester-Weg-Ringe innerhalb der Nachbarteilchen, die charakteristische Anordnungen und Häufigkeiten für die einzelnen Kristallstrukturen aufweisen.

### Definition kürzester-Weg-Ringe

Grundlage für die Kristallstrukturbestimmung mittels kürzester-Weg-Ringe sind die Betrachtung der nächsten Nachbarn eines Teilchens und die Bindungen zwischen diesen Nachbarteilchen. Das zentrale Teilchen und dessen Bindungen werden dabei ignoriert. Abbildung 6.4 zeigt die Anordnung der Nachbarn und deren Bindungen für ein zentrales Teilchen in einer idealen fcc- bzw. hcp-Umgebung. Zum besseren Vergleich von unterschiedlichen Anordnungen bietet sich die planare Darstellung an, in der die Teilchen und ihre Bindungen in eine zweidimensionale Darstellung projiziert werden (Abbildung 6.5). Im Beispiel von idealer fcc- und hcp-Anordnung kön-

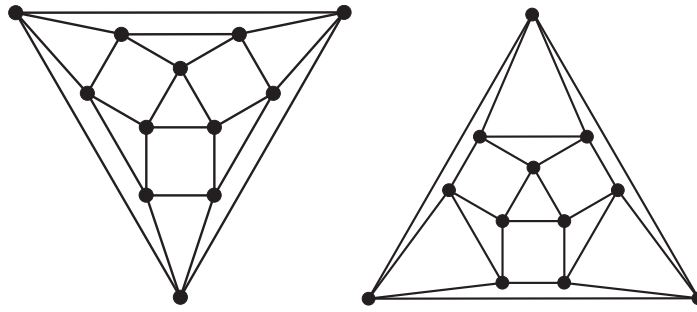


Abbildung 6.5: Planare Darstellung der in Abbildung 6.4 gezeigten fcc-Anordnung (links) und hcp-Anordnung (rechts). Die planare Darstellung entsteht, indem z.B. die obersten drei Teilchen nach außen „gezogen“ werden und dann eine Projektion auf eine Ebene parallel zum Ring der mittleren sechs Teilchen durchgeführt wird. Der Unterschied zwischen fcc- und hcp liegt in der Anordnung der äußeren drei Teilchen und der Lage der durch die Bindungen gebildeten „Vierecke“ und „Dreiecke“ zueinander. Bei fcc-Anordnung hat jedes „Viereck“ ausschließlich „Dreiecke“ als Nachbarn und umgekehrt, bei hcp-Anordnung berühren sich immer zwei „Vierecke“.

nen die beiden Strukturen durch die Anordnung der in Abbildung 6.5 dargestellten „Vierecke“ und „Dreiecke“ zueinander unterschieden werden. Dies lässt sich auf allgemeinere Strukturen erweitern. Dazu ist eine eindeutige, allgemeingültige Definition von „n-Ecken“ nötig. Hierzu werden kürzester-Weg-Ringe innerhalb den planaren Darstellungen verwendet.

Der topologische Abstand zweier Teilchen wird als die minimale Anzahl an Bindungen definiert, die zwischen den beiden Teilchen zurückgelegt werden muss, um von einem Teilchen zum anderen zu gelangen.

Nach [Fra91] wird ein kürzester-Weg-Ring (*KW-Ring*) wie folgt definiert: Ein Ring ist ein KW-Ring, wenn für jedes Teilchenpaar des Rings der Weg zwischen ihnen entlang des Rings ein kürzester Weg ist. D.h. der Abstand zwischen zwei Teilchen nur entlang den Bindungen innerhalb des Rings ist immer gleich dem Abstand der Teilchen. Abbildungen 6.6 und 6.7 zeigen dies an Beispielen.

Mit der obigen Definition sind KW-Ringe mit sechs Teilchen in den Messungen sehr selten, da es fast immer „Abkürzungen“ über benachbarte Teilchen gibt. Bei einem fcc-Teilchen werden z.B. mögliche Sechs-Teilchen-Ringe innerhalb der nächsten Nachbarteilchen immer durch eine „Abkürzung“ über das zentrale Teilchen hinweg verhindert. Daher bietet sich eine Modifikation der Bedingungen für Sechs-Teilchen-Ringe (Abbildung 6.8) bei diesem Fall an (nach [O'M01]):

- Alle Teilchen dieses Sechs-Teilchen-Rings sind mit dem gleichen und nur mit diesem zentralen Teilchen verbunden.

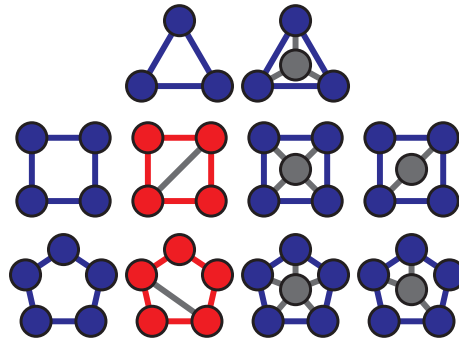


Abbildung 6.6: Beispiel für Drei-Teilchen-Ringe (oben), Vier-Teilchen-Ringe (Mitte) und Fünf-Teilchen-Ringe (unten). Blaue Ringe sind KW-Ringe, rote Ringe sind keine KW-Ringe, da es hier zwischen Teilchenpaaren „Abkürzungen“ gibt, die kürzer sind als die Wege entlang des Rings. Zusätzliche Teilchen (grau) zerstören den KW-Ring nicht, solange der Weg über diese nicht-Ring-Teilchen mindestens gleich lang ist wie der Weg entlang des Rings.

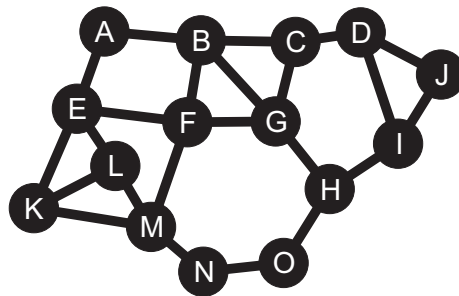


Abbildung 6.7: Beispiel für verschiedene KW-Ringe. Es existieren fünf KW-Drei-Teilchen-Ringe: BCG, BGF, DJI, ELK und KLM, drei Vier-Teilchen-Ringe: ABFE, EFMK und EFML, ein Fünf-Teilchen-Ring: CDIHG und ein Sechsteilchen-Ring: FGHONM. Die Vier-Teilchen-Ringe BCGF und ELMK sowie der Sechsteilchen-Ring CDJIHG sind keine KW-Ringe, da es jeweils zwischen Ringteilchenpaaren einen kürzeren Weg außerhalb des Rings gibt als der kürzeste Weg im Ring (Abkürzungen: BG, LK bzw. DI).



Abbildung 6.8: Sechs-Teilchen-Ring (schwarz) mit zentralem Teilchen (grau) mit modifizierten Bestimmungskriterien. Die Wege zwischen gegenüberliegenden Teilchenpaaren haben ausschließlich beim Weg über das zentrale Teilchen jeweils eine Länge von zwei, alle anderen Wege innerhalb (oder außerhalb) des Ringes) sind länger als zwei. Alternativ lässt sich nach Entfernen des zentralen Teilchens und dessen Bindungen die normale KW-Ring-Definition anwenden.

- Der Abstand gegenüberliegender Teilchenpaare im Ring entlang einem Weg über das zentrale Teilchen ist zwei und es gibt keinen anderen Weg dieser Länge.
- Die sechs Teilchen des Rings haben dieselben kürzester-Weg-Verbindungen wie bei der normalen KW-Ring-Definition unter Ignorieren des zentralen Teilchens.

Der letztgenannte Punkt wird für die Kristallstrukturbestimmung eines ausgewählten Teilchens automatisch erfüllt, das zentrale Teilchen und dessen Bindungen werden in der planaren Darstellung der Nachbarpartikel sowieso ignoriert. Mögliche „Abkürzungen“ über Teilchen der übernächsten Nachbarschale werden hingegen geprüft, auch wenn nur die Ringe, die komplett innerhalb der Schale der nächsten Nachbarn liegen, bestimmt werden.

### 6.2.1 Kristallstrukturen

Die in den Abbildungen 6.5, 6.9 und 6.10 gezeigten planaren Graphen für eine fcc-, hcp-, bcc und Ikosaeder-Anordnung weisen deutliche Unterschiede auf. Es ist deshalb naheliegend, mit ihnen zu versuchen, die lokale Kristallstruktur innerhalb der Nuklei zu bestimmen. Zuerst werden alleine die Anzahl der KW-Drei-, Vier-, Fünf- und Sechs-Teilchen-Ringe betrachtet (Tabelle 6.1).

Während bcc-Anordnung und Ikosaeder sich deutlich von der fcc- und hcp-Anordnung unterscheiden, sind fcc- und hcp-Anordnung nicht an der Anzahl der jeweiligen Ringe zu unterscheiden. Abbildung 6.4 zeigt dies, der Unterschied zwischen fcc- und hcp-Anordnung ist der Bereich unterhalb des Sechs-Teilchen-Rings in der Mitte, der um  $60^\circ$  gedreht ist, ohne die Anzahl der jeweiligen Ringe zu verändern. Unterschiedlich ist hingegen die Anordnung der Ringe zueinander, so ist in fcc-Anordnung jeder Drei-Teilchen-Ring ausschließlich von Vier-Teilchen-Ringen umgeben und jeder Vier-Teilchen-Ring ausschließlich von Drei-Teilchen-Ringen, während bei hcp-Anordnung auch Drei-Teilchen-Ringe und Vier-Teilchen-Ringe sich jeweils gegenseitig berühren

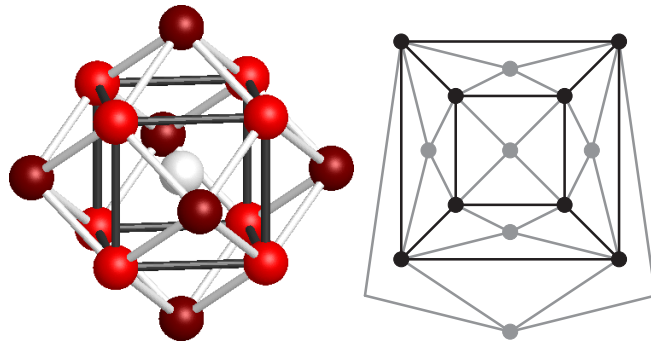


Abbildung 6.9: Links Anordnung der nächsten Nachbarn in bcc. Hellrot mit dunkelgrauen Bindungen untereinander die acht Teilchen der nächsten Nachbarschale, dunkelrot mit weißen Bindungen die sechs Teilchen der nur wenig weiter entfernten zweitnächsten Nachbarschale. Das zentrale Teilchen ist weiß und ohne Bindungen dargestellt. Rechts die planare Darstellung dieser bcc-Anordnung. Schwarz sind die Teilchen und Bindungen der ersten Nachbarschale dargestellt, in grau die der zweiten Schale.

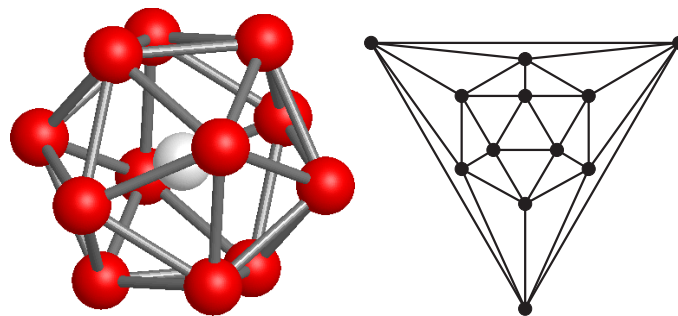


Abbildung 6.10: Links Anordnung der nächsten Nachbarn (rot) in einer Ikosaeder-Struktur und deren Bindungen untereinander (grau). Das zentrale Teilchen ist weiß und ohne Bindungen dargestellt. Rechts die planare Darstellung.

Ringe	3-Teilchen	4-Teilchen	5-Teilchen	6-Teilchen
fcc	8	6	0	4
hcp	8	6	0	4
bcc	24	6	0	10
Ikosaeder	20	0	12	10

Tabelle 6.1: Anzahl KW-Drei-, Vier-, Fünf- und Sechs-Teilchen-Ringe für vier Strukturen (defektfrei). fcc- und hcp-Anordnung lassen sich durch die Anzahl der kürzester-Weg-Ringe nicht unterscheiden.

Ringe	3-Teilchen	4-Teilchen	5-Teilchen	6-Teilchen
fcc	8x 0/3/0/3	6x 4/0/0/4	—	4x 6/6/0/3
hcp	6x 1/2/0/3 2x 0/3/0/3	6x 3/1/0/4	—	4x 6/6/0/3
bcc	24x 3/2/0/5	6x 8/4/0/10	—	10x 12/6/0/9
Ikosaeder	20x 3/0/6/6	—	12x 10/0/10/10	10x 12/0/12/9

Tabelle 6.2: Häufigkeit und Anzahl benachbarter Ringe für KW-Ringe für perfekte fcc-, hcp-, bcc- und Ikosaeder-Anordnung. Die Zahlen geben jeweils die Anzahl benachbarter Drei-/Vier-/Fünf-/Sechs-Teilchen-Ringe an. Bei hcp-Anordnung gibt es z.B. für die acht KW-Drei-Teilchen Ringe zwei verschiedene Nachbar-kombinationen: Sechs der Ringe haben ein Drei-Teilchen-, zwei Vier-Teilchen- und drei Sechs-Teilchen-Ringe als Nachbar, zwei haben drei Vier-Teilchen- und drei Sechs-Teilchen-Ringe als Nachbar. Perfekte fcc- und hcp-Anordnung lassen sich so eindeutig auseinander halten.

können (Abbildung 6.5). Für jeden Ring wird daher bestimmt, wie viele benachbar-te Drei-, Vier-, Fünf- und Sechs-Teilchen-Ringe er hat. Ein benachbarter Ring wird dabei dadurch definiert, dass es mindestens eine Bindung zwischen zwei Teilchen gibt, die Teil beider Ringe ist. Die benachbarten Ringe werden in den Tabellen in der Schreibweise (Anzahl 3)/(Anzahl 4)/(Anzahl 5)/(Anzahl 6)-Teilchen-Ringe no-tiert, identische Anordnungen werden zusammengefasst (Tabelle 6.2). Zum Beispiel bedeutet 1/2/0/3, dass ein Ring einen Drei-Teilchen-, zwei Vier-Teilchen, keinen Fünf-Teilchen und drei Sechs-Teilchen-Ringe als Nachbarn hat.

Hier lassen sich fcc- und hcp-Anordnung durch die unterschiedlichen Nachbarringe für Drei- und Vier-Teilchen-Ringe eindeutig auseinander halten. Für Anordnungen mit Defekten, wie sie in der Messung zu erwarten sind, werden die in Abschnitt 6.1 beschriebenen Simulationen für ideale fcc-, hcp- und bcc-Anordnung bei einem Volu-menbruch  $\phi = 0,2$  verwendet. Es wurden die Drei-, Vier-, Fünf- und Sechs-Teilchen-Ringe in der ersten Nachbarschale bestimmt und deren benachbarten Ringe. Alle jeweils vorkommenden möglichen Anordnungen wurden gespeichert. Die häufigste gefundene Struktur ist jeweils die defektfreie fcc-, hcp- und bcc-Anordnung. Die wei-teren häufigen Strukturen entsprechen Strukturen mit einer zusätzlichen bzw. einer fehlenden Bindung, danach kommen Strukturen mit einem zusätzlichen bzw. fehlen-den erkannten Nachbarteilchen und Strukturen mit mehreren fehlenden/zusätzlichen Bindungen. In Abbildung 6.11 sind die vier häufigsten Defekte der fcc-Simulation als planare Darstellungen gezeigt. Für diese vier Strukturen ergeben sich die in Tabel-le 6.3 gezeigten Ringkombinationen, die sie deutlich von idealem fcc unterscheidbar machen.

In der fcc-Anordnung ist jede Bindung Teil je eines Drei-Teilchen- und eines Vier-Teilchen-Rings und insgesamt sind alle Bindungen gleichwertig, d.h. durch Drehungen und Verschiebungen der planaren Darstellung kann jede Bindung auf die Position ei-

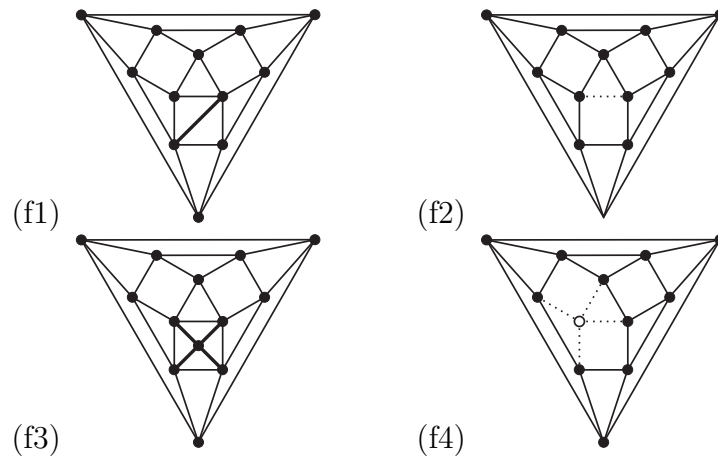


Abbildung 6.11: Häufigste Defekte in der fcc-Simulation bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,2$ : (f1) eine zusätzliche Bindung innerhalb eines Vier-Teilchen-Rings, (f2) eine fehlende Bindung, (f3) zusätzliches Teilchen als dreizehntes nächstes Nachbarpartikel, (f4) fehlendes nächstes Nachbarpartikel, dieses ist im Allgemeinen der zweitnächsten Nachbarschale zugeordnet worden, die gepunktet dargestellten Bindungen zu den anderen Teilchen der Nachbarschale sind daher oft trotzdem vorhanden und verhindern, dass um das in der nächsten Nachbarschale entstandene „Loch“ ein Sechs-Teilchen-Ring gefunden wird.

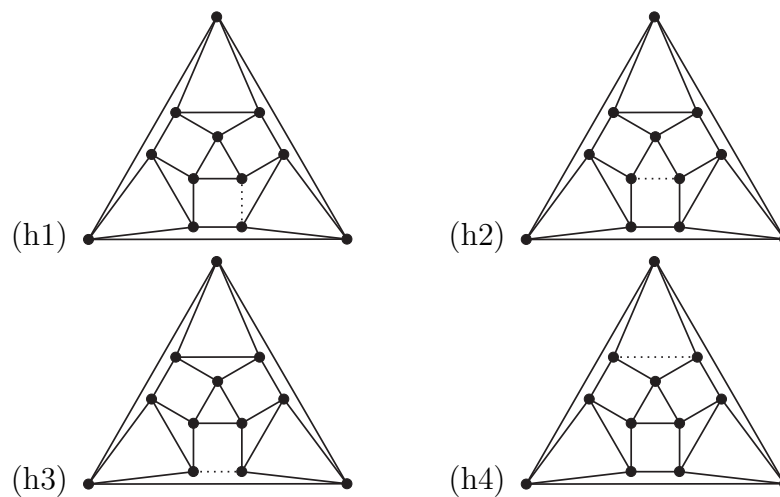


Abbildung 6.12: Eine fehlende Bindung in einer hcp-Struktur. Während in fcc-Strukturen aufgrund der hohen Symmetrie alle Bindungen gleichartig sind und sich dieselbe Grundanordnung ergibt (Struktur f2 in Abbildung 6.11), existieren bei hcp-Strukturen vier verschiedene Grundstrukturen nach Entfernen einer Bindung.

	3-Teilchen	4-Teilchen	5-Teilchen	6-Teilchen
fcc	8x 0/3/0/3	6x 4/0/0/4	—	4x 6/6/0/3
f1	4x 1/2/1/3 4x 0/3/1/3 3x 3/0/2/2	2x 4/0/2/4 2x 4/0/1/4 1x 4/0/0/4	2x 6/3/1/4	4x 7/5/2/3
f2	3x 0/3/0/2 2x 0/2/1/2 1x 0/3/0/3 1x 0/2/1/3	3x 4/0/0/3 2x 3/0/1/3	1x 3/2/0/3	2x 5/5/1/2 1x 6/5/1/2
f3	4x 3/1/0/1 4x 1/3/0/3 4x 0/3/0/3	5x 4/0/0/4 1x 8/0/0/4	—	4x 7/6/0/3
f4	4x 0/2/0/2 2x 0/3/0/1	2x 4/0/0/2 2x 3/0/0/2	—	2x 5/4/0/1 <sup>1</sup>

Tabelle 6.3: Ringanordnung der in Abbildung 6.11 gezeigten häufigsten Defekte einer fcc-Simulation bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,2$ .

ner anderen Bindung verschoben werden, ohne dass sich die resultierende planare Darstellung ändert. Bei hcp-Anordnung mit einer geringeren Symmetrie gibt es hingegen vier verschiedene Grundarten von Bindungen, die zwar jeweils auf Bindungen derselben Art verschoben werden können, ohne die planare Darstellung zu ändern, aber nicht auf die einer anderen Grundart. Fehlt zum Beispiel irgendeine Bindung, führt dies auf vier verschiedene mögliche planare Darstellungen mit jeweils unterschiedlichen Ringkombinationen (Abbildung 6.12 und Tabelle 6.4). In Tabelle 6.5 ist die Häufigkeit von jeweils fünf häufigen Strukturen in den fcc- und hcp-Simulationen bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,2$  dargestellt.

Für die bcc-Simulation ergibt sich eine Komplikation durch die Anzahl nächster Nachbarn, die in der Auswertung auf durchschnittlich 12 nächste Nachbarn eingestellt wurde (Abschnitt 4.5). In der ersten Nachbarschale von bcc-Teilchen befinden sich im Mittel acht Teilchen, in der nur wenig entfernten zweitnächsten Nachbarschale sechs weitere Teilchen. Aufgrund des geringen Abstands lassen sich diese beiden Schalen in der Messung nicht trennen, so dass bei der Bestimmung „nächster“ Nachbarn der maximale nächste Nachbarabstand auf durchschnittliche 14 nächste Nachbarn eingestellt werden muss. In den Messungen, in denen es kaum bcc-Anordnungen gibt, wird hingegen der Abstand auf durchschnittlich 12 nächste Nachbarn in einer fcc-/hcp-Anordnung bestimmt. Dadurch werden in den Messungen weniger bcc-Teilchen ge-

<sup>1</sup>Innerhalb der Schale der Nachbarteilchen existiert ein weiterer KW-Sechs-Teilchen-Ring um das „fehlende“ Teilchen herum. Da dieses Teilchen aber samt Bindungen real vorhanden ist und nur in der Schale der zweitnächsten Nachbarn eingeordnet wurde, ist dieser Ring kein echter KW-Ring, da ein kürzer Weg zwischen entgegengesetzten Teilchenpaaren außerhalb des Rings besteht.

	3-Teilchen	4-Teilchen	5-Teilchen	6-Teilchen
hcp	6x 1/2/0/3 2x 0/3/0/3	6x 3/1/0/4	—	4x 6/6/0/3
h1	2x 1/2/0/2 2x 0/2/1/2 1x 1/2/0/3 1x 1/1/1/3 1x 0/3/0/2	3x 3/1/0/3 1x 3/0/1/3 1x 2/1/1/3	1x 3/2/0/3	2x 5/5/1/2 1x 6/5/1/2
h2	2x 1/2/0/3 2x 1/2/0/2 2x 1/1/1/2 1x 0/3/0/2	2x 3/1/0/3 2x 2/1/1/3 1x 3/0/1/3	1x 2/3/0/3	2x 5/5/1/2 1x 6/5/1/2
h3	4x 1/1/0/4 2x 1/2/0/2 2x 0/2/0/5	4x 3/1/0/4	—	3x 6/4/0/4 2x 6/2/0/4
h4	4x 1/2/0/3 2x 0/3/0/5	4x 2/2/0/5 2x 3/1/0/3 1x 0/4/0/4	—	2x 4/7/0/4 2x 4/5/0/4 1x 6/6/0/4
f2	3x 0/3/0/2 2x 0/2/1/2 1x 0/3/0/3 1x 0/2/1/3	3x 4/0/0/3 2x 3/0/1/3	1x 3/2/0/3	2x 5/5/1/2 1x 6/5/1/2

Tabelle 6.4: Ringanordnung für hcp, die vier in Abbildung 6.12 gezeigten fehlenden Bindungen h1-h4 einer hcp-Simulation bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,2$  sowie zum Vergleich eine fehlende fcc-Bindung (f2 aus Tabelle 6.3).

Struktur	fcc	f1	f2	f3	f4	hcp	h1	h2	h3	h4
Anteil [%]	44,5	13,1	10,4	4,8	4,1	48,0	5,9	2,8	1,4	1,4

Tabelle 6.5: Häufigkeit von fünf Strukturen in der Simulation für fcc- und hcp-Struktur bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,2$ . Bei etwas weniger als der Hälfte der Teilchen liegt ideale fcc-/hcp-Anordnung vor. f1-f4 sind die vier häufigsten Defekte in fcc (Abbildung 6.11), während h1 bis h4 den Defekten in hcp entsprechen, bei denen genau eine Bindung fehlt (Abbildung 6.12). Die zusammengefasste Häufigkeit des Fehlens einer Bindung in hcp (h1-h4) ist 11,5 %, der analoge Fall in fcc ist f2 mit 10,4 %.

Struktur	fcc	hcp	bcc	lko.	unbest.
Anzahl	382	494	608	100	35

Tabelle 6.6: Anzahl der aus den Simulationen ermittelten Ringanordnungen und deren Kristallstruktur.

funden, als bei einer für bcc optimierten Nachbarbestimmung erreicht werden könnten, da die aus den Simulationen gewonnenen bcc-Strukturen auf durchschnittlich 14 Nachbarn bestimmt wurden. Der Anteil an bcc-Teilchen in den Messungen ist aber sehr klein und im Allgemeinen vernachlässigbar. Daher wird im Folgenden nicht weiter berücksichtigt, dass der Anteil an bcc-Teilchen real etwas höher liegt. In Anhang A wird ausführlicher auf die Bestimmung von bcc-Strukturen und die Auswirkung auf die Ergebnisse eingegangen.

Aus Ikosaeder-Strukturen lässt sich keine periodische Struktur erstellen. Um dennoch Ikosaeder-Strukturen identifizieren zu können, wurden Simulationen analog den in Abschnitt 6.1 beschriebenen Simulationen für fcc, hcp und bcc durchgeführt. Die Teilchen sind anfangs zufällig verteilt, dann werden 13 Teilchen ausgewählt und in eine perfekte Ikosaeder-Anordnung verschoben. Um die ideale Teilchenposition herum können sie sich bewegen, dabei werden sie mittels virtuellen Federn mit einer Federkonstante von  $\frac{1}{10}B = 5,6$  in ihrer Bewegung um ihre perfekte Teilchenposition herum eingeschränkt. Da pro Simulation nur ein Ikosaeder betrachtet wurde, wurden insgesamt nur 168 Teilchen mit Ikosaeder-Struktur untersucht. Dadurch konnten weniger gestörte Strukturen als bei fcc, hcp und bcc untersucht werden. Der Anteil an Ikosaeder-Strukturen wird daher etwas unterschätzt. Für kristallartige Teilchen ist der Anteil Ikosaeder-Strukturen aber sehr gering und ohne nennenswerten Einfluss auf die Ergebnisse.

Tabelle 6.6 zeigt die Anzahl der durch die Simulationen gefundenen Strukturen. Einzelne Strukturen finden sich in Simulationen verschiedener Gitter. Sofern die Struktur in mehr als 90 % der Fälle in einer Simulation beobachtet werden konnte, wurde sie dieser Gitterstruktur hinzugerechnet, ansonsten wurde sie als unbestimmt gekennzeichnet. Speziell für fcc und hcp existieren Strukturen mit weniger als 12 nächsten Nachbarn, bei denen eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Fcc- und hcp-Strukturen unterscheiden sich nur durch drei Nachbarpartikel und deren Bindungen, während die anderen neun Teilchen eine identische Anordnung besitzen (Abbildung 6.4), so dass bei einem Fehlen von einem oder zwei Nachbarpartikeln und zusätzlichen/fehlenden Bindungen eine Struktur entstehen kann, die als Defekt bei beiden Strukturen auftreten kann. Tabelle 6.7 schlüsselt die unbestimmten Strukturen nach dem Auftreten in den verschiedenen Simulationen auf.

Die Strukturen sind bei Simulationen mit Volumenbruch  $\phi = 0,2$  bestimmt worden. Für  $\phi = 0,3$  finden sich für fcc und hcp keine zusätzlichen Strukturen und sämtliche Teilchen werden eindeutig erkannt (Tabelle 6.8). Lediglich für bcc finden sich bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,3$  einzelne Teilchen unbekannter Struktur. In

Möglichkeit	fcc/hcp	fcc/bcc	hcp/bcc	bcc/lko.	fcc/hcp/bcc
Anzahl	20	3	6	3	3

Tabelle 6.7: Aufteilung der 35 nicht eindeutig zuzuordnenden Strukturen aus Tabelle 6.6.

Simulation	fcc	hcp	bcc	lko.	unbest./unbek.
fcc ( $\phi = 0.3$ )	100 %	—	—	—	—
hcp ( $\phi = 0.3$ )	—	100 %	—	—	—
bcc ( $\phi = 0.3$ )	—	—	99,88 %	—	0,12 %
fcc ( $\phi = 0.2$ )	98,36 %	0,08 %	—	—	1,55 %
hcp ( $\phi = 0.2$ )	0,07 %	98,65 %	—	—	1,28 %
bcc ( $\phi = 0.2$ )	—	0,02 %	99,16 %	—	0,82 %

Tabelle 6.8: Anteil der in den Simulationen mit jeweils etwas mehr als 8000 Teilchen gefundenen Kristallstrukturen. Als Grundlage dienten die aus den Simulationen bei  $\phi = 0,2$  bestimmten Strukturen. Bei Simulationen bei  $\phi = 0,3$  werden damit für fcc und hcp alle Teilchen eindeutig identifiziert, während für bcc wenige Teilchen eine unbekannte Struktur aufweisen. Bei  $\phi = 0,2$  ergeben sich wenige nicht eindeutig zuzuordnende Teilchen.

den Simulationen bei  $\phi = 0,2$  werden die meisten Teilchen eindeutig einer Struktur zugeordnet. Jedoch werden auch einige Teilchen gefunden, die auch in anderen Strukturen vorkommen und daher unbestimmt bzw. einer anderen Struktur zugerechnet werden (Tabelle 6.8).

Die Anzahl der benachbarten Ringe der verschiedenen Ringe ist nicht in allen Fällen ausreichend, um eine Struktur eindeutig zu identifizieren. Es wurde daher für alle in den Simulationen vorhandenen Teilchen die komplette topologische Teilchenanordnung verglichen. Es zeigten sich bei selten vorkommenden Teilchenanordnungen mit fehlenden Nachbarteilchen einzelne Strukturen, die mit den Angaben zur Ringanordnung nicht voneinander getrennt werden können. Überwiegend entsteht dies entweder durch ein Teilchen, das nur eine Bindung zu einem der Nachbarteilchen hat und damit nicht zu einem Ring gehören kann oder durch Teilchen mit nur zwei Bindungen zu anderen, untereinander benachbarten Teilchen, wodurch ein Drei-Teilchen-Ring entsteht. Ein so mit zwei Bindungen an ein Nachbarteilchenpaar angebundenes Teilchen kann außer dem entstehenden Drei-Teilchen-Ring nicht Teil eines anderen KW-Rings sein oder durch eine Abkürzung einen KW-Ring aufheben, da die direkte Bindung der beiden Nachbarteilchen immer eine Abkürzung ist. Bei manchen Strukturen kann solch ein Teilchen an zwei oder mehreren Bindungen angefügt werden, ohne die Ringanordnungen zu verändern. Meist tauchen solche Fälle bei Ringanordnungen der gleichen Struktur auf und haben daher keinen Einfluss auf die Kristallstrukturbestimmung. Nur vereinzelt gehören diese topologisch unterschiedlichen Strukturen mit derselben Ringanordnung zu unterschiedlichen Kristall-

strukturen. Dabei handelt es sich um deutlich von der Idealanordnung abweichende Strukturen, bei denen Nachbarpartikel fehlen. Diese nicht-eindeutigen Kristallstrukturen sind nur selten, der Fehler der durch eine Verwendung der Ringanordnung entsteht, ist daher sehr gering. Es wurde deshalb auf einen aufwendigen kompletten Vergleich der topologischen Anordnung, der sehr rechenzeitintensiv ist, verzichtet und zur Auswertung der Messungen nur die Ringanordnung betrachtet.

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der Nachbaranordnung bietet die Adjazenzmatrix der Graphentheorie [Gas14]. Für den hier betrachteten Fall entspricht jede Zeile/Spalte dieser Matrix einem der durchnummerierten Teilchen. Sind zwei Teilchen durch eine Bindung verbunden, ist der Eintrag eins, ansonsten null. Lassen sich zwei Graphen nicht aufgrund der Anzahl Bindungen, welche die Teilchen jeweils haben, auseinanderhalten, so lassen sich die Eigenwerte der Adjazenzmatrix als weitere Unterscheidungsgröße berechnen. Sind auch diese identisch, lassen sich die Eigenvektoren zu den Eigenwerten berechnen, um damit die Adjazenzmatrix zu transformieren und mit der des anderen Graphen zu vergleichen. Ergibt sich auch hier kein Unterschied, sind die Graphen äquivalent. Innerhalb der in dieser Arbeit betrachteten Simulationen konnten damit alle Graphen eindeutig auseinandergehalten werden, ob damit auch noch stärker gestörte Anordnungen getrennt werden können, wurde nicht überprüft.

Im untersuchten Kolloidsystem bildeten sich in großen Kristallen rhcp-Strukturen. Der Energieunterschied zwischen fcc- und hcp-Teilchenanordnungen ist daher sehr gering. Für kleine Nuklei ist daher anzunehmen, dass diese aus etwa gleich vielen fcc- und hcp-angeordneten Teilchen bestehen sollten. Durch die Analyse der Ringstrukturen wurde hingegen in den kleinen Nuklei deutlich weniger Teilchen in fcc- als in hcp-Anordnung gefunden (siehe Abschnitt 7.2). Eine mögliche Erklärung dazu ergibt sich aus der Anzahl der bekannten Ringanordnungen für fcc- und hcp-Strukturen (Tabelle 6.6). Aufgrund der höheren Symmetrie in fcc-Kristallen ergeben sich weniger mögliche Ringstrukturen für dieselbe Defektanzahl wie in hcp-Strukturen. Befinden sich nun Teilchen in Kontakt mit der Flüssigkeit, so ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass ihre Nachbaranordnung zufällig einer der bekannten hcp-Anordnungen entspricht als einer der selteneren fcc-Anordnungen. Bei Teilchen im Inneren eines Nukleus ist das Verhältnis von fcc- zu hcp-Strukturen ausgeglichener, hier gibt es auch deutlich weniger unbekannte Strukturen als auf der Oberfläche der Nuklei (vergleiche Abbildung 7.16).

## 6.2.2 Vergleich mit anderen Methoden

Beim Vergleich der Ergebnisse der Ringmethode mit der Local Bond Order-Methode und der modifizierten Local Bond Order-Methode mit den durchgeführten Messungen zeigt sich, dass die Methoden für einen Teil der Teilchen unterschiedliche Ergebnisse liefern. Durch farbliche Kennzeichnung der mit der Ringmethode bestimmten Strukturen in den Diagrammen mit den  $q_4$ -,  $q_6$ - und  $w_4$ -Werten der Local Bond

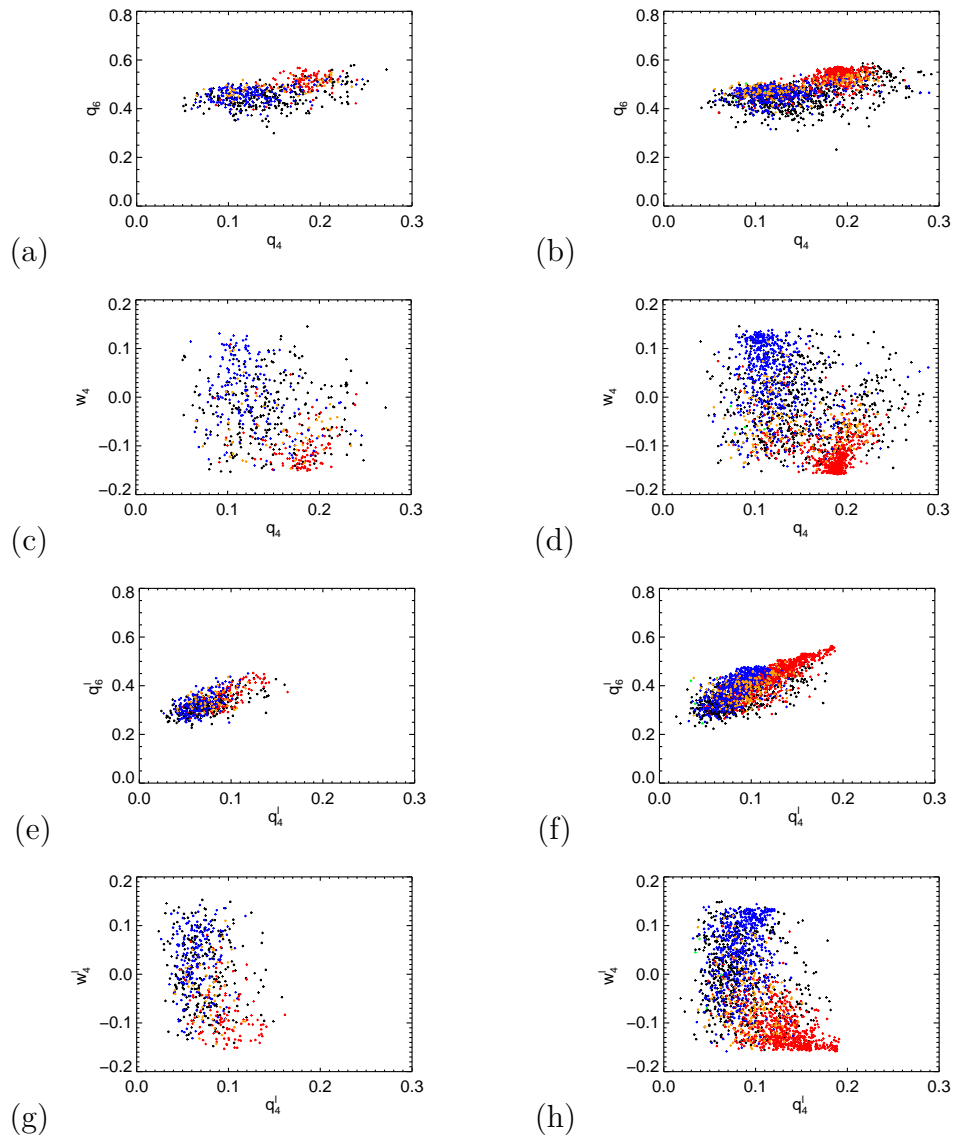


Abbildung 6.13: (a-d): Vergleich der Local Bond Order-Methode mit der Ringmethode. Dargestellt sind die  $q_4/q_6$ - (a, b) bzw.  $q_4/w_4$ -Werte (c, d) der kristallinen Teilchen zu Beginn der Messung G1 mit Volumenbruch  $\phi = 0,28$  eine Stunde nach Messbeginn (a, c) und nach 66 Stunden (b, d). Die mit der Ringmethode identifizierten Strukturen sind jeweils farbig dargestellt, rot=fcc, blau=hcp, grün=bcc, violett=Ikosaeder, gelb=nicht eindeutig, schwarz=unbekannt.  
 (e-h): Vergleich der Ringmethode mit der modifizierten Local Bond Order-Methode bei derselben Messung zu denselben Zeiten, hier lassen sich die fcc- und hcp-Bereiche schlecht trennen.

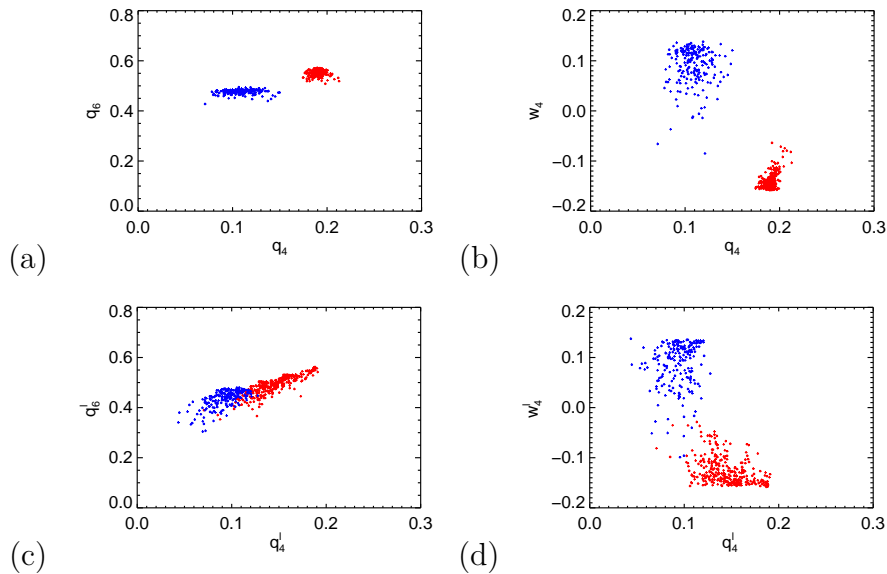


Abbildung 6.14: Vergleich der Ringmethode mit der Local Bond Order-Methode (a, b) bzw. der modifizierten Local Bond Order-Methode (c, d) in der Messung G1 mit Volumenbruch  $\phi = 0,28$ , 66 Stunden nach Beginn der Messung. Dargestellt sind nur Teilchen, die mit der Ringmethode in perfekter fcc-Anordnung (rot) bzw. perfekter hcp-Anordnung (blau) erkannt wurden. Teilchen in perfekter bcc- oder Ikosaeder-Struktur wurden nicht gefunden.

Order-Methode für kristallartige Teilchen lässt sich die Übereinstimmung der Ergebnisse überprüfen (Abbildung 6.13 a-d). Viele der mit der Ringmethode bestimmten fcc- und hcp-Teilchen sind in den Bereichen, in denen auch die Local Bond Order-Methode fcc bzw. hcp voraussagt (vergleiche Abbildung 6.2). Es gibt aber auch einige mit der Ringmethode bestimmte fcc- und hcp-Teilchen, deren  $q_4$ -,  $q_6$ - und  $w_4$ -Werte zu der jeweils anderen Struktur passen würden bzw. im Bereich dazwischen liegen. Viele Teilchen, die durch die Ringmethode nicht zuzuordnende Strukturen haben, werden auch durch die Local Bond Order-Methode nicht als fcc- oder hcp-Kristall erkannt.

Bei Betrachtung der modifizierten Local Bond Order-Methode anstelle der Local Bond Order-Methode (Abbildung 6.13 e-h) findet sich eine deutlich stärkere Überlappung der fcc- und hcp-Bereiche, wie sie auch schon in Abbildung 6.3 gesehen wurde. Eine brauchbare Auftrennung in einen fcc- und einen hcp-Bereich ist mit der modifizierten Bond Order-Methode nicht möglich.

Werden nur die Teilchen betrachtet, die mit der Ringmethode als Teilchen mit perfekter fcc- bzw. hcp-Anordnung der Nachbarn gefunden werden (Abbildung 6.14), so sind auch mit der Local Bond Order-Methode die beiden Bereiche klar getrennt. Teilchen in perfekter bcc- oder Ikosaeder-Anordnung sind sehr selten, beim Beispiel

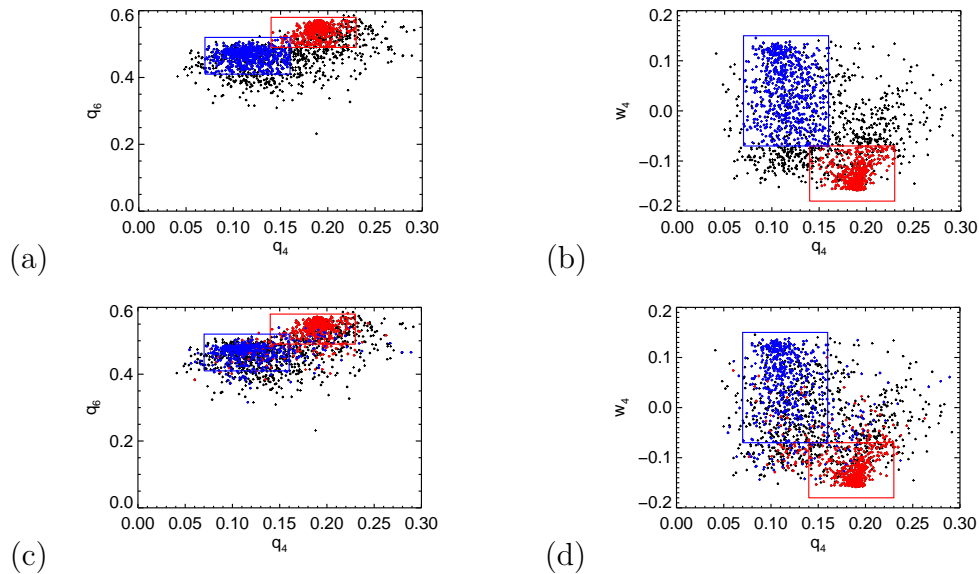


Abbildung 6.15: (a, b): Strukturbestimmung mit der  $q_6$ -Methode der Messung G1, 66 Stunden nach Messbeginn. Die farbigen Rechtecke geben die Bereiche an, in dem die  $q_4$ -,  $q_6$ - und  $w_4$ -Werte sein mussten, um ein Teilchen als fcc- (rot) bzw. hcp-Struktur (blau) zu erkennen. Da alle drei Kriterien betrachtet wurden, sind auch innerhalb der Rechtecke Teilchen, die nicht als fcc- oder hcp-Teilchen erkannt wurden. (c, d): Dieselben Daten, farblich markiert sind aber die nach der Ringmethode gefundenen fcc- und hcp-Teilchen. Der größere Teil der Teilchen wurde gleich erkannt, trotzdem finden sich viele mit der Ringmethode erkannte fcc- und hcp-Teilchen außerhalb der Bereiche der  $q_6$ -Methode.

in Abbildung 6.14 sind keine solchen Teilchen vorhanden. Mit der modifizierten Bond Order-Methode lassen sich hingegen selbst hier fcc- und hcp-Strukturen nicht völlig trennen. Der Grund liegt im Mitteln der Local Bond Order-Parameter über die Nachbarpartikel. Einerseits liegt in den Proben eine rhcp-Struktur vor, so dass oft bei den fcc-Partikeln ein Teil der Nachbarn in hcp-Struktur vorliegt und umgekehrt, andererseits an der geringen Größe der Nuklei, weswegen viele Teilchen Nachbarpartikel in der flüssigen Phase haben. Dadurch wird bei der Mittelung oft auch über Teilchen in anderen Strukturen mit gemittelt, die Werte der Local Bond Order-Parameter verschieben sich von den idealen Werten weg.

Für eine Messung wurde die Kristallstrukturbestimmung auch mit der  $q_6$ -Methode durchgeführt (Abbildung 6.15). Die zur Strukturbestimmung gewählten Grenzen der Bond Order-Parameter sind dort farblich markiert. Die wieder zu erkennenden Unterschiede zwischen den beiden Strukturbestimmungsmethoden sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst. Es fanden sich für beide Methoden Teilchen, die die jeweils andere Methode nicht erkannt hatte.

	$q_6$ fcc	$q_6$ hcp	Ring fcc	Ring hcp
davon fcc andere Methode	79,2 %	0,8 %	88,7 %	3,7 %
davon hcp andere Methode	3,6 %	77,4 %	0,6 %	60,6 %
sonstige andere Methode	17,2 %	21,9 %	10,7 %	35,7 %

Tabelle 6.9: Vergleich der mit der  $q_6$ -Methode bzw. der Ringmethode bestimmten fcc- und hcp-Teilchen mit den Ergebnissen der jeweils anderen Methode. Angegeben ist jeweils der Anteil der Teilchen, die bei der anderen Methode fcc-, hcp- oder eine sonstige (unbekannte) Struktur zugewiesen bekamen für die in Abbildung 6.15 gezeigten Daten.

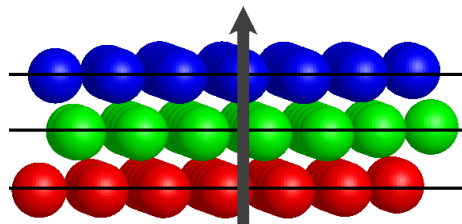


Abbildung 6.16: Hexagonalen Ebenen in einem fcc-Kristall. Die Orientierung des Kristalls lässt sich durch den Vektor, der senkrecht auf den hexagonalen Ebenen liegt, charakterisieren (grau).

Zur Analyse der Messungen mit vielen kleinen Nuklei hat sich die Ringmethode als am Nützlichsten erwiesen, die Local Bond Order-Methode ist etwas weniger geeignet, aber noch nutzbar, während die modifizierte Local Bond Order-Methode in diesem Falle nicht geeignet ist. Diese Ergebnisse sind aber vom verwendeten System abhängig, in Systemen mit anderen Wechselwirkungen, bei denen sich z.B. die Teilchen näher um die Plätze des perfekten Kristallgitters herum bewegen, können andere Methoden geeigneter sein.

## 6.3 Orientierung der Nuklei

Neben der lokalen Kristallstruktur gibt die Anordnung der Nachbarpartikel eines Teilchens auch Information über die lokale Orientierung in einem Nukleus. Die Orientierungen in den sich bildenden Nuklei in der Nähe einer Oberfläche geben Hinweise auf den Einfluss der Oberfläche auf den Bildungsprozess der Nuklei. Korrelieren die lokalen Orientierungen und die Nukleusorientierungen mit der Orientierung der Oberfläche, so hat die Oberfläche einen Einfluss auf den Kristallisationsprozess genommen.

Für große ausgedehnte fcc-, hcp- und rhcp-Kristalle lässt sich einfach eine Orientierung definieren, indem der Vektor senkrecht zu einer Lage hexagonaler Ebenen als Vektor für die Orientierung gebildet wird (Abbildung 6.16). Für hcp-Kristalle, in

denen alle hexagonalen Ebenen parallel liegen, ergibt sich nur eine mögliche Orientierung. In fcc-Kristallen mit höherer Symmetrie existieren in vier Richtungen jeweils parallele hexagonale Ebenen. Diese sind wie die Flächen eines Tetraeders angeordnet, die vier Ebenen stehen jeweils in einem Winkel von  $70,53^\circ$  zueinander.

In kleinen Nuklei können keine weitausgedehnten, einfach zu findenden hexagonalen Ebenen existieren. Deshalb werden zur Bestimmung der Orientierung die hexagonalen Ebenen auf die unmittelbare Nachbarschaft der einzelnen Teilchen reduziert. Innerhalb der Schale der nächsten Nachbarpartikel um ein zentrales Teilchen herum reduzieren sich die hexagonalen Ebenen auf Ringe aus sechs Teilchen. Aus den Orientierungen all dieser Ringe soll anschließend die Orientierung des ganzen Nukleus bestimmt werden. Zuerst sollen im nächsten Abschnitt jedoch die Orientierungen der Ringe um die einzelnen Teilchen eines Nukleus betrachtet werden.

### 6.3.1 Topologische Bestimmung der lokalen Nukleusorientierung

Zur Bestimmung der Sechs-Teilchen-Ringe in den hexagonalen Ebenen bietet sich die in Abschnitt 6.2 gezeigte Methode zur Bestimmung kürzester-Weg-Ringe an. Für eine fcc-Anordnung werden damit die vier korrekten Sechs-Teilchen-Ringe gefunden (Abbildung 6.17 a-d), für eine hcp-Anordnung werden hingegen ebenfalls vier KW-Ringe gefunden (Abbildung 6.17 e-h), obwohl nur einer davon die hexagonale Ebene repräsentiert. Die anderen drei Ringe sind gebogene Ringe, die keiner hexagonalen Ebene entsprechen (Abbildung 6.18). Liegen keine idealen Kristall-Anordnungen vor, können durch zusätzliche oder fehlende Bindungen und Nachbarpartikel ebenfalls zusätzliche KW-Sechs-Teilchen-Ringe entstehen, die weder flach sind noch in einer hexagonalen Ebene liegen. Diese gebogenen Sechs-Teilchen-Ringe können topologisch durch Berücksichtigen der Nachbarpartikel und der Bindungen dorthin erkannt werden:

1. In perfektem fcc-, hcp- und rhcp-Kristall haben die Teilchen jeweils 12 nächste Nachbarn, in realen Kristallen finden sich noch oft 11 und 13 nächste Nachbarn. Noch mehr oder weniger Nachbarn sind selten und deuten auf große Abweichungen von der perfekten Anordnung hin. Betrachtet werden daher nur Strukturen mit 11 bis 13 nächsten Nachbarn, dazu noch ein Spezialfall mit 9 nächsten Nachbarn, der ein Teilchen direkt auf einer Oberfläche repräsentiert, dem deswegen drei Nachbarpartikel fehlen.
2. Die Nachbarpartikel des zentralen Teilchens werden in Ring-Teilchen und Gruppen aus zusammenhängenden Nicht-Ring-Teilchen eingeteilt. Entsprechen Anzahl und Größe der Nicht-Ring-Teilchen-Gruppen nicht den nachfolgenden Spezifikationen, wird der Ring nicht weiter betrachtet (Abbildung 6.19 b, c):
  - 9 nächste Nachbarn: eine Gruppe von drei Nicht-Ring-Teilchen

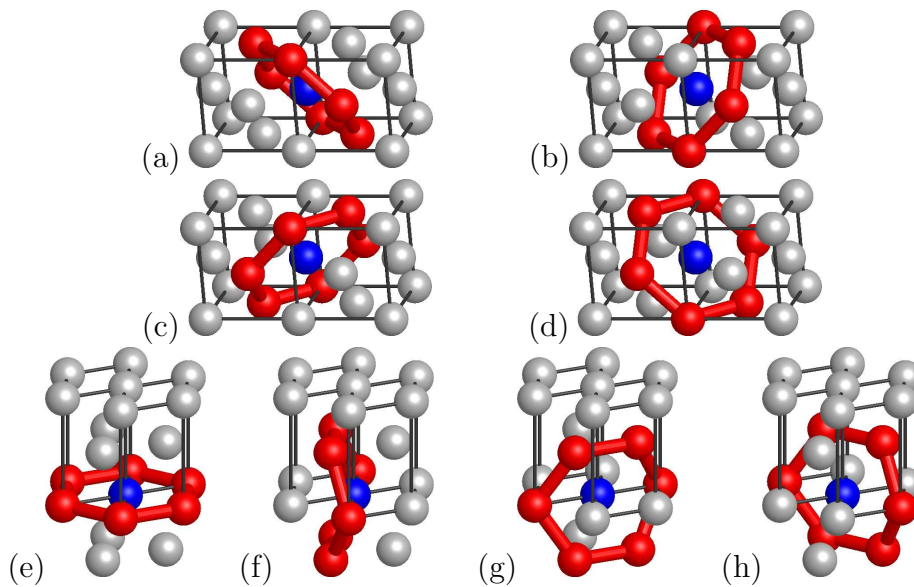


Abbildung 6.17: (a-d): Flache Sechs-Teilchen-Ringe (rot) in einem fcc-Kristall. In der Mitte das zentrale Teilchen (blau), dargestellt sind je zwei Einheitszellen. (e-h): Sechs-Teilchen-Ringe in einem hcp-Kristall. Die Begrenzung der beiden komplett dargestellten Elementarzellen ist schwarz, von vier weiteren Elementarzellen ist jeweils ein Teilchen dargestellt. Nur einer der vier Ringe (e) ist flach und entspricht einer hexagonalen Ebene.

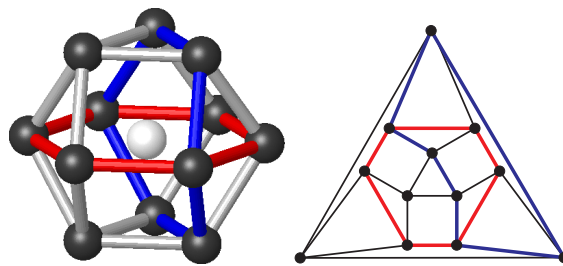


Abbildung 6.18: Flacher Sechs-Teilchen-Ring (rot) und einer der drei gebogenen Sechs-Teilchen-Ringe (blau) in einer hcp-Anordnung. Während bei dem flachen Ring je drei Teilchen oberhalb bzw. unterhalb des Rings liegen („innerhalb“ und „außerhalb“ in der planaren Darstellung), sind im linken Bild rechts des blauen Rings nur zwei Teilchen und links davon vier (in der planaren Darstellung zwei „innerhalb“ und vier „außerhalb“). Die anderen beiden nicht dargestellten gebogenen Ringe entsprechen einer um  $120^\circ$  gedrehten Darstellung.

- 11 nächste Nachbarn: eine Gruppe aus zwei und eine Gruppe aus drei Nicht-Ring-Teilchen
  - 12 nächste Nachbarn: zwei Gruppen aus je drei Nicht-Ring-Teilchen
  - 13 nächste Nachbarn: eine Gruppe aus drei und eine Gruppe aus vier Nicht-Ring-Teilchen
3. Es werden Ring-Teilchen gesucht, die keine Bindungen zu beiden Gruppen der Nicht-Ring-Teilchen haben (Abbildung 6.19 a, c, d). Erlaubt ist maximal ein solches Ring-Teilchen, ausgenommen bei 11 nächsten Nachbarpartikeln, hier ist zusätzlich erlaubt, dass zwei benachbarte Ring-Teilchen keine Bindungen zu der zwei-Teilchen Nicht-Ring-Teilchen-Gruppe haben, da dies der Normalanordnung bei einem fehlenden Nachbarpartikel entspricht.
  4. Es wird die Anzahl Teilchen in den Nicht-Ring-Gruppen bestimmt, die keine Bindung zu einem Ring-Teilchen haben, erlaubt ist jeweils ein solches Teilchen.
  5. Es wird die Anzahl der Teilchen innerhalb der Nicht-Ring-Gruppen bestimmt, die nur eine Bindung zu den anderen Teilchen der gleichen Nicht-Ring-Gruppe haben (Abbildung 6.19 c, e, f). Erlaubt ist insgesamt nur ein solches Teilchen, ausgenommen bei 11 nächsten Nachbarn, da hier eine der beiden Gruppen nur aus zwei Nicht-Ring-Teilchen besteht die immer nur durch eine Bindung verbunden sein können.
  6. Von den unter 3, 4 und 5 genannten Fällen darf jeweils nur einer auftreten. Abweichend davon darf bei 9 nächsten Nachbarn keiner der unter 3, 4 und 5 genannten Fälle auftreten.

In Abbildung 6.20 sind Beispiele für topologisch gefundene flache Ringe gezeigt, im Vergleich dazu zeigt Abbildung 6.19 einige nicht flache Ringe.

An die Teilchenpositionen der Ringe, die die vorgenannten Bedingungen erfüllen, wird jeweils eine Ebene angenähert, die die Abstandsquadrate der Teilchenpositionen von der Ebene minimiert. Die Normalenvektoren dieser Ebenen werden dann als Orientierungen der jeweiligen Ringe abgespeichert.

Zur Überprüfung, wie gut diese Kriterien flache von gebogenen Ringen unterscheiden können, werden die angenäherten Ebenen durch die Ringe verwendet. Die Summe der Abstandsquadrate der Teilchen von diesen Ebenen charakterisiert die „Flachheit“ der Ringe. Abbildung 6.21 zeigt, dass der größte Teil der auf topologischem Weg gefundenen Ringe tatsächlich flach ist. Die wenigen verbliebenen real gebogenen Ringe, die nicht topologisch als solche erkannt wurden, haben keinen signifikanten Einfluss auf die im nächsten Abschnitt durchgeführte Bestimmung der Orientierung der Nuklei.

In Abschnitt 7.4.1 wird die lokale Orientierung in den durchgeführten Messungen untersucht.

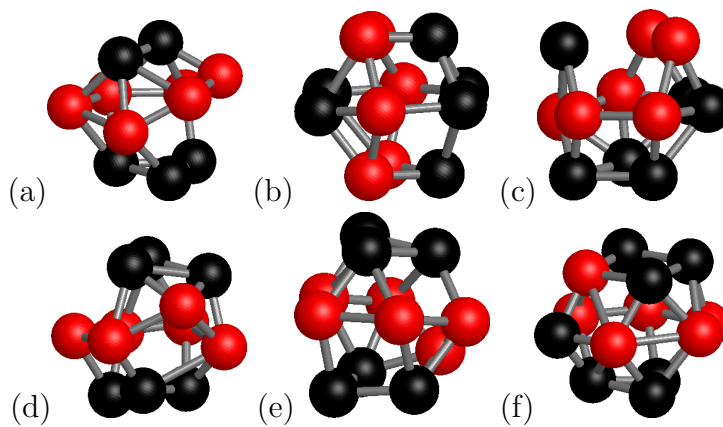


Abbildung 6.19: Topologisch als nicht flach identifizierte Ringe, welche die Kriterien aus dem Text nicht erfüllen: (a) zwei Ringteilchen ohne Bindung zu unterer Dreiergruppe [3.], (b) Größe der Nicht-Ring-Teilchengruppen [2.], dies ist ein gebogener hcp-Ring, (c) vier Ringteilchen ohne Bindung [3.] zu nicht erlaubter [2.] Ein-Teilchengruppe, (d) je ein Teilchen ohne Bindung zu oberer bzw. unterer Nicht-Ring-Teilchengruppe [3.], (e) Ringteilchen ohne Bindung zu oberer Teilchengruppe [3.], gleichzeitig Teilchen mit nur einer Bindung innerhalb unterer Nicht-Ring-Teilchengruppe [5.], (f) drei Teilchen mit nur einer Bindung innerhalb Nicht-Ring-Gruppen [5.].

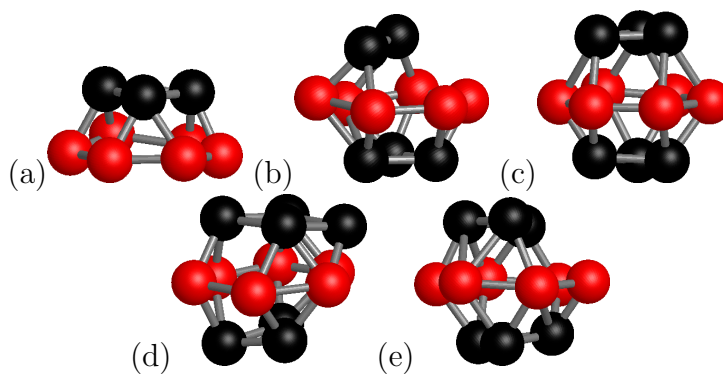


Abbildung 6.20: Flache Sechs-Teilchen-Ringe (rot) um ein nicht dargestelltes zentrales Teilchen, (a) für 9 nächste Nachbarn mit einem Ring direkt auf einer gekrümmten Oberfläche, (b) für 11 nächste Nachbarn in einer hcp-Anordnung mit einem fehlenden Teilchen, (c) für 12 nächste Nachbarn in hcp-Anordnung und (d) für 13 nächste Nachbarn in einer hcp-Anordnung mit einem zusätzlichen Teilchen. (e) Genau ein Ringteilchen ohne Bindung zu beiden Nicht-Ring-Gruppen (Punkt 3 im Text) ist erlaubt.

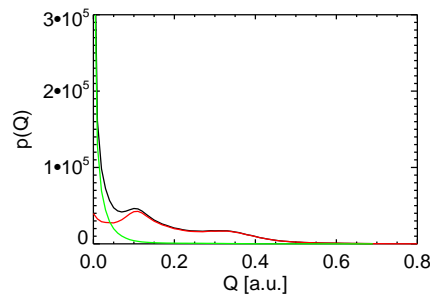


Abbildung 6.21: Summe der Abstandsquadrate  $Q$  der Teilchenposition der Sechs-Teilchen-Ringe von den angenäherten Ebenen, deren Normalenvektoren die Orientierung der Ringe sind. Schwarz für alle Ringe der Messung, grün für Ringe, die topologisch als flach erkannt wurden und rot für Ringe, die topologisch als nicht flach erkannt wurden. Mit der topologischen Bestimmung lassen sich flache Ringe gut von den nicht flachen Ringen unterscheiden.

### 6.3.2 Methode zur Bestimmung der Orientierung der Nuklei

Aus den Ringorientierungen der Teilchen eines Nukleus kann die Orientierung des gesamten Nukleus bestimmt werden. Dazu werden die Normalenvektoren sämtlicher „flacher“ Ringe innerhalb eines Nukleus in Kugelkoordinaten umgerechnet und  $\vartheta$  gegen  $\varphi$  aufgetragen. Da das Vorzeichen des Orientierungsvektors willkürlich ist, werden zuvor alle Orientierungsvektoren mit einer x-Komponente kleiner als 0 invertiert. Berücksichtigt werden dabei nur Nuklei, die aus mindestens vier Teilchen bestehen und zusammen mindestens drei flache Ringe besitzen. Bei Darstellung der einzelnen Orientierungen als Punkte ergeben sich für fcc-Kristalle vier Bereiche und für hcp-Kristalle ein Bereich, in denen sich die Orientierungen häufen (Abbildung 6.22). Für sehr kleine und sehr große  $\vartheta$  ist die Darstellung stark verzerrt, dies wird durch Anwendung einer Sinusoidal-Projektion (eine flächentreue Kartenprojektion) korrigiert. Die erhaltenen Punktkoordinaten werden auf ein Raster aus 100 mal 100 Punkten abgebildet, jede gefundene Ringorientierung erhöht den Wert des zugehörigen Rasterpunkts um eins (Abbildung 6.23 Mitte). Auf diesem Rasterbild werden nun nach der Methode von Crocker und Grier [Cro96] der hellste Bereich im Bild gesucht. Dazu wird das Bild zuerst an den Rändern um jeweils 10 Pixel erweitert und ein Bandpassfilter auf das Bild angewendet (Abbildung 6.23 rechts). Die gefundenen Koordinaten des hellsten Bereichs werden zurück in Winkel umgerechnet. Um störende Effekte an den Rändern der jeweiligen Bilder zu vermeiden, die durch die Sinusoidal-Projektion erzeugte Verzerrungen entstehen können, wird die Berechnung noch zweimal mit um  $90^\circ$  um die y- bzw. z-Achse gedrehten Ringorientierungen wiederholt und der von allen drei Berechnungen hellste Bereich zur Orientierungsbestimmung ausgewählt. Werden die Nuklei so gedreht, dass ihre Orientierungen in der Bildebene liegt, sind

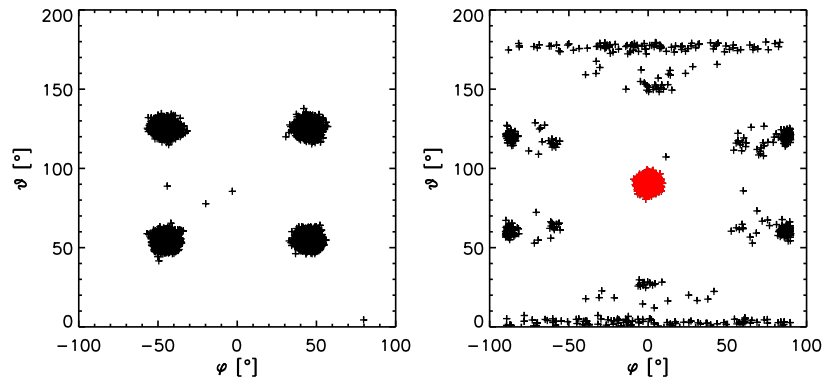


Abbildung 6.22: Ringorientierung in simulierten fcc- (links) und hcp-Kristallen (rechts) bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,2$ . In fcc befinden sich fast alle Ringorientierungen an vier Stellen, die den vier um  $70,53^\circ$  zueinander gerichteten hexagonalen Ebenen in fcc entsprechen. In hcp müssen die flachen und gebogenen Teilchenringe topologisch getrennt werden (siehe Abschnitt 6.3.1), diese Methode kann nicht alle gebogenen Ringe erkennen. Jeweils etwa 4 % der drei gebogenen Ringe in hcp werden daher auch topologisch als flach erkannt. Insgesamt entsprechen daher nur etwa 89 % der Ringe der hexagonalen Ebene, diese sind rot markiert. Die anderen etwa 11 % der Ringe verteilen sich in drei Bereiche, die in obiger Darstellung genau auf den Rändern bei  $\varphi = \pm 90^\circ$  und  $\vartheta = 0^\circ, 180^\circ$  liegen und daher doppelt erscheinen. Die in die Breite gezogenen Bereiche bei  $\vartheta = 0^\circ, 180^\circ$  werden in den späteren Analyseschritten durch eine Sinusoidal-Projektion korrigiert.

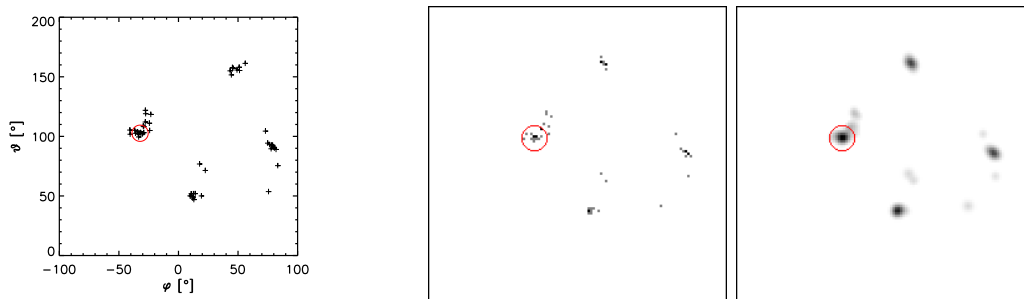


Abbildung 6.23: Ringorientierungen in einem Nukleus mit 53 Teilchen (links). Es zeigen sich vier Stellen, an denen sich die Orientierungen häufen. In der Mitte nach Durchführen einer Sinusoidal-Projektion und Umwandlung in ein Bild mit einer Auflösung von  $100 \times 100$  Pixeln. Rechts nach Anwendung eines Bandpassfilters. Jeweils mit rotem Kreis markiert ist die Orientierung, die die Teilchenerkennungsroutine nach Anwendung auf das rechte Bild als hellstes Teilchen erkannt hat.

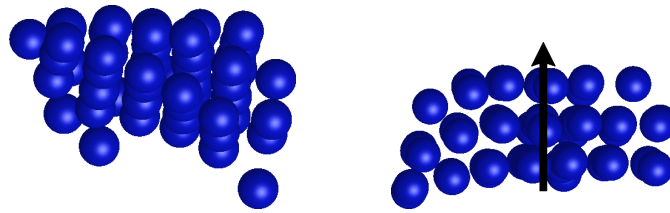


Abbildung 6.24: Der in Abbildung 6.23 gezeigte Nukleus, links in den Originalkoordinaten, rechts so gedreht, dass die gefundene Orientierung des Nukleus senkrecht nach oben zeigt. Die Ebenen innerhalb des Nukleus sind klar erkennbar, sie sind gekrümmt, da sich der Nukleus direkt auf der Oberfläche einer Glaskugel mit  $25,5 \mu\text{m}$  Radius befindet.

die parallelen Ebenen senkrecht zur Orientierung erkennbar (Abbildung 6.24).

In Abschnitt 7.4.2 wird die Ausrichtung der Nuklei in den Messungen zu den Oberflächen untersucht.

# Kapitel 7

## Experimentelle Beobachtung homogener und heterogener Nukleation

In Kapitel 2 sowie in Abschnitt 3.1 wurden die theoretischen Grundlagen von homogener und heterogener Nukleation beschrieben. Im folgenden Kapitel werden nun die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Homogene und heterogene Nukleation werden dabei gemeinsam betrachtet. Im ersten Teil werden die die Nukleation bestimmenden Größen, wie kritische Größe, Oberflächenspannung und Differenz der chemischen Potentiale bestimmt und auf weitere Eigenschaften eingegangen. Auf die entstehenden Kristallstrukturen, die mit der Ringmethode identifiziert wurden, wird in Abschnitt 7.2 eingegangen. Danach wird die Kristallisation nahe einer gekrümmten Oberfläche detailliert betrachtet und die lokale Orientierung innerhalb der Nuklei als auch die Nukleusorientierung relativ zur Oberfläche untersucht.

### 7.1 Eigenschaften der Nuklei

#### 7.1.1 Kritische Größe

Aus den Nukleustracks (Abschnitt 5.4) lässt sich die kritische Größe der Nuklei für das verwendete System bestimmen [Gas01, Zie13]. Eine erste grobe Abschätzung ergibt sich aus den Tracklängen und Größenverteilungen in Abbildung 5.16. Nur einzelne Nukleustracks haben eine maximale Größe von mehr als 100 Teilchen. Alle anderen haben weniger als 100 Teilchen, so dass die kritische Größe für das verwendete System bei ca. 100 Teilchen liegt. Zur genaueren Betrachtung können die Wachstumsraten der Nukleustracks noch detaillierter untersucht werden. Dazu wird die Wahrscheinlichkeit bestimmt, mit der ein Nukleus einer gewissen Größe wächst oder schrumpft. Es werden folgende Fälle betrachtet:

- Beim nächsten Zeitschritt ist der Nukleus größer: Nukleus gewachsen
- Beim nächsten Zeitschritt ist der Nukleus kleiner: Nukleus geschrumpft

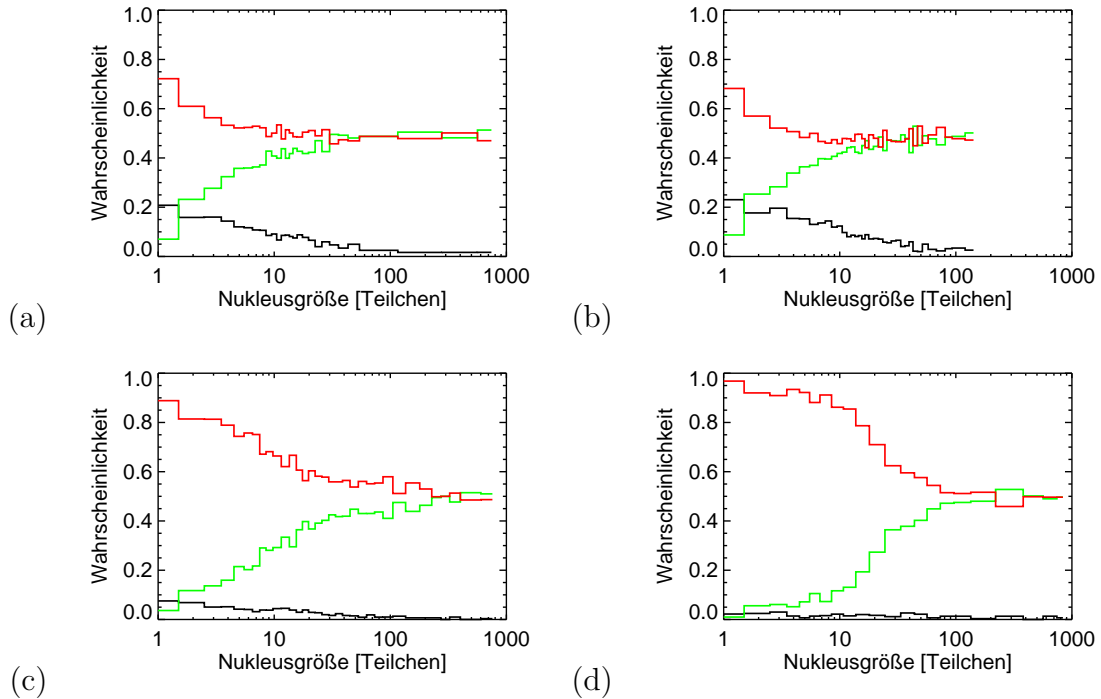


Abbildung 7.1: Wahrscheinlichkeit für Wachsen (grün), Schrumpfen (rot) und unveränderte Größe (schwarz) eines Nukleus in Abhängigkeit der Nukleusgröße. Die Volumenbrüche sind  $\phi=0,28$  für (a) und (b) sowie  $\phi=0,21$  für (c) und (d).

- Beim nächsten Zeitschritt ist der Nukleus gleich groß: Nukleus unverändert
- Endende Tracks: wie Schrumpfen behandeln
- Nur Tracks berücksichtigen, die mindestens zwei Zeitschritte existieren

Für jede vorkommende Nukleusgröße wird bestimmt, wie viele Nuklei wachsen bzw. schrumpfen und wie viele insgesamt vorhanden sind. Dabei wird jeweils die Wahrscheinlichkeit für das Wachsen bzw. das Schrumpfen beim Mittelwert der Größen vorher und nachher erfasst. Um eine vergleichbare Statistik zu erhalten, werden zudem jeweils so viele Nukleusgrößen zu einem Datenpunkt zusammengefasst, dass dieser jeweils mindestens 300 Nuklei enthält.

Die erhaltenen Wahrscheinlichkeiten für das Wachsen bzw. das Schrumpfen der Nuklei (Abbildung 7.1) zeigen mit zunehmender Nukleusgröße, dass sich die Wahrscheinlichkeiten für das Wachsen und das Schrumpfen annähern. Für große Nuklei sind sie bis auf statistische Schwankungen etwa gleich groß. Die etwa gleich großen Wahrscheinlichkeiten für große Nuklei lassen sich durch Fluktuationen in der Größe der Nuklei von jeweils einem Zeitschritt zum nächsten erklären. Diese Fluktuationen sind meist größer als die durchschnittliche Zunahme an Teilchen der wachsenden

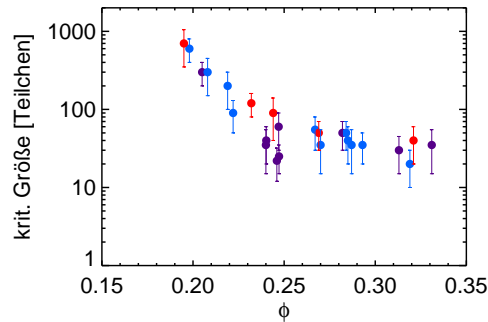


Abbildung 7.2: Aus der Wachstumswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Nukleusgröße abgeschätzte kritische Größe der Nuklei in Abhängigkeit des Volumenbruchs  $\phi$  für homogene Nukleation (rot) und Messungen mit einer Glaskugel zwischen 12 und 25  $\mu\text{m}$  (blau) bzw. 25 und 67  $\mu\text{m}$  Radius (violett).

Nuklei. Dadurch gewinnt ein großer Nukleus bei einem Wachstumsschritt im Durchschnitt mehr Teilchen, als er beim Schrumpfen jeweils verliert. Die Wahrscheinlichkeit für das Wachsen bzw. das Schrumpfen ist aber etwa gleich groß. Dies lässt sich zum Beispiel auch in Abbildung 5.17 erkennen. Die Fluktuationen von Zeitschritt zu Zeitschritt sind meist höher als das durchschnittliche Wachstum.

Da sich die beiden Wahrscheinlichkeitskurven auf etwa den gleichen Wert annähern und sich nicht an einem Punkt kreuzen, ist eine Bestimmung der kritischen Größe erschwert und mit einem größeren Fehler behaftet. Bestimmt wird daher der Punkt, an dem die Wachstumskurven innerhalb des abgeschätzten Fehlers etwa den gleichen Wert erreichen.

Bei den erhaltenen kritischen Nukleusgrößen (Abbildung 7.2) zeigen die Messungen mit reiner homogener Nukleation und Messungen mit gemischter homogener und heterogener Nukleation in etwa das gleiche Verhalten, mit einer Tendenz zu etwas kleineren kritischen Größen bei gekrümmten Oberflächen. In den Messungen mit heterogener Nukleation an der Glaskugel wird der ganze Messbereich betrachtet und somit auch Bereiche, in denen nur homogene Nukleation stattfinden kann. Für eine Bestimmung der kritischen Größe bei heterogener Nukleation direkt über der Oberfläche befinden sich dort zu wenig Nuklei. Die durch die Theorie (Abschnitt 2.2) vorhergesagte Abnahme der kritischen Größe bei heterogener Nukleation lässt sich somit nicht direkt beobachten. Die Tendenz zu etwas niedrigeren kritischen Größen bei Messungen, bei denen heterogene und homogene Nukleation gemeinsam betrachtet wurden gegenüber Messungen reiner homogener Nukleation legt eine reduzierte kritische Größe bei heterogener Nukleation nahe. Da die heterogene Nukleation den Nukleationsvorgang aber nicht dominiert, ist diese mögliche Reduktion der Nukleationsbarriere noch klein.

Für kleinere Volumenbrüche  $\phi$  ist allgemein eine deutliche Zunahme der kritischen Größe erkennbar. Mit zunehmendem Volumenbruch steigt die Differenz der chemischen Potentiale zwischen flüssiger und kristalliner Phase an (7.1.4). Dadurch sind nach der klassischen Nukleationstheorie weniger Teilchen in einem Nukleus nötig, um den durch die entstehende Oberfläche erzeugten Energienachteil auszugleichen (vgl. Gleichung 2.1).

Da sich die kritische Größe stark mit dem Volumenbruch ändert und der Volumenbruchbereich, in dem sich Kristall bildet, vom System abhängig ist, ist ein Vergleich mit anderen Arbeiten erschwert. Für harte Kugeln wird z.B. in [Aue04a] eine kritische Größe in einem Volumenbruchbereich um 0,52 bis 0,53 von etwa 50-250 Teilchen gefunden. Dies entspricht etwa der kritischen Größe in den durchgeführten Messungen. In [Gas01] und [Cac04] ist die kritische Größe ebenfalls vergleichbar. In [Des08] wurden für Simulationen von Xenon höhere Werte gefunden, während die kritische Größe für homogene Nukleation harter Kugeln in [Aue03a] höher liegt.

## 7.1.2 Nukleationsrate

Die Nukleationsrate ist einer der Werte, mit der Experimente und die Vorhersagen der CNT verglichen werden können. Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Nukleationsrate ist die Berechnung aus anderen Größen (Gleichung 2.5). Aus den durchgeführten Experimenten konnten die dazu nötigen Größen aber nicht vollständig bzw. genau genug bestimmt werden. Eine grobe Abschätzung der Größenordnung der Nukleationsrate wurde aus der Zeit bestimmt, die es dauert, bis ein Nukleus kritischer Größe entsteht. Die Anzahl der Messungen ist allerdings begrenzt, nicht in jeder Messung entsteht ein Nukleus kritischer Größe, weil z.B. ein außerhalb des Messbereichs entstandener Nukleus in den Messbereich hineinwächst.

Das Volumen des typischen Messbereichs mit Kantenlängen von ca. 60, 50 und 25  $\mu\text{m}$  beträgt  $7,5 \pm 1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3$ . Bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,2$  lässt sich die Zeit, bis ein Nukleus kritischer Größe entsteht, auf  $30 \pm 10$  Stunden abschätzen. Daraus ergibt sich eine Nukleationsrate  $J$  von  $1,2 \pm 0,5 \cdot 10^8 \frac{1}{\text{m}^3 \text{s}}$ . Mit der Abschätzung  $D_0 = 1,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  für die freie Diffusionskonstante lässt sich die Nukleationsrate als  $J = 2 \pm 1,5 \cdot 10^{-7} \frac{D_0}{d^5}$  schreiben.

Die Abschätzung von  $J$  ist einerseits um eine bis mehrere Größenordnungen niedriger als in anderen Arbeiten bestimmt [Gas01, Sch02, Wet05] und entspricht dem Ergebnis in [Sch93] für niedrige Volumenbrüche. Andererseits ist sie mindestens eine Größenordnung größer als in [Aue02] bestimmt und mindestens so groß wie in [Har97]. Die Nukleationsrate wird von der Polydispersität der Teilchen beeinflusst, für die Polydispersität der in dieser Arbeit verwendeten Teilchen ist daher eine geringere Nukleationsrate als für monodispersere Teilchen zu erwarten.

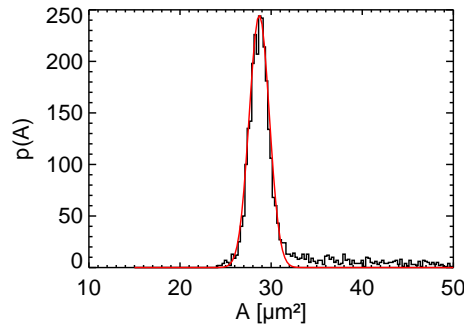


Abbildung 7.3: Bestimmung der typischen Oberfläche  $A$  einer Voronoi-Zelle bei einer Messung mit Volumenbruch  $\phi=0,28$ . Rot eine Gauß-Verteilung bei  $28,7 \mu\text{m}^2$  als bestimmte typische Oberfläche.

### 7.1.3 Oberflächenspannung

Aus der Verteilung der Nukleusgrößen lassen sich Rückschlüsse auf die Oberflächenspannung der Nuklei ziehen [Gas01]. Die Gibbsche freie Energie in der klassischen Nukleationstheorie bei homogener Nukleation ist gegeben durch Gleichung 2.1:

$$\Delta G = A\gamma - nV\Delta\mu \quad (7.1)$$

Für kleine Nuklei ist der dominierende Term  $A\gamma$ , der für kugelförmige Nuklei mit Radius  $r$  proportional  $r^2$  ist. Diese kleinen Nuklei entstehen durch Fluktuationen in der flüssigen Phase und sind energetisch ungünstig. Abgesehen vom sehr seltenen Fall, bei dem sie bis über die kritische Größe weiter anwachsen, lösen sich diese Nuklei wieder auf. Die Anzahl  $N$  der Nuklei einer bestimmten Oberfläche  $A$  in der flüssigen Phase ist abhängig von der thermischen Energie  $kT$ , es gilt für kleine Oberflächen:

$$N(A) \sim e^{-\frac{\Delta G}{kT}} \approx e^{-\frac{\gamma}{kT}A} \quad (7.2)$$

Die Oberflächen der Nuklei wurden über die Voronoi-Konstruktion (Anhang B) bestimmt. Die Grenzflächen aller Voronoi-Zellen der Teilchen eines Nukleus zu Teilchen, die nicht Teil desselben Nukleus sind, wurden dazu aufaddiert. Innerhalb der Glaskugel der gekrümmten Oberfläche können keine Teilchen vorhanden sein. Daher werden bei der Voronoi-Konstruktion Volumenbereiche innerhalb der Glaskugel teils den Teilchen direkt auf der Oberfläche zugeordnet. Deren Voronoi-Zellen können groß sein und für Glaskugeln, die nicht komplett innerhalb des Messbereichs liegen auch Volumenbereiche weit außerhalb des Messbereichs umfassen. Die Voronoi-Grenzflächen dieser Teilchen könnte viele Größenordnungen größer als die Grenzflächen der anderen Teilchen sein. Daher wurde die jeweilige Voronoi-Oberfläche eines Teilchens mit der durchschnittlichen Oberfläche eines typischen Teilchens (Abbildung 7.3) verglichen. Sofern die Voronoi-Oberfläche eines Teilchens eines Nukleus

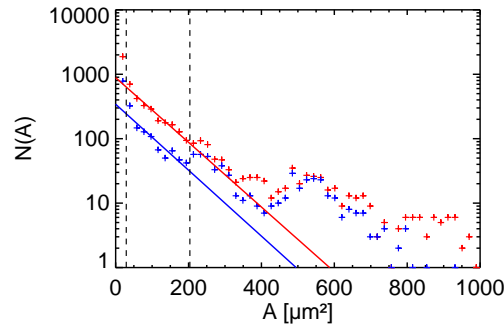


Abbildung 7.4: Häufigkeitsverteilung der Nukleusoberflächen einer Messung mit Volumenbruch  $\phi=0,28$  für die ersten 100 Zeitschritte. Rot für alle Nuklei, blau nur für die Nuklei in einem Abstand bis zu  $10 \mu\text{m}$  oberhalb der gekrümmten Oberfläche mit  $r=29 \mu\text{m}$ . Die gestrichelten Linien zeigen den Bereich an, über den jeweils die eingezeichneten Geraden angefügt wurden. Aus diesen Geraden ergibt sich  $\gamma_{\text{alle}}=0,0104 \frac{kT}{a^2}$  und  $\gamma_{10}=0,0106 \frac{kT}{a^2}$ . Für größere Oberflächen ist der Volumenterm in Gleichung 7.1 nicht mehr zu vernachlässigen und führt zu Abweichungen.

mehr als 1,5-mal so groß wie dieser Durchschnittswert war, wurde statt dem Beitrag der Voronoi-Fläche dieses Teilchens zur Oberfläche des Nukleus ein Wert für die Oberfläche abgeschätzt. Ausgangswert dazu war die durchschnittliche Voronoi-Oberfläche eines Teilchens. Pro Nachbarpartikel innerhalb desselben Nukleus wurde jeweils  $1/12$  der durchschnittlichen Voronoi-Fläche abgezogen und der übrigbleibende Rest als Beitrag dieses Teilchens zur Nukleus-Oberfläche angesehen.

Durch logarithmisches Auftragen der Anzahl Nuklei in Abhängigkeit ihrer Oberfläche lässt sich aus der Steigung die Oberflächenspannung bestimmen (Abbildung 7.4). Es wurden jeweils die ersten 100 Zeitschritte der Messungen betrachtet. Dabei wurde jeweils ein Oberflächengrößenbereich von 75 % der durchschnittlichen Voronoi-Oberfläche zu einem Datenpunkt zusammengefasst. Die Voronoi-Oberfläche ist abhängig vom Volumenbruch  $\phi$  und skaliert mit  $\phi^{2/3}$ , so dass die Werte für jede Messung angepasst wurden. Die Fitgeraden wurden für den jeweils zweiten bis zehnten Datenpunkt berechnet. Der erste Datenpunkt wird nur durch Ein-Teilchen-Nuklei erzeugt, diese sind etwas häufiger, da sich die Verteilung der  $q_6$ -Skalarprodukte für flüssige und kristalline Phase etwas überlappen (Abschnitt 5.1). Dadurch können vereinzelt Teilchen der flüssigen Phase als kristallartig erkannt werden, für zwei oder mehr benachbarte Teilchen gleichzeitig ist dies hingegen selten.

Für verschiedene Messungen ohne gekrümmte Oberfläche zeigen die bestimmten  $\gamma$  in Abhängigkeit vom Volumenbruch einen etwa konstanten Wert von  $\gamma_{\text{hom}} = 0,0108 \pm 0,002 \frac{kT}{a^2}$  (Abbildung 7.5 links). Die in etwa konstante Oberflächenspannung steht im Einklang mit der klassischen Nukleationstheorie, die eine konstante Ober-

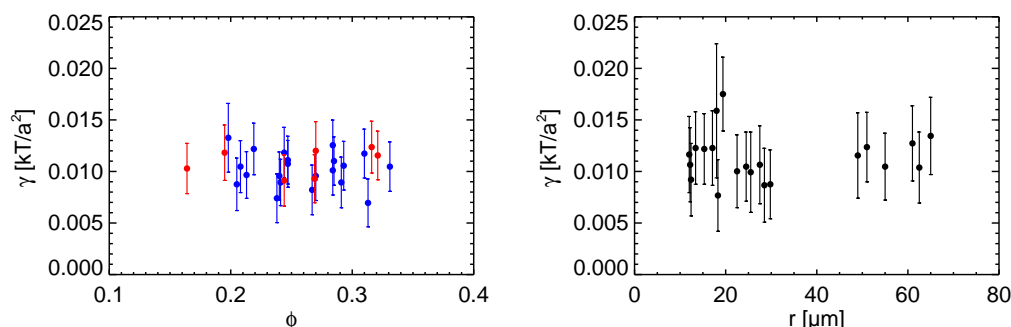


Abbildung 7.5: Links: Übersicht über die ermittelten Oberflächenspannungen  $\gamma$  in Abhängigkeit des Volumenbruchs  $\phi$  für homogene Nukleation (rot) und für Messungen mit einer Glaskugel (blau).

Rechts: Oberflächenspannung  $\gamma$  in Abhängigkeit des Krümmungsradius  $r$  der Glaskugel für einen 10  $\mu\text{m}$  dicken Bereich oberhalb der gekrümmten Fläche.

flächenspannung annimmt.

Bei Messungen mit einer gekrümmten Oberfläche ergeben sich vergleichbare Werte der Oberflächenspannung von  $\gamma_{\text{mitKol}} = 0,0101 \pm 0,001 \frac{kT}{a^2}$ . Hierbei wurde jeweils der gesamte Messbereich betrachtet, also auch der Bereich abseits der Oberfläche, bei dem nur homogene Nukleation stattfinden kann.

Um heterogene Nukleation in Abhängigkeit des Krümmungsradius zu untersuchen (Abbildung 7.5 rechts), wurde ein Bereich von 10  $\mu\text{m}$  ( $\approx 5d$ ) über der Glaskugel betrachtet. Auch hier zeigt sich ein ungefähr konstanter Wert der Oberflächenspannung von  $\gamma_{10} = 0,0112 \pm 0,0015 \frac{kT}{a^2}$  und somit ein vergleichbarer Wert wie bei homogener Nukleation. Der Einfluss der gekrümmten Oberflächen auf die Oberflächenspannung ist daher, falls vorhanden, im untersuchten Krümmungsradienbereich gering.

Die bestimmten Oberflächenspannungen sind mit  $\gamma \approx 0,01 \frac{kT}{a^2}$  recht klein. In [Gas01] wurden ebenfalls aus Experimenten Oberflächenspannungen für ein ähnliches System bestimmt, bei dem die Teilchen weniger stark geladen waren. Die Oberfläche wurde dort durch Annäherung eines Ellipsoids an die Oberfläche bestimmt. Die dort bestimmten Werte sind vom Volumenbruch abhängig und liegen etwa einen Faktor zwei bis vier höher. Ein Teil dieses Unterschieds lässt sich einerseits durch die geringere Ladung der Kolloide und andererseits durch die Art der Oberflächenbestimmung erklären. Ein angenähertes Ellipsoid hat eine glatte, gleichmäßige Oberfläche. Bei der hier verwendeten Methode wird hingegen jedes Teilchen einzeln betrachtet, durch die Voronoi-Konstruktion kann es auch zwischen benachbarten Teilchen Einbuchtungen in der Oberfläche geben (Abbildung 7.6). Dies führt zu einer größeren Nukleusoberfläche im Vergleich zu einem angenäherten Ellipsoid. Dadurch wird die bestimmte Oberflächenspannung niedriger. In [Eng11] werden für stärker geladene Teilchen mit

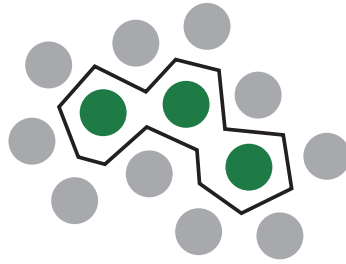


Abbildung 7.6: Zweidimensionale Skizze zur Bestimmung der Nukleusoberfläche mit der Voronoi-Konstruktion. Für Nuklei aus wenigen Teilchen (grün) wird diese Oberfläche (schwarz) durch die einzelnen Teilchen bestimmt. Andere Methoden wie zum Beispiel ein Ellipsoid als angenäherte Oberfläche können deutlich abweichende Oberflächen bestimmen.

Oberflächenspannungen in einem Bereich von etwa 0,009 bis  $0,04 \frac{kT}{a^2}$  abhängig vom Volumenbruch in etwa vergleichbare Werte wie in dieser Arbeit gefunden, wobei die Oberflächenspannung über die Nukleationsrate bestimmt wurde. Hingegen werden in [Wet03] mit Werten in einem Bereich von etwa 0,02 bis  $0,08 \frac{kT}{a^2}$  zwischen zwei- und achtmal so große Werte gefunden, dabei wurde die Oberflächenspannung über die Gibbs'sche freie Energie und aus dem Nukleuswachstum bestimmt.

Weitaus größere Unterschiede in der Oberflächenspannung finden sich im Vergleich zu Simulationen mit anderen Systemen, bei denen aufgrund der anderen Wechselwirkung abweichende Ergebnisse zu erwarten sind und auch andere Bestimmungsverfahren der Oberflächenspannung verwendet wurden. In [Dav00] und [Aue03a] liegen die aus den Simulationen für harte Kugeln gewonnenen Oberflächenspannungen je nach Kristallorientierung zwischen  $0,145$  und  $0,155 \frac{kT}{a^2}$ , somit etwa einen Faktor 15 höher als in den hier durchgeführten Messungen. Diese Werte stehen in grober Übereinstimmung mit einigen anderen Simulationen und theoretischen Bestimmungen [Tur50, Bro86, Cur89, Mar93, Ack95, Hen99, Aue02], teils werden noch höhere Werte gefunden [Oxt88]. Bei der Untersuchung schwach geladener Yukawa-Potentiale [Aue02] zeigte sich eine Abnahme der Oberflächenspannung mit zunehmender Ladung, dies erklärt zumindest einen Teil der geringeren Oberflächenspannung des in dieser Arbeit untersuchten Systems.

Die in dieser Arbeit sowie in [Gas01] verwendete Methode beruht auf der Untersuchung sehr kleiner Nuklei. Die Teilchenzahl der betrachteten, noch subkritischen Nuklei lag zwischen zwei und etwa 15 Teilchen. Bei solch einer geringen Teilchenzahl wird die Oberfläche eines Nukleus durch die einzelnen Teilchen, aus denen er besteht, dominiert. Eine gleichmäßige homogene Oberflächenspannung, wie sie die CNT annimmt, lässt sich damit nur bedingt vergleichen. In den anderen Arbeiten wurde die Oberflächenspannung auf andere Arten bestimmt (z.B. Berechnung aus den bestimmten Nukleationsraten) und die Bestimmung fand für größere Nuklei statt, bei denen aufgrund der größeren Teilchenzahl die Oberfläche weniger durch die einzelnen

Teilchen dominiert wird. Dadurch sind Unterschiede in den bestimmten Oberflächenspannungen plausibel. Die verwendete Methode lässt sich nicht zur Bestimmung der Oberflächenspannung für größere Nuklei anwenden, da der Einfluss der Differenz der chemischen Potentiale dann nicht mehr vernachlässigt werden kann. Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Oberflächenspannung auch für größere Nuklei wäre die Untersuchung der Oberflächenfluktuationen. Aufgrund der geringen Zahl größerer Nuklei in den Messungen war dies jedoch nicht möglich.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Oberflächenspannung ist eine Berechnung über die klassische Nukleationstheorie aus der Nukleationsrate  $J$  (Gleichung 2.5) und der kritischen Größe. Nach [Wet07] gilt:

$$J = 12 \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{2}{3}} \pi^{-\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{\gamma}{kT}} D n^{\frac{4}{3}} e^{-\frac{\Delta G_k}{kT}} \quad (7.3)$$

Die Höhe der Nukleationsbarriere ist (Gleichung 2.4):

$$\Delta G_k = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{n^2 \Delta\mu^2} \quad (7.4)$$

Über den Nukleus-Radius bei kritischer Größe

$$r_k = \frac{2\gamma}{n\Delta\mu} \quad (7.5)$$

kann  $\Delta\mu$  durch die Teilchenzahl bei kritischer Größe

$$N_k = \frac{4\pi}{3} n r_k^3 \quad (7.6)$$

ausgedrückt werden:

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma}{\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} n^2 N_k}} \quad (7.7)$$

Die Höhe der Nukleationsbarriere ist daher

$$\Delta G_k = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3} \frac{N_k^2}{n^2}} \gamma \quad (7.8)$$

und die Nukleationsrate

$$J = 8 \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} n^4 \sqrt{\frac{\gamma}{kT}} D \exp\left(-\sqrt[3]{\frac{4\pi}{3} \frac{N_k^2}{n^2} \frac{\gamma}{kT}}\right). \quad (7.9)$$

Die Teilchenzahldichte  $n$  lässt sich aus dem Volumenbruch  $\phi$  und dem Teilchenradius  $a$  berechnen,  $n = \phi / \frac{4}{3}\pi a^3$ . Aus Gleichung 7.9 lässt sich die Oberflächenspannung grob zu  $0,15 \frac{kT}{a^2}$  mit einem Fehlerbereich 0,1 bis  $0,28 \frac{kT}{a^2}$  abschätzen. Dies ist etwa fünfzehnmal größer als aus der Größenverteilung der kleinen Nuklei bestimmt. Dadurch

wird ein generelles Problem bei der Bestimmung von Eigenschaften der Kolloidsysteme aufgezeigt. Oft ist eine direkte Bestimmung nicht möglich, sondern es wird auch die Gültigkeit der klassischen Nukleationstheorie vorausgesetzt und zudem oft auch kugelförmige Nuklei angenommen, um die Werte zu berechnen. Dadurch ist der Nukleationsvorgang aber nicht exakt beschrieben, es können bei unterschiedlichen Bestimmungsmethoden systematisch unterschiedliche Ergebnisse herauskommen. Diese lassen sich gut mit anderen Arbeiten vergleichen, die dieselbe Methode anwenden. Es gibt aber Unterschiede zu anderen Arbeiten, die eine andere Bestimmungs- bzw. Berechnungsmethode verwenden.

### 7.1.4 Differenz der chemischen Potentiale

Neben der Oberflächenspannung  $\gamma$  wird die Gibbsche freie Energie in der klassischen Nukleationstheorie durch die Differenz der chemischen Potentiale  $\Delta\mu$  von flüssiger und kristalliner Phase bestimmt (Gleichung 2.2):

$$\Delta G = 4\pi\gamma r^2 - \frac{4\pi}{3}n\Delta\mu r^3 \quad (7.10)$$

mit  $\Delta\mu = \mu_{\text{flüssig}} - \mu_{\text{Kristall}}$ .  $\Delta\mu$  kann nicht direkt aus den Messungen bestimmt werden, lässt sich aber über die kritische Größe und die Oberflächenspannung bestimmen (Gleichung 7.7):

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma}{\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}n^2N_k}} \quad (7.11)$$

Der Wert für die Oberflächenspannung  $\gamma$  wurde in Abschnitt 7.1.3 und die Teilchenzahlen der kritischen Größe  $N_k$  in Abschnitt 7.1.1 bestimmt. Die Teilchenzahldichte lässt sich aus dem Volumenbruch  $\phi$  und dem Teilchenradius  $a$  berechnen,  $n = \phi/\frac{4}{3}\pi a^3$ .

Abbildung 7.7 zeigt die berechnete Differenz der chemischen Potentiale  $\Delta\mu$ . Von niedrigen Volumenbrüchen aus wächst  $\Delta\mu$  von einem Wert von etwa  $0,03 kT$  mit zunehmendem Volumenbruch an, für höhere Volumenbrüche ab  $\phi = 0,24$  nur noch wenig auf etwa  $0,065 kT$ . Zu erwarten ist bei einer Zunahme der Unterkühlung durch steigenden Volumenbruch auch eine Zunahme der Differenz der chemischen Potentiale. Für kleine Volumenbrüche ist dies deutlich zu erkennen, bei höheren Volumenbrüchen kaum. Allerdings wurde das chemische Potential auch nicht direkt bestimmt, sondern aus anderen, fehlerbehafteten Größen berechnet, unter der Voraussetzung, dass einerseits die Annahme der CNT für die Gibbsche freie Energie (Gleichung 7.10) gültig ist und andererseits die Nuklei kugelförmig sind. Da die Nuklei aber nicht kugelförmig sind und die CNT den Nukleationsvorgang nicht in allen Details exakt beschreiben kann (Abschnitt 2.1) ist der Wert der Differenz der chemischen Potentiale nur eine Abschätzung.

In [Gas01] bei einem recht ähnlichen System wurde die Differenz der chemischen Potentiale zwar nicht bestimmt, lässt sich aus der kritischen Größe und der Oberflächenspannung aber analog abschätzen. Für  $\phi = 0,47$  liegt die Oberflächenspannung

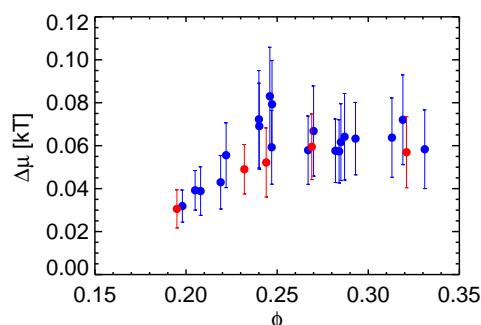


Abbildung 7.7: Differenz der chemischen Potentiale  $\Delta\mu$  zwischen flüssiger und kristalliner Phase in Abhängigkeit vom Volumenbruch  $\phi$ , berechnet aus der Oberflächenspannung und der kritischen Größe. Rot für homogene Nukleation, blau für Messungen mit einer Glaskugel.

dort bei etwa  $\gamma = 0,024 \frac{kT}{a^2}$ , die kritische Größe zwischen 60 und 160 Teilchen.  $\Delta\mu$  lässt sich dort zwischen 0,15 und 0,21  $kT$  abschätzen, dies ist um einen Faktor 2,5 bis 3,5 höher als die etwa 0,06  $kT$  für höhere Volumenbrüche in dieser Arbeit. In anderen experimentellen Arbeiten bei Kolloidsystemen mit ebenfalls einer abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung, aber deutlich kleineren Teilchendurchmessern und stärker geladenen Teilchen wurden aus dem Wachstumsverhalten z.B. Werte von  $\Delta\mu$  abhängig vom Volumenbruch im Bereich 0,2 bis 1,7  $kT$  [Eng11] und 4 bis 11  $kT$  [Wet03] bestimmt. Allgemein zeigen die  $\Delta\mu$  in verschiedenen Arbeiten recht unterschiedliche Werte. In [Aue01b, Aue02, Aue03b, Eng11] liegen die  $\Delta\mu$  etwa einen Faktor 5 bis 10 höher als hier bestimmt. Dieser Unterschied lässt sich neben dem unterschiedlichen Teilchensystem auch zum Teil dadurch erklären, dass in dieser Arbeit  $\Delta\mu$  aus der kritischen Größe und der Oberflächenspannung berechnet wurde. Die bestimmte Oberflächenspannung (Abschnitt 7.1.3) ist niedriger als in anderen Arbeiten, dieser Unterschied wirkt sich daher linear auch auf  $\Delta\mu$  aus. In [Aas86, Wet03, Eng10] ist die Differenz der chemischen Potentiale hingegen etwa einen Faktor 100 höher als in dieser Arbeit bestimmt.

### 7.1.5 Nukleationsbarriere

Die nicht direkt messbare Höhe der Nukleationsbarriere  $\Delta G_k$ , die überwunden werden muss, um einen Nukleus jenseits der kritischen Größe zu bilden, kann aus anderen bekannten Größen berechnet werden. Nach Gleichung 2.4 gilt

$$\Delta G_k = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{n^2 \Delta\mu^2}, \quad (7.12)$$

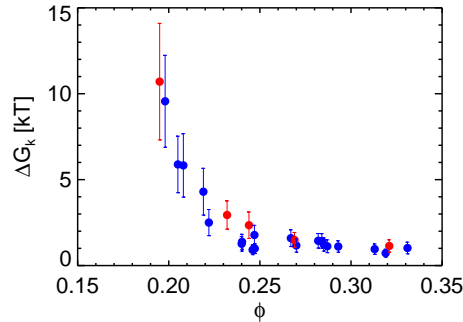


Abbildung 7.8: Abschätzung der Höhe der Nukleationsbarriere  $\Delta G_k$  in Abhängigkeit vom Volumenbruch  $\phi$ . Die Nukleationsbarriere wurde aus der kritischen Größe und Oberflächenspannung berechnet. Rot für homogene Nukleation, blau für Messungen mit einer Glaskugel.

Einsetzen von Gleichung 7.7 für die Differenz der chemischen Potentiale  $\Delta\mu$  ergibt

$$\Delta G_k = \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3} \frac{N_k^2}{n^2}} \gamma. \quad (7.13)$$

Die Oberflächenspannung  $\gamma$  wurde in Abschnitt 7.1.3 bestimmt, die kritische Größe in Abschnitt 7.1.1. Die Teilchenzahldichte  $n$  lässt sich aus dem Volumenbruch  $\phi$  und dem Teilchenradius  $a$  berechnen, dabei gilt  $n = \phi / \frac{4}{3}\pi a^3$ . Für kleine Volumenbrüche nimmt  $\Delta G_k$  mit zunehmendem Volumenbruch stark ab, ab etwa  $\phi = 0,24$  ist die Abnahme nur noch sehr gering (Abbildung 7.8). Die klassische Nukleationstheorie sagt ein Abnehmen der Nukleationsbarriere mit zunehmendem Volumenbruch voraus. Nach Simulationen für harte Kugeln in [Aue01b] nimmt für Polydispersitäten deutlich über 5 % die Höhe der Nukleationsbarriere für hohe Volumenbrüche wieder zu. Eine mit hohen Volumenbrüchen nur geringe Abnahme der Höhe der Nukleationsbarriere in den Messungen ist somit mit der Polydispersität von etwa 6 % vereinbar. In [Eng11] bei ebenfalls einem abgeschirmten Coulomb-Potential liegt die Höhe der Nukleationsbarriere mit etwa 3 bis 9  $kT$  etwas höher, in Simulationen für Harte-Kugeln [Aue01a, Aue01b, Aue02, Aue03b, Cac04] und für ein modifiziertes Lennard-Jones-Potential [Des08] liegt die Höhe der Nukleationsbarriere meist im Bereich von 10 bis 50  $kT$ . Ein Teil dieser Abweichung zu der in dieser Arbeit durchgeführten Berechnung der Nukleationsbarriere lässt sich neben abweichenden Teilchensystemen dadurch erklären, dass die Oberflächenspannung linear in die Rechnung eingeht. Die hier bestimmte Oberflächenspannung ist niedriger als in den anderen Arbeiten (Abschnitt 7.1.3).

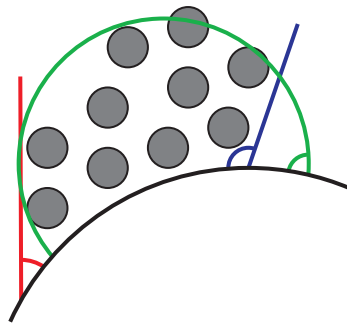


Abbildung 7.9: Skizze eines Nukleus aus wenigen Teilchen (grau) über einer gekrümmten Oberfläche. Es lassen sich sehr verschiedene Kontaktwinkel definieren (rot und blau), je nach Bereich des Nukleus, den man betrachtet. Eine Annäherung der Nukleusoberfläche durch eine Kugel (grün) kann zu besseren Ergebnissen führen, lässt sich aber nur beschränkt und nur bei einem Teil der Nuklei durchführen. Andere Nuklei weichen zu sehr von einer Kugelform ab.

### 7.1.6 Kontaktwinkel

In der CNT bei Annahme kugelförmiger Nuklei wird bei heterogener Nukleation die Gibbsche freie Energie  $\Delta G$  abhängig vom Kontaktwinkel und des Krümmungsradius der Oberfläche um einen Faktor zwischen Null und Eins reduziert. Für eine flache Oberfläche ist dieser Faktor  $f(\theta)$  alleine vom Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen Nukleus und Oberfläche abhängig (Gleichung 2.11). Bei einer kugelförmig gekrümmten Oberfläche (Gleichung 2.15) ist der Faktor  $f(\theta, x)$  ebenfalls von dem Kontaktwinkel sowie dem Verhältnis  $x$  von Krümmungsradius und dem durch die CNT für kugelförmige kritische Nuklei gegebenen Krümmungsradius der Nukleusoberfläche abhängig. Innerhalb der klassischen Nukleationstheorie bestimmt der Kontaktwinkel daher maßgeblich die Bildung der Nuklei bei heterogener Nukleation. Bei Kristallnukleation ist durch die Kristallstruktur im Inneren der Nuklei eine von der Kugelform abweichende Struktur möglich [Win67, Avr83, Blo14].

In den durchgeführten Experimenten weichen die Oberflächen der Nuklei deutlich von der Kugelform ab, ein einheitlicher Kontaktwinkel ist nicht immer vorhanden, entlang des Randes der Kontaktfläche kann ein Nukleus lokal unterschiedliche Kontaktwinkel haben. Abbildung 7.9 verdeutlicht dies an einer Skizze. Eine Möglichkeit, den Kontaktwinkel genauer zu bestimmen, ist das Annähern einer Kugelfläche an die Nukleusoberfläche. Deren Schnittwinkel mit der gekrümmten Oberfläche entspricht dem Kontaktwinkel. Da die Form der Nuklei aber deutlich von einer Kugel abweicht, ist diese Annäherung nur sehr eingeschränkt möglich. Oft weichen die Nuklei so stark von der Kugelform ab, dass eine angenäherte Kugel den Kontaktbereich zur gekrümmten Oberfläche zu schlecht widerspiegelt.

Einige Resultate lassen sich aber durch Betrachten (Beispiele in Abbildung 7.10)

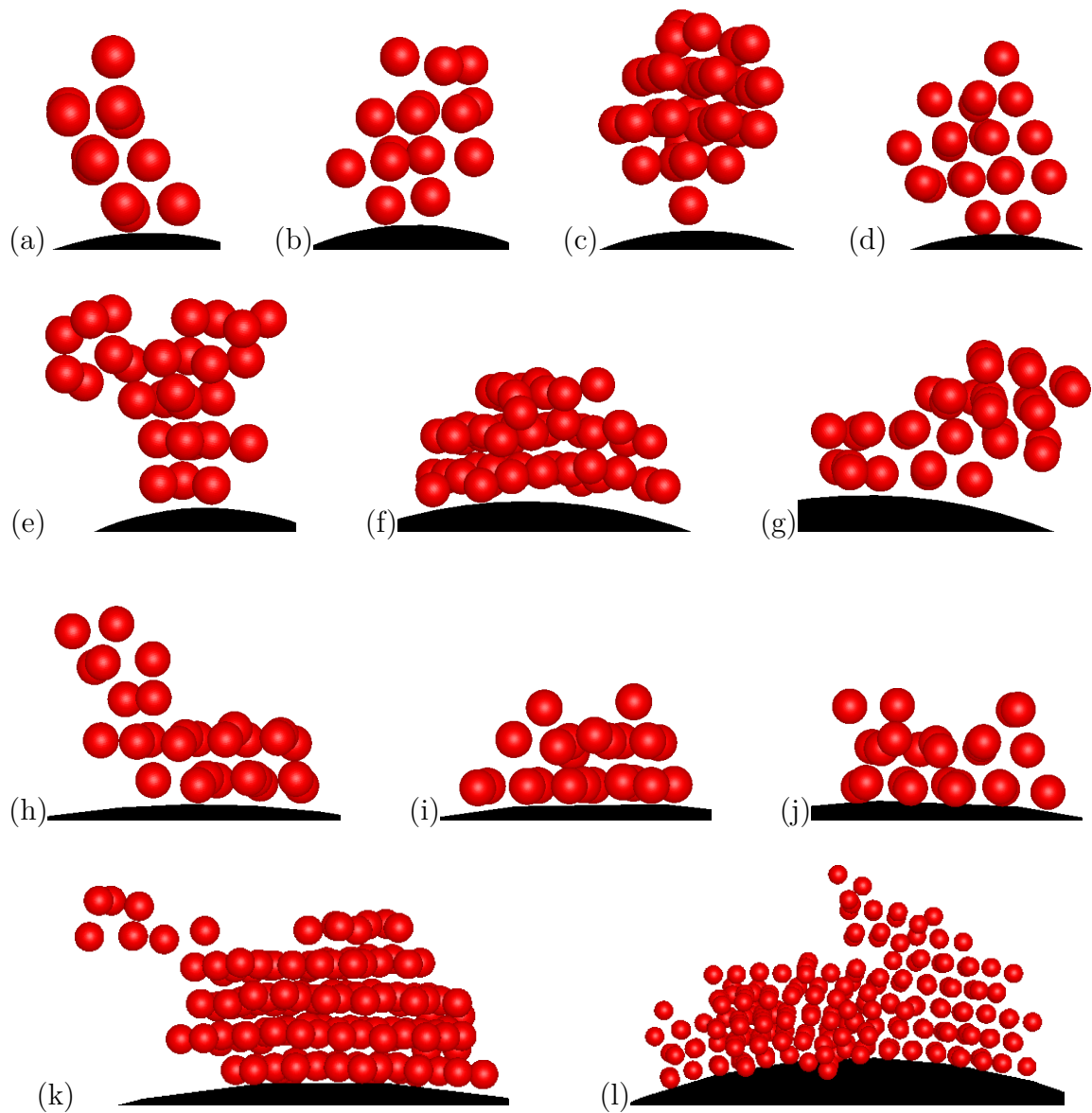


Abbildung 7.10: Einzelne Nuklei direkt über Oberflächen mit Krümmungsradius 12,0 (a-c), 13,4 (d-e), 25,5 (f-g), 61,0 (h-k) und 62,5  $\mu\text{m}$  (l).

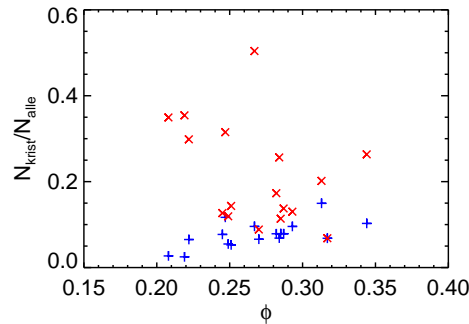


Abbildung 7.11: Anteil der kristallartigen Teilchen  $N_{krist}$  an der Gesamtzahl der Teilchen  $N_{alle}$  zu Beginn der Messung (blau) und nach 48 Stunden (rot) in Abhängigkeit vom Volumenbruch  $\phi$  für Messungen an gekrümmten Oberflächen.

der Teilchenpositionen der Nuklei nahe der Oberfläche dennoch bestimmen. Für kleine Krümmungsradien ( $r \approx 12 \mu\text{m} \approx 6d$ ) sind die Kontaktwinkel relativ groß und der Schwerpunkt einer abzuschätzenden Kugel als Näherung liegt deutlich oberhalb der Oberfläche. Der Kontaktwinkel ist auf jeden Fall größer als  $90^\circ$ . Für große Krümmungsradien ( $r \approx 60 \mu\text{m} \approx 32d$ ) hingegen ist eine abzuschätzende Kugel als Näherung für den Nuklei näher an der Oberfläche und der Kontaktwinkel ist kleiner. Im Bereich dazwischen nimmt der Kontaktwinkel mit zunehmendem Krümmungsradius ab. Für eine flache Oberfläche ist  $\theta$  noch kleiner als bei den großen betrachteten Krümmungsradien. Die sich in Abhängigkeit zum Krümmungsradius ändernden Kontaktwinkel stehen im Widerspruch zur CNT mit zusätzlicher Annahme kugelförmiger Nuklei. Darüber hinaus sollte sich die Höhe der Energiebarriere für Kontaktwinkel von etwa  $90^\circ$  oder kleiner deutlich reduzieren, zumindest für Krümmungsradien  $r > 20 \mu\text{m} \approx 10d$  aufgrund des entsprechenden Verhältnis von Krümmungsradius zu Oberflächenkrümmung der Nuklei (Abschnitt 2.2). Eine Erklärung dieses Unterschieds ist, dass in der CNT die elastische Energie nicht berücksichtigt wird, die durch die Anpassung der im Kristall bevorzugten flachen Kristallebenen an die gekrümmte Oberfläche aufgebracht werden muss. Dadurch erhöht sich die Nukleationsbarriere, mit zunehmendem Krümmungsradius wird dieser Effekt aber geringer.

### 7.1.7 Einfluss des Volumenbruchs

Der Volumenbruch in der Probe als thermodynamische Zustandsgröße beeinflusst verschiedene Eigenschaften des Systems, z.B. steigt mit abnehmendem Volumenbruch die kritische Größe der Nuklei deutlich an (Abschnitt 7.1.1). Dieser Einfluss des Volumenbruchs wird im Folgenden genauer untersucht.

Der Anteil kristallartiger Teilchen an der Gesamtzahl aller Teilchen in Abhängigkeit vom Volumenbruch (Abbildung 7.11) zeigt, dass zu Beginn der Messung der

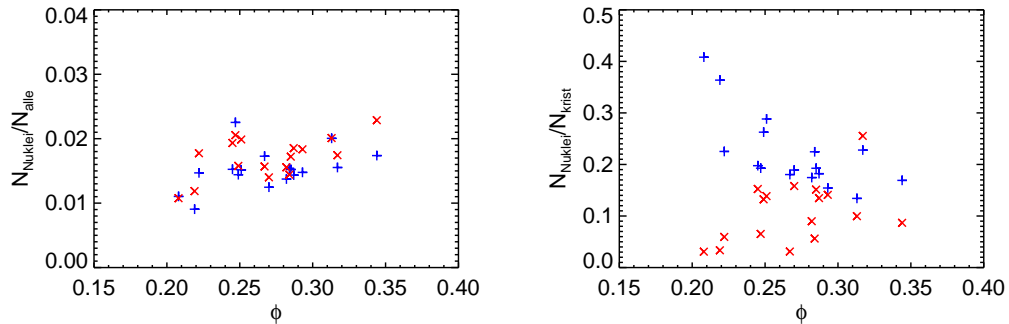


Abbildung 7.12: Anzahl Nuklei  $N_{Nuklei}$  im Verhältnis zur Gesamtzahl aller Teilchen  $N_{alle}$  (links) und zur Anzahl der kristallartigen Teilchen  $N_{krist}$  (rechts) in Abhängigkeit vom Volumenbruch  $\phi$ . Blau zu Beginn der Messung, rot nach 48 Stunden.

Anteil kristallartiger Teilchen bei niedrigen Volumenbrüchen kleiner war. Nach 48 Stunden hingegen war der Anteil kristallartiger Teilchen im Allgemeinen bei niedrigen Volumenbrüchen höher. Für große Volumenbrüche ist zwar die Nukleationsbarriere durch die größere Differenz der chemischen Potentiale niedriger, die Dynamik der Teilchen ist aber langsamer, da sie sich gegenseitig stärker behindern und dadurch der Diffusionskoeffizient kleiner wird [Löw93, Näg04]. Dadurch wachsen die Kristalle bei höheren Volumenbrüchen langsamer.

Die Anzahl der gefundenen Nuklei unterscheidet sich nur wenig zwischen dem Beginn der Messung und nach 48 Stunden (Abbildung 7.12 links), sofern der Anteil der kristallartigen Teilchen unter 50 % ist, erst darüber dominierten die einzelnen großen Nuklei. Auch wenn wachsende Nuklei immer mehr Volumen innerhalb der Probe einnehmen, bleibt noch genügend Platz für die vielen kleinen Nuklei. Zudem wurden bei der Nukleus-Erkennungsroutine mit Berücksichtigung der  $q_6$ -Vektoren (Abschnitt 5.2) gelegentlich auf der Oberfläche der größeren Nuklei einzelne kleine Nuklei mit nur wenigen Teilchen als getrennte Nuklei erkannt. Dies wirkte der eigentlichen Verringerung der Nukleusanzahl durch die wachsenden Nuklei entgegen. Für niedrigere Volumenbrüche finden sich etwas weniger Nuklei als bei höheren. Hingegen zeigen sich beim Verhältnis von Anzahl Nuklei zur Anzahl kristallartiger Teilchen deutliche Änderungen nach 48 Stunden gegenüber dem Beginn der Messung (Abbildung 7.12 rechts). Die Anzahl der Nuklei nimmt im Verhältnis zur Anzahl der kristallartigen Teilchen im Allgemeinen ab. Besonders bei niedrigen Volumenbrüchen ist ein großer Unterschied vorhanden, hier gab es zu Beginn der Messung eher wenig kristallartige Teilchen (Abbildung 7.11). Da diese sich in recht kleinen Nuklei befanden, ist die Anzahl der Nuklei in Relation zu den kristallartigen Teilchen aber dennoch hoch. Nach 48 Stunden waren bei den niedrigen Volumenbrüchen hingegen mehr kristallartige Teilchen als bei höheren Volumenbrüchen vorhanden. Sie befanden

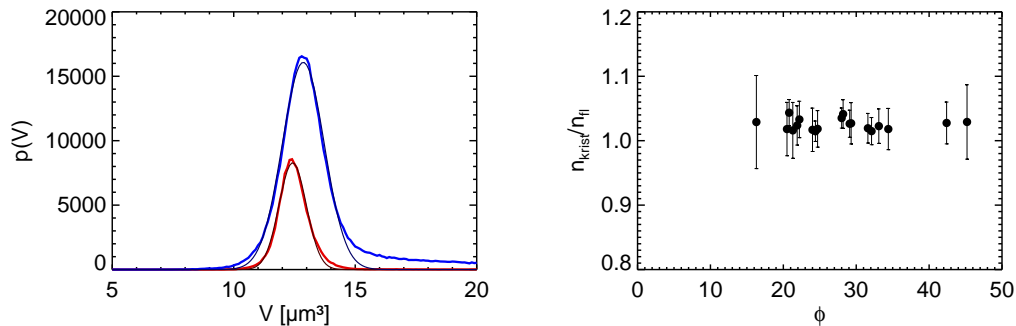


Abbildung 7.13: Links: Häufigkeitsverteilung der Voronoi-Volumen von Teilchen mit maximal einem kristallinen Nachbarpartikel (blau) und mindestens neun kristallinen Nachbarpartikeln (rot). Der Volumenbruch der Messung ist  $\phi=0,28$ . Dunkelblau und dunkelrot ist jeweils eine Gaußverteilung eingezeichnet, deren Mitte zur Berechnung des Dichteverhältnisses benutzt wurde.

Rechts: Verhältnis der Teilchenzahldichten  $n_{\text{krist}}/n_{\text{fl}}$  in Abhängigkeit vom Volumenbruch  $\phi$ , die Messungen sind jeweils noch nicht vollständig durchkristallisiert.

den sich überwiegend in wenigen größeren Nuklei (oder nur einem Nukleus) jenseits der für kleine Volumenbrüche größeren kritischen Größe, so dass es relativ zur Zahl der kristallinen Teilchen nur wenige Nuklei gab.

### 7.1.8 Dichteunterschied von flüssiger und kristalliner Phase

Kristalline Bereiche in Koexistenz mit der flüssigen Phase besitzen eine etwas höhere Teilchenzahldichte  $n$  als die flüssige Phase. Zur Bestimmung des Dichteunterschieds wurden Messungen ausgewählt, bei denen die Teilchenzahl sehr konstant war und sich der Anteil an kristallinen Teilchen nur langsam änderte. Eine leicht unterschiedliche Teilchenzahldichte zu Zeiten mit vielen kristallinen Teilchen hätte ansonsten das Ergebnis beeinflusst. Die Dichte für beide Phasen wurde jeweils zur gleichen Zeit in der teilweise kristallisierten Probe gemessen. Aufgrund der abgeschlossenen Probenzelle ist für den komplett flüssigen und den komplett kristallisierten Zustand der Probe dieselbe Dichte zu erwarten, in teilweise kristallisiertem Zustand kann die Dichte der beiden Phasen aber unterschiedlich sein. Der Großteil der Proben hat einen Volumenbruch größer als der Schmelzpunkt-Volumenbruch. Ausgewählt als Teilchen in der flüssigen Phase wurden abweichend von der sonst verwendeten Definition alle Teilchen, die maximal eine Bindung zu einem kristallinen Nachbarpartikel hatten. Als kristallartige Teilchen wurden alle Teilchen mit mindestens neun Bindungen zu kristallinen Nachbarpartikeln ausgewählt. Dadurch werden Teilchen

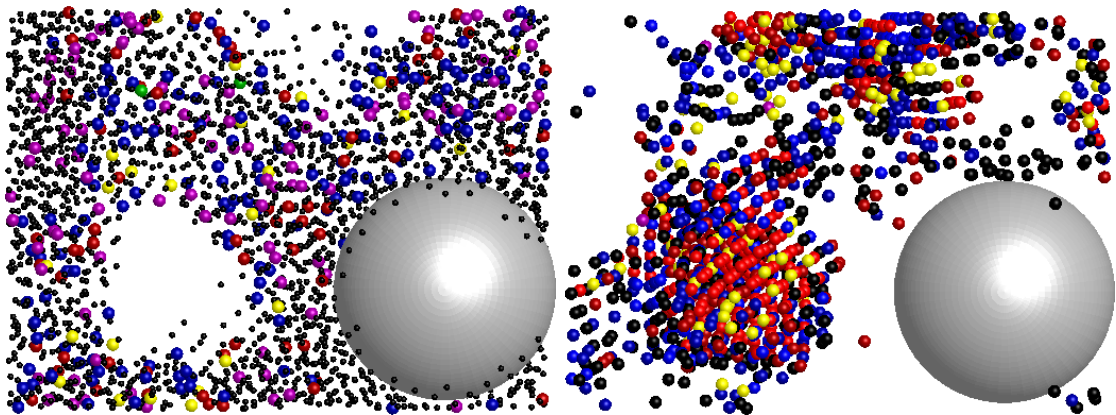


Abbildung 7.14: Alle nicht-kristallartigen Teilchen (links) und alle kristallartigen Teilchen (rechts) 34 Stunden nach Messbeginn der Messung G1 mit einem Volumenbruch  $\phi=0.28$ . Die einzelnen Kristallstrukturen sind durch verschiedene Farben gekennzeichnet: rot fcc, blau hcp, grün bcc, pink Ikosaeder, gelb nicht eindeutige Struktur, schwarz unbekannt. Im linken Bild sind die Teilchen unbekannter Struktur für bessere Sichtbarkeit nur mit halb so großem Durchmesser dargestellt. Rechts unten in den Bildern befindet sich eine Glaskugel mit  $12 \mu\text{m}$  Radius.

in der flüssigen Phase und im Bereich gleichmäßigen Kristalls betrachtet, hingegen der Kontaktbereich zwischen flüssiger Phase und der Oberfläche der Nuklei ignoriert. Für die so ausgewählten Teilchen wurden die Voronoi-Volumen (Anhang B) berechnet. Durch Anfitzen einer Gaußverteilung an die Häufigkeitsverteilung der Voronoi-Volumen kann das typische Voronoi-Volumen der Teilchen in der flüssigen Phase und der kristallartigen Teilchen bestimmt werden (Abbildung 7.13 links) und daraus das Verhältnis der Teilchenzahldichten. Für homogene und heterogene Nukleation sind keine Unterschiede im Teilchenzahldichteverhältnis feststellbar. In den Messungen ergibt sich ein etwa konstanter Wert für das Teilchenzahldichteverhältnis. Der Mittelwert über alle Messungen beträgt  $\frac{n_{krist}}{n_{fl}} = 1,026 \pm 0,007$ .

## 7.2 Kristallstrukturen

In einer teilweise kristallinen Probe sind in der flüssigen Phase nur wenige Teilchen mit einer Nachbarteilchenanordnung in Kristallstruktur zu erwarten. Abbildung 7.14 zeigt dies anhand einer Messung mit den mit der Ring-Methode bestimmten kristallartigen Teilchen. Unter den kristallartigen Teilchen werden viele Teilchen als fcc- oder hcp-Struktur erkannt, unbekannte Strukturen finden sich meist bei den Teilchen an der Oberfläche der Nuklei. In der flüssigen Phase sind relativ viele ikosaederartige Strukturen zu finden, allerdings nur ganz selten in perfekter Ikosaeder-Anordnung,

Struktur	Kristall 10 h	flüssig 10 h	Kristall 60 h	flüssig 60 h
fcc	23,2 %	2,5 %	39,0 %	3,3 %
hcp	35,8 %	6,9 %	28,4 %	6,3 %
bcc	0,15 %	0,04 %	0,25 %	0,10 %
ikosaederartig	0,43 %	4,1 %	0,27 %	4,0 %
nicht eindeutig	8,2 %	1,1 %	8,3 %	1,2 %
unbekannt	32,2 %	85,4 %	23,9 %	85,2 %

Tabelle 7.1: Anteil der erkannten Strukturen der Messung G1 (vgl. Abb. 7.14), 10 und 60 Stunden nach Messbeginn, jeweils gemittelt über zehn Zeitschritte. Einerseits für alle kristallartigen Teilchen, andererseits für alle Teilchen in der flüssigen Phase. Bei letzteren weist nur ein geringer Teil der Teilchen eine der bekannten Ringanordnung für kristallartige Teilchen auf. Unter den Teilchen in flüssiger Phase werden deutlich mehr Ikosaeder-Strukturen bzw. Bruchstücke von Ikosaederstrukturen gefunden als unter den kristallartigen Teilchen, dafür viel weniger fcc- und hcp-Strukturen. Unter den kristallartigen Teilchen sind keine in topologisch perfekter Ikosaeder-Struktur, in der flüssigen Phase 0,04 %, was durchschnittlich etwa einem Teilchen in topologisch perfekter Ikosaeder-Anordnung pro Zeitschritt im Messbereich entspricht.

sondern mit einer nur teilweisen Anordnung der Nachbarteilchen in einer Ikosaeder-Struktur bzw. als Ikosaeder-Bruchstücke. Ebenfalls wird in der flüssigen Phase ein Teil der Teilchen als fcc- oder hcp-Strukturen erkannt, diese sind überwiegend einzelne Teilchen, bcc-Strukturen sind selten. Die Strukturbestimmung mit der topologischen Ringmethode erkennt teilweise Bruchstücke dieser Kristallstrukturen bzw. solche mit vielen Defekten, bei denen die Störungen in den Nachbaranordnungen so groß sind, dass mit den Bond-Order-Parametern nicht mehr als kristallartige Teilchen erkannt werden. Vergleichbares trifft auch auf die Ikosaeder-Simulation zu, auch hier existieren Strukturen mit starken Abweichungen der Nachbarteilchenpositionen von der perfekten Ikosaeder-Struktur.

In Tabelle 7.1 sind die Anteile der erkannten Strukturen in der jeweiligen Phase für zwei Zeiten der Messung dargestellt. In der flüssigen Phase sind etwa 85 % der Teilchen in einer unbekanntem Struktur, nur circa 10 % der Strukturen sind aus den fcc-, hcp- und bcc-Simulationen bekannt, der Rest weist eine aus der Ikosaeder-Simulation bekannte Struktur auf.

Abbildung 7.15 zeigt alle kristallartigen Teilchen eines Zeitschritts von vier weiteren Messungen mit Glaskugeln unterschiedlicher Krümmungsradien. Für einen detaillierten Blick auf die Kristallstrukturen innerhalb der einzelnen Nuklei zeigt Abbildung 7.16 die bestimmten Strukturen in einigen Nuklei unterschiedlicher Größe. Unbekannte und nicht eindeutige Strukturen finden sich vor allem an der Oberfläche der Nuklei in Kontakt zur flüssigen Phase. Je größer die Nuklei werden und somit der Anteil der Oberflächenteilchen an den gesamten Teilchen kleiner, desto größer

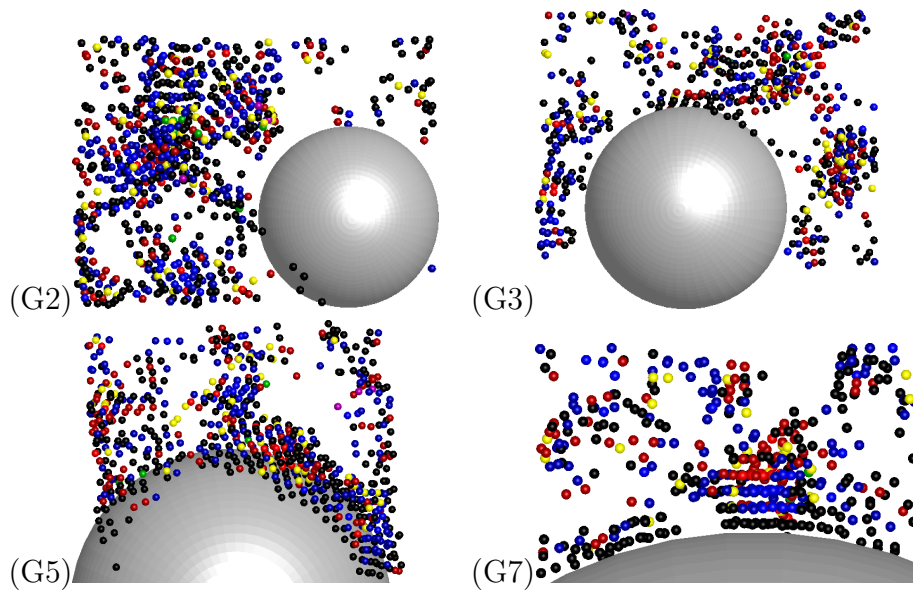


Abbildung 7.15: Kristallartige Teilchen 48 Stunden nach Messbeginn. Die Volumenbrüche  $\phi$  sind 0,29; 0,29; 0,31 und 0,25 (aufsteigende Messungsnummer), die Radien der Glaskugeln (grau) 15,3; 18,3; 29,8 und 61  $\mu\text{m}$ . Die Kristallstrukturen sind durch verschiedene Farben gekennzeichnet: rot fcc, blau hcp, grün bcc, pink Ikosaeder, gelb nicht eindeutig, schwarz unbekannt.

ist der Anteil der bekannten Kristallstrukturen. Bei größeren Nuklei herrschen im Inneren der Nuklei Bereiche mit rhcp-Strukturen vor.

Bei Nuklei direkt auf einer gekrümmten Oberfläche (Abbildung 7.17) wurden in der ersten Teilchenlage über der Oberfläche kaum bekannte Strukturen gefunden. Diesen Teilchen fehlen im Allgemeinen auf derselben Seite drei Nachbarpartikel zur Oberfläche, solche Teilchenkonfigurationen sind in den Kristallsimulationen zur Strukturbestimmung (Abschnitt 6.1) nicht berücksichtigt.

Statt der Betrachtung einzelner Nuklei bietet die Betrachtung der jeweiligen Strukturanteile gemittelt über alle Nuklei einer bestimmten Größe einen allgemeineren Überblick. Abbildung 7.18 zeigt zwei Messungen als Beispiel. Mit zunehmender Größe der Nuklei nimmt die Ordnung innerhalb der Nuklei zu und damit der Anteil an gefundenen bekannten Teilchenanordnungen. Dominante Strukturen sind fcc- und hcp-Kristallstrukturen, während nur vereinzelt bcc-Kristallstrukturen und Ikosaeder-Strukturen zu finden sind. Für kleine Nuklei finden sich mehr hcp- als fcc-Teilchen. Der energetische Unterschied zwischen den beiden Strukturen ist klein, daher sind bei sehr kleinen Nuklei in etwa gleich viel fcc- und hcp-Strukturen zu erwarten. Für große Kristalle mit mehreren tausend Teilchen gibt es in den Messungen mehr fcc-Teilchen als hcp-Teilchen. Der Energieunterschied zwischen beiden Strukturen ist aber gering, da dennoch relativ viele hcp-Strukturen vorhanden sind. Auf diese Thematik wurde bereits in Abschnitt 6.2.1 eingegangen. Am Rand der Nuklei sind die Teilchen in Kon-

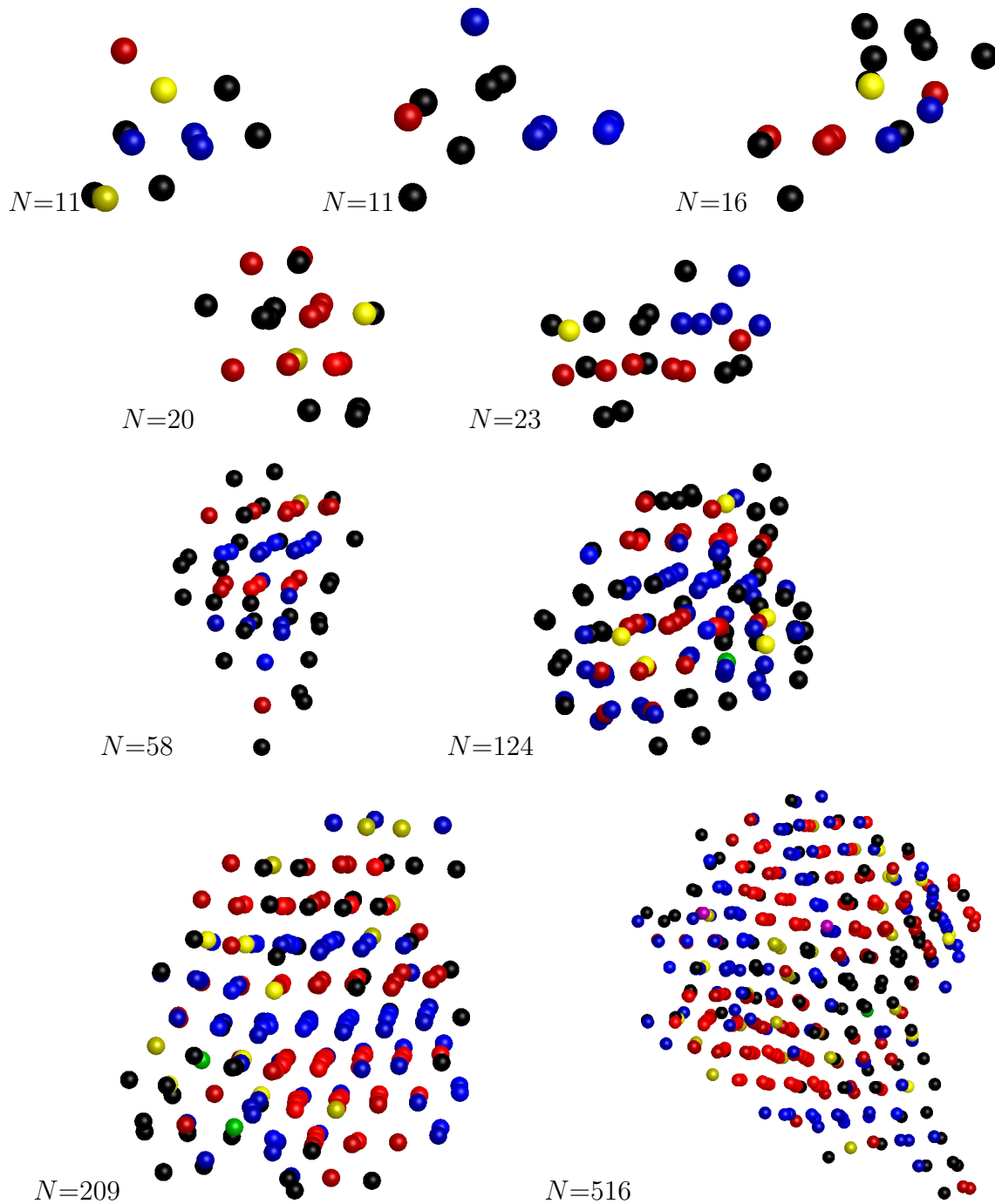


Abbildung 7.16: Neun Nuklei unterschiedlicher Teilchenzahl  $N$ . Die unterschiedlichen Strukturen sind farbig dargestellt: rot fcc, blau hcp, grün bcc, pink Iko-saeder, gelb nicht eindeutig und schwarz unbekannt. Perfekte fcc-, hcp-, bcc- und Iko-saeder-Strukturen sind heller dargestellt.

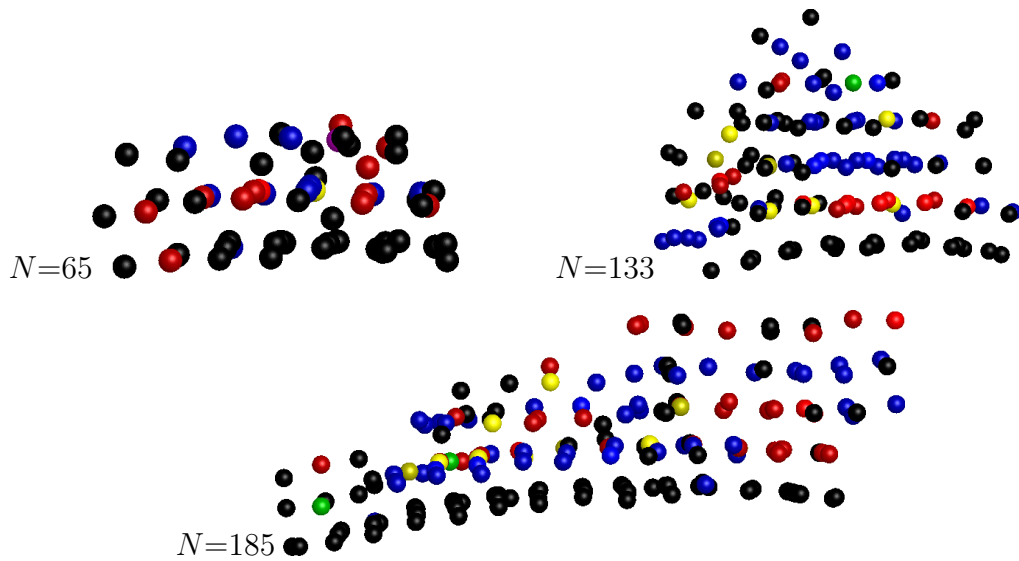


Abbildung 7.17: Drei Nuklei mit  $N$  Teilchen jeweils oberhalb einer nicht dargestellten gekrümmten Oberfläche. Die unterschiedlichen Strukturen sind farbig dargestellt: rot fcc, blau hcp, grün bcc, pink Ikosaeder, gelb nicht eindeutig und schwarz unbekannt. Perfekte fcc-, hcp-, bcc- und Ikosaeder-Strukturen sind heller dargestellt.

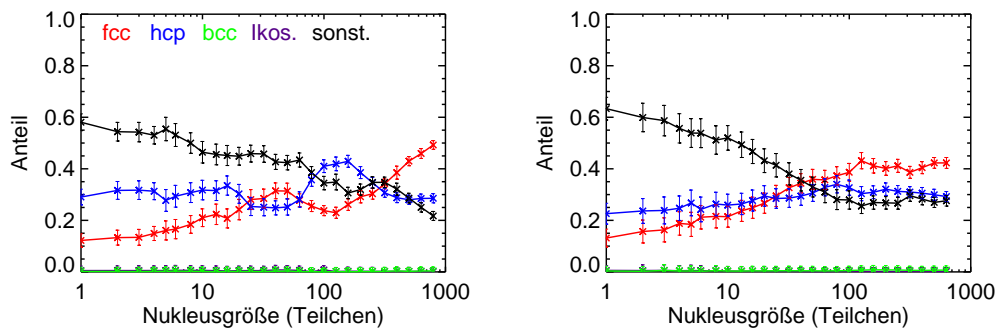


Abbildung 7.18: Anteil der bekannten Kristallstrukturen in den Nuklei in Abhängigkeit der Nukleusgröße für Messungen bei einem Volumenbruch  $\phi=0,28$  (links) und  $\phi=0,20$  (rechts). Größere Nuklei können sich teilweise außerhalb des Messbereichs befinden, zudem ist am Rand des Messbereichs ein  $3 \mu\text{m}$  breiter Bereich weggeschnitten worden. In den Nuklei sind nur einzelne Teilchen mit Ikosaeder- oder bcc-Struktur gefunden worden. Es wurde über die gesamte Messdauer gemittelt, daher dominieren einzelne, wachsende Nuklei die Strukturanteile für große Nuklei.

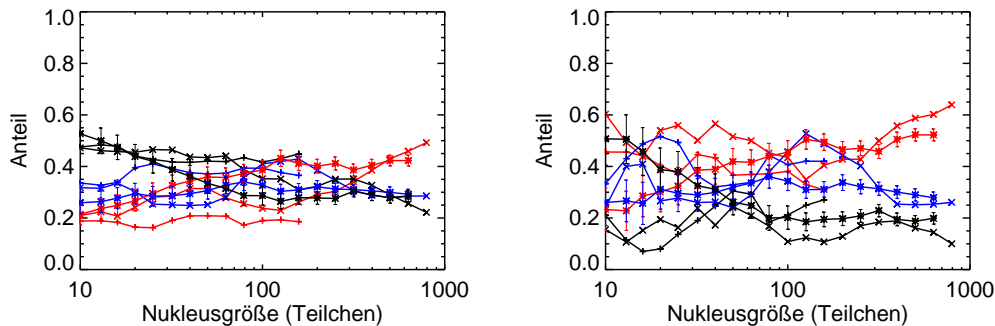


Abbildung 7.19: Vergleich der Anteile an fcc- (rot), hcp- (blau) und anderer Strukturen (schwarz) in Abhängigkeit der Nukleusgröße. Links für alle kristallartigen Teilchen, rechts nur für Teilchen im Innern eines Nukleus ohne Bindung zu einem nichtkristallartigen Teilchen. Der Volumenbruch  $\phi$  beträgt 0,28 ( $\times$ ), 0,29 (+) und 0,21 (\*). Zur Übersichtlichkeit sind nur für eine Messung Fehlerbalken dargestellt, die anderen haben vergleichbare Fehlerbalken.

takt mit der flüssigen Phase und haben daher ungeordnetere Nachbaranordnungen. Da aus den Simulationen insgesamt mehr hcp- als fcc-Nachbaranordnungen bekannt sind (Abschnitt 6.2.1), werden mehr dieser Nachbaranordnungen als hcp-Strukturen erkannt. Bei den Teilchen mit ausschließlich kristallartigen Nachbaranteilen (Abbildung 7.19) ist der Anteil an Teilchen mit unbekanntem Strukturen geringer und es werden deutlich mehr Teilchen in fcc-Struktur gefunden. Innerhalb der Nuklei und besonders für große Nuklei sind aufgrund des leichten Energievorteils der fcc- gegenüber der hcp-Anordnung mehr fcc-Teilchen zu erwarten und werden auch in den Messungen gefunden.

Da über viele Zeitschritte der Messung gemittelt worden ist, sind größere, langlebige Nuklei entsprechend häufig berücksichtigt worden. Die Werte für große Nuklei werden daher nur von wenigen Nuklei und deren Struktur dominiert und zeigen deshalb etwas größere Unterschiede von Messung zu Messung. In Abbildung 7.20 sind mehrere Messungen bei vergleichbarem Volumenbruch dargestellt. Die Anteile von fcc- und hcp-Strukturen zeigen eine vergleichbare Entwicklung in Abhängigkeit der Nukleusgröße im jeweiligen Volumenbruchbereich. Für größere Nuklei nimmt der Anteil an fcc- stärker zu als für hcp-Strukturen. Mit zunehmender Nukleusgröße befindet sich ein immer größerer Teil der Nuklei nur teilweise im Messbereich, dadurch wird die tatsächliche Gesamtteilchenzahl dieser Nuklei unterschätzt und das Ergebnis für sehr große Nuklei etwas verzerrt.

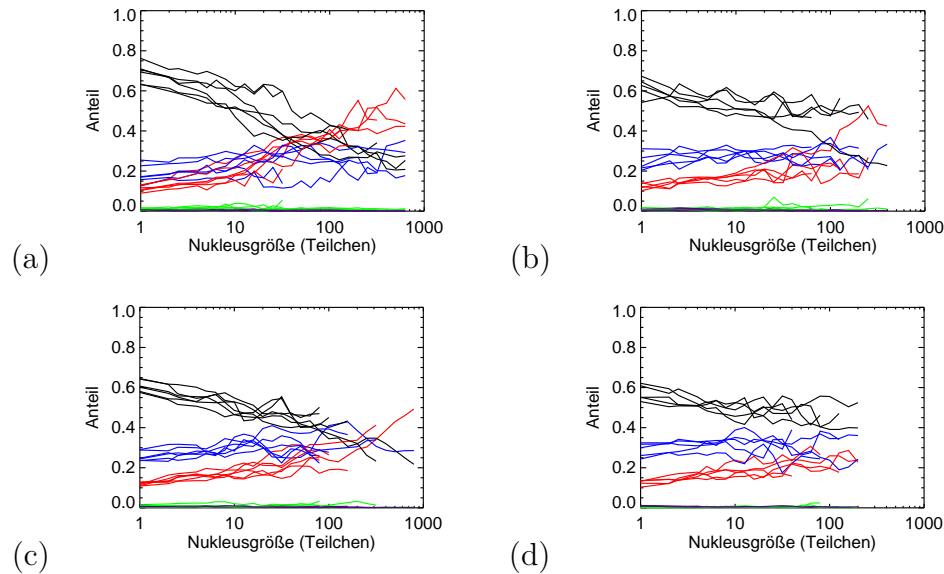


Abbildung 7.20: Messungen bei vergleichbaren Volumenbrüchen, (a)  $\phi=0,18$  bis  $0,22$ , (b)  $\phi=0,22$  bis  $0,26$ , (c)  $\phi=0,26$  bis  $0,30$  und (d)  $\phi=0,30$  bis  $0,34$ . Farblich dargestellt der Anteil der Strukturen: rot fcc, blau hcp, grün bcc, lila Icosaeder und schwarz unbekannt/nicht eindeutig. Auf die Darstellung der Fehlerbalken wurde verzichtet, sie sind vergleichbar zu Abbildung 7.18.

### 7.3 Kristallbildung nahe der Oberfläche

Einen ersten Überblick über den Einfluss einer gekrümmten Oberfläche auf den Nukleationsprozess bieten Bilder der rekonstruierten Teilchenpositionen. Zur Darstellung in den Abbildungen wurden jeweils die gleichen zehn Messungen G1 bis G10 mit gekrümmter Oberfläche von insgesamt etwa 30 Messungen ausgewählt, die verschiedene Krümmungsradienbereiche repräsentieren, sowie zum Vergleich je eine Messung über dem flachen Deckglas (F1) und über der rauen PMMA-Beschichtung (R1). Die Messungen G9 und G10 haben dabei einen niedrigeren Volumenbruch ( $\phi = 0,21$ ) als die anderen Messungen. In den vorangehenden Abschnitten zeigten sich deutliche Änderungen in kritischer Größe (7.1.1), Differenz der chemischen Potentiale (7.1.4), Nukleationsbarriere (7.1.5) sowie Anzahl und Größe der Nuklei (7.1.7) in Abhängigkeit des Volumenbruchs für  $\phi < 0,24$ , während sie bei Volumenbrüchen darüber vergleichbar waren. Daher werden im Folgenden überwiegend Messungen mit  $\phi > 0,24$  betrachtet und sofern Unterschiede bei den Messungen mit kleinerem Volumenbruch bestehen, diese separat erwähnt.

Abbildung 7.21 zeigt die Nuklei und die kristallartigen Teilchen, aus denen sie bestehen, 48 Stunden nach Messbeginn.

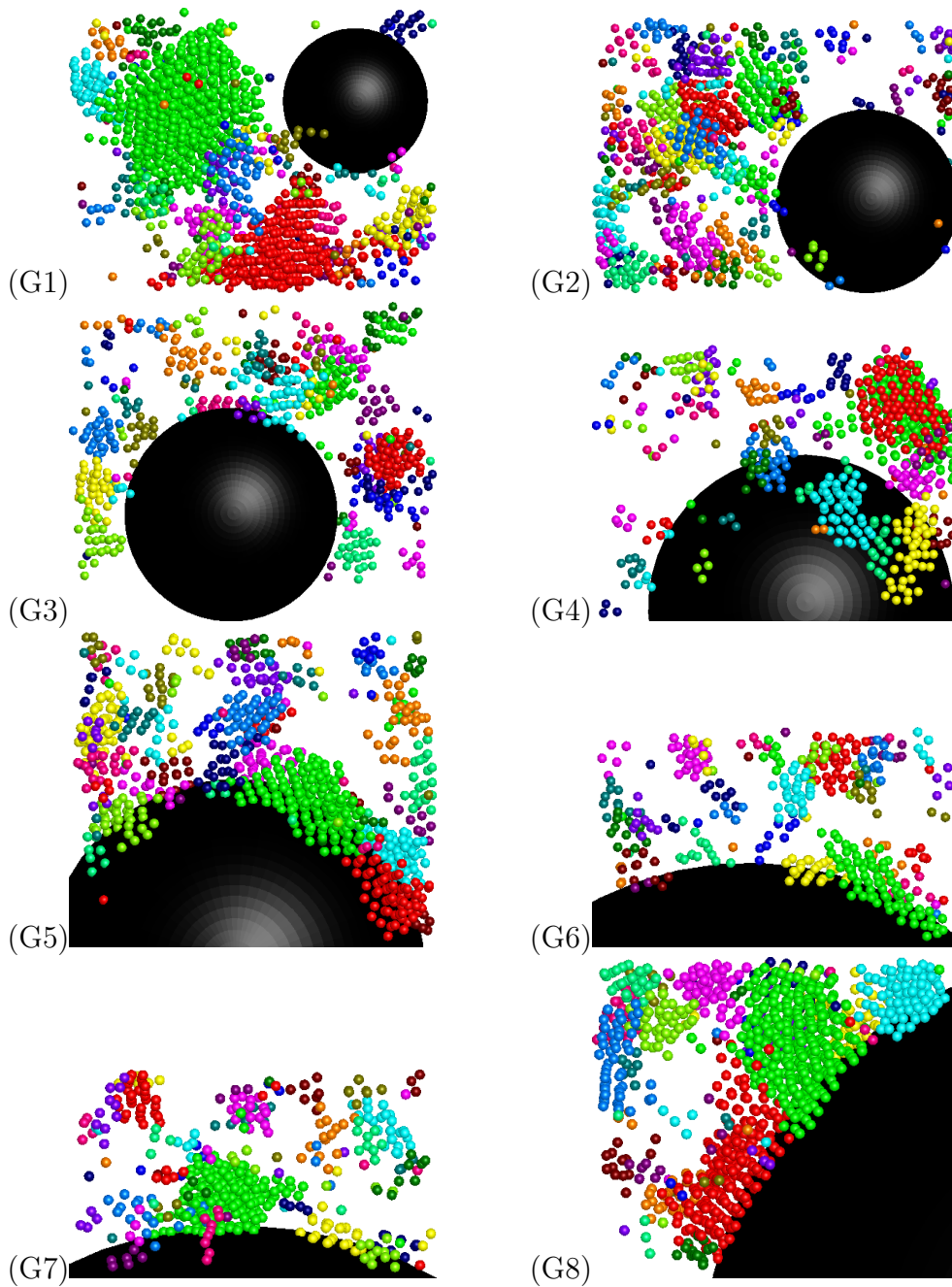


Abbildung 7.21: Kristallartige Teilchen 48 Stunden nach Beginn der Messung. Die verschiedenen Nuklei sind in jeweils verschiedenen Farben dargestellt. Die einzelnen Messungen G1-G8 weisen folgende Radien  $r$  der gekrümmten Oberfläche und Volumenbrüche  $\phi$  auf:

$r=12,0; 15,3; 18,3; 25,5; 29,8; 55,0; 61,0$  und  $62,5 \mu\text{m}$   
 $\phi=0,28; 0,29; 0,29; 0,28; 0,31; 0,25; 0,25$  und  $0,24$ .

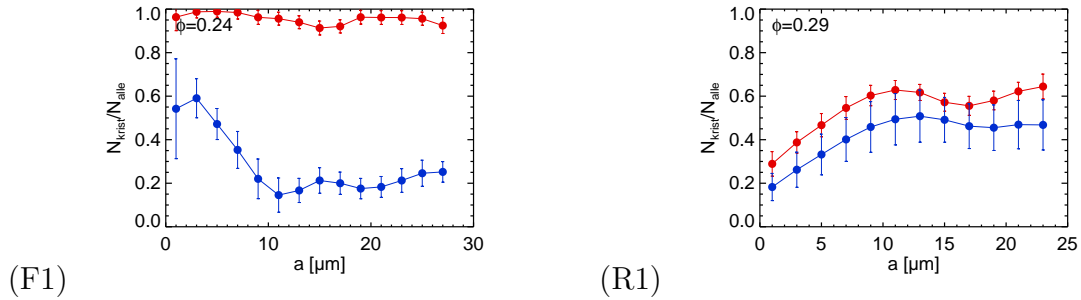


Abbildung 7.22: Anteil kristallartiger Teilchen an der Gesamtzahl der Teilchen in Abhängigkeit des Abstandes  $a$  von einer glatten Oberfläche (F1) und einer rauen Oberfläche (R1). Blau gemittelt über die ersten zehn Zeitschritte der Messung, rot über zehn Zeitschritte 48 Stunden später. Zu Beginn der Messung waren nahe der glatten Oberfläche mehr kristallartige Teilchen zu finden. Nahe der rauen Oberfläche wurden hingegen weniger kristallartige Teilchen gefunden.

Je größer der Krümmungsradius der Oberfläche ist, desto mehr kristallartige Teilchen befinden sich nahe dieser. Bei größeren Krümmungsradien werden größere Nuclei an der Oberfläche gefunden.

### 7.3.1 Anteil kristallartiger Teilchen nahe der Oberfläche

Einen genaueren Überblick über den Einfluss einer Oberfläche auf den Kristallisationsvorgang in ihrer Nähe gibt der Anteil kristallartiger Teilchen in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche. Die Probe wurde dazu in jeweils  $2 \mu\text{m}$  ( $\approx 1d$ ) dicke Schalen über der Oberfläche eingeteilt und das Verhältnis der Anzahl kristallartiger Teilchen  $N_{krist}$  zur Gesamtzahl aller Teilchen  $N_{alle}$  betrachtet. Der Anteil kristallartiger Teilchen in den verschiedenen Messungen wurde zu zwei Zeiten verglichen, einmal zu Beginn der Messung sowie 48 Stunden später. Dabei wurde über jeweils zehn Zeitschritte gemittelt. Durch die unterschiedliche Länge der Zeitschritte in den verschiedenen Messungen variiert deshalb auch der Zeitbereich, über den gemittelt wurde.

Zuerst wurden eine glatte und eine raue Oberfläche betrachtet (Abbildung 7.22). Bei der glatten Oberfläche sind mehr kristallartige Teilchen direkt über der Oberfläche als weiter entfernt. 48 Stunden nach Messbeginn ist der Messbereich durchkristallisiert. Oberhalb der rauen Oberfläche sind hingegen weniger kristallartige Teilchen vorhanden. Die raue Oberfläche mit den polydispersen Teilchen, die etwas größer als die untersuchten Kolloide sind, reduziert die Kristallbildung an der Oberfläche.

Direkt oberhalb gekrümmter Oberflächen (Abbildung 7.23) mit Krümmungsradien kleiner als etwa  $17 \mu\text{m}$  ( $\approx 9d$ ) finden sich weniger kristallartige Teilchen als in den anderen Bereichen der Probe. Bei größeren Krümmungsradien nimmt der Anteil kris-

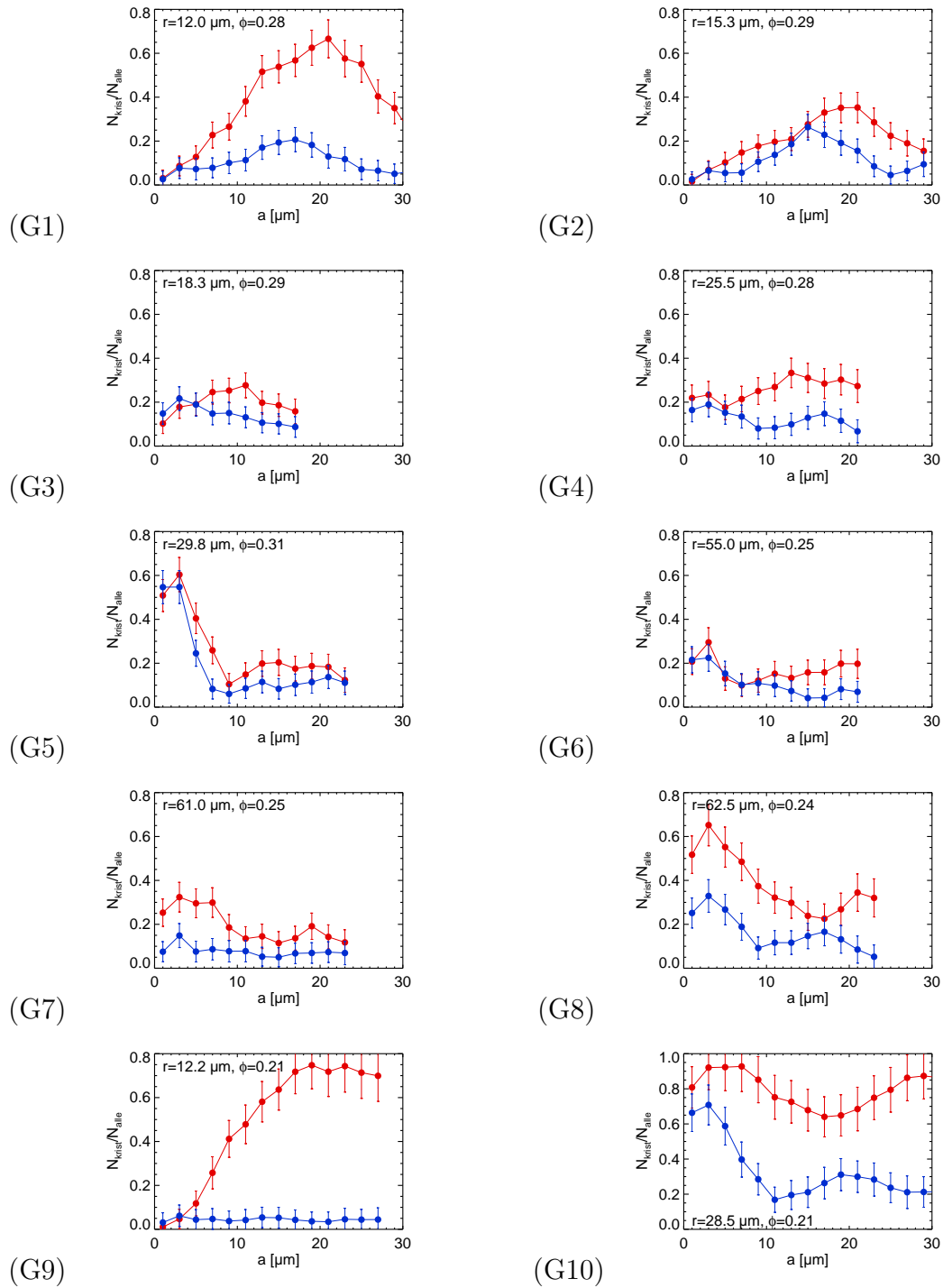


Abbildung 7.23: Anteil kristallartiger Teilchen in Abhängigkeit des Abstandes  $a$  zur gekrümmten Oberfläche mit Radius  $r$ . Blau zu Beginn der Messung, rot 48 Stunden später, jeweils über 10 Zeitschritte gemittelt.

tallartiger Teilchen nahe der Oberfläche zu, bei etwa  $25 \mu\text{m}$  ( $\approx 13d$ ) Krümmungsradius ist der Anteil kristallartiger Teilchen dort vergleichbar mit den weiter entfernten Bereichen. Einerseits sind bei einigen Messungen mit größeren Krümmungsradien in der Nähe der gekrümmten Oberfläche mehr kristallartige Teilchen als abseits der Oberfläche vorhanden. Andererseits gibt es auch einzelne Messungen, bei denen der Anteil kristallartiger Teilchen in Bereichen weiter entfernt von der Oberfläche höher ist. Für noch größere Krümmungsradien ist an sich eine Zunahme der Nukleation an der Oberfläche zu erwarten. Allerdings findet entfernt von der Oberfläche unverändert homogene Nukleation statt. Ist die Wahrscheinlichkeit für heterogene Nukleation an der Oberfläche nur leicht gegenüber der homogenen Nukleation erhöht, kann sich sowohl an der Oberfläche als auch entfernt davon mehr Kristall bilden bzw. von außerhalb des Messbereichs in den Messbereich hineinwachsen. Daher können sich von Messung zu Messung deutlich unterschiedliche Verteilungen der kristallartigen Teilchen ergeben. Mit zunehmendem Krümmungsradius steigt im Mittel der Anteil der kristallartigen Teilchen nahe der Oberfläche.

Für niedrige Volumenbrüche  $\phi < 0,24$  zeigt sich ein prinzipiell vergleichbares Verhalten. Da sich die Teilchen bei niedrigeren Volumenbrüchen weniger gegenseitig behindern ist die Dynamik schneller. Einmal entstandene Nuklei jenseits der kritischen Größe wachsen schneller, dadurch kommt es zu deutlichen Änderungen beim Anteil der kristallartigen Teilchen in kürzerer Zeit.

Zusammenfassend lässt sich eine Unterdrückung der Kristallbildung für kleine Krümmungsradien und eine Verstärkung der Kristallbildung bei großen Krümmungsradien feststellen. Im untersuchten Krümmungsradienbereich liegt der Einfluss der heterogenen Nukleation auch bei den größeren Krümmungsradien noch nahe der homogenen Nukleation. Für eine ebene Fläche mit unendlichem Krümmungsradius hingegen bildete sich in den Messungen sofort Kristall an der Oberfläche, homogene Nukleation war in diesem Fall bedeutungslos.

Die CNT unter Annahme kugelförmiger Nuklei sagt für gekrümmte Oberflächen eine Erniedrigung der Nukleationsbarriere mit einem Faktor  $f(\theta, x)$  (Gleichung 2.15) mit zunehmendem Krümmungsradius voraus, sofern der Kontaktwinkel  $\theta$  kleiner als  $180^\circ$  ist wie im verwendeten System.  $x = r/r_k$  ist dabei das Verhältnis der Krümmungsradien von gekrümmter Fläche und der Oberfläche der Nuklei kritischer Größe. Eine Zunahme der Nukleation mit zunehmendem Krümmungsradius konnte in den Experimenten beobachtet werden. Allerdings war für kleine Krümmungsradien eine Verringerung der Nukleation nahe der Oberfläche im Vergleich zur homogenen Nukleation zu beobachten. Für kleine Krümmungsradien lässt sich die CNT somit nicht anwenden, da sie an der gekrümmten Oberfläche nur eine Verringerung, aber keine Erhöhung der Nukleationsbarriere voraussagt ( $f(\theta, x) < 1$  für  $\theta < 180^\circ$ ). Einerseits berücksichtigt die CNT die elastischen Eigenschaften der Nuklei nicht, zum anderen beruht die Herleitung von  $f(\theta, x)$  auf kugelförmigen Nuklei, die nicht mit den beobachteten Nuklei übereinstimmen. Darüber hinaus dominieren für kleine Nuklei die einzelnen Teilchen die Eigenschaften mehr, während die CNT die Nuklei als

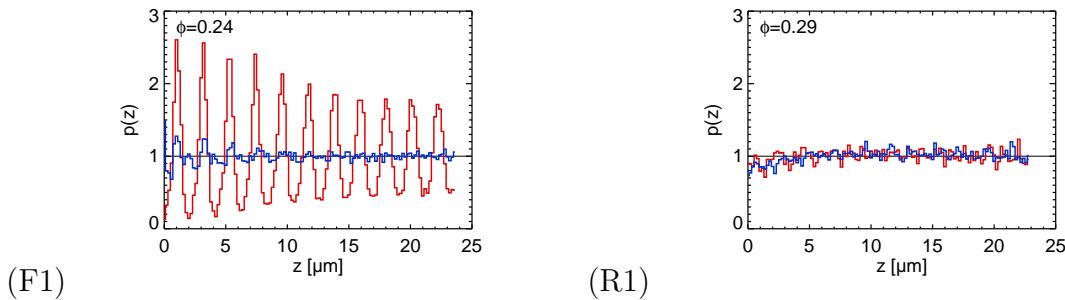


Abbildung 7.24: Häufigkeitsverteilung der  $z$ -Koordinaten der Teilchenpositionen einer glatten Oberfläche (F1) und einer rauhen Oberfläche (R1). Gemittelt über jeweils zehn Zeitschritte zu Beginn der Messung (blau) und nach 48 Stunden (rot). Der Nullpunkt der  $z$ -Koordinate ist bei der glatten Oberfläche etwa ein Teilchendurchmesser über dem Deckglas, bei der rauhen Oberfläche  $38 \mu\text{m}$  über dem Deckglas, am Ende der Schicht polydisperser PMMA-Kolloide. Die Normierung ist so gewählt, dass eine zufällige Verteilung der Teilchen einen konstanten Wert von eins ergibt.

gleichförmig mit makroskopischen Eigenschaften annimmt.

Im Vergleich zu den Simulationen mit harten Kugeln in [Cac04] konnte der dort beschriebene Effekt, dass sich Nuklei auf der Oberfläche bilden, sich bei weiterem Wachstum ablösen und dann etwas weiter entfernt in der Probe weiterwachsen, nicht beobachtet werden. Weiterhin bilden sich in [Cac04] im Harte-Kugeln-System die Nuklei auf der gekrümmten Oberfläche schon bei kleineren Krümmungsradien, bei denen in den hier durchgeführten Messungen die Nukleation durch die gekrümmte Oberfläche noch behindert wurde. Durch die unterschiedliche Wechselwirkung und die Polydispersität können sich aber Unterschiede zwischen den Systemen ergeben.

### 7.3.2 Teilchenzahldichte nahe der Oberfläche

Weiteren Einblick in den Kristallisationsprozess nahe gekrümmter Oberflächen bietet eine Analyse der Teilchenzahldichte in Abhängigkeit des Abstandes von der Oberfläche.

Bei einem glatten Deckglas (Abbildung 7.24 links) besteht zu Beginn der Messung eine Auswirkung der Oberfläche auf die etwa ersten  $10 \mu\text{m}$  ( $\approx 5d$ ) oberhalb des Deckglases. 48 Stunden später sind hingegen im kompletten Messbereich die großteils kristallisierten Kolloide in Schichten parallel zum Deckglas ausgerichtet. Bei der rauhen Oberfläche ist weder zu Beginn der Messung noch nach 48 Stunden eine Anordnung der Teilchen parallel zur Oberfläche zu erkennen.

Bei gekrümmten Oberflächen findet sich immer eine Anordnung der Kolloide in einigen Schichten entlang der Oberfläche (Abbildung 7.25). Mit zunehmenden Krümmungsradien erstreckt sich dieser Bereich weiter von der Oberfläche weg in die

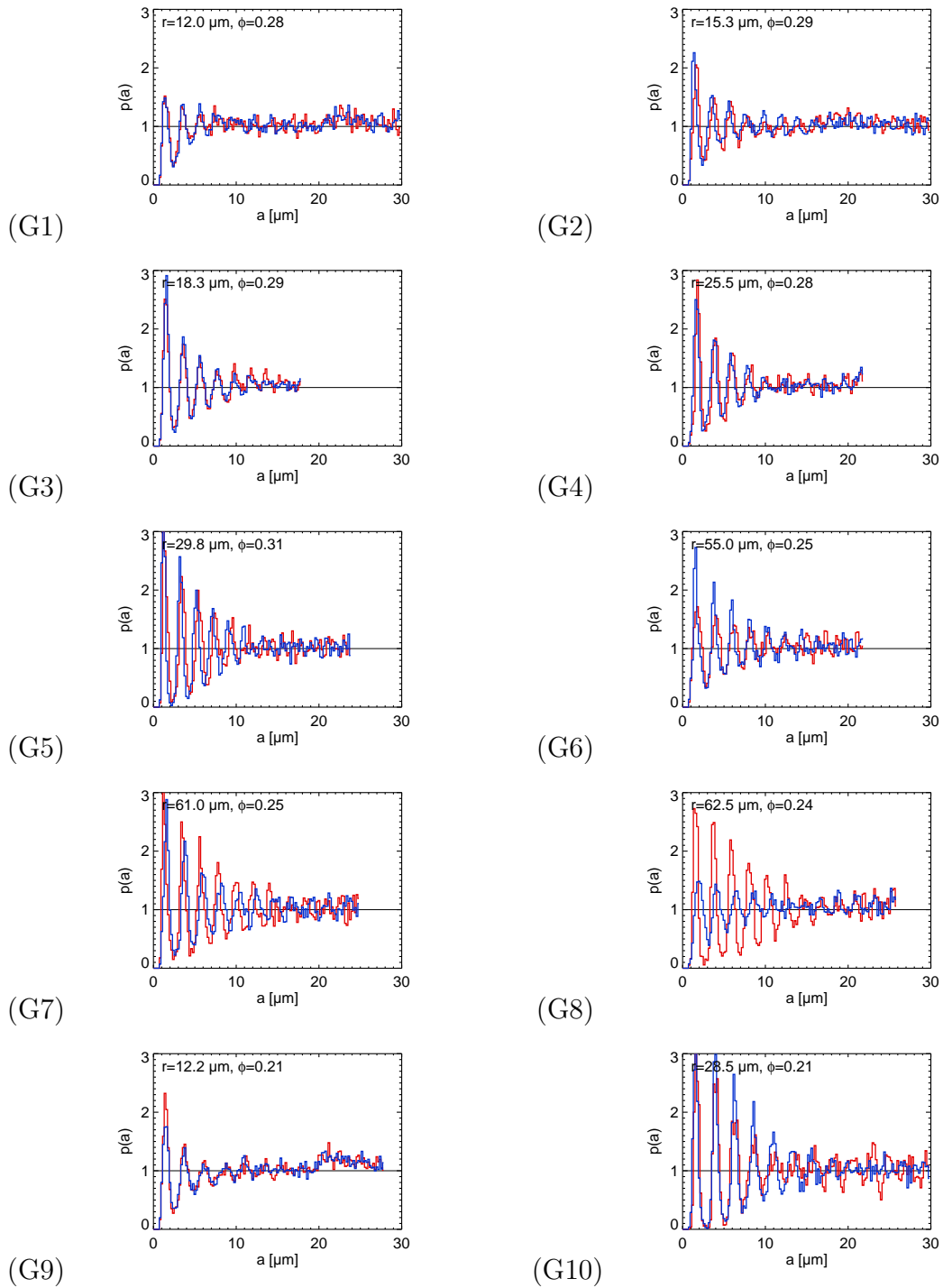


Abbildung 7.25: Teilchenzahldichte in Abhängigkeit des Abstandes  $a$  zur gekrümmten Oberfläche mit Radius  $r$ . Blau zu Beginn der Messung, rot 48 Stunden später, jeweils über zehn Zeitschritte gemittelt.

Probe hinein. Für Krümmungsradien von  $12 \mu\text{m}$  ( $\approx 6d$ ) erstreckt sich dieser etwa  $8 \mu\text{m}$  ( $\approx 4d$ ), für Krümmungsradien von etwa  $60 \mu\text{m}$  ( $\approx 32d$ ) etwa  $20 \mu\text{m}$  ( $\approx 11d$ ) weit in die Probe hinein. Es zeigen sich allerdings recht geringe Unterschiede zwischen dem Beginn der Messung und nach 48 Stunden. Obwohl der Anteil an kristallartigen Teilchen zunimmt, wird die Schichtung parallel zur Oberfläche nicht ausgeprägter. Dies erklärt sich einerseits durch Richtung Oberfläche wachsende, durch homogene Nukleation entstandene Nuklei. Andererseits dadurch, dass innerhalb der größeren Nuklei die Teilchen in Ebenen angeordnet sind. Diese flachen Ebenen können nicht parallel zu den Kugelschalen oberhalb der Oberfläche sein, so dass für größer werdende Nuklei weniger Teilchen in Schichten exakt zur gekrümmten Oberfläche ausgerichtet sein können. Es ist auch möglich, dass sich der Nukleus beim weiteren Wachstum von der Oberfläche ablöst [Cac04]. Flache Kristallebenen wären dann möglich, allerdings könnte der Nukleus beim Ablösen noch kleiner als die kritische Größe sein und sich daher auch wieder auflösen.

Eine Oberfläche trennt einen Bereich von der Probe ab, in der keine Teilchen sein können. Zusammen mit der repulsiven Wechselwirkung bildet sich eine Schichtstruktur über der Oberfläche, um den zur Verfügung stehenden Raum möglichst gut ausnutzen zu können. Über einer ebenen Oberfläche können diese parallelen Kolloidschichten eine Bildung einer der Kristallebenen vorweg nehmen, zur Kristallbildung müssen sich die Kolloide nur noch innerhalb der einzelnen Teilchenlagen anordnen und nicht mehr senkrecht dazu. An gekrümmten Oberflächen hingegen ergeben sich negative Effekte durch die unterschiedlichen Radien der einzelnen Schichten in Abhängigkeit des Abstandes von der Oberfläche. Für jeweils eine Schicht wäre es günstig, wenn in der Schicht darunter die Teilchenzahldichte etwas höher, in der Schicht darüber etwas niedriger wäre, um den Platz zwischen den Kolloiden optimal zu nutzen. Dies passt aber nicht zu einer konstanten Teilchenzahldichte über mehrere Schichten hinweg, so dass es günstiger ist, das Schichtsystem teilweise aufzubrechen und dadurch die zur Krümmung nötige elastische Energie zu reduzieren. Mit größerem Krümmungsradius reduziert sich der negative Einfluss der Krümmung und es können sich mehr Teilchenschichten bilden.

Ganz allgemein ist es wegen der Euler-Charakteristik nicht möglich, eine Kugel vollständig mit einer zweidimensionalen hexagonalen Kristallstruktur zu bedecken. Es müssen unabhängig von der Größe der Kugel zwölf Teilchen mit nur fünf nächsten Nachbarn vorhanden sein, weiterhin kann es zusätzliche Paare von Defekten mit fünf und sieben Nachbarn geben. Für im Vergleich zum Teilchenabstand größere Kugeln beginnen an den zwölf Teilchen mit fünf nächsten Nachbarn oft Korngrenzen aus einer Kette von Defektpaaren [Bau03]. Diese Defekte in einer möglichen Kristallstruktur in der ersten Teilchenlage über der gekrümmten Oberfläche stört die Nukleusbildung auf der Oberfläche. Lokal defektfreie Bereiche auf der Oberfläche sind aber dennoch möglich. Zudem ist die erste Teilchenlage im hier verwendeten System nicht in einer zweidimensionalen gekrümmten Fläche fixiert, sondern kann sich auch senkrecht dazu bewegen und so Verzerrungen in der Struktur ausgleichen. Speziell für die Bildung

von Kristallebenen kann es sogar von Vorteil sein, wenn die Teilchenlagen nicht gleichmäßig gekrümmt sind.

### 7.3.3 Nuklei nahe der Oberfläche

Die Anzahl der Nuklei nahe einer gekrümmten Oberfläche gibt ebenfalls Informationen über den Einfluss der Oberfläche. Bestimmt wurde die Anzahl Nuklei in Schichten von jeweils  $5 \mu\text{m}$  ( $\approx 2,5d$ ) Dicke oberhalb der gekrümmten Oberfläche. Zur Normierung wurde dieser Wert durch die Anzahl der Teilchen in diesen Schichten geteilt. Die Teilchenzahldichte war in etwa konstant, auch wenn es durch die unterschiedliche Dichte von flüssiger und kristalliner Phase kleine Unterschiede gab (Abschnitt 7.1.8). Aufgrund der geringen Anzahl Nuklei pro Zeitschritt wurde jeweils über 60 Zeitschritte gemittelt.

Betrachtet wurden dabei zwei Größenbereiche von Nuklei, größere Nuklei mit mindestens 15 Teilchen und kleine Nuklei mit weniger als 15 Teilchen. Abbildung 7.26 zeigt die Ergebnisse für verschiedene Krümmungsradien. Für kleine Krümmungsradien bis etwa  $18 \mu\text{m}$  ( $\approx 9d$ ) sind nur wenige größere Nuklei nahe der Oberfläche. Mit zunehmendem Krümmungsradius nimmt die Anzahl der größeren Nuklei zu. Für Krümmungsradien ab  $25 \mu\text{m}$  ( $\approx 13d$ ) ist die Anzahl der größeren Nuklei nahe der Oberfläche erhöht. Zur Anpassung der Strukturen innerhalb der Nuklei an die gekrümmte Oberfläche ist eine krümmungsradiusabhängige Verformung nötig, für die zusätzliche elastische Energie aufgebracht werden muss, die dem Energiegewinn durch die Oberfläche als Keim heterogener Nukleation entgegenwirkt. Durch kleine Krümmungsradien der Oberfläche wird die Entstehung größerer, stark gekrümmter Nuklei unterdrückt, während sie für die untersuchten größeren Krümmungsradien gefördert wird, allerdings ist die Steigerung durch die Oberfläche noch so gering, dass homogene Nukleation immer noch einen bedeutenden Einfluss behält. Für die kleinen Nuklei zeigen sich zwei Effekte, zum einen ist bei kleinen Krümmungsradien ihre Anzahl ebenfalls etwas reduziert und nimmt für größere Krümmungsradien zu. Zum anderen bilden sich bei den sehr großen Krümmungsradien sehr große Nuklei auf der Oberfläche, die einen entsprechenden Anteil des zur Verfügung stehenden Volumens einnehmen, in dem keine kleinen Nuklei sein können. Der Einfluss der gekrümmten Oberfläche auf die kleinen Nuklei ist geringer als auf die größeren Nuklei. Auf der Größenskala der kleinen Nuklei wird die Krümmung der Teilchenschichten aufgrund der Oberfläche (vgl. Abschnitt 7.3.2) früher vernachlässigbar als bei Nuklei mit einer größeren räumlichen Ausdehnung.

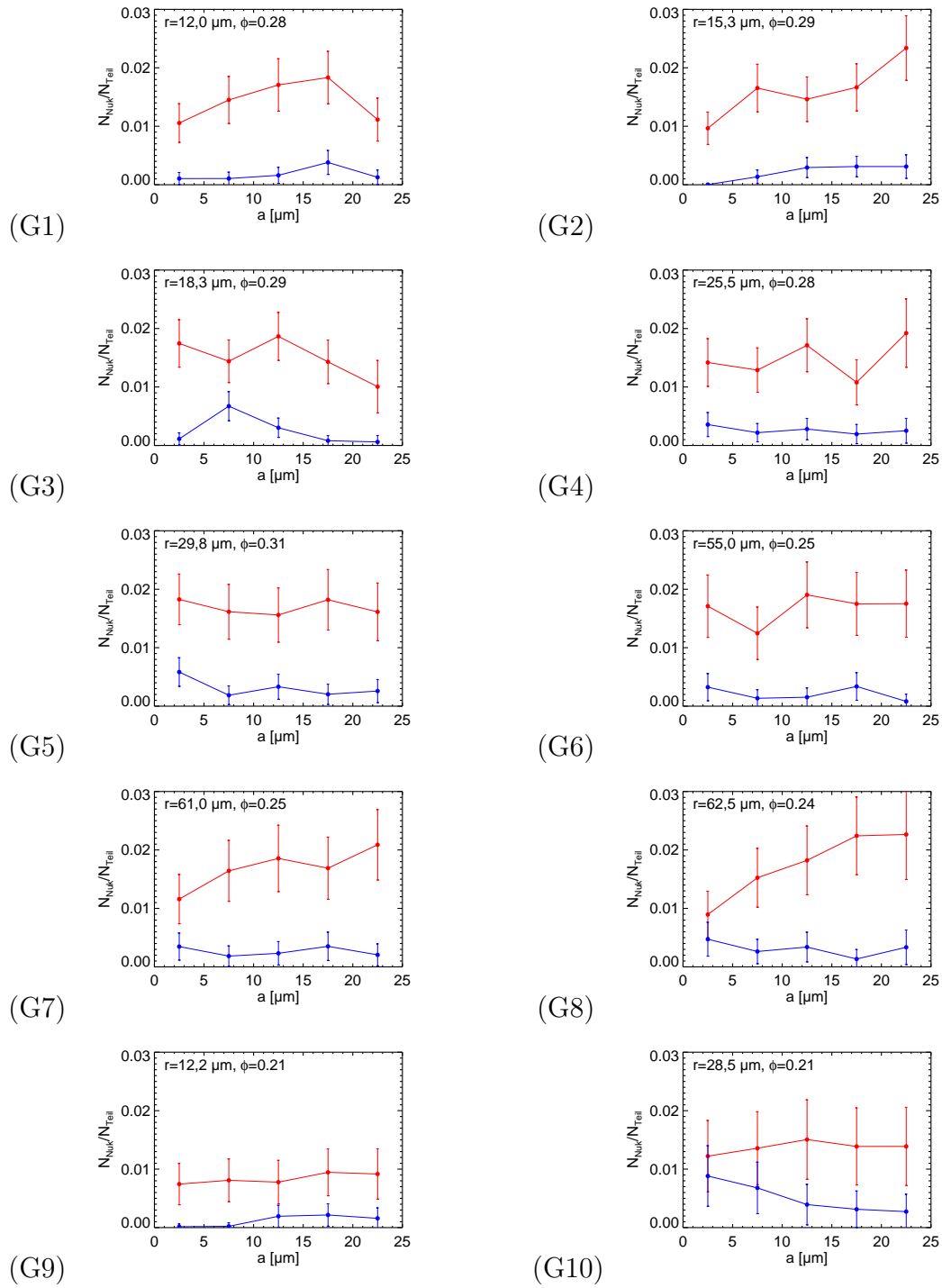


Abbildung 7.26: Anzahl Nuklei pro Teilchen in Abhängigkeit vom Abstand  $a$  zu einer gekrümmten Oberfläche mit Krümmungsradius  $r$ , 48 Stunden nach Beginn der Messung. Rot mit weniger als 15, blau mit mindestens 15 Teilchen.

## 7.4 Orientierung der Nuklei

### 7.4.1 Lokale Orientierung zu einer Oberfläche

Die Orientierung der in Abschnitt 6.3.1 beschriebenen flachen Sechs-Teilchen-Ringe um ein zentrales Teilchen herum spiegelt die lokale Orientierung kristalliner Bereiche wieder. Im Folgenden wird der Einfluss einer Oberfläche auf die lokale Orientierung in den Nuklei untersucht. Das beobachtete Volumen wurde in jeweils  $5 \mu\text{m}$  ( $\approx 2,5d$ ) dicke Bereiche oberhalb der Oberfläche eingeteilt. Innerhalb jedes Bereichs wurde die Häufigkeit der auftretenden Winkel der Orientierung der Ringe zum Normalenvektor der Oberfläche bestimmt. Jeweils Bereiche von  $2^\circ$  wurden dabei zusammengefasst. Bei gekrümmten Oberflächen wurde dabei der Winkel zum Verbindungsvektor zwischen Mittelpunkt der Glaskugel und dem Teilchen verwendet. Bei zufällig verteilten Orientierungsvektoren der Ringe würde sich eine Sinusabhängigkeit der Winkelhäufigkeit ergeben, da es zu einem Vektor viele Vektoren gibt, die einen bestimmten Winkel zu diesem haben, aber nur ein Vektor in diese Richtung existiert. Die Häufigkeitsverteilungen der Ringorientierungen wurden daher so normiert, dass eine zufällige Verteilung eine Sinusfunktion mit Maximum bei eins ergibt. Diese theoretische Kurve ist in den jeweiligen Abbildungen als schwarze Linie eingezeichnet. Werte oberhalb dieser Linie stellen Winkelbereiche dar, die häufiger auftreten, Bereiche unterhalb solche, die seltener auftreten. Weiterhin wurde jeweils über zehn Zeitschritte gemittelt.

Auf einer glatten Oberfläche (Abbildung 7.27 oben) sind schon zu Beginn der Messung in dem Bereich über der Oberfläche die Ringorientierungen deutlich zu der Oberfläche ausgerichtet, nach 48 Stunden fast vollständig. Neben den Ringen mit Orientierung parallel zum Orientierungsvektor der Oberfläche bei  $0^\circ$  erzeugen die Ringe in den drei anderen hexagonalen fcc-Ebenen einen Peak bei  $70,5^\circ$ . Dies entspricht der Erwartung von fcc- bzw. hcp-Kristallebenen parallel zum Deckglas sowie der drei anderen um  $70,5^\circ$  dazu geneigt hexagonalen fcc-Ebenen. Im Messbereich ist viel fcc-Kristall vorhanden sowie rhcp-Ebenen, die auf den drei gekippten fcc-Ebenen beginnen, so dass der Peak bei  $70,5^\circ$  in etwa dreimal so groß wie jener bei  $0^\circ$  ist.

Oberhalb von rauen Oberflächen findet sich eine zufällige Orientierung der Ringe (Abbildung 7.27 Mitte) sowohl zu Messbeginn als auch nach 48 Stunden. Die Orientierungen sind weitgehend zufällig verteilt. Durch größere, langlebige Nuklei mit einheitlicher innerer Ringorientierung treten einzelne Ringorientierungen etwas häufiger auf.

Für die Orientierung der Ringe zu einer gekrümmten Oberfläche (Abbildung 7.27 unten und 7.28) ergibt sich für die betrachteten Krümmungsradien bei kleinen Winkeln in der ersten Schale bis  $5 \mu\text{m}$  ( $\approx 2,5d$ ) über der Oberfläche immer eine erhöhte Orientierung. Diese ist jeweils schon zu Beginn der Messung vorhanden, nach 48 Stunden ist sie etwas stärker (Abbildung 7.27 unten). Auch wenn, wie zum Beispiel in Messung G1 aus Abbildung 7.28, der absolute Wert der Orientierungshäufigkeit klein ist, liegt er doch um ein Mehrfaches über dem einer zufälligen Verteilung. Für grö-

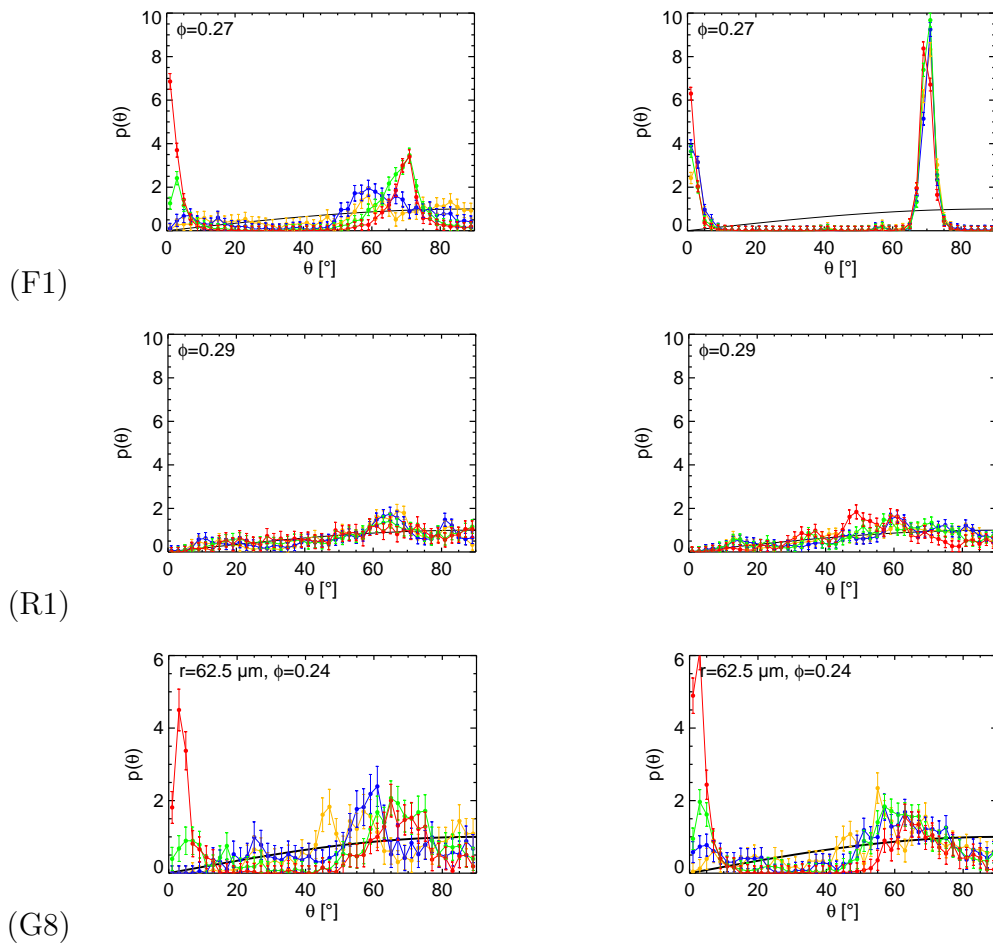


Abbildung 7.27: Häufigkeitsverteilung der Orientierungswinkel  $\theta$  der flachen Sechs-Teilchen-Ringe zu einer glatten (F1), rauhen (R1) und gekrümmten Oberfläche (G8). Jeweils gemittelt über zehn Zeitschritte zu Beginn der Messung (links) und nach 48 Stunden (rechts). In verschiedenen Farben die Abstandsbereiche über der Oberfläche: rot 0-5, grün 5-10, blau 10-15 und gelb 15-20  $\mu\text{m}$ . Schwarz der erwartete Verlauf bei zufälliger Ringorientierung.

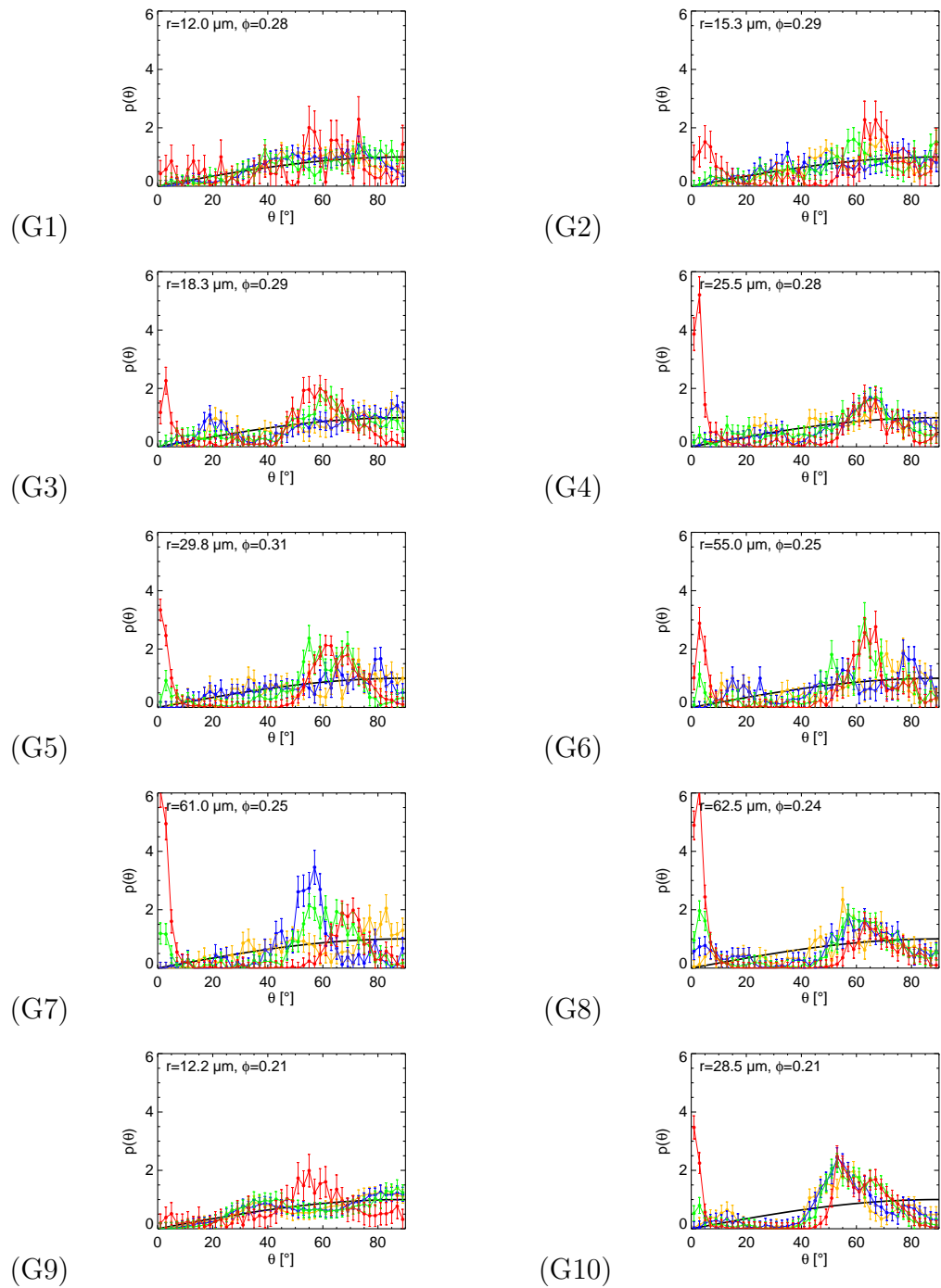


Abbildung 7.28: Häufigkeitsverteilung der Winkel der Ringorientierungen  $\theta$  für verschiedene Krümmungsradien  $r$ , 48 Stunden nach Beginn der Messung. Farblich vier Abstandsbereiche über der Oberfläche: rot 0-5, grün 5-10, blau 10-15 und gelb 15-20  $\mu\text{m}$ . Schwarz der Verlauf bei zufälliger Ringorientierung.

ßere Krümmungsradien ist eine Zunahme der Höhe des Peaks bei  $0^\circ$  in der ersten Schale über der Oberfläche zu finden. Mit zunehmendem Krümmungsradius ab etwa  $25 \mu\text{m}$  ( $\approx 13d$ ) ist auch eine Zunahme der Orientierung der Teilchen in der zweiten Schale  $5\text{-}10 \mu\text{m}$  über der Oberfläche bei den kleinen Winkeln zu erkennen. Bei niedrigen Volumenbrüchen ist ein prinzipiell vergleichbares Verhalten zu erkennen. Da es weniger, dafür aber größere Nuklei gibt (Abschnitt 7.1.7), existieren größere zusammenhängende, kristalline Bereiche mit gleicher Ringorientierung. Dadurch kommt es zu größeren Schwankungen in der Höhe der Peaks der lokalen Orientierung zur Oberfläche und Peaks bei einem zufälligen Winkel zur Oberfläche können dominanter sein.

Direkt über der gekrümmten Oberfläche ist es für die Teilchen aufgrund der dort einseitig fehlenden Nachbarteilchen günstig, sich in Schichten direkt über der Oberfläche anzuordnen, wie es schon in Abschnitt 7.3.2 beschrieben wurde. Durch diese Schichtung der Teilchen befinden sich auch deren Nachbarteilchen in diesen Schichten parallel zur Oberfläche. Darin vorhandene Sechs-Teilchen-Ringe sind ebenfalls parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Die Ausprägung dieser Ring-Ausrichtung zur Oberfläche verhält sich vergleichbar zur Teilchenzahldichte (Abschnitt 7.3.2). Je weniger gekrümmt die Oberfläche ist, desto mehr Schichten bilden sich über der Oberfläche und der Bereich mit einer Ringorientierung zur Oberfläche dehnt sich entsprechend aus. Mit zunehmender Kristallbildung nimmt die Orientierung der Ringe zur Oberfläche aber nicht in gleichem Maße zu. Zum einen entstehen durch homogene Nukleation auch Kristalle nahe der Oberfläche ohne Orientierung zu dieser. Zum anderen sind die Kristallebenen und die enthaltenen Sechs-Teilchen-Ringe in von der Oberfläche wegwachsenden größeren Kristallen nicht mehr überall zur gekrümmten Oberfläche parallel.

### 7.4.2 Orientierung der Nuklei zu einer Oberfläche

Nach der lokalen Orientierung im vorangehenden Abschnitt soll hier nun die Orientierung der Nuklei betrachtet werden. Diese wurde aus den einzelnen Sechs-Teilchen-Ringen der Teilchen, aus denen sie bestanden, bestimmt. Die Methode dazu wurde in Abschnitt 6.3.2 beschrieben. Die Darstellung der Orientierung erfolgt analog der Ringorientierungen im vorangehenden Abschnitt. Da die Anzahl der Nuklei geringer war als die Teilchenzahl, wurde jeweils ein Bereich von  $5^\circ$  der Orientierungen zusammengefasst und statt über 10 über 60 Zeitschritte gemittelt.

Als erstes wurde eine glatte Oberfläche betrachtet (Abbildung 7.29 oben). Im Bereich bis maximal  $5 \mu\text{m}$  ( $\approx 2,5d$ ) über der Oberfläche zeigt sich eine deutlich erhöhte Orientierung zur Oberfläche. In den Schichten von  $5$  bis  $10 \mu\text{m}$  und von  $10$  bis  $15 \mu\text{m}$  oberhalb der Oberfläche zeigt sich ebenfalls eine erhöhte Orientierung zur Oberfläche gegenüber einer zufälligen Verteilung. Diese fällt jedoch weniger deutlich als bei den Ringorientierungen aus, da über alle Nuklei gemittelt wird und sehr kleine Nuklei mit zufälliger Orientierung das Resultat dominieren. Der Einfluss der Oberfläche ist da-

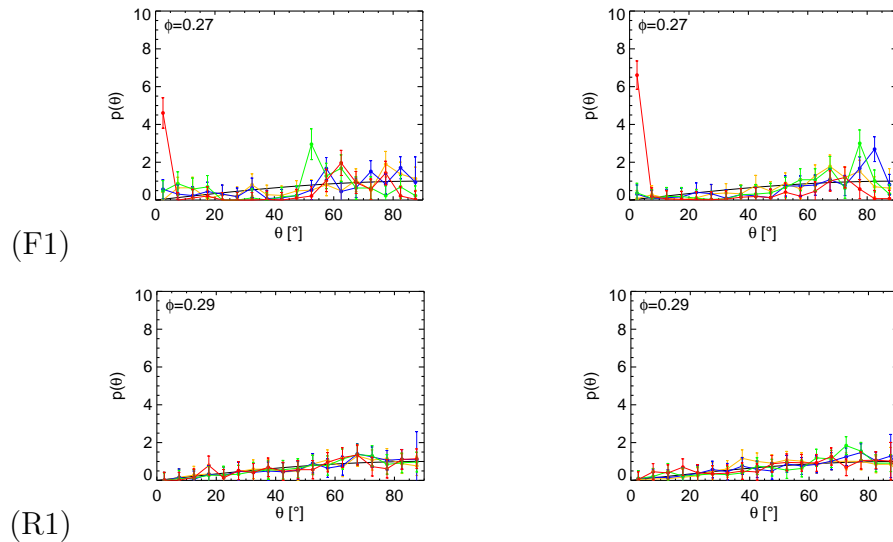


Abbildung 7.29: Häufigkeitsverteilung der Winkel der Nukleusorientierung zu einer glatten (F1) und einer rauen Oberfläche (R1), zu Beginn der Messung (links) und 48 Stunden später (rechts), gemittelt über 60 Zeitschritte für vier Abstandsbereiche der Nukleusschwerpunkte von der Oberfläche: rot 0-5, grün 5-10, blau 10-15 und gelb 15-20  $\mu\text{m}$ . Schwarz der Verlauf bei zufälliger Orientierung.

her etwas weniger deutlich zu sehen als bei der lokalen Orientierung, aber immer noch klar zu erkennen. Ein Gewichten mit der Nukleusgröße würde für das glatte Deckglas zu deutlicheren Ergebnissen führen, bei den gekrümmten Oberflächen könnten dadurch hingegen durch homogene Nukleation abseits der Oberfläche entstandene Nuklei das Ergebnis dominieren.

Analog zur lokalen Orientierung sind die Nuklei nahe der rauen Oberfläche (Abbildung 7.29 unten) nicht zu dieser orientiert, sondern zeigen eine zufällige Verteilung. An gekrümmten Oberflächen (Abbildung 7.30) ist in der ersten 5  $\mu\text{m}$  ( $\approx 2,5d$ ) dicken Schicht auf der gekrümmten Fläche eine deutliche Orientierung zur Oberfläche zu erkennen, die bei größeren Krümmungsradien ausgeprägter ist. Der Anteil der Nuklei mit Orientierungen parallel zum Normalenvektor der Oberfläche liegt bei allen untersuchten Krümmungsradien um ein Mehrfaches über den Werten einer völlig zufälligen Orientierungsverteilung. Für Krümmungsradien von mehr als 50  $\mu\text{m}$  ( $\approx 26d$ ) sind auch die Nuklei in der Schale 5 bis 10  $\mu\text{m}$  über der Oberfläche zu dieser ausgerichtet.

Insgesamt zeigt die Orientierung der Nuklei ein vergleichbares Verhalten wie die lokale Orientierung.

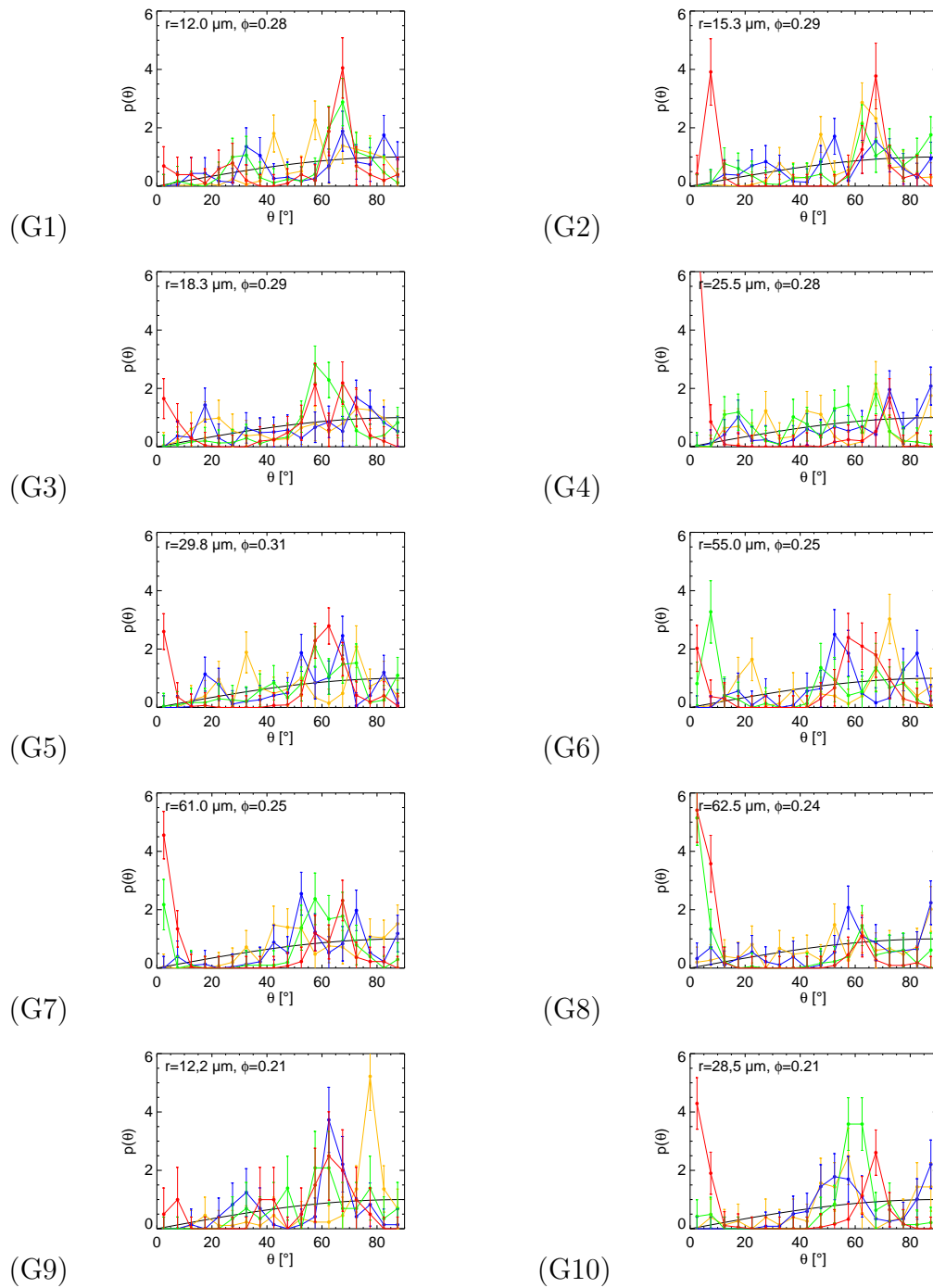


Abbildung 7.30: Häufigkeitsverteilung der Nukleusorientierungswinkel  $\theta$  für verschiedene Krümmungsradien  $r$ , 48 Stunden nach Beginn der Messung. Farbige vier Abstandsbereiche über der Oberfläche: rot 0-5, grün 5-10, blau 10-15 und gelb 15-20  $\mu\text{m}$ . Schwarz der Verlauf bei zufälliger Orientierung.

## 7.5 Zusammenfassung

Für den Fall homogener Nukleation wurden viele Eigenschaften des Systems wie kritische Größe und Oberflächenspannung der Nuklei, Differenz der chemischen Potentiale und der Dichte von flüssiger und kristalliner Phase bestimmt. Für heterogene Nukleation ergeben sich bei Bestimmung dieser Größen teils Einschränkungen durch die geringe Anzahl Nuklei nahe der Oberfläche im Vergleich zum gesamten Messbereich bei homogener Nukleation. Im Allgemeinen wird daher ein circa  $5d$  dicker Bereich oberhalb der gekrümmten Oberfläche betrachtet, der etwa dem Bereich entspricht, in dem auch für kleine Krümmungsradien die Oberfläche Einfluss auf die Teilchen hat. In diesem Bereich befinden sich nicht nur Nuklei direkt auf der Oberfläche, sondern auch solche in geringer Entfernung davon, die entweder durch homogene Nukleation in diesem Bereich entstanden sind oder von außen hineingewachsen sind. Da alle Nuklei in diesem Bereich betrachtet werden, kommt es zu einer Vermischung der Einflüsse von heterogener und der ebenfalls vorhandenen homogenen Nukleation.

Weiterhin wurde der Einfluss der gekrümmten Oberfläche auf die lokale Orientierung, die Nukleusorientierung und den Anteil kristallartiger Teilchen untersucht. Allgemein findet sich eine Verstärkung der Nukleation an gekrümmten Oberflächen mit zunehmendem Krümmungsradius. Für kleine Krümmungsradien ist die Nukleation dabei gegenüber der homogenen Nukleation verringert, während sie für Krümmungsradien ab etwa  $13d$  verstärkt ist. Im untersuchten Krümmungsradienbereich bis etwa  $35d$  führt die heterogene Nukleation zu einer verstärkten Kristallbildung an der Oberfläche, sie dominiert aber noch nicht über die homogene Nukleation, welche ebenfalls noch deutlich zum gesamten Kristallwachstum beiträgt.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, heterogene Nukleation an gekrümmten Oberflächen experimentell zu untersuchen und sie dabei mit homogener Nukleation im selben kolloidalen System zu vergleichen. Während homogene Nukleation in kolloidalen Systemen schon intensiv untersucht wurde (z.B. [Pus86, Aas86, Dho92, Ack95, Che99, Gas01]) und es auch zu heterogener Nukleation an flachen Wänden einige Arbeiten gibt (z.B. [Hoo03, Wet09, Ram09, Eng11, San11]), ist die heterogene Nukleation an gekrümmten Oberflächen nur in wenigen Arbeiten experimentell untersucht worden [Vil05a, Vil05b, Dul08, Eng10, Eng12, San14].

Als Modellsystem wurden in dieser Arbeit PMMA-Kolloide mit einem Durchmesser  $d = 1,9 \mu\text{m}$  gewählt, die eine Betrachtung des Nukleationsvorgangs auf Einzelteilchenbasis erlauben. Gekrümmte Oberflächen wurden durch Glaskugeln mit einem Radius zwischen 5 und 70  $\mu\text{m}$  realisiert. Zum Vergleich mit Theorie und Simulation [Fle58, Cac04] wurden die relevanten Größen der Nukleationstheorie bestimmt oder berechnet.

Aus den Wachstums- und Schrumpfraten der Nuklei wurde die kritische Größe der Nuklei im verwendeten System bestimmt. Die zu beobachtende Abnahme der kritischen Größe mit zunehmendem Volumenbruch entspricht der Erwartung der CNT, da mit zunehmendem Volumenbruch die Differenz der chemischen Potentiale  $\Delta\mu$  zunimmt und dadurch die Höhe der Nukleationsbarriere erniedrigt wird.

Die Oberflächenspannung konnte aus der mittels Voronoi-Konstruktion bestimmten Oberflächenhäufigkeitsverteilung kleiner Nuklei bis etwa 15 Teilchen abgeschätzt werden. Für alle Volumenbrüche hat die Oberflächenspannung einen etwa konstanten Wert von  $0,01 \frac{kT}{a^2}$ , sowohl bei homogener als auch heterogener Nukleation. Dies ist deutlich niedriger als eine Berechnung aus der grob abschätzbaren Nukleationsrate mit etwa  $0,15 \frac{kT}{a^2}$ .

Als weitere wichtige Größen der CNT lassen sich aus der kritischen Größe und der Oberflächenspannung die Differenz der chemischen Potentiale und die Höhe der Nukleationsbarriere abschätzen, die jeweils nicht direkt bestimmbar sind. Die Nukleationsrate und der Kontaktwinkel wurden grob abgeschätzt.

An den Oberflächen mit kleinen Krümmungsradien ist der Anteil der kristallartigen Teilchen an der Gesamtzahl der Teilchen deutlich reduziert im Vergleich zu den

Bereichen entfernt von der Oberfläche. Mit zunehmendem Krümmungsradius nimmt der Anteil der kristallartigen Teilchen zu, die Höhe der Nukleationsbarriere reduziert sich. Bei einem Krümmungsradius von etwa  $13d$  ist der Anteil kristallartiger Teilchen dabei vergleichbar zu den Bereichen abseits der Oberfläche.

Weiterhin wurde eine topologische Methode auf Basis von Sechs-Teilchen-Ringen [Fra91, O'M01] entwickelt, die die lokale Orientierung bestimmen kann. Dazu werden Sechs-Teilchen-Ringe unter den nächsten Nachbarn eines Teilchens und deren Bindungen bestimmt, die lokal die Ebenen eines rhcp-Kristalls repräsentieren. Der Normalenvektor der Ringebene wird als eine lokale Orientierung betrachtet.

Die Orientierungen der ersten Teilchenlagen bis  $2,5d$  über der Oberfläche sind klar zur Oberfläche ausgerichtet, mit steigendem Krümmungsradius nimmt die Ausrichtung zu. Im Bereich  $2,5d$  bis  $5d$  über der Oberfläche ist für kleine Krümmungsradien keine Ausrichtung der lokalen Orientierung zur Oberfläche vorhanden, ab etwa  $13d$  Krümmungsradius ist eine mit dem Krümmungsradius zunehmende Ausrichtung zu sehen.

Aus der lokalen Orientierung kann die Orientierung der Nuklei bestimmt werden. An den gekrümmten Oberflächen zeigt sich eine Orientierung der Nuklei zur gekrümmten Oberfläche für den Bereich bis  $2,5d$  über der Oberfläche. Für große Krümmungsradien über etwa  $25d$  ist die Orientierung der Nuklei zur Oberfläche in einem Abstandsbereich zwischen  $2,5d$  und  $5d$  ausgerichtet.

Mit der Analyse der topologischen Anordnung der Nachbarpartikel und deren Bindungen untereinander konnte eine für das verwendete System gut geeignete Methode zur Bestimmung der Kristallstrukturen gefunden werden. Dazu wurde eine Methode von O'Malley [O'M01] erweitert und an das verwendete Kolloidsystem angepasst. Es findet sich wie durch Simulationen [Hyn03] vorausgesagt eine rhcp-Struktur.

Für kleine Krümmungsradien bis etwa  $13d$  bildet sich direkt an der Oberfläche weniger Kristall als im Rest der Probe. Dennoch sind über der gekrümmten Oberfläche generell die ersten Teilchenlagen lokal parallel zur Oberfläche geschichtet, dadurch ist auch die lokale Orientierung und die Orientierung vorhandener Nuklei zur Oberfläche ausgerichtet. Die Teilchenanordnung in gekrümmten Lagen entlang der Oberfläche passt aber nicht zu den ausgedehnten Ebenen in einem großen Kristall. Der lokalen Anpassung an die Oberfläche steht die für die Abweichungen von flachen Kristallebenen nötige elastische Energie gegenüber. Diese ist in der CNT nicht berücksichtigt und führt dazu, dass es an gekrümmten Oberflächen energetisch ungünstiger ist, einen Nukleus zu bilden, als durch die CNT bei heterogener Nukleation vorhergesagt. Dadurch erhöht sich die Nukleationsbarriere und es entsteht direkt an der Oberfläche für die kleinen Krümmungsradien weniger Kristall als bei homogener Nukleation. Mit zunehmendem Krümmungsradius wird der Einfluss der elastischen Energie kleiner, bei etwa  $13d$  erreicht die Höhe der Nukleationsbarriere etwa den Wert bei homogener Nukleation, mit weiter steigendem Krümmungsradius bildet sich immer mehr Kristall durch heterogene Nukleation.

---

Es zeigt sich, dass die CNT und die Annahme kugelförmiger Nuklei die Ergebnisse der Messungen nicht voll erklären können. Auch in anderen Arbeiten (z.B. [Yau00, Aue01a, And02, Kal08]) wurden Diskrepanzen zwischen der Theorie, Simulationen und Ergebnissen der Experimente z.B. bei der Nukleationsrate festgestellt. Im Experiment und auch in Simulationen sind viele Größen wie z.B. die Oberflächenspannung nicht direkt bestimmbar, sondern zu ihrer Bestimmung muss auf die CNT zurückgegriffen werden, oft werden auch noch kugelförmige Nuklei angenommen. Da der Nukleationsvorgang aber damit nicht völlig beschrieben ist, sind zwischen verschiedenen Bestimmungsmethoden systematische Unterschiede möglich. Eine Vergleichbarkeit der Werte ist nur zwischen Arbeiten gegeben, welche die gleichen Methoden verwenden, zu anderen Arbeiten können größere Differenzen auftreten.

Die CNT berücksichtigt bisher die elastischen Eigenschaften des Kristalls nicht und könnte in diese Richtung erweitert werden, um heterogene Nukleation genauer zu beschreiben. Darüber hinaus beruhen viele aus der CNT abgeleitete Ergebnisse auf der Annahme kugelförmiger Nuklei, welche aber nur für große Oberflächenspannungen gegeben ist. Die beobachteten Nuklei weichen deutlich von der Kugelform ab, da die Oberflächenspannung nicht groß genug ist, um die Nuklei auf eine ungefähre Kugelform zu bringen. Entsprechend müssen diese abweichenden Nukleusformen, die zu vielen verschiedenen möglichen Oberflächenkonfigurationen führen, auch in die Berechnung der Nukleuseigenschaften mit einbezogen werden. Aber auch um Simulation und Experiment in bessere Übereinstimmung zu bringen sind weitere Verbesserungen hilfreich. Die Polydispersität ist nur in einem Teil der Arbeiten berücksichtigt, darüber hinaus kann die Ladungspolydispersität von der Durchmesserpolydispersität abweichen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein detaillierterer Einblick in verschiedene Aspekte des Nukleationsvorgangs an gekrümmten Oberflächen gewonnen werden und Methoden zur Analyse der Nukleuseigenschaften entwickelt, erweitert und verbessert werden. Durch den deutlich größeren Teilchendurchmesser als von Engelbrecht et al. [Eng10, Eng12] mit etwa 70 nm verwendet, konnten die Vorgänge an der gekrümmten Oberfläche auf Einzelteilchenbasis untersucht werden, darüber hinaus wurde der Radius der gekrümmten Oberfläche variiert. Gegenüber den Arbeiten von de Villeneuve et al. [Vil05a, Vil05b, Dul08] mit vergleichbarem Teilchendurchmesser, bei denen hauptsächlich die Korngrenzen in einem zweidimensionalen Schnitt an gekrümmten Oberflächen untersucht wurden, sind in dieser Arbeit die Teilchenposition dreidimensional ausgewertet und die charakteristischen Größen des Nukleationsvorgangs bestimmt oder abgeschätzt worden. Von Sandomirski et al. [San14] wurden meist größere Krümmungsradien als in dieser Arbeit untersucht und mit der Analyse des lokalen Volumenbruchs und der Kristallwachstumsrate andere Schwerpunkte in der Datenauswertung gesetzt. Zu einem vollständigen Bild sind aber noch weitere Arbeiten erforderlich.

Zum einen könnte ein anderes Teilchensystem verwendet werden. Durch die Varia-

tion der Wechselwirkung zwischen den Teilchen könnte deren Einfluss auf den Nukleationsvorgang untersucht werden, zudem könnten auch Teilchen mit geringerer Polydispersität betrachtet werden. Es könnte ein System untersucht werden, das nahe am Harte-Kugel-System ist, oder stärker geladene Systeme, die eine bcc-Kristallstruktur bilden. Andererseits könnte mit noch größeren Krümmungsradien der Übergang von der gekrümmten Oberfläche zur flachen Oberfläche weiter verfolgt werden. Damit könnte überprüft werden, ob die weitere Erniedrigung der Nukleationsbarriere bei heterogener Nukleation den Annahmen der CNT entspricht. Aufgrund der rauen PMMA-Oberfläche und der eingeschränkten Beobachtungstiefe des verwendeten Mikroskops konnten keine deutlich größeren Krümmungsradien verwendet werden. Eine Möglichkeit wäre die Herstellung von Kugelausschnitten direkt auf der Deckglasoberfläche oder die Verwendung eines anderen konfokalen Mikroskops.

Um den Einfluss der elastischen Energie beim Nukleationsvorgang an gekrümmten Oberflächen zu untersuchen ist eine genaue Kenntnis der elastischen Eigenschaften von Kolloidkristallen an Oberflächen notwendig. Die Arbeiten von Reinke [Rei06] zu den elastischen Eigenschaften von ausgedehnten kolloidalen Kristallen könnten fortgesetzt werden, um zu prüfen ob auch für kleine Kristalle und für gekrümmte Oberflächen entsprechende Messungen möglich sind.

# Anhang A

## Nächste Nachbarn in bcc-Strukturen

In bcc-Kristallstrukturen haben die Teilchen jeweils durchschnittlich acht nächste und sechs nur wenig weiter entfernte übernächste Nachbarteilchen. Im Gegensatz zu diesen zusammen 14 Nachbarteilchen besitzen fcc- und hcp-Strukturen jeweils durchschnittlich 12 nächste Nachbarn. Dieser Unterschied erschwert sowohl die Nachbar- als auch die Kristallstrukturbestimmung. Im verwendeten System treten nur vereinzelt bcc-Strukturen auf, nach den Simulationen in [Hyn03] ist bcc-Kristallbildung auch erst für Systeme mit kleineren Werten von  $\kappa d$  zu erwarten. Daher wurde in den Abschnitten 4.5 und 6.2.1 nur kurz auf Problematik der bcc-Strukturen bei der Kristallstrukturbestimmung eingegangen, eine genauere Betrachtung wird im Folgenden durchgeführt.

In perfekten bcc-Strukturen sind die acht Teilchen der nächsten und die sechs Teilchen der übernächsten Nachbarschale nur wenig voneinander entfernt. Durch thermische Bewegung und Defekte in der Kristallstruktur gibt es Abweichungen von der perfekten bcc-Kristallstruktur. Die Verteilungen der Abstände zu den nächsten und übernächsten Nachbarn überlappen sich daher im untersuchten Volumenbruchbereich deutlich und lassen sich nicht trennen. Insgesamt können somit nur die 14 nächsten und übernächsten Nachbarn gemeinsam bestimmt werden.

Im verwendeten Kolloid-System finden sich überwiegend rhcp-Kristalle mit 12 nächsten Nachbarn. Zur Nachbarbestimmung wird dabei eine Methode mit einer Cut-Off-Distanz verwendet, innerhalb der alle Teilchen nächste Nachbarn sind. Die Cut-Off-Distanz wird dabei so bestimmt, dass im Durchschnitt jedes Teilchen 12 nächste Nachbarn hat. Dadurch können für Teilchen in einer bcc-Struktur Nachbarn verloren gehen. Auch durch eine Betrachtung der räumlichen Anordnung, zum Beispiel durch die Voronoi-Konstruktion, lässt sich dieses Problem nicht lösen, da auch hier eine Cut-Off-Distanz oder eine Vorgabe zur minimalen Größe oder Form der Voronoi-Grenzflächen nötig ist, um die mit der Voronoi-Konstruktion durchschnittlich zwei zu viel gefundenen Teilchen bei fcc- und hcp-Strukturen (Anhang B) zu identifizieren.

Eine zusätzliche Bestimmung der Nachbarteilchen auf durchschnittlich 14 nächste Nachbarn zur Identifizierung der bcc-Teilchen ist nicht zielführend, wenn im größten Teil der Probe fcc- oder hcp-Strukturen mit 12 nächsten Nachbarn dominieren. Der

1. Nachbarschale fcc	$\frac{1}{2}\sqrt{2} a_{fcc}$	0,707 $a_{fcc}$
2. Nachbarschale fcc	$a_{fcc}$	1,000 $a_{fcc}$
3. Nachbarschale fcc	$\sqrt{\frac{3}{2}} a_{fcc}$	1,225 $a_{fcc}$
4. Nachbarschale fcc	$\sqrt{2} a_{fcc}$	1,414 $a_{fcc}$
1. Nachbarschale bcc	$\frac{1}{2}\sqrt{3} a_{bcc}$	0,687 $a_{fcc}$
2. Nachbarschale bcc	$a_{bcc}$	0,794 $a_{fcc}$
3. Nachbarschale bcc	$\sqrt{2} a_{bcc}$	1,122 $a_{fcc}$
4. Nachbarschale bcc	$\frac{1}{2}\sqrt{11} a_{bcc}$	1,316 $a_{fcc}$

Tabelle A.1: Abstände der nächsten Nachbarn in perfekten fcc- und bcc-Kristallen. Die auf die fcc-Gitterkonstante  $a_{fcc}$  normierten Zahlenwerte sind für die Annahme gültig, dass bei den fcc- und bcc-Strukturen derselbe Volumenbruch vorliegt.

Abstand, bei dem in fcc- oder hcp-Strukturen durchschnittlich 14 nächste Nachbarn vorhanden sind, unterscheidet sich von dem Abstand der bcc-Struktur für 14 nächste Nachbarn. Es müssen daher einzelne Teilchen in bcc-Anordnung betrachtet werden, die sich in einer Umgebung mit dominanter fcc- und hcp-Anordnung befinden. Die Nachbarbestimmung ist deswegen auch auf eine fcc-/hcp-Anordnung ausgerichtet.

Unter der Annahme, dass die wenigen Teilchen in bcc-Anordnung denselben Volumenbruch aufweisen wie die sie umgebenden Bereiche der Probe mit rhcp-Anordnung, lässt sich der Abstand der nächsten Nachbarn in Abhängigkeit der fcc-Gitterkonstanten  $a_{fcc}$  berechnen. In Tabelle A.1 sind die Positionen der ersten vier Nachbarschalen in fcc- und bcc-Kristallen dargestellt. Bei der Wahl der Cut-Off-Distanz zur Nachbarbestimmung etwa in der Mitte zwischen der ersten und zweiten fcc-Schale liegt dieser Wert auch zwischen der zweiten und dritten bcc-Schale. Für perfekte bcc-Kristalle ergeben sich damit 14 nächste Nachbarn. Da die Teilchenpositionen in realen Kristallen der thermischen Bewegung unterliegen, sind die realen Teilchenpositionen um die Idealposition verteilt. Die Breite der Verteilung hängt vom Volumenbruch in der Probe ab. Die Cut-Off-Distanz für fcc-Kristalle durchschneidet die Flanke des Peaks in der Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  für die zweite Nachbarschale in bcc-Kristallen (Abbildung A.1). Je nach Volumenbruch und damit Breite der Verteilung wird unterschiedlich viel durch die Cut-Off-Distanz abgeschnitten. Damit ändert sich die durchschnittlich gefundene Anzahl nächster Nachbarn für bcc-Kristalle mit einer fcc-Cut-Off-Distanz. Bei den in Abschnitt 6.1 beschriebenen Simulationen mit einem Volumenbruch  $\phi = 0,3$  konnten mit der fcc-Cut-Off-Distanz durchschnittlich 13,3 nächste Nachbarn in der bcc-Simulation gefunden werden, bei  $\phi = 0,2$  hingegen durchschnittlich nur 12,4 Nachbarpartikel.

Diese Komplikationen bei der Bestimmung der nächsten Nachbarn einzelner bcc-Teilchen in einer rhcp-Umgebung haben auch Auswirkung auf die Bestimmung der Kristallstrukturen der einzelnen Teilchen. Dies betrifft sowohl die  $q_6$ -Methode als auch die Ringmethode. Bei der  $q_6$ -Methode, bei der die Anordnung der Verbindungs-

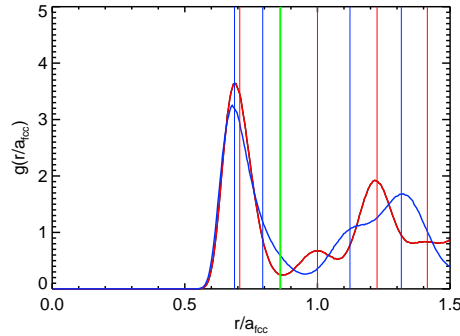


Abbildung A.1:  $g(r)$  für simulierte Kristalle bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,2$  für fcc (rot) und bcc (blau). Als senkrechte rote und blaue Linien sind die Lagen der Nachbarschalen aus Tabelle A.1 für fcc und bcc eingetragen. Die senkrechte grüne Linie stellt die aus der fcc-Simulation ermittelte Cut-Off-Distanz zur Bestimmung nächster Nachbarn dar. Für fcc befindet sie sich im Minimum der Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  zwischen der ersten und zweiten Schale, während sie bei bcc einen Teil des Peaks der zweiten Schale abschneidet, dieser abgeschnittene Anteil ist abhängig vom Volumenbruch.

vektoren zu den Nachbarpartikeln betrachtet werden, führen nicht erkannte Nachbarpartikeln zu einer Veränderung der Bond Order-Parameter. Für die Ring-Methode bedeuten nicht erkannte Nachbarpartikeln aufgrund der nicht auf 14 bcc-Nachbarn optimierbaren Nachbarbestimmung in den durchgeführten Messungen eine Änderung der topologischen Struktur der Nachbarn gegenüber reinen bcc-Systemen, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird.

In der bcc-Simulation mit einer Cut-Off-Distanz für durchschnittlich 14 nächste Nachbarn findet sich eine recht scharfe Verteilung um 14 nächste Nachbarn herum (Abbildung A.2 a). Bei Verwendung der Cut-Off-Distanz aus den fcc- und hcp-Simulationen verbreitert sich die Verteilung und verschiebt sich zu kleineren Werten (Abbildung A.2 b). Für diese Cut-Off-Distanz gibt es auch einige bcc-Teilchen mit 11 nächsten Nachbarn und wenige mit 10 Nachbarn.

Abbildung A.3 zeigt die Nachbarverteilung aller aus der bcc-Simulation für 14 nächste Nachbarn gefundenen Strukturen. Die meisten Strukturen haben 13 bis 15 nächste Nachbarn, wenige 12 und 16, nur ganz selten 11 und 17 Nachbarn. Dies kann mit den in den Simulationen gefundenen bcc-Strukturen bei einer fcc-/hcp-Cut-Off-Distanz verglichen werden (Abbildung A.2 b). Für bcc-Teilchen, bei denen mit einer fcc-Cut-Off-Distanz 11 nächste Nachbarn gefunden wurden, gibt es daher so gut wie keine bekannten Strukturen aus den bcc-Simulationen. Sie können daher mit der Ringmethode nicht als bcc-Teilchen identifiziert werden, sondern weisen eine unbekannte Struktur auf. Ebenfalls wird ein größerer Teil der bcc-Teilchen mit 12 nächsten Nachbarn nicht als bcc-Struktur erkannt, da aus den Simulationen nicht

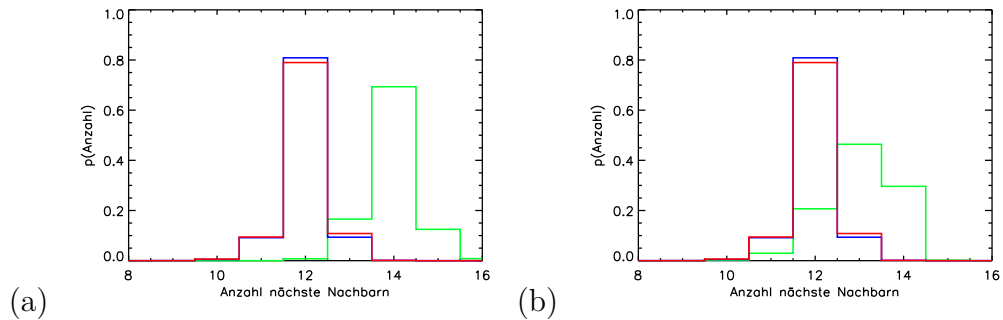


Abbildung A.2: Häufigkeitsverteilung der Anzahl nächster Nachbarn für Simulationen bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,2$ . Rot gezeichnet fcc, blau hcp und grün bcc. Bei (a) wurden die nächsten Nachbarn in bcc auf durchschnittlich 14 nächste Nachbarn bestimmt, bei (b) wurde bei Bestimmung der Nachbarn in bcc dieselbe Cut-Off-Distanz wie bei fcc/hcp verwendet. Dies verbreitert die Verteilung und verschiebt sie zu einem Maximum bei 13 nächsten Nachbarn.

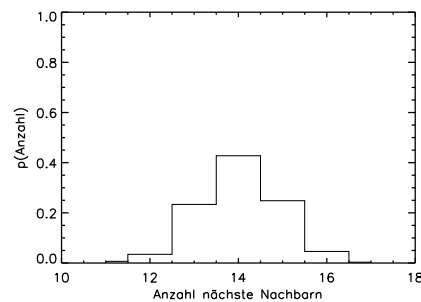


Abbildung A.3: Häufigkeitsverteilung der Anzahl nächster Nachbarn für die aus der bcc-Simulation mit 14 nächsten Nachbarn bekannten Ringanordnungen.

Struktur	Anteil [%]
bcc	45,0
unbekannt	22,6
nicht eindeutig	19,2
hcp	8,5
fcc	3,9
lkosaeder	0,8

Tabelle A.2: Anteil der aus der bcc-Simulation für 14 nächste Nachbarn bekannte Strukturen in der selben Simulation bei Bestimmung der nächsten Nachbarn mit für fcc und hcp passend gewählter Cut-Off-Distanz bei einem Volumenbruch  $\phi = 0,2$ .

---

so viele bcc-Strukturen mit dieser Nachbaranordnung bekannt sind. Insgesamt werden in Messungen mit einer fcc-Cut-Off-Distanz weniger bcc-Teilchen identifiziert. Tabelle A.2 verdeutlicht dies an der bcc-Simulation. Werden bei dieser die Nachbarn mit einer fcc-Cut-Off-Distanz bestimmt, werden nur noch 45 % der Teilchen als bcc-Teilchen erkannt. Ein großer Teil der Teilchen wird als unbekannte oder nicht eindeutig zuzuordnende Struktur erkannt, der Rest als Teilchen einer anderen Struktur. In den Versuchen wurden immer nur sehr wenige Teilchen in bcc-Anordnung gefunden. Auch wenn der Anteil der bcc-Teilchen aufgrund der beschriebenen Komplikationen unterschätzt wird, ist ihr Anteil so gering, dass sich am Ergebnis nichts Grundlegendes ändert.



# Anhang B

## Voronoi-Konstruktion

Zur Aufteilung des Probenvolumens auf die einzelnen Teilchen bietet sich die Voronoi-Konstruktion an. Dabei wird jedem Teilchen das Volumen zugordnet, in dem für jeden Punkt in diesem Volumen dieses Teilchen das nächstgelegene Teilchen ist [Vor08]. In der Anwendung ist oft die Bestimmung der Flächen, Kanten und Ecken des Voronoi-Volumens von Bedeutung. Diese lassen sich z.B. durch eine Konstruktion mithilfe der Delaunay-Triangulation bestimmen (Abbildung B.1). Bei der Delaunay-Triangulation [Del34] wird im zweidimensionalen Raum ein Dreiecksgitter so über die Teilchenpositionen gelegt, dass sich innerhalb der Umkreise der Dreiecke keine weiteren Positionen mehr befinden. In drei Dimensionen erfolgt die Zerlegung des Raumes in Tetraeder, innerhalb deren Umkreiskugeln jeweils keine Teilchenpositionen sein dürfen. Zur Bestimmung des Voronoi-Volumens werden auf die Verbindungslinien der

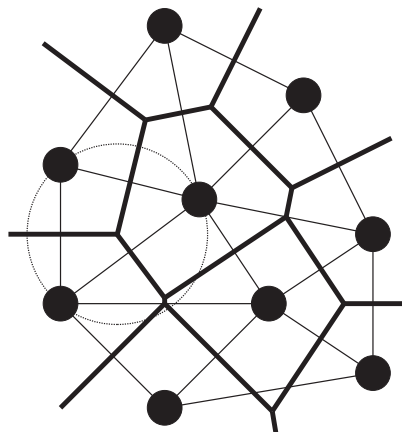


Abbildung B.1: Zweidimensionale Skizze zur Voronoi-Konstruktion (dicke Linien). Auf die Verbindungen zwischen den Nachbarpartikeln (dünne Linien) entsprechend der Delaunay-Triangulation werden die Mittelsenkrechten gezeichnet (bzw. Ebenen in 3D). Für jedes Teilchen besteht die Voronoi-Zelle aus allen Grenzlinien/-flächen zu seinen Nachbarpartikeln bis zu deren Schnittpunkten untereinander. Die Ecken der Voronoi-Zellen sind die Umkreismittelpunkte der Delaunay-Dreiecke, einer der Umkreise ist gepunktet dargestellt.

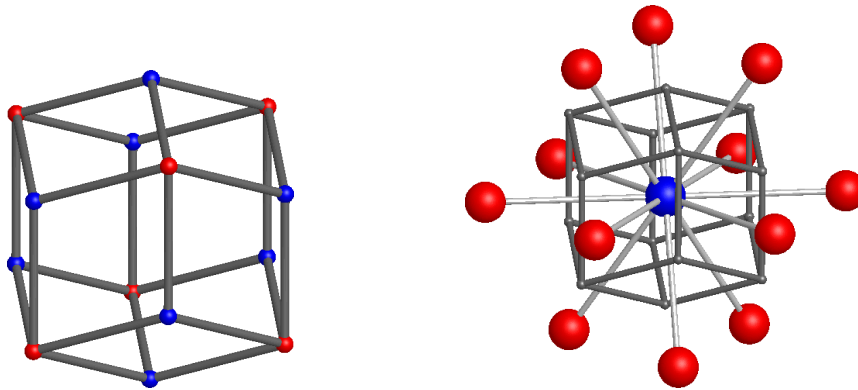


Abbildung B.2: Links: Voronoi-Zelle einer fcc-Kristallanordnung. Diese Voronoi-Zelle ist ein Rhombendodekaeder, bestehend aus zwölf gleichen rhombenförmigen Flächen. In acht der Ecken (blau) treffen je drei Kanten (grau) aufeinander, in sechs Ecken (rot) je vier Kanten. Rechts die Voronoi-Zelle (grau) eines Teilchens (blau) innerhalb der zwölf nächsten Nachbarpartikel (rot).

Delaunay-Triangulation die Mittelsenkrechten bzw. in 3D die entsprechenden Ebenen bestimmt. Die Schnittpunkte der zu einem Teilchen gehörenden Linien/Flächen sind die Kanten und Ecken der Voronoi-Zelle dieses Teilchens. Jedes Teilchenpaar, das eine gemeinsame Voronoi-Grenzfläche teilt, ist Eckpunkt gemeinsamer Delaunay-Dreiecke bzw. -Tetraeder und umgekehrt.

Die Voronoi-Zelle eines idealen fcc-Kristallgitters ist ein Rhombendodekaeder, dessen Oberfläche aus zwölf kongruenten rhombenförmigen Flächen besteht (Abbildung B.2). Dabei treffen an acht der Ecken jeweils drei Kanten der Voronoi-Zelle aufeinander, diese Ecken sind jeweils auch Ecken von Voronoi-Zellen der Nachbarpartikel des zentralen Teilchens mit einer gemeinsamen Voronoi-Fläche. An weiteren sechs Ecken hingegen treffen vier Kanten aufeinander. Hier berührt die Voronoi-Zelle neben Nachbarzellen mit gemeinsamer Voronoi-Fläche auch jeweils eine Ecke der Voronoi-Zelle eines Teilchens, mit dem keine gemeinsame Voronoi-Fläche geteilt wird, sondern nur ein Punkt. Abbildung B.3 zeigt eine zweidimensionale Skizze hierzu. Die Ecke der Voronoi-Zelle eines Teilchens berührt hier nicht nur die Voronoi-Zellen der beiden Nachbarpartikel (in 3D vier Nachbarzellen), mit denen auch eine Voronoi-Fläche geteilt wird, sondern berührt eine weitere Zelle in nur einem Punkt. Schon durch kleinste Abweichungen der Teilchenpositionen entsteht bei einem der Teilchenpaare eine kleine, zusätzliche Voronoi-Grenzfläche, das andere Voronoi-Zellenpaar bzw. die beiden anderen Paare in 3D verlieren hingegen ihren Berührungspunkt. Bei idealer fcc-Kristallstruktur teilen die Voronoi-Zellen mit den zwölf nächsten Nachbarpartikeln je eine Fläche, mit den sechs übernächsten Nachbarn teilen sie sich einen Punkt. Schon bei minimalen Abweichungen von der idealen Teilchenposition (oder durch die endliche Rechengenauigkeit eines Computers) teilen sich bei einem Teil

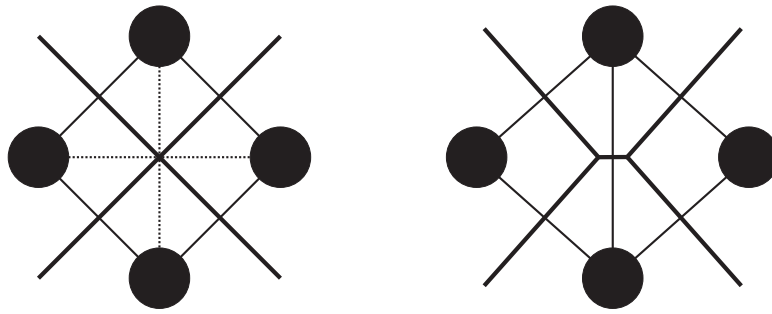


Abbildung B.3: Skizze von vier sich in mindestens in einem Punkt berührenden Voronoi-Zellen (links). Im dreidimensionalen Fall wie bei idealer fcc-Kristallstruktur berühren zwei weitere Voronoi-Zellen (ober- und unterhalb der Zeichenebene) ebenfalls denselben Punkt. Es existieren zwei mögliche Dreiecksanordnungen (gepunktet) der Delaunay-Triangulation (dünne Linien), nur eine davon kann jeweils realisiert werden. Bereits bei kleinen Verschiebungen der Teilchenpositionen (rechts) bildet sich zwischen zwei der gegenüberliegenden Voronoi-Zellen eine Grenzfläche, die anderen sich gegenüberliegenden Zellen berühren sich nicht mehr und die Delaunay-Triangulation ist eindeutig.

der sechs Berührungspunkte auch die übernächsten Nachbarn eine Voronoi-Fläche, während bei den anderen der Berührungspunkt verloren geht. Durch diesen Effekt kann eine Voronoi-Zelle bis zu sechs zusätzliche kleine Grenzflächen zu übernächsten Nachbarn erhalten, im Durchschnitt entstehen zwei zusätzliche Grenzflächen. Würden zur Bestimmung der nächsten Nachbarn Teilchen betrachtet, die eine gemeinsame Voronoi-Grenzfläche haben, würden sich durchschnittlich 14 nächste Nachbarn statt der korrekten zwölf Nachbarn ergeben. Äquivalent ist auch die Delaunay-Triangulation im vorangehend beschriebenen Fall nicht eindeutig. In 2D existieren in diesem Fall zwei mögliche Dreieckseinteilungen bei der Delaunay-Triangulation, z.B. in Abbildung B.3 können links wahlweise je eines der beiden gegenüberliegenden Teilchenpaare verbunden werden. Bei idealer Kristallanordnung in 3D existieren drei mögliche Tetraedereinteilungen des Raumes, jeweils ein Teilchenpaar wird dabei verbunden, die anderen beiden nicht. Für hcp-Kristallstrukturen tritt derselbe Effekt auf [Tro98], auch hier ergeben sich ebenfalls durchschnittlich zwei zusätzliche Voronoi-Grenzflächen zu übernächsten Nachbarn, während für bcc dieser Fall nicht eintritt.



# Literaturverzeichnis

- [Aas86] D. J. W. Aastuen, N. A. Clark, L. K. Cotter und B. J. Ackerson, *Nucleation and growth of colloidal crystals*, Phys. Rev. Lett. **57**, S. 1733 (1986).
- [Aas90] D. J. W. Aastuen, N. A. Clark, J. C. Swindal und C. D. Muzny, *Determination of the colloidal crystal nucleation rate density*, Phase Transitions **21**(2-4), S. 139 (1990).
- [Ack95] B. J. Ackerson und K. Schätzel, *Classical growth of hard-sphere colloidal crystals*, Phys. Rev. E **52**(6), S. 6448 (1995).
- [Ald57] B. J. Alder und T. E. Wainwright, *Phase transition for a hard sphere system*, The Journal of Chemical Physics **27**(5), S. 1208 (1957).
- [Ald68] B. J. Alder, W. G. Hoover und D. A. Young, *Studies in molecular dynamics. v. high-density equation of state and entropy for hard disks and spheres*, The Journal of Chemical Physics **49**(8), S. 3688 (1968).
- [And02] V. J. Anderson und H. N. W. Lekkerkerker, *Insights into phase transition kinetics from colloid science*, Nature **416**, S. 811 (2002).
- [Ant86] L. Antl, J. Goodwin, R. Hill, R. Ottewill, S. Owens, S. Papworth und J. Waters, *The preparation of poly(methyl methacrylate) latices in non-aqueous media*, Colloids and Surfaces **17**, S. 67 (1986).
- [Aue01a] S. Auer und D. Frenkel, *Prediction of absolute crystal nucleation rate in hard-sphere colloids*, Nature **409**, S. 1020 (2001).
- [Aue01b] S. Auer und D. Frenkel, *Suppression of crystal nucleation in polydisperse colloids due to increase of the surface free energy*, Nature **413**, S. 711 (2001).
- [Aue02] S. Auer und D. Frenkel, *Crystallization of weakly charged colloidal spheres: a numerical study*, Journal of Physics: Condensed Matter **14**(33), S. 7667 (2002).
- [Aue03a] S. Auer und D. Frenkel, *Line tension controls wall-induced crystal nucleation in hard-sphere colloids*, Phys. Rev. Lett. **91**, S. 015703 (2003).

- [Aue03b] S. Auer, W. C. K. Poon und D. Frenkel, *Phase behavior and crystallization kinetics of poly-12-hydroxystearic-coated polymethylmethacrylate colloids*, Phys. Rev. E **67**(2), S. 020401 (2003).
- [Aue04a] S. Auer und D. Frenkel, *Numerical prediction of absolute crystallization rates in hard-sphere colloids*, The Journal of Chemical Physics **120**(6), S. 3015 (2004).
- [Aue04b] S. Auer und D. Frenkel, *Quantitative prediction of crystal-nucleation rates for spherical colloids: A computational approach*, Annual Review of Physical Chemistry **55**(1), S. 333 (2004).
- [Aue05] S. Auer und D. Frenkel, *Numerical simulation of crystal nucleation in colloids*, in C. Holm und K. Kremer (Herausgeber), *Advanced Computer Simulation*, Band 173 von *Advances in Polymer Science*, S. 149–208, Springer Berlin Heidelberg (2005).
- [Avr83] J. Avron, J. Taylor und R. Zia, *Equilibrium shapes of crystals in a gravitational field: Crystals on a table*, Journal of Statistical Physics **33**(3), S. 493 (1983).
- [Bau03] A. R. Bausch, M. J. Bowick, A. Cacciuto, A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, D. R. Nelson, M. G. Nikolaides, A. Travesset und D. A. Weitz, *Grain boundary scars and spherical crystallography*, Science **299**(5613), S. 1716 (2003).
- [Bec35] R. Becker und W. Döring, *Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen*, Annalen der Physik **416**(8), S. 719 (1935).
- [Ber59] J. D. Bernal, *A geometrical approach to the structure of liquids*, Nature **183**, S. 141 (1959).
- [Ber76] B. J. Berne und R. Pecora, *Dynamic light scattering*, Wiley, New York (1976).
- [Blo14] B. Block, D. Deb, F. Schmitz, A. Statt, A. Tröster, A. Winkler, T. Zykova-Timan, P. Virnau und K. Binder, *Computer simulation of heterogeneous nucleation of colloidal crystals at planar walls*, The European Physical Journal Special Topics **223**(3), S. 347 (2014).
- [Bol96] P. G. Bolhuis und D. A. Kofke, *Monte Carlo study of freezing of polydisperse hard spheres*, Phys. Rev. E **54**, S. 634 (1996).
- [Bos02] G. Bosma, C. Pathmamanoharan, E. H. A. de Hoog, W. K. Kegel, A. van Blaaderen und H. N. W. Lekkerkerker, *Preparation of monodisperse, fluorescent PMMA-latex colloids by dispersion polymerization*, J. Colloid Interface Sci. **245**, S. 292 (2002).

- 
- [Bro82] J. Q. Broughton, G. H. Gilmer und K. A. Jackson, *Crystallization rates of a Lennard-Jones liquid*, Phys. Rev. Lett. **49**, S. 1496 (1982).
- [Bro86] J. Q. Broughton und G. H. Gilmer, *Molecular dynamics investigation of the crystal–fluid interface. VI. Excess surface free energies of crystal–liquid systems*, The Journal of Chemical Physics **84**(10), S. 5759 (1986).
- [Cac04] A. Cacciuto, S. Auer und D. Frenkel, *Onset of heterogeneous crystal nucleation in colloidal suspensions*, Nature **428**, S. 404 (2004).
- [Che94] L. B. Chen, M. K. Chow, B. J. Ackerson und C. F. Zukoski, *Rheological and microstructural transitions in colloidal crystals*, Langmuir **10**(8), S. 2817 (1994).
- [Che99] Z. Cheng, W. B. Russel und P. M. Chaikin, *Controlled growth of hard-sphere colloidal crystals*, Nature **401**, S. 893 (1999).
- [Chu06] Y. H. Chui, R. J. Rees, I. K. Snook, B. O’Malley und S. P. Russo, *Topological characterization of crystallization of gold nanoclusters*, J. Chem. Phys. **125**(11), S. 114703 (2006).
- [Cro96] J. C. Crocker und D. G. Grier, *Methods of digital video microscopy for colloidal studies*, J. Colloid Interface Sci. **179**, S. 298 (1996).
- [Cur89] W. A. Curtin, *Density-functional theory of crystal-melt interfaces*, Phys. Rev. B **39**, S. 6775 (1989).
- [Dav00] R. L. Davidchack und B. B. Laird, *Direct calculation of the hard-sphere crystal /melt interfacial free energy*, Phys. Rev. Lett. **85**, S. 4751 (2000).
- [Deb44] P. Debye, *Light scattering in solutions*, Journal of Applied Physics **15**(4), S. 338 (1944).
- [Del34] B. Delaunay, *Sur la sphère vide*, Bulletin de l’Academie des Sciences de l’URSS **7**(6), S. 793 (1934).
- [Der41] B. Derjaguin und L. Landau, *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*, Acta Physico Chemica URSS **14**(6), S. 633 (1941).
- [Des08] C. Desgranges und J. Delhommelle, *Crystallization mechanisms for supercooled liquid Xe at high pressure and temperature: Hybrid Monte Carlo molecular simulations*, Phys. Rev. B **77**, S. 054201 (2008).
- [Dho92] J. K. Dhont, C. Smits und H. N. Lekkerkerker, *A time resolved static light scattering study on nucleation and crystallization in a colloidal system*, Journal of Colloid and Interface Science **152**(2), S. 386 (1992).

- [Din01] A. D. Dinsmore, E. R. Weeks, V. Prasad, A. C. Levitt und D. A. Weitz, *Three-dimensional confocal microscopy of colloids*, Appl. Opt. **40**, S. 4152 (2001).
- [Dui92] J. S. van Duijneveldt und D. Frenkel, *Computer simulation study of free energy barriers in crystal nucleation*, The Journal of Chemical Physics **96**(6), S. 4655 (1992).
- [Dul08] R. P. A. Dullens, V. W. A. de Villeneuve, M. C. D. Mourad, A. V. Petukhov und W. K. Kegel, *Confocal microscopy of geometrically frustrated hard sphere crystals*, The European Physical Journal - Applied Physics **44**, S. 21 (2008).
- [Eng10] A. Engelbrecht und H. J. Schöpe, *Drastic variation of the microstructure formation in a charged sphere colloidal model system by adding merely tiny amounts of larger particles*, Cryst. Growth Des. **10**(5), S. 2258 (2010).
- [Eng11] A. Engelbrecht, R. Meneses und H. J. Schöpe, *Heterogeneous and homogeneous crystal nucleation in a colloidal model system of charged spheres at low metastabilities*, Soft Matter **7**, S. 5685 (2011).
- [Eng12] A. Engelbrecht und H. J. Schöpe, *Experimental visualization of inoculation using a charged colloidal model system*, Soft Matter **8**, S. 11034 (2012).
- [Far27] L. Farkas, *Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen*, Zeitschrift für physikalische Chemie **125**, S. 236 (1927).
- [Fle58] N. H. Fletcher, *Size effect in heterogeneous nucleation*, J. Chem. Phys. **29**(3), S. 572 (1958).
- [Fra91] D. S. Franzblau, *Computation of ring statistics for network models of solids*, Phys. Rev. B **44**(10), S. 4925 (1991).
- [Fre55] J. I. Frenkel, *Kinetic theory of liquids*, Dover Publications, Inc, New York (1955), eine Republikation der 1946 von Oxford University Press herausgegebenen englischen Übersetzung.
- [Fre80] D. Frenkel und J. P. McTague, *Computer simulations of freezing and supercooled liquids*, Annual Review of Physical Chemistry **31**(1), S. 491 (1980).
- [Gas01] U. Gasser, E. R. Weeks, A. Schofield, P. N. Pusey und D. A. Weitz, *Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization*, Science **292**, S. 258 (2001).

- [Gas03] U. Gasser, A. Schofield und D. A. Weitz, *Local order in a supercooled colloidal fluid observed by confocal microscopy*, Journal of Physics: Condensed Matter **15**(1), S. S375 (2003).
- [Gas09] U. Gasser, *Crystallization in three- and two-dimensional colloidal suspensions*, Journal of Physics: Condensed Matter **21**(20), S. 203101 (2009).
- [Gas14] U. Gasser, F. Ziese und G. Maret, *Characterization of local structures with bond-order parameters and graphs of the nearest neighbors, a comparison*, The European Physical Journal Special Topics **223**(3), S. 455 (2014).
- [Gre66] R. D. Gretz, *Line-tension effect in a surface energy model of a cap-shaped condensed phase*, The Journal of Chemical Physics **45**(8), S. 3160 (1966).
- [Ham37] H. Hamaker, *The London-van der Waals attraction between spherical particles*, Physica **4**(10), S. 1058 (1937).
- [Har97] J. L. Harland und W. van Megen, *Crystallization kinetics of suspensions of hard colloidal spheres*, Phys. Rev. E **55**, S. 3054 (1997).
- [Hen96] S. Henderson, T. Mortensen, S. Underwood und W. van Megen, *Effect of particle size distribution on crystallisation and the glass transition of hard sphere colloids*, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications **233**(1-2), S. 102 (1996).
- [Hen99] M. Heni und H. Löwen, *Interfacial free energy of hard-sphere fluids and solids near a hard wall*, Phys. Rev. E **60**, S. 7057 (1999).
- [Her10] M. Hermes, *Hard spheres out of equilibrium*, Dissertation, Universiteit Utrecht (2010).
- [Hoo68] W. G. Hoover und F. H. Ree, *Melting transition and communal entropy for hard spheres*, The Journal of Chemical Physics **49**(8), S. 3609 (1968).
- [Hoo03] J. P. Hoogenboom, P. Vergeer und A. van Blaaderen, *A real-space analysis of colloidal crystallization in a gravitational field at a flat bottom wall*, The Journal of Chemical Physics **119**(6), S. 3371 (2003).
- [Hyn03] A.-P. Hynninen und M. Dijkstra, *Phase diagrams of hard-core repulsive Yukawa particles*, Phys. Rev. E **68**(2), S. 021407 (2003).
- [Isr92] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London, 2. Auflage (1992).
- [Kal08] V. I. Kalikmanov, J. Wölk und T. Kraska, *Argon nucleation: Bringing together theory, simulations, and experiment*, The Journal of Chemical Physics **128**(12), 124506 (2008).

- [Kir39] J. G. Kirkwood, *Molecular distribution in liquids*, The Journal of Chemical Physics **7**(10), S. 919 (1939).
- [Kof99] D. A. Kofke und P. G. Bolhuis, *Freezing of polydisperse hard spheres*, Phys. Rev. E **59**, S. 618 (1999).
- [Lec08] W. Lechner und C. Dellago, *Accurate determination of crystal structures based on averaged local bond order parameters*, J. Chem. Phys. **129**(11), S. 114707 (2008).
- [Led14] A. Lederer, M. Franke und H. Schöpe, *Heterogeneous nucleation and microstructure formation in colloidal model systems with various interactions*, The European Physical Journal Special Topics **223**(3), S. 389 (2014).
- [Lee59] J. van Leeuwen, J. Groeneveld und J. de Boer, *New method for the calculation of the pair correlation function. I*, Physica **25**(7-12), S. 792 (1959).
- [Lee07] S.-H. Lee, Y. Roichman, G.-R. Yi, S.-H. Kim, S.-M. Yang, A. van Blaaderen, P. van Oostrum und D. G. Grier, *Characterizing and tracking single colloidal particles with video holographic microscopy*, Opt. Express **15**(26), S. 18275 (2007).
- [Leo12] M. Leocmach und H. Tanaka, *Roles of icosahedral and crystal-like order in the hard spheres glass transition*, Nature Communications **3**, S. 974 (2012).
- [Lut06] J. F. Lutsko und G. Nicolis, *Theoretical evidence for a dense fluid precursor to crystallization*, Phys. Rev. Lett. **96**, S. 046102 (2006).
- [Löw93] H. Löwen und G. Szamel, *Long-time self-diffusion coefficient in colloidal suspensions: theory versus simulation*, Journal of Physics: Condensed Matter **5**(15), S. 2295 (1993).
- [Mar93] D. W. Marr und A. P. Gast, *Planar density-functional approach to the solid-fluid interface of simple liquids*, Phys. Rev. E **47**, S. 1212 (1993).
- [Mee09] J. A. van Meel, *A numerical study on the enhancement and suppression of crystal nucleation*, Dissertation, Amsterdam (2009).
- [Meg93] W. van Meegen und S. M. Underwood, *Change in crystallization mechanism at the glass transition of colloidal spheres*, Nature **362**, S. 616 (1993).
- [Mic13] W. Mickel, S. C. Kapfer, G. E. Schröder-Turk und K. Mecke, *Shortcomings of the bond orientational order parameters for the analysis of disordered particulate matter*, The Journal of Chemical Physics **138**(4), S. 044501 (2013).

- 
- [Mon89] Y. Monovoukas und A. P. Gast, *The experimental phase diagram of charged colloidal suspensions*, Journal of Colloid and Interface Science **128**(2), S. 533 (1989).
- [Nav81] G. Navascués und P. Tarazona, *Line tension effects in heterogeneous nucleation theory*, The Journal of Chemical Physics **75**(5), S. 2441 (1981).
- [Näg04] G. Nägele, *Lecture Notes 14, The Physics of Colloidal Soft Matter*, Institute of Fundamental Technological Research, Warszawa, Poland (2004).
- [O'M01] B. O'Malley, *Molecular Dynamics Investigation of Crystallization in the Hard Sphere System*, Dissertation, RMIT Department of Applied Physics Faculty of Applied Science Royal Melbourne Institute of Technology Melbourne, Australia (2001).
- [O'M05] B. O'Malley und I. Snook, *Structure of hard-sphere fluid and precursor structures to crystallization*, The Journal of Chemical Physics **123**(5), 054511 (2005).
- [Ost97] W. Ostwald, *Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper*, Zeitschrift für physikalische Chemie **22**, S. 289 (1897).
- [Oxt88] D. W. Oxtoby und W. E. McMullen, *A theoretical study of the hard-sphere fluid-solid interface II. Test of an alternative variational form*, Physics and Chemistry of Liquids **18**(2), S. 97 (1988).
- [Oxt92] D. W. Oxtoby, *Homogeneous nucleation: theory and experiment*, Journal of Physics: Condensed Matter **4**(38), S. 7627 (1992).
- [Pha96] S.-E. Phan, W. B. Russel, Z. Cheng, J. Zhu, P. M. Chaikin, J. H. Dunsmuir und R. H. Ottewill, *Phase transition, equation of state, and limiting shear viscosities of hard sphere dispersions*, Phys. Rev. E **54**, S. 6633 (1996).
- [Pie80] P. Pieranski, *Two-dimensional interfacial colloidal crystals*, Phys. Rev. Lett. **45**, S. 569 (1980).
- [Pie83] P. Pieranski, *Colloidal crystals*, Contemp. Phys. **24**, S. 25 (1983).
- [Poo12] W. C. K. Poon, E. R. Weeks und C. P. Royall, *On measuring colloidal volume fractions*, Soft Matter **8**, S. 21 (2012).
- [Pra07] V. Prasad, D. Semwogerere und E. R. Weeks, *Confocal microscopy of colloids*, Journal of Physics: Condensed Matter **19**(11), S. 113102 (2007).
- [Pro82] S. W. Provencher, *A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations*, Comput. Phys. Commun. **27**(3), S. 213 (1982).

- [Pus86] P. Pusey und W. van Meegen, *Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres*, Nature **320**, S. 340 (1986).
- [Pus89] P. N. Pusey, W. van Meegen, P. Bartlett, B. J. Ackerson, J. G. Rarity und S. M. Underwood, *Structure of crystals of hard colloidal spheres*, Phys. Rev. Lett. **63**, S. 2753 (1989).
- [Pus09] P. N. Pusey, E. Zaccarelli, C. Valeriani, E. Sanz, W. C. K. Poon und M. E. Cates, *Hard spheres: crystallization and glass formation*, Phil. Trans. R. Soc. A **367**, S. 4993 (2009).
- [Ram09] I. B. Ramsteiner, K. E. Jensen, D. A. Weitz und F. Spaepen, *Experimental observation of the crystallization of hard-sphere colloidal particles by sedimentation onto flat and patterned surfaces*, Phys. Rev. E **79**, S. 011403 (2009).
- [Rei06] D. Reinke, *Elastische Eigenschaften von Kolloidkristallen*, Dissertation, Universität Konstanz (2006).
- [Ric44] O. K. Rice, *On the statistical mechanics of liquids, and the gas of hard elastic spheres*, The Journal of Chemical Physics **12**(1), S. 1 (1944).
- [Roy03] C. P. Royall, M. E. Leunissen und A. van Blaaderen, *A new colloidal model system to study long-range interactions quantitatively in real space*, Journal of Physics: Condensed Matter **15**, S. S3581 (2003).
- [Roy13] C. P. Royall, W. C. K. Poon und E. R. Weeks, *In search of colloidal hard spheres*, Soft Matter **9**, S. 17 (2013).
- [Rus90] W. B. Russel, *On the dynamics of the disorder-order transition*, Phase Transitions **21**(2-4), S. 127 (1990).
- [Rut96] M. A. Rutgers, J. H. Dunsmuir, J.-Z. Xue, W. B. Russel und P. M. Chaikin, *Measurement of the hard-sphere equation of state using screened charged polystyrene colloids*, Phys. Rev. B **53**, S. 5043 (1996).
- [San11] K. Sandomirski, E. Allahyarov, H. Löwen und S. U. Egelhaaf, *Heterogeneous crystallization of hard-sphere colloids near a wall*, Soft Matter **7**, S. 8050 (2011).
- [San14] K. Sandomirski, S. Walta, J. Dubbert, E. Allahyarov, A. Schofield, H. Löwen, W. Richtering und S. Egelhaaf, *Heterogeneous crystallization of hard and soft spheres near flat and curved walls*, The European Physical Journal Special Topics **223**(3), S. 439 (2014).

- 
- [Sch93] K. Schätzel und B. J. Ackerson, *Density fluctuations during crystallization of colloids*, Phys. Rev. E **48**, S. 3766 (1993).
- [Sch02] H. J. Schöpe und T. Palberg, *A study on the homogeneous nucleation kinetics of model charged sphere suspensions*, Journal of Physics: Condensed Matter **14**(45), S. 11573 (2002).
- [Sir89] E. B. Sirota, H. D. Ou-Yang, S. K. Sinha, P. M. Chaikin, J. D. Axe und Y. Fujii, *Complete phase diagram of a charged colloidal system: A synchrotron x-ray scattering study*, Phys. Rev. Lett. **62**(13), S. 1524 (1989).
- [Ste83] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson und M. Ronchetti, *Bond-orientational order in liquids and glasses*, Phys. Rev. B **28**(2), S. 784 (1983).
- [Swa98] P. S. Swain und R. Lipowsky, *Contact angles on heterogeneous surfaces: A new look at Cassie's and Wenzel's laws*, Langmuir **14**(23), S. 6772 (1998).
- [Tal98] V. Talanquer und D. W. Oxtoby, *Crystal nucleation in the presence of a metastable critical point*, The Journal of Chemical Physics **109**(1), S. 223 (1998).
- [Tro98] J. P. Trodec, A. Gervois und L. Oger, *Statistics of Voronoi cells of slightly perturbed face-centered cubic and hexagonal close-packed lattices*, Europhys. Lett. **42**(2), S. 167 (1998).
- [Tsi02] N. G. Tsierkezos, I. E. Molinou und G. A. Polizos, *Relative permittivities, speeds of sound, viscosities, and densities of cyclohexanone + cis-decalin and cyclohexanone + trans-decalin mixtures at 283.15, 293.15, and 303.15 K*, Journal of Chemical & Engineering Data **47**(6), S. 1492 (2002).
- [Tur49] D. Turnbull und J. C. Fisher, *Rate of nucleation in condensed systems*, The Journal of Chemical Physics **17**(1), S. 71 (1949).
- [Tur50] D. Turnbull, *Formation of crystal nuclei in liquid metals*, Journal of Applied Physics **21**(10), S. 1022 (1950).
- [Ver48] E. J. Verwey und J. T. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, New York (1948).
- [Vil05a] V. W. A. de Villeneuve, R. P. A. Dullens, D. G. A. L. Aarts, E. Groeneveld, J. H. Scherff, W. K. Kegel und H. N. W. Lekkerkerker, *Colloidal hard-sphere crystal growth frustrated by large spherical impurities*, Science **309**, S. 1231 (2005).

- [Vil05b] V. W. A. de Villeneuve, D. Verboekend, R. P. A. Dullens, D. G. A. L. Aarts, W. K. Kegel und H. N. W. Lekkerkerker, *Hard sphere crystal nucleation and growth near large spherical impurities*, Journal of Physics: Condensed Matter **17**, S. S3371 (2005).
- [Vol26] M. Volmer und A. Weber, *Keimbildung in übersättigten Gebilden*, Zeitschrift für physikalische Chemie **119**, S. 277 (1926).
- [Vor08] G. Voronoi, *Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques.*, Journal für die reine und angewandte Mathematik **133**, S. 97 (1908).
- [Wet03] P. Wette, H.-J. Schöpe, J. Liu und T. Palberg, *Solidification in model systems of spherical particles with density-dependent interactions*, EPL (Europhysics Letters) **64**(1), S. 124 (2003).
- [Wet05] P. Wette, H. J. Schöpe und T. Palberg, *Microscopic investigations of homogeneous nucleation in charged sphere suspensions*, The Journal of Chemical Physics **123**(17), 174902 (2005).
- [Wet07] P. Wette und H. J. Schöpe, *Nucleation kinetics in deionized charged colloidal model systems: A quantitative study by means of classical nucleation theory*, Phys. Rev. E **75**, S. 051405 (2007).
- [Wet09] P. Wette, A. Engelbrecht, R. Salh, I. Klassen, D. Menke, D. M. Herlach, S. V. Roth und H. J. Schöpe, *Competition between heterogeneous and homogeneous nucleation near a flat wall*, Journal of Physics: Condensed Matter **21**(46), S. 464115 (2009).
- [Wil00] H. W. Wilson, *XX. On the velocity of solidification and viscosity of super-cooled liquids*, Philosophical Magazine Series 5 **50**(303), S. 238 (1900).
- [Wil76] R. Williams, R. S. Crandall und P. J. Wojtowicz, *Melting of crystalline suspensions of polystyrene spheres*, Phys. Rev. Lett. **37**, S. 348 (1976).
- [Wil01] S. R. Williams, I. K. Snook und W. van Megen, *Molecular dynamics study of the stability of the hard sphere glass*, Phys. Rev. E **64**, S. 021506 (2001).
- [Win67] W. Winterbottom, *Equilibrium shape of a small particle in contact with a foreign substrate*, Acta Metallurgica **15**(2), S. 303 (1967).
- [Win09] D. Winter, P. Virnau und K. Binder, *Monte carlo test of the classical theory for heterogeneous nucleation barriers*, Phys. Rev. Lett. **103**, S. 225703 (2009).

- [Wol95] P. R. ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero und D. Frenkel, *Numerical evidence for bcc ordering at the surface of a critical fcc nucleus*, Phys. Rev. Lett. **75**(14), S. 2714 (1995).
- [Wol96] P. R. ten Wolde, M. J. Ruiz-Montero und D. Frenkel, *Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling*, Journal of Chemical Physics **104**(24), S. 9932 (1996).
- [Wol97] P. R. ten Wolde und D. Frenkel, *Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations*, Science **277**(5334), S. 1975 (1997).
- [Woo57] W. W. Wood und J. D. Jacobson, *Preliminary results from a recalculation of the Monte Carlo equation of state of hard spheres*, The Journal of Chemical Physics **27**(5), S. 1207 (1957).
- [Woo81] L. V. Woodcock, *Glass transition in the hard-sphere model and Kauzmann's paradox*, Annals of the New York Academy of Sciences **371**(1), S. 274 (1981).
- [Woo97] L. V. Woodcock, *Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures*, Nature **385**, S. 141 (1997).
- [Wu03] J. Wu, B. Zhou und Z. Hu, *Phase behavior of thermally responsive microgel colloids*, Phys. Rev. Lett. **90**, S. 048304 (2003).
- [Yau00] S.-T. Yau und P. G. Vekilov, *Quasi-planar nucleus structure in apoferritin crystallization*, Nature **406**, S. 494 (2000).
- [Yet07] A. Yethiraj, *Tunable colloids: control of colloidal phase transitions with tunable interactions*, Soft Matter **3**, S. 1099 (2007).
- [Zhu97] J. Zhu, M. Li, R. Rogers, W. Meyer, R. H. Ottewill, STS-73 Space Shuttle Crew, W. B. Russel und P. M. Chaikin, *Crystallization of hard-sphere colloids in microgravity*, Nature **387**, S. 883 (1997).
- [Zie13] F. Ziese, G. Maret und U. Gasser, *Heterogeneous nucleation and crystal growth on curved surfaces observed by real-space imaging*, Journal of Physics: Condensed Matter **25**(37), S. 375105 (2013).



# Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Speziell bedanken möchte ich mich bei

- Prof. Dr. Georg Maret für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Lehrstuhl durchzuführen, für seine wissenschaftlichen Anregungen und Ideen und für das angenehme Arbeitsklima an seinem Lehrstuhl.
- Dr. Urs Gasser für die Betreuung meiner Arbeit auch über die große Distanz hinweg. Mit Telefon, E-Mail und den vielen Malen, die er nach Konstanz kam, fühlte ich mich nie alleine gelassen.
- Dr. Peter Keim als Ansprechpartner für den ganzen alltäglichen „Kleinkram“, der während einer Promotion anfällt.
- allen am Lehrstuhl Maret für das gute Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft.
- meinen Eltern für die Unterstützung während Studium und Promotion sowie für das Korrekturlesen.