

**Digitale Bildverarbeitung schneller Partikelbewegungen  
in kolloidalen Suspensionen**

Ulf Bongers



**Digitale Bildverarbeitung schneller Partikelbewegungen  
in kolloidalen Suspensionen**

Von der  
Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker  
Ulf Bongers  
aus  
Dinslaken

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Heinrich Versmold  
Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Joachim Richter

Tag der mündlichen Prüfung: 07. Juni 2002

**Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.**



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 1997 bis Februar 2002 am Institut für Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

Herrn Prof. Dr. H. Versmold möchte ich sehr herzlich danken für die interessante Themenstellung, sowie für die stete Diskussionsbereitschaft und die fortwährende Unterstützung.

Für die Übernahme des Korreferats und die gewissenhafte Durchsicht der Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. J. Richter.

Frau Dipl.-Min. Hedwig Kubetzki und Frau Dipl.-Chem. Helma Bauer danke ich für die Herstellung und Charakterisierung der Kolloidpartikel.

Bei Herrn E. Knauf und Herrn P. Palm von der mechanischen Werkstatt, sowie Herrn B. Huppertz von der elektronischen Werkstatt, möchte ich mich für die schnelle und kompetente Hilfe bei der Konstruktion der Meßapparaturen bedanken.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises gilt mein Dank für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere danke ich Herrn Dipl.-Chem. A. Bierbaum und Herrn Dr. H. Manteufel für ihre Anregungen bei programmiertechnischen Fragen, sowie meinem Bruder Herrn Dr. J. Bongers und Herrn Dr. C. Dux für die fruchtbaren fachlichen Diskussionen. Herrn Dr. A. Brands und Herrn R.-P. Klemp danke ich für freundschaftlichen Beistand und sportliche Herausforderungen.



**Meinen Eltern und meinem Bruder in Dankbarkeit**



## **TEIL A: Grundlagen und experimentelle Methoden**

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen.....</b>	<b>4</b>
2.1	Kolloidale Systeme .....	4
2.2	Kolloidale Suspensionen .....	5
2.3	Elektrostatisch stabilisierte Polymerdispersionen.....	6
2.3.1	Das elektrostatische Potential eines Kolloidpartikels .....	6
2.3.2	Das Stern-Modell .....	8
2.3.3	Wechselwirkungen .....	9
2.4	Struktur und Dynamik.....	11
2.4.1	Korrelationsfunktionen.....	12
2.4.2	Selbstdiffusion.....	14
2.4.3	Scherung.....	16
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden.....</b>	<b>18</b>
3.1	Herstellung und Charakterisierung von kolloidalen Suspensionen .....	18
3.2	Versuchsaufbau und Durchführung .....	20
3.2.1	Die Probenpräparation.....	20
3.2.2	Die optische Zelle.....	21
3.2.3	Aufbau der videomikroskopischen Anlage .....	22
3.2.4	Mikroskopische Bilder .....	23
3.2.5	Die CCD-Kamera .....	27
3.2.6	Scherexperimente .....	28
3.3	Digitale Bildbearbeitung .....	29
3.3.1	Punkttransformationen .....	31
3.3.2	Fensteroperatoren .....	33
3.3.3	Segmentierung.....	36
3.4	Partikelerkennung.....	37

<b>4</b>	<b>Die experimentelle Bestimmung statistischer Größen.....</b>	<b>40</b>
4.1	Die Messung von Partikelabständen .....	40
4.2	Die Bestimmung der van Hove-Funktion .....	41
4.3	Die Partikelverfolgung .....	43
4.4	Die Untersuchung der Selbstdiffusion .....	44
4.5	Die Berechnung der Paarverteilungsfunktion .....	46
4.6	Randeffekte .....	47
4.7	Die Abschätzung des Volumenbruchs .....	48

## **TEIL B: Ergebnisse und Diskussion**

<b>5</b>	<b>Partikeldynamik im Kurzzeitbereich.....</b>	<b>50</b>
5.1	Brown'sche Diffusion .....	50
5.2	Der Kurzzeitbereich der Selbstdiffusion .....	53
5.3	Nicht-Gauß'sches Verhalten .....	59
5.4	Zusammenfassung .....	64
<b>6</b>	<b>Struktur und Dynamik gescherter hexagonaler Ebenen.....</b>	<b>65</b>
6.1	Die Struktur gescherter Ebenen .....	67
6.2	Die Dynamik gescherter Ebenen.....	72
6.3	Zusammenfassung .....	86
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>87</b>

## **TEIL A: Grundlagen und experimentelle Methoden**

### **1 Einleitung**

In den letzten Jahrzehnten erfuhr die Kolloidwissenschaft eine Renaissance, die durch eine Reihe von industriell relevanten Entwicklungen beflügelt wurde. Neben den eher traditionellen Anwendungsgebieten der Farben, Lacke, Textilien, Keramiken und Kunststoffe traten neue Betätigungsfelder in den Vordergrund, wie Biochemie, Medizin, Pharmazie, Umweltwissenschaften und Halbleitertechnologie. Begünstigt wurden diese Entwicklungen durch neue Instrumentarien zur Herstellung, Charakterisierung und Analyse von kolloidalen Dispersionen. So wurden im Laufe der Jahre beispielsweise immer bessere Methoden zur Untersuchung von Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme entwickelt, den Eigenschaften, die die Basis zum Verständnis vieler kolloidaler Eigenschaften darstellen. Dazu gehören neben diversen Streumethoden, wie Laserlicht-, Röntgen- und Neutronenstreuung, die konventionelle Mikroskopie und die Elektronenmikroskopie.

Mit Hilfe eines Mikroskops wurde im Jahre 1827 eine der wesentlichen Eigenschaften kolloidaler Partikel entdeckt. Bei der Untersuchung von Pflanzenteilen beobachtete der Botaniker R. Brown die ungerichtete Bewegung von Schwebeteilchen, welche - wie sich später herausstellen sollte - von Stößen mit den Wassermolekülen herrührte [1]. Diese Entdeckung war ein früher und wesentlicher Beitrag zur Theorie der Teilchenstruktur der Materie, und führte letztendlich zur Entdeckung des Periodensystems der Elemente.

Der Begriff Kolloid (aus griechisch *kólla*, „Leim“) wurde ursprünglich im Jahre 1861 von Thomas Graham geprägt, der damit zur Unterscheidung von „Kristalloiden“ fälschlicherweise eine neue Klasse von Substanzen bezeichnete, die sich durch schlechtes Diffusionsvermögen und „Leimartigkeit“ auszeichneten [2]. Am Anfang des vorigen Jahrhunderts entdeckten dann W. Ostwald und P.P. von Weimarn, daß unter bestimmten Umständen auch kristalloide Stoffe kolloidale Eigenschaften zeigen und bezeichneten Kolloide somit als Manifestationen eines Zustands und nicht als spezifische Stoffe [3, 4]. Schließlich gelang in den zwanziger

Jahren Staudinger et al. der Nachweis von makromolekularen Substanzen in kolloidaler Form [5].

Der sprunghaften Entwicklung der Computertechnologie ist es zu verdanken, daß die Mikroskopie bei der Untersuchung von Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme in den letzten Jahren wieder eine zentrale Rolle eingenommen hat. Die Verbindung von Videotechnik und digitaler Bildverarbeitung ermöglichte die automatisierte Analyse von Partikelkoordinaten und -bewegungen mit einer statistischen Güte, wie sie bisher nur in Computersimulationen erreicht werden konnte [6, 7, 8, 9]. Die Videomikroskopie konnte sich somit bei der Berechnung statistisch-mechanischer Größen wie der Paarkorrelationsfunktion oder der mittleren quadratischen Verrückung neben den Streumethoden als Standardverfahren etablieren. So ermöglicht diese Methode beispielsweise die Bestimmung des Paarpotentials sowie die Klassifizierung von Strukturübergängen [10, 11].

Ein Vorteil der Videomikroskopie gegenüber der Streuung liegt eindeutig in der leichten Interpretierbarkeit der Daten im Realraum. Andererseits können mit dieser Methode bisher nur wandnahe Bereiche untersucht werden. Ein weiterer Nachteil lag bisher in der geringen Zeitauflösung des Videostandards. Eine Bildwechselfrequenz von 25 bzw. 30 Bildern pro Sekunde reicht nicht aus, um den Kurzzeitbereich der Selbstdiffusion oder schnelle, gerichtete Partikelbewegungen, wie sie unter Scherung entstehen, aufzulösen.

Dabei sind es gerade die rheologischen Prozesse in gescherten kolloidalen Suspensionen, welche die Aufmerksamkeit der Kolloidforschung in den letzten Jahren besonders auf sich zogen [12 - 16]. Das Fließverhalten von kolloidalen Suspensionen spielt bei vielen technischen Anwendungen, wie zum Beispiel dilatanten Dispersionen eine wichtige Rolle. Die Weiterentwicklung von Hochgeschwindigkeitskameras, welche nicht auf dem Videostandard basieren, macht es nun möglich, in Zeitbereiche vorzustoßen, die bisher nur den Streumethoden zugänglich waren.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Entwicklung einer mikroskopischen Meßmethode, welche es auf der Basis einer Hochgeschwindigkeitskamera erlaubt, die Kurzdynamik verdünnter kolloidaler Suspensionen zu untersuchen (Kapitel 5), sowie die Struktur und Dynamik gescherter kristallin geordneter Systeme (Kapitel 6). Im 2. Kapitel werden die theoretischen Grundlagen dargelegt, die zum Verständnis der

vorliegenden Arbeit notwendig sind. Kapitel 3 beschäftigt sich mit den experimentellen Methoden. Dazu gehört die chemisch-präparative Seite, die Charakterisierung der kolloidalen Suspensionen sowie der mechanische und optische Aufbau der Meßapparatur.

Ein wesentlicher Bestandteil der Arbeit ist die Entwicklung einer Bildverarbeitungsapplikation, die es ermöglicht, flexibel auf die ständig wechselnden Aufnahmesituationen zu reagieren und so eine optimale Partikelerkennung garantiert. Sie wird im Kapitel 3.3 ausführlich beschrieben. Das 4. Kapitel beschäftigt sich damit, wie aus den gewonnenen Partikelkoordinaten statistische Größen berechnet werden und wie diese zur Beschreibung der Struktur und Dynamik kolloidaler Suspensionen eingesetzt werden können.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Kolloidale Systeme

Kolloidale Systeme sind definiert als in einem homogenen Medium fein verteilter Stoff, wobei die Größe der diskreten Teilchen des Stoffes etwa im Bereich  $10^{-9}$  –  $10^{-6}$  m liegt [17]. Die Kolloide decken somit das Gebiet zwischen den Molekülen und den Festkörpern ab, auch mesoskopischer Bereich genannt (zu griechisch *mésos* „Mitte“). Eine weitere Definition kolloidaler Systeme basiert auf dem Tyndall-Effekt [18], welcher die sichtbare Streuung des Lichts an kolloidalen Teilchen beschreibt. Um diesem Aspekt Rechnung zu tragen, spricht man auch von dispersen Systemen (Dispersionen), die Kolloidteilchen werden als Dispersum, das Medium als Dispersionsmittel bezeichnet (aus lateinisch *dispersio* „Zerstreuung“).

Eine Klassifikation kolloidaler Systeme erfolgt über den Aggregatzustand von Kolloidteilchen und Medium. Tabelle 2-1 zeigt einige Beispiele aus Natur und Technik gemäß dieser Einteilung.

**Tabelle 2-1: Klassifikation kolloidaler Systeme**

Bezeichnung	Dispersum	Dispersionsmittel	Beispiel
Emulsion	flüssig	flüssig	Milch
Nebel	flüssig	gasförmig	Wolken, Haarspray
Suspension	fest	flüssig	Lacke, Blut
Legierung	fest	fest	Keramiken, Opale
Schaum	gasförmig	flüssig	Feuerlöschschäume

Die enorme Bedeutung kolloidaler Systeme - sowohl für technische Anwendungen als auch für die Grundlagenforschung - resultiert im Wesentlichen aus ihren mesogenen Eigenschaften. Über die Einstellung der Größe von Kolloidteilchen lassen sich beispielsweise Halbleiter mit definierter Bandlücke herstellen (Quantum-Size-Effekt), feinste Verreibungen anorganischer Stoffe dienen zur Herstellung von Hochleistungskeramiken, in der Medizin werden Kolloide dazu benutzt, Wirkstoffe

kontrolliert in die gewünschten Körperregionen zu transportieren. Eng verbunden mit der geringen Größe ist eine große spezifische Oberfläche, also das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Dies führt dazu, daß die Eigenschaften von Kolloiden in hohem Maße durch die vielfältigen Wechselwirkungen mit dem umgebenden Medium bestimmt werden, durch Oberflächeneffekte oder Grenzflächenphänomene. Aufgrund dieser Tatsache finden kolloidale Systeme häufig Anwendung bei der Katalyse, der Stofftrennung und in der Photovoltaik. Die Größe von Kolloiden geht ebenfalls einher mit einer charakteristischen Zeitskala. Die Wechselwirkungszeiten von Kolloidteilchen liegen im Bereich von einer Mikrosekunde bis zu einer Sekunde. Dieser Zeitbereich erlaubt eine direkte Beobachtung des Systems und begünstigt wiederum zahlreiche technische Anwendungen, wie zum Beispiel dilatante Dispersionen oder aber auch elektro- und magnetoaktive Fluide [19].

Die leichte Zugänglichkeit der mesoskopischen Zeit- und Längenskala macht kolloidale Systeme auch für die Grundlagenforschung zu einem sehr interessanten Gebiet. So werden Statik, Dynamik, sowie Strukturübergänge von kolloidalen Suspensionen als Modellsystem für atomare Systeme untersucht. Auch die Auswirkungen von Scherkräften können an diesen Systemen sehr gut beobachtet werden.

## 2.2 Kolloidale Suspensionen

In dieser Arbeit werden Kolloidpartikel im wäßrigem Medium untersucht. Bei solchen Systemen unterscheidet man zwischen hydrophilen und hydrophoben Kolloiden [20]. Hydrophile Kolloide sind aufgrund der spezifischen Wechselwirkung mit dem Dispersionsmittel thermodynamisch stabil, wohingegen hydrophobe Kolloide dazu neigen, zu Clustern zusammenzuballen. Durch diese Koagulation wird die spezifische Oberfläche vermindert, das System geht daher in einen energetisch günstigeren Zustand über. Beispiele für hydrophile Kolloide sind Micellen, Vesikel oder auch Biopolymere, zu den hydrophoben Kolloiden zählen Pigmente und auch die hier untersuchten Polymerdispersionen.

Die Koagulation der Kolloide ist für viele technische Anwendungen und insbesondere für viele Bereiche der Grundlagenforschung unerwünscht. Hier ist es besonders wichtig, möglichst genau definierte, einfache Modellsysteme zur Verfügung zu haben. Andererseits lassen sich gerade Polymerdispersionen - in bezug auf die

Größe und die Größenverteilung der Partikel - durch moderne Syntheseverfahren maßschneidern. Die Koagulation der Polymerdispersionen kann durch die Funktionalisierung der Grenzflächen verhindert werden. Zu den verbreitetsten Stabilisierungsmechanismen zählen die sterische, die elektrosterische und die elektrostatische Stabilisierung.

## 2.3 Elektrostatisch stabilisierte Polymerdispersionen

In dieser Arbeit werden elektrostatisch stabilisierte Polymersuspensionen untersucht. Die Koagulation wird dabei durch gleichnamige Ladungen auf der Partikeloberfläche und die damit verbundene elektrostatische Abstoßung verhindert. Bei den hier verwendeten Polystyrol-Latex-Partikeln werden die Oberflächenladungen durch Sulfatanionen gebildet. Der Prozeß zur Herstellung dieser ladungsstabilisierten Kolloide wird in Kapitel 3.1 beschrieben.

### 2.3.1 Das elektrostatische Potential eines Kolloidpartikels

Das einfachste Modell zur Beschreibung ladungsstabilisierter kolloidaler Suspensionen geht von einer homogen geladenen Kugel in einem strukturlosen Kontinuum mit dem Dielektrizitätskoeffizienten  $\epsilon_r$  aus. Die Oberflächenladungen des Kolloidpartikels werden von  $H^+$ -Ionen des wäßrigen Suspensionsmediums abgeschirmt – es entsteht eine diffuse elektrochemische Doppelschicht. Hierbei wurde vereinfachend vorausgesetzt, daß es sich bei den Ionen in der Doppelschicht um Punktladungen handelt. Das elektrostatische Potential  $\Psi(r)$  einer solchen Anordnung läßt sich durch die Poisson-Gleichung beschreiben

$$\nabla^2 \Psi(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad , \quad (2.1)$$

wobei  $\rho$  die Raumladungsdichte darstellt. Diese kann durch die Annahme berechnet werden, daß die umgebenden Ionen einer Boltzmann-Verteilung folgen. Das führt zur Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\nabla^2 \Psi(r) = -\frac{e}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_i z_i n_i^0 \exp\left\{-\frac{z_i e \Psi(r)}{kT}\right\} \quad , \quad (2.2)$$

einer nichtlinearen partiellen Differentialgleichung, die analytisch nicht lösbar ist [2].  $z_i$  beschreibt die Ladungszahl und  $n_i^0$  die Konzentration der Ionensorte  $i$  für  $r \rightarrow \infty$ . Für kleine Potentiale ( $z_i e \Psi(r) < kT$ ) gilt die Debye-Hückel-Näherung, bei der die Exponentialfunktion linearisiert, also bis zur ersten Ordnung entwickelt wird

$$\nabla^2 \Psi^2(r) = \kappa^2 \Psi(r) \quad , \quad (2.3)$$

mit

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum_i n_i^0 z_i^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}} \quad , \quad (2.4)$$

auch reziproke Debye-Abschirmlänge genannt.

Die Lösung dieser Differentialgleichung führt mit eingesetzten Randbedingungen ( $\Psi = \Psi_0$  bei  $r = r_0$  und  $\Psi = 0$ ,  $d\Psi/dr = 0$  bei  $r = \infty$ ,  $r_0 =$ Partikelradius) zu

$$\Psi(r) = \Psi_0 \frac{r_0}{r} \exp\{-\kappa(r - r_0)\} \quad , \quad (2.5)$$

wobei sich das Oberflächenpotential  $\Psi_0$  mit der Oberflächenladung  $Z$  zu

$$\Psi_0 = \frac{Z}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r r_0 (1 + \kappa r_0)} \quad (2.6)$$

ergibt. Die reziproke Debye-Abschirmlänge kann auch in Abhängigkeit von der Ionenstärke  $I$  des das Partikel umgebenden Mediums dargestellt werden. Dann gilt:  $\kappa \propto \sqrt{I}$ . Nach diesem Modell fällt also das Potential mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche exponentiell ab und ist um so stärker, je geringer die Ionenstärke des Mediums.

### 2.3.2 Das Stern-Modell

Die Annahme punktförmiger Ionen in der Doppelschicht ist nur für geringe Ionenstärken haltbar. Höhere Ionenstärken führen zu unphysikalischen Flächendichten. Zusätzlich zeigen durch Leitfähigkeitstitation bestimmte Partikelladungen Diskrepanzen zwischen Experiment und Modell auf. Deshalb schlug O. Stern 1924 ein erweitertes Modell vor, bei dem die diffuse Doppelschicht durch eine weitere Schicht von der Kolloidoberfläche getrennt ist.

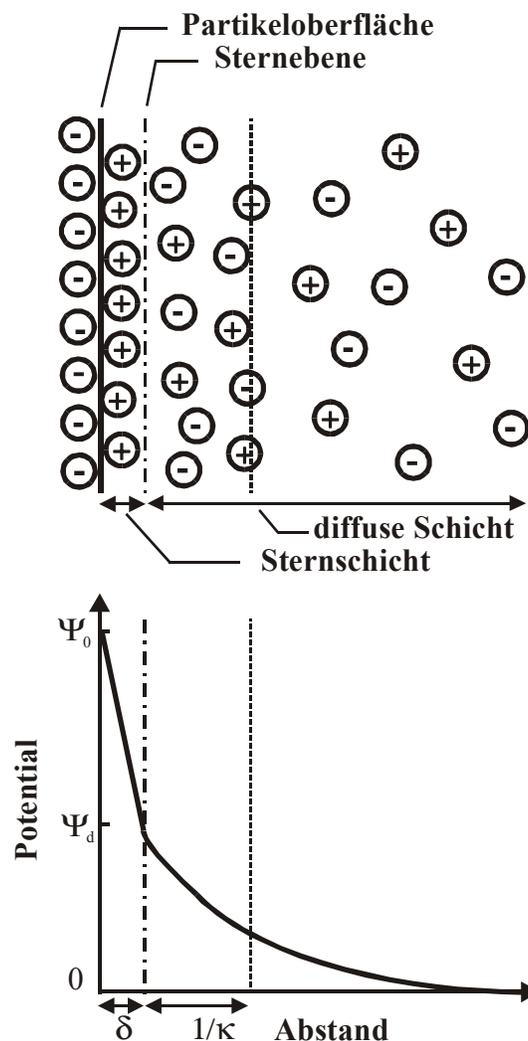


Abbildung 2-1: Elektrostatisches Feld an der Partikeloberfläche nach dem Stern Modell

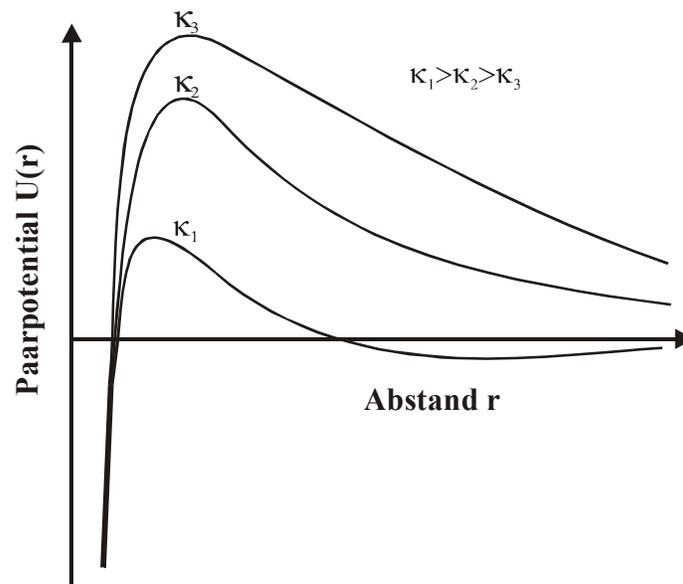
Diese Sternschicht hat die Dicke  $\delta$  der Hydrathülle eines Ions und setzt direkt auf der Partikeloberfläche auf. Die Ionen werden durch elektrostatische und/oder van-der-Waals-Kräfte so stark an die Oberfläche gebunden, daß sie nicht mehr der thermischen Bewegung unterliegen. Das Modell berücksichtigt also die Möglichkeit, daß Ionen auf der Oberfläche adsorbiert sind, teilweise auch in dehydratisiertem Zustand, und die Oberflächenladung abschirmen [17]. Abbildung 2-1 illustriert schematisch die Trennung der beiden Schichten durch die Sternebene und den resultierenden Potentialverlauf.

Unter der Annahme, daß ausschließlich Gegenionen auf der Oberfläche adsorbiert werden, verhält sich die Sternschicht wie ein Plattenkondensator, das Potential fällt über  $\delta$  also linear auf  $\Psi_d$  ab.

### 2.3.3 Wechselwirkungen

Um die Struktur und die Dynamik kolloidaler Suspensionen zu verstehen, ist es notwendig, die Wechselwirkungen zwischen den Kolloidpartikeln so genau wie möglich zu charakterisieren. Bei der Annäherung zweier Kolloidpartikel spielen nicht nur repulsive Kräfte aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der gleichnamigen Oberflächenladungen eine Rolle, sondern auch attraktive Terme aus London-, van der Waals-, Dipol-Dipol- und dipolinduzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Bei starker Annäherung kommt hinzu, daß die Überlagerung und die Verdrängung von Ionen aus den Doppelschichten zu einer veränderten Adsorptionswahrscheinlichkeit in der Sternschicht führt, was wiederum Einfluß auf das Paarpotential hat [21, 22].

Bereits in den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelten Derjaguin und Landau und unabhängig davon Verwey und Overbeek eine Theorie (DLVO-Theorie), die die Wechselwirkungsenergie zweier geladener Kolloidpartikel in Abhängigkeit von deren Abstand beschreibt [23, 24].



**Abbildung 2-2 Qualitativer Verlauf des Paarpotentials  $U(r)$  für verschiedene  $\kappa$**

Abbildung 2-2 zeigt den qualitativen Verlauf des Paarpotentials. Bei geringen Abständen  $r$  überwiegen die attraktiven Anteile und führen zur Ausbildung eines primären Minimums. Die repulsiven Kräfte haben bei niedrigen Ionenstärken eine höhere Reichweite, so daß sich durch Überlagerung dieser Terme eine Potentialbarriere ausbildet. Ist diese Barriere deutlich höher als die thermische Energie  $kT$ , können die Partikel nicht mehr ins primäre Minimum gelangen, eine Koagulation wird verhindert. Für eine optimale Ladungsstabilisierung der Dispersion sollte also die Oberflächenladung der Partikel möglichst groß und die Ionenstärke des Mediums möglichst gering sein. Für den dann dominierenden repulsiven Term ergibt sich nach der DLVO-Theorie

$$U_{DLVO}(r) = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_0^2 \Psi_0}{r} \exp\{-\kappa\sigma(r/r_0 - 1)\} \quad . \quad (2.7)$$

## 2.4 Struktur und Dynamik

Daß sich kolloidale Systeme aufgrund ihrer mesogenen Eigenschaften gut als Modell für atomare und molekulare Systeme eignen, wurde bereits erwähnt. Hinzu kommt, daß sich ihr Ordnungsverhalten durch Variation der Paarwechselwirkung, der Größenverteilung (Polydispersität) und der Konzentration der Kolloidpartikel in der Suspension sehr gut kontrollieren läßt. Somit lassen sich einfach sowohl ungeordnete, flüssigkeitsähnliche, als auch geschichtete und kristalline Zustände einstellen und die Übergänge zwischen diesen Zuständen beobachten.

Geringe Polydispersität stellt einen ordnenden Einfluß dar und wird auch im Sinne eines möglichst einfachen Modellsystems gefordert. Die Erhöhung der Partikeloberflächenladung führt zum Anwachsen des repulsiven Anteils des Paarpotentials. Die Senkung der Ionenstärke des Mediums verringert die Abschirmung der Oberflächenladung und trägt damit auch zu einer Erhöhung der Repulsion und ihrer Reichweite bei. Die Erhöhung der Partikelkonzentration wiederum führt zu einem geringeren Partikelabstand, der die Abstoßung zwischen den Partikeln vergrößert. Die Partikel werden somit gezwungen, das ihnen zur Verfügung stehende Volumen unter Maximierung des Partikelabstandes einzunehmen. Dies hat auch Einfluss auf die Dynamik der Partikel. Eine Erhöhung der wechselseitigen Repulsion führt dazu, daß die thermische Bewegung der Partikel um ihre Ruhelage eingeschränkt wird. Unter solchen Bedingungen bilden sich geordnete Strukturen bis hin zu hexagonal dichtesten Packungen (hcp- und fcc-Strukturen), wie sie aus der Festkörperphysik bekannt sind. Als ein weiterer ordnender Einfluß sei an dieser Stelle die Scherung erwähnt.

Die Klassifikation des Ordnungsgrades kann sowohl über die Statik des Systems, als auch über die Dynamik oder über eine Kombination aus beidem vorgenommen werden. Sowohl die Regelmäßigkeit der Anordnung der Partikel sagt etwas über den Ordnungszustand aus, als auch deren thermische Bewegung um die Ruhelage. Im ersten, statischen Fall wird die Korrelation der Partikelabstände betrachtet, im zweiten, dynamischen Fall die zeitliche Korrelation des Partikels mit sich selbst, also die Selbstdiffusion.

### 2.4.1 Korrelationsfunktionen

Zur Beschreibung von Vielteilchensystemen, wie sie kolloidale Suspensionen darstellen, verwendet man Methoden aus der statistischen Physik, genauer aus der Ensembletheorie. Wenn man davon ausgeht, daß das System weder thermisch mit der Umgebung in Kontakt steht, noch ein Stoffaustausch erlaubt ist, so kann ein kanonisches Ensemble zugrunde gelegt werden. Aus der Phasenraumdichte des kanonischen Ensembles läßt sich die van Hove-Funktion

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(t)] \right\rangle \quad (2.8)$$

herleiten [25], wobei N die Anzahl der Partikel darstellt,  $\mathbf{r}_i$  und  $\mathbf{r}_j$  sind die Koordinaten der Partikel i und j. Diese zeitabhängige Paarkorrelationsfunktion spielt bei der Beschreibung der Statik und der Dynamik kolloidaler Suspensionen eine zentrale Rolle. Sie zerfällt in den Selfterm  $G_s(\mathbf{r}, t)$  und in den Distinctterm  $G_d(\mathbf{r}, t)$

$$G(\vec{r}, t) = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t) \quad (2.9)$$

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_i(t)] \right\rangle \quad (2.10)$$

$$G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \delta[\vec{r} + \vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(t)] \right\rangle \quad , \quad (2.11)$$

je nach dem ob die korrelierenden Partikel i und j identisch sind oder nicht. Die van Hove-Funktion kann physikalisch als Wahrscheinlichkeitsverteilung interpretiert werden, so daß  $G(\mathbf{r}, t)$  der Wahrscheinlichkeit proportional ist, das Partikel i zur Zeit t in der Umgebung  $d\mathbf{r}$  von  $\mathbf{r}$  zu finden, wenn das Partikel j zur Zeit t=0 im Ursprung geruht hat. Die Normierung der van Hove-Funktion ergibt

$$\int G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} = 1 \quad (2.12)$$

$$\int G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} = N - 1 \quad . \quad (2.13)$$

Dies bedeutet, daß die Anzahl der Teilchen im System konstant ist. Aus (2.12) und (2.13) folgt

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G_s(\vec{r}, t) = \lim_{t \rightarrow \infty} G_s(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.14)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G_d(\vec{r}, t) = \lim_{t \rightarrow \infty} G_d(\vec{r}, t) = n \quad , \quad (2.15)$$

$n$  ist die Partikelzahldichte. Die räumliche Fouriertransformation der van Hove-Funktion liefert die intermediäre Streufunktion

$$F(\vec{k}, t) = \int G(\vec{r}, t) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) d\vec{r} \quad , \quad (2.16)$$

eine Größe, die durch Streuexperimente zugänglich ist.

Für  $t=0$  ist die van Hove-Funktion mit der Paarverteilungsfunktion  $g(\mathbf{r})$  über

$$G(\vec{r}, t = 0) = ng(\vec{r}) + \delta(\vec{r}) \quad (2.17)$$

verknüpft, einer Größe, die häufig zur Beschreibung der Statik kolloidaler Dispersionen herangezogen wird. Unter der Annahme ununterscheidbarer Teilchen in einem homogenen System ergibt sich die Paarverteilungsfunktion zu

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{n} \left\langle \frac{1}{N} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_j - \vec{r}_i) \right\rangle \quad . \quad (2.18)$$

Bei Zugrundelegen eines großkanonischen Ensembles (Stoffaustausch mit der Umgebung ist möglich) läßt sich für die van Hove-Funktion folgender Ausdruck herleiten:

$$n(\Delta V, t) = \int_{\Delta V} d\vec{r} G(\vec{r}, t) \quad . \quad (2.19)$$

$n(\Delta V, t)$  ist die mittlere Partikelanzahl zur Zeit  $t$  im Volumenelement  $\Delta V$  um  $\mathbf{r}$ , unter der Voraussetzung, daß sich zur Zeit  $t=0$  ein Partikel im Ursprung aufhielt. Falls  $\Delta V$  klein genug gewählt wird, kann  $G(\mathbf{r}, t)$  als konstant in  $\Delta V$  angesehen werden und es folgt mit Gleichung 2.9

$$G(\vec{r}, t) \approx \frac{n_s(\Delta V, t)}{\Delta V} + \frac{n_d(\Delta V, t)}{\Delta V} \quad . \quad (2.20)$$

Diese Relation ist die Grundlage für die experimentelle Bestimmung von Paarkorrelationsfunktionen (Kapitel 4).

### 2.4.2 Selbstdiffusion

Der van Hove-Selfterm beschreibt die Korrelation eines Partikels mit sich selbst, auch Selbstdiffusion genannt. Für kurze Zeiten ( $t \rightarrow 0$ ) läßt sich der Selfterm darstellen als

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi D_0 t)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{\vec{r}^2}{4D_0 t}\right\} \quad , \quad (2.21)$$

$D_0$  ist der Diffusionskoeffizient eines freien Brown'schen Teilchens [26]. Auch für  $t \rightarrow \infty$  zeigt diese Gleichung Gauß'sches Verhalten und der Diffusionskoeffizient strebt gegen einen konstanten Wert  $D_L$ .

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi D_L t)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{\vec{r}^2}{4D_L t}\right\} \quad . \quad (2.22)$$

Die Annahme, daß der van Hove-Selfterm zu allen Zeiten durch eine Gauß-Verteilung beschrieben werden kann, nennt man Gauß'sche Näherung [27]

$$G_s(\vec{r}, t) = \left( \frac{3}{2\pi \langle \vec{r}^2(t) \rangle} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3\vec{r}^2}{2\langle \vec{r}^2(t) \rangle} \right\} . \quad (2.23)$$

$\langle \vec{r}^2(t) \rangle$  ist das zweite Moment der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $G_s(\vec{r}, t)$

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle = \int d\vec{r} G_s(\vec{r}, t) \vec{r}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [\vec{r}_i(0) - \vec{r}_i(t)]^2 \rangle , \quad (2.24)$$

und wird mittlere quadratische Verrückung genannt. Das erste Moment

$$\langle \vec{r}(t) \rangle = \int d\vec{r} G_s(\vec{r}, t) \vec{r} \quad (2.25)$$

verschwindet nur dann nicht, wenn eine äußere Kraft (Konvektion, Scherung) anliegt.

Aus der Gauß'schen Näherung und Gleichung 2.24 folgt

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle = 6tD(t) , \quad (2.26)$$

mit dem zeitabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D(t)$ .

Der Diffusionskoeffizient eines freien Brown'schen Teilchens kann nach Stokes-Einstein aus der Viskosität des Lösungsmittels  $\eta$  bei der Temperatur  $T$  und dem hydrodynamischen Partikelradius  $r_h$  bestimmt werden [28]

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_h} . \quad (2.27)$$

### 2.4.3 Scherung

Der ordnende Einfluß der Scherung auf kolloidale Suspensionen ist seit langem bekannt [29 - 33] und wird dazu genutzt, kristalline Ordnungszustände herbeizuführen. Auch bei technischen Prozessen spielen Viskositätsänderungen gescherter kolloidaler Suspensionen eine wichtige Rolle.

Die Deformation eines fluiden Systems, welches sich zwischen zwei parallelen Platten mit dem Abstand  $z$  befindet, von denen eine mit der konstanten Geschwindigkeit  $v$  bewegt wird, ist der deformierenden Schubspannung  $\tau$  proportional. Der Proportionalitätsfaktor ist durch die Viskosität  $\eta$  des Mediums gegeben

$$\tau = \eta \frac{dv}{dz} \quad . \quad (2.28)$$

Im Raum zwischen den Platten bildet sich ein lineares Geschwindigkeitsprofil aus, dünne Flüssigkeitsschichten der Dicke  $dz$  gleiten übereinander hinweg. Die Größe

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dz} \quad (2.29)$$

wird als Scherrate bezeichnet.

Bei kolloidalen Suspensionen werden je nach Geometrie der Scherzelle verschiedene Effekte beobachtet. Bei der Strömung durch Rohre oder Kapillaren mit kreisförmigem Durchschnitt bildet sich ein paraboloides Scherprofil aus, welches die Kolloidpartikel dazu zwingt, sich in linearen Ketten (Strings) entlang der Scherichtung anzuordnen (Abbildung 2-3). Bei der Scherung durch flache Kammern mit rechteckigem Querschnitt kommt es bei genügend hohem Volumenbruch zur Ausbildung von hexagonalen Ebenen, die - dem Geschwindigkeitsprofil der Strömung folgend - übereinander hinweg gleiten. Für sehr breite, flache Kammern ( $B \gg H$ ) gilt für das Geschwindigkeitsprofil in  $z$ -Richtung:

$$v_x(z) = \frac{\Delta p}{2\eta L} (H^2 - z^2) \quad , \quad (2.30)$$

mit  $L$ , Länge der Kammer,  $H$ , Höhe der Kammer,  $B$ , Breite der Kammer und  $\Delta p$ , Druckdifferenz über  $L$ .

Aus der Geschwindigkeit einer Ebene  $v_a$  läßt sich damit bei Kenntnis der Kammerhöhe  $H$  und den  $z$ -Positionen ( $a$  und  $b$ ) zweier Ebenen die Geschwindigkeit der anderen Ebene berechnen:

$$v_b = v_a \left( \frac{\frac{H^2}{4} - z_b^2}{\frac{H^2}{4} - z_a^2} \right) \quad . \quad (2.31)$$

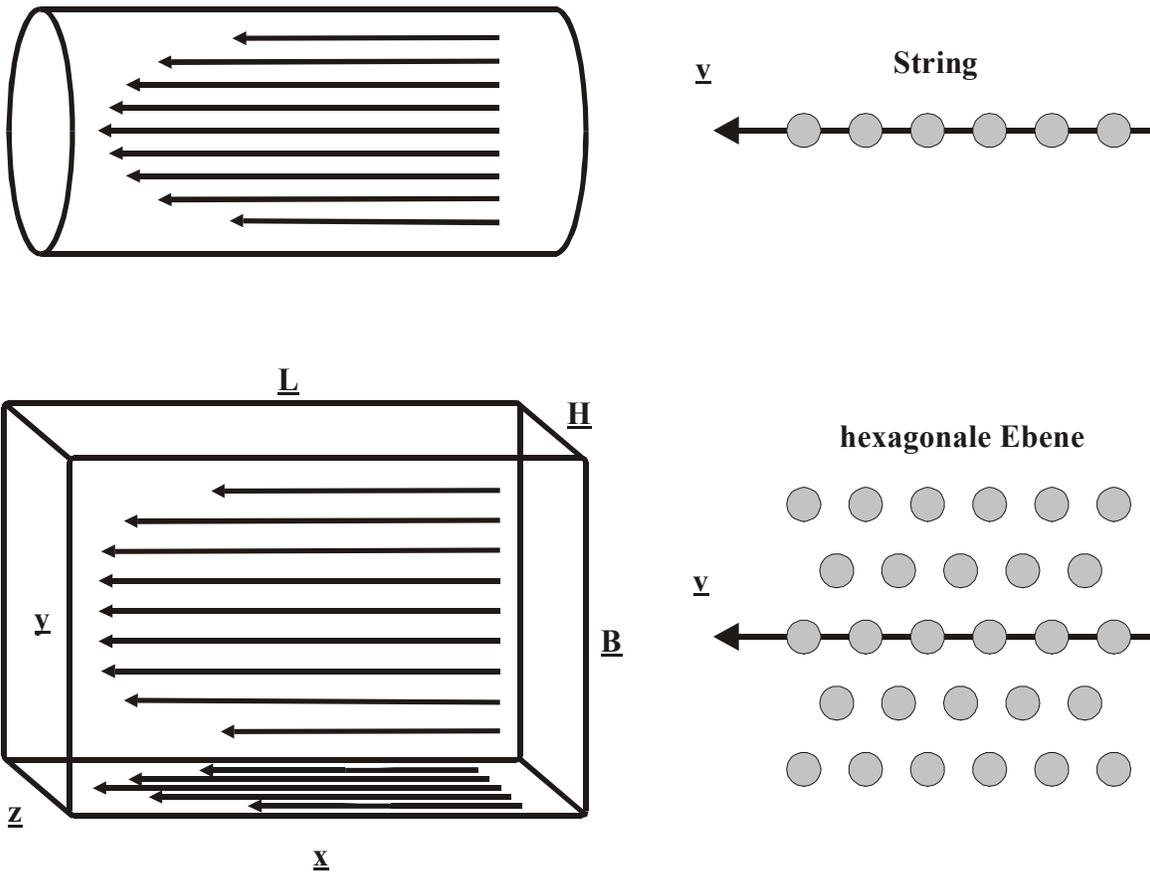


Abbildung 2-3: Anordnung der Kolloidpartikel bei verschiedenen Schergeometrien

## 3 Experimentelle Methoden

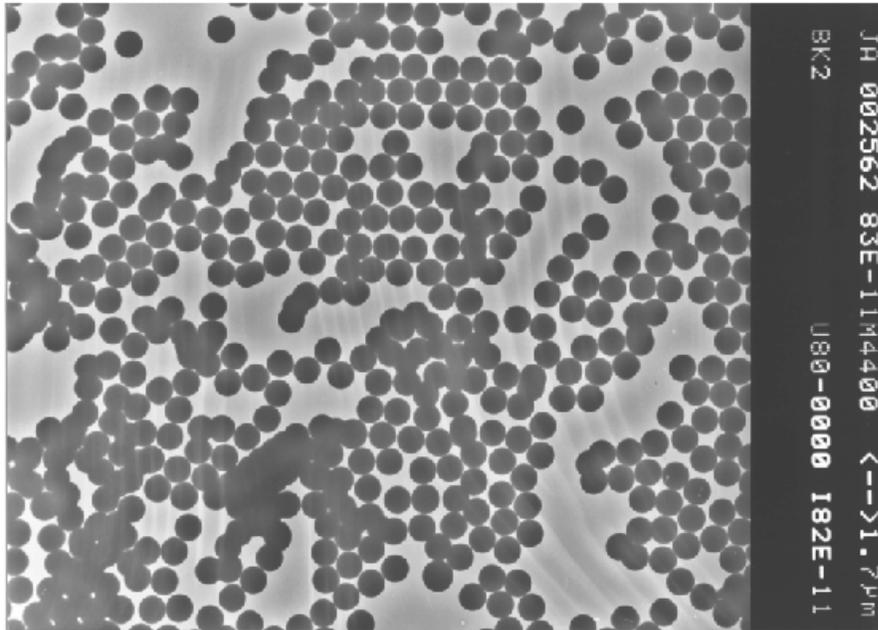
### 3.1 Herstellung und Charakterisierung von kolloidalen Suspensionen

Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme bestehen aus in Wasser suspendierten, ladungsstabilisierten Polystyrol-Latex-Partikeln. Diese werden in Anlehnung an ein Verfahren von Kotera et al. [34] durch emulgatorfreie Emulsionscopolymerisation hergestellt. Die Ladungsstabilisierung erfolgt dabei durch den Einsatz des Radikalkettenstarters Kaliumperoxodisulfat ( $K_2S_2O_8$ ), sowie durch Zusatz des ionischen Comonomers Kaliumvinylbenzol-4-sulfonat (KVBS) [35]. Diese bilden in wäßrigem Medium die funktionellen Gruppen  $-OSO_3^-$  und  $-SO_3^-$ , welche in die Polymerketten eingebaut werden. Die Ladungen verhalten sich hydrophil und orientieren sich deshalb zur Partikeloberfläche. Zur Herstellung großer Partikel ( $r > 250$  nm) wird bei der Synthese  $CaCl_2$  zugegeben [36 - 38].

Die Anzahl der Oberflächenladungen kann durch konduktometrische Titration, die der effektiven Ladungen über die elektrophoretische Messung des Zetapotentials bestimmt werden. Bei der konduktometrischen Titration werden die auf der Oberfläche vorhandenen Säuregruppen durch die Zugabe einer starken Base deprotoniert. Aus der Titrationskurve kann die Anzahl der Säuregruppen bestimmt werden [39]. Im Gegensatz dazu wird durch die Messung des Zetapotentials die Anzahl der effektiven Ladungen bestimmt. Das sind die Ladungen, die nach der Abschirmung durch die Sternschicht tatsächlich zur Ladungsstabilisierung beitragen. Dazu wird das Potential am Rande der Scherfläche des Partikels elektrophoretisch bestimmt. Dieses kann näherungsweise mit dem Oberflächenpotential am Rande der Sternschicht gleichgesetzt werden [40].

Die Charakterisierung der Größe erfolgt durch dynamische Lichtstreuexperimente (DLS), bei denen die Verteilung der Diffusionskoeffizienten mittels Photonenkorrelationsspektroskopie in stark verdünnten Suspensionen gemessen wird. Über Gleichung 2.27 kann daraus der hydrodynamische Radius bestimmt werden, der immer etwas größer ist, als der Hartkugelradius. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von Größe und auch Größenverteilung bietet die Transmissionselektro-

nenmikroskopie (TEM). Hierbei werden unter Hochvakuum mikroskopische Aufnahmen angefertigt (Abbildung 3-1), wobei die Partikel durch das Entweichen von Wasser und Monomer etwas schrumpfen. Das manuelle Auszählen der Partikelgrößen mit Hilfe eines Eichbalkens liefert die mittlere Partikelgröße und die Größenverteilung.



**Abbildung 3-1: TEM-Aufnahme der Probe BK2**

Die in dieser Arbeit vermessenen Proben wurden in unserem Arbeitskreis hergestellt und charakterisiert. Die dazu nötigen TEM-Aufnahmen wurden vom Institut für Kunststoffverarbeitung (IKV-Aachen) zur Verfügung gestellt. Tabelle 3-1 zeigt die Daten aller verwendeten Kolloide.

**Tabelle 3-1: Charakterisierung der untersuchten Kolloide**

Bezeichnung	Durchmesser (TEM) [nm]	Polydispersität [%]	Oberflächenladungen [ $e^-$ ]
CD17	340	1,4	286100
BK2	658	3,2	18180

Die gängige Größe zur Beschreibung des Feststoffanteils ist der Volumenbruch  $\Phi$ , also das Verhältnis des Gesamtvolumens der Partikel ( $V_P$ ) zum Volumen der Suspension ( $V_S$ ). Er hängt folgendermaßen von der Teilchenzahldichte ( $N/V_S$ ) ab

$$\Phi = \frac{V_P}{V_S} = \frac{N}{V_S} \frac{4}{3} \pi r_0^3 \quad , \quad (3.1)$$

wenn von kugelförmigen Partikeln ausgegangen wird.

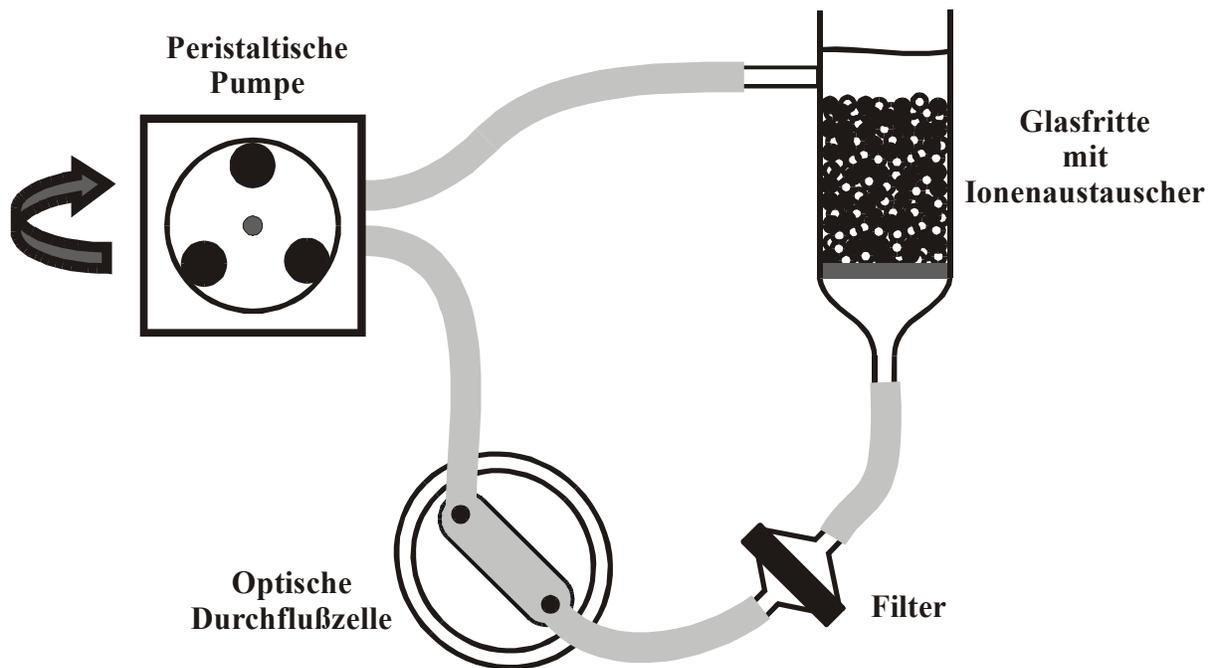
## 3.2 Versuchsaufbau und Durchführung

### 3.2.1 Die Probenpräparation

Bei der Probenpräparation wird eine Suspension mit den gewünschten Eigenschaften vorbereitet. Der Volumenbruch wird üblicherweise durch Zugabe der Partikel in einen mit destilliertem Wasser gefüllten Pumpkreislauf eingestellt. Der Pumpkreislauf (Abbildung 3-2) besteht aus einer mit Ionenaustauscher gefüllten Glasfritte, Polyethylenschlauch, einem Filter, der optischen Zelle und einer peristaltischen Pumpe. Er dient zur Säuberung und Entionisierung der Probe. Die Füllmenge eines solchen Kreislaufs liegt bei etwa 10-15 ml, je nach Volumen der verwendeten Fritte und Länge der Schlauchstücke. Tabelle 3-2 zeigt die Kenndaten der verwendeten Materialien.

**Tabelle 3-2: Kenndaten der Komponenten des Pumpkreislaufs**

Komponente	Hersteller	Typ
Ionenaustauscher	Fluka	Dowex Mischbett 50 W X 8 (H <sup>+</sup> ) / 1 X 8 (OH <sup>-</sup> ) (1:1)
Schlauch	Norton	TYGON R3603
	Saint-Gobain	TYGON T3604-23
Filter	Schleicher&Schuell	FP 030/10, 5µm Porengröße
Peristaltische Pumpe	Bioblock Scientific	Masterflex



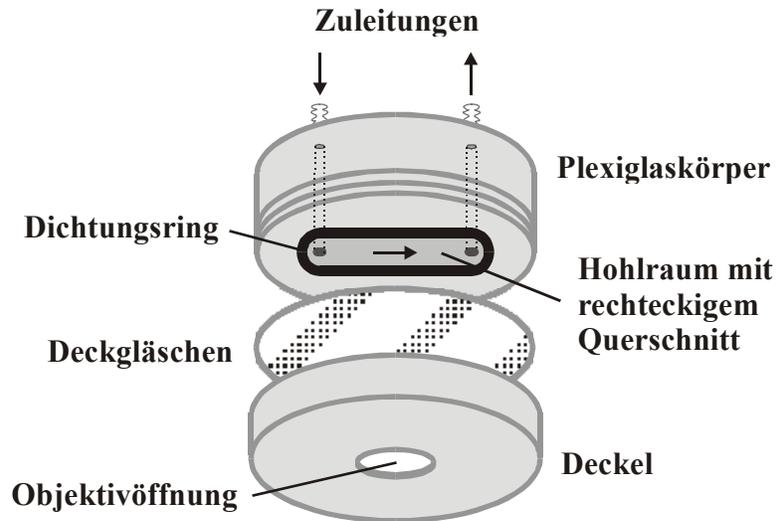
**Abbildung 3-2: Pumpkreislauf mit optischer Durchflußzelle**

Um höchstmögliche Ordnung zu erzeugen, kann durch ständiges Umpumpen über das Ionenaustauscherreservoir die Ionenstärke der Suspension auf ein Minimum reduziert werden [41]. Der Filter dient zum Entfernen von Koagulat, Verunreinigungen und Ionenaustauscherbruchstücken und wird daher hinter der Fritte und vor der Durchflußzelle plaziert. Er sollte jedoch vor der eigentlichen Messung entfernt werden, da er nach längerem Gebrauch oft verstopft und außerdem einen negativen Einfluß auf die Ordnung in der Suspension ausübt.

### 3.2.2 Die optische Zelle

Die optische Durchflußzelle hat drei Funktionen. Sie dient der zu untersuchenden Dispersion als Behältnis, ermöglicht die mikroskopische Beobachtung und hat beim Durchströmen einen scherordnenden Einfluß auf die Suspension. Sie besteht aus einem Plexiglaskörper, einem Dichtungsring, einem Deckgläschen und einem schraubbaren Deckel (Abbildung 3-3). In den Boden des Plexiglasgehäuses ist eine Nut gefräst, in welche ein Dichtungsring aus Silikon eingepaßt ist. Der Dichtungs-

ring ist jedoch nicht vollständig eingelassen, sondern ragt einige Zehntel Millimeter über den Boden hinaus. Wird nun das Deckgläschen (Menzel-Gläser, Durchmesser: 50mm, #1) mit Hilfe des Schraubdeckels von unten gegen den Dichtungsring gepreßt, entsteht ein Hohlraum mit rechteckigem Querschnitt. Durch zwei Bohrungen, die von der Oberkante des Gehäuses in den Hohlraum führen, wird die Probe durch die Zelle gepumpt.



**Abbildung 3-3: Explosionszeichnung der optischen Durchflusszelle**

### 3.2.3 Aufbau der videomikroskopischen Anlage

Die Beobachtung der kolloidalen Dispersion erfolgt durch ein inverses Auflichtmikroskop, wie sie häufig in der Metallurgie eingesetzt werden. Das Mikroskop ist mit einem Kameraausgang ausgestattet. Die darauf aufgesetzte CCD-Kamera wird über eine zentrale Steuereinheit (handelsüblicher PC mit Kameramodul) bedient und liefert permanent ein Videosignal an einen externen Monitor, ermöglicht also die ständige Kontrolle des Mikroskopbildes. Die Aufnahme einer Bildsequenz kann über die Steuerungssoftware der Kamera gestartet werden und bei Bedarf auf der Festplatte des PCs abgespeichert werden (Tabelle 3-3).

**Tabelle 3-3: Kenndaten der videomikroskopischen Anlage**

Komponente	Hersteller	Typ
Mikroskop	Leitz	Metallovert, invers, Auflicht
	Zeiss	Axiovert 25, invers, Auflicht
Objektiv	Leitz	Oel 125x/1,30 ∞/0 mit Zwischentubus
	Zeiss	Plan – NEOFLUAR 100x/1,30 Oil Iris ∞/0,17
Piezovorschub	PI	PIFOC P-721
Piezo-Controller	PI	P-862 LVPZ Controller
Lampe	Zeiss	Halogenlampe 12V 100W
Kamerasystem	Weinberger	SpeedCam+ 512

### 3.2.4 Mikroskopische Bilder

Die Qualität mikroskopischer Bilder hängt wesentlich von der Beleuchtung und von der Art und Güte der optischen Komponenten des Mikroskops ab. Die Beleuchtung ist durch die technischen Voraussetzungen des CCD-Chips der Kamera festgelegt. Dieser ist nur im sichtbaren Frequenzbereich empfindlich, so daß eine Halogenlampe zum Einsatz kommt (Spektralbereich:  $\lambda = 500\text{--}1000\text{ nm}$ ). Die optische Auflösung  $d_p$  (Abstand zweier benachbarter Punkte) wird bestimmt durch die Wellenlänge ( $\lambda$ ) des Lichts und die numerische Apertur ( $N_A$ ) des Objektivs

$$d_p = \frac{\lambda}{2N_A} \quad . \quad (3.2)$$

Die numerische Apertur hängt wiederum ab von der Lichtmenge, die vom Objekt ins Objektiv gestreut wird. Sie definiert sich durch den Öffnungswinkel ( $2\alpha$ ) des Objektivs und die Brechzahl ( $n$ ) des Mediums zwischen Objektivoberfläche und Objektträger

$$N_A = n \sin \alpha \quad . \quad (3.3)$$

Die Brechzahl ist deshalb wichtig, da das Licht beim Durchschreiten einer Grenzfläche abgelenkt wird und zwar desto stärker, je höher die Brechzahldifferenz der

angrenzenden Medien. Durch Einbringen eines Mediums mit einer Brechzahl, die nahe bei der von Glas ( $n_G = 1,513$ ) liegt, kann also die in das Objektiv einfallende Lichtmenge optimiert werden. Die bestmögliche optische Auflösung wird in der Lichtmikroskopie mit Ölimmersionsobjektiven erzielt [42]. Dabei wird ein Öltropfen ( $n_{Öl} = 1,518$ ) zwischen Objektiv und Deckgläschen aufgebracht (Abbildung 3-4). Das hier verwendete Objektiv hat eine numerische Apertur von  $N_A=1,3$ . Ein Nachteil solch hoch auflösender Objektive ist ihr geringer Arbeitsabstand, also der Abstand zwischen Objektivoberfläche und Brennpunkt. Je nach Varianz der Deckgläschen­dicke ( $\langle\delta_{DG}\rangle = 0,17$  mm) bleiben nur einige (10-20) Mikrometer Platz, um in die Probe hinein zu fokussieren, bevor das Objektiv an das Deckgläschen stößt. Es können also nur wandnahe Bereiche der Dispersion untersucht werden.

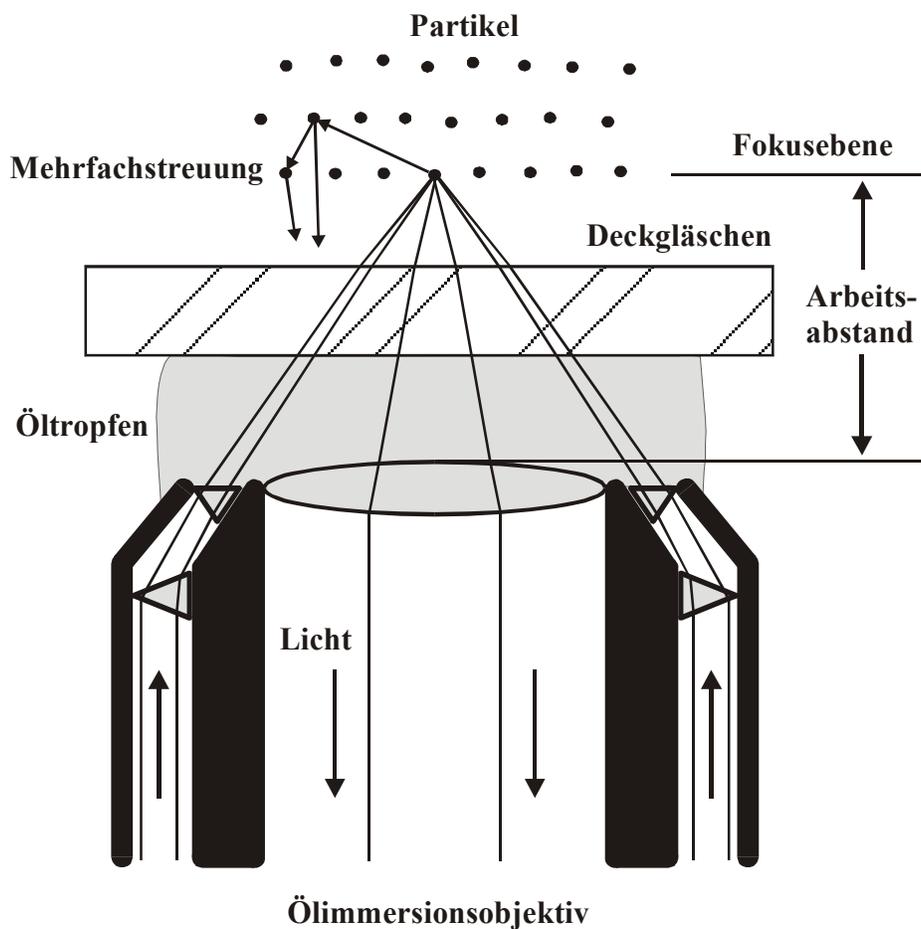


Abbildung 3-4: Ölimmersionsobjektiv im Auflichtverfahren (schematisch)

Das tatsächliche Auflösungsvermögen ist meist etwas schlechter als das durch Gleichung (3.2) berechnete. Es wird zusätzlich von weiteren Parametern, wie der Apertur des Kondensors und Abbildungsfehlern bestimmt. In der Praxis hat sich folgende Berechnungsvorschrift bewährt:

$$d_p = \frac{\lambda}{1,66 N_A} \quad . \quad (3.4)$$

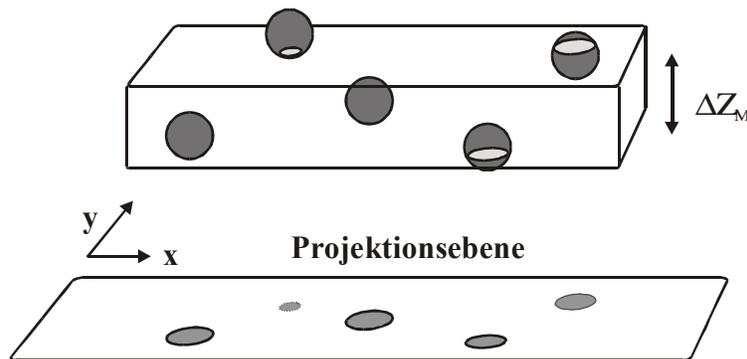
Anhand der Daten und dieser Berechnungsvorschrift kann nun die bestmögliche Auflösung ermittelt werden, die mit der hier verwendeten Optik möglich ist. Mit  $\lambda=500$  nm und  $N_A=1,3$  ergibt sich als maximales Auflösungsvermögen:  $d_p=232$  nm. Hiermit ist also die Größe der beobachtbaren Partikel nach unten begrenzt.



**Abbildung 3-5: Mikroskopisches Bild einer geordneten Probe,  $\Phi=1,04 \cdot 10^{-2}$**

Die Partikel werden also von unten sowohl beleuchtet als auch beobachtet (Abbildung 3-4), man erhält ein Bild des von den Partikeln rückgestreuten Lichts (Abbildung 3-5). Die Menge des rückgestreuten Lichts ist von den Aufnahmepara-

metern des Mikroskops und der Kamera, der Partikelzahldichte, der Partikelgröße und der Bildwechselrate abhängig. Man kann also von der Größe der Reflexe nicht direkt auf die reale Partikelgröße schließen. Diese Methode der Beobachtung bringt eine Einschränkungen mit sich. Die Erhöhung der Partikelzahldichte führt dazu, daß der Anteil des rückgestreuten Lichts durch Mehrfachstreuung stark zunimmt. Dadurch verringert sich der Kontrast der Bilder erheblich, bis schließlich die automatische Erkennung der Partikel nicht mehr fehlerfrei durchgeführt werden kann. Somit ist es mit dieser Anordnung nicht möglich, hohe Volumenbrüche zu untersuchen. Der für eine erfolgreiche Partikelerkennung maximal verwendbare lokale Volumenbruch beträgt je nach Partikelgröße etwa 1-5%.



**Abbildung 3-6: Die Tiefenschärfe des mikroskopischen Bildes**

Wesentlichen Einfluß auf den Kontrast und auch auf die Tiefenschärfe der Bilder haben die spezifischen Einstellungen des Mikroskops, vor allem die Öffnung der Aperturblende. Diese ist unter Beobachtung der zu messenden Probe optimal einzustellen. Als Tiefenschärfe ( $\Delta Z_M$ ) wird die Dicke der Schicht bezeichnet, in der die Objekte liegen, die noch scharf abgebildet werden. Das mikroskopische Bild einer kolloidalen Suspension ist also eigentlich eine Projektion einer dreidimensionalen Partikelverteilung auf eine Ebene. Vor allem bei ungeordneten Proben führt das zur Abbildung verschieden großer und scharfer Kugelschnitte (Abbildung 3-6). Die Partikelerkennung (Kapitel 3.4) muß somit ein Entscheidungskriterium bieten, welcher Kugelschnitt noch als Partikel gilt. Außerdem impliziert die Projektion der Partikel bei der Messung von Partikelabständen einen Fehler. Darauf wird später noch genauer eingegangen (Kapitel 4.1).

Der Fokus des Objektivs kann manuell oder durch einen piezoelektrischen Vorschub verstellt werden. Dessen Kontrolleinheit erlaubt eine minimale Schrittlänge von 10 nm auf einem maximalen Stellweg von 100  $\mu\text{m}$ . Sie ist über eine IEEE-488-Schnittstelle mit einem PC verbunden, so daß der Vorschub automatisiert werden kann. Es ist somit in beschränktem Maße möglich, automatische Kamerafahrten durch die Probe zu programmieren.

### 3.2.5 Die CCD-Kamera

Die Kamera liefert bei einer maximalen räumlichen Auflösung von 512\*512 Pixeln bis zu 1062 Grauwertbilder pro Sekunde. Die Bildwechselrate (in fps, Abk. für *engl.* frames per second) ist über die Steuerungssoftware unterhalb dieser Grenze frei wählbar. Dabei ist zu beachten, daß die zur Verfügung stehende Lichtmenge pro Bild mit Erhöhung der Bildwechselfrequenz abnimmt, was bei kritischen Beleuchtungsverhältnissen zu geringer Helligkeit und schlechtem Kontrast der Aufnahmen führen kann. Der CCD-Sensor ist in 16 unabhängige Segmente aufgeteilt. Dies ist notwendig, um die Bilddaten schnell genug auslesen zu können. Die Begrenzungen dieser Segmente machen sich im Gesamtbild als Linienartefakte störend bemerkbar, lassen sich allerdings durch Bildbearbeitungsmethoden weitgehend eliminieren (Kapitel 3.3). Da sich die Grundhelligkeit der Segmente unterscheiden kann, bietet die Steuerungssoftware die Möglichkeit, eine Offset-Anpassung vorzunehmen. Dabei wird die Grundhelligkeit der Segmente so angeglichen, daß sich ein möglichst homogen ausgeleuchtetes Gesamtbild ergibt.

Bei einem Grauwertbild wird jedem Pixel ein Helligkeitswert von 0 (schwarz) bis 255 (weiß) zugeordnet (8 Bit Farbtiefe). Ein Einzelbild hat somit einen Speicherbedarf von  $512*512*8 \text{ Bit} = 262,144 \text{ kBytes}$ . Die Kamera verfügt über einen digitalen Ringspeicher von 128 MB (134.217.728 Bytes) Größe, welcher, wenn er voll ist, immer wieder überschrieben wird. Er bietet also Platz für eine Sequenz von 512 Einzelbildern. Die maximale Aufnahmedauer einer Bildsequenz ergibt sich damit in Abhängigkeit von der Bildwechselfrequenz. Bei 1000 fps beträgt die maximale Aufnahmedauer demnach 0,512 Sekunden, sie verlängert sich entsprechend bei geringeren Bildwechselraten. Um die Aufnahmesequenz der digitalen Bildverarbeitung und Partikelerkennung zuzuführen, muß der Inhalt des Ringspeichers auf die Festplatte des PCs geschrieben werden. Da der Speicherprozeß einige Zeit in An-

spruch nimmt, kann erst nach etwa drei Minuten mit der Aufnahme der nächsten Bildsequenz begonnen werden.

### 3.2.6 Scherexperimente

Zur Untersuchung gescherter Suspensionen wurde auf zwei verschiedene Methoden zurückgegriffen. Die erste Methode basiert auf einem hydrostatischen Druckgefälle. Dazu wird in den Pumpkreislauf (Abbildung 3-2) hinter der Durchflußzelle eine weitere Fritte eingesetzt, welche zur zusätzlichen Entionisierung eine kleine Menge Ionenaustauscher enthält.

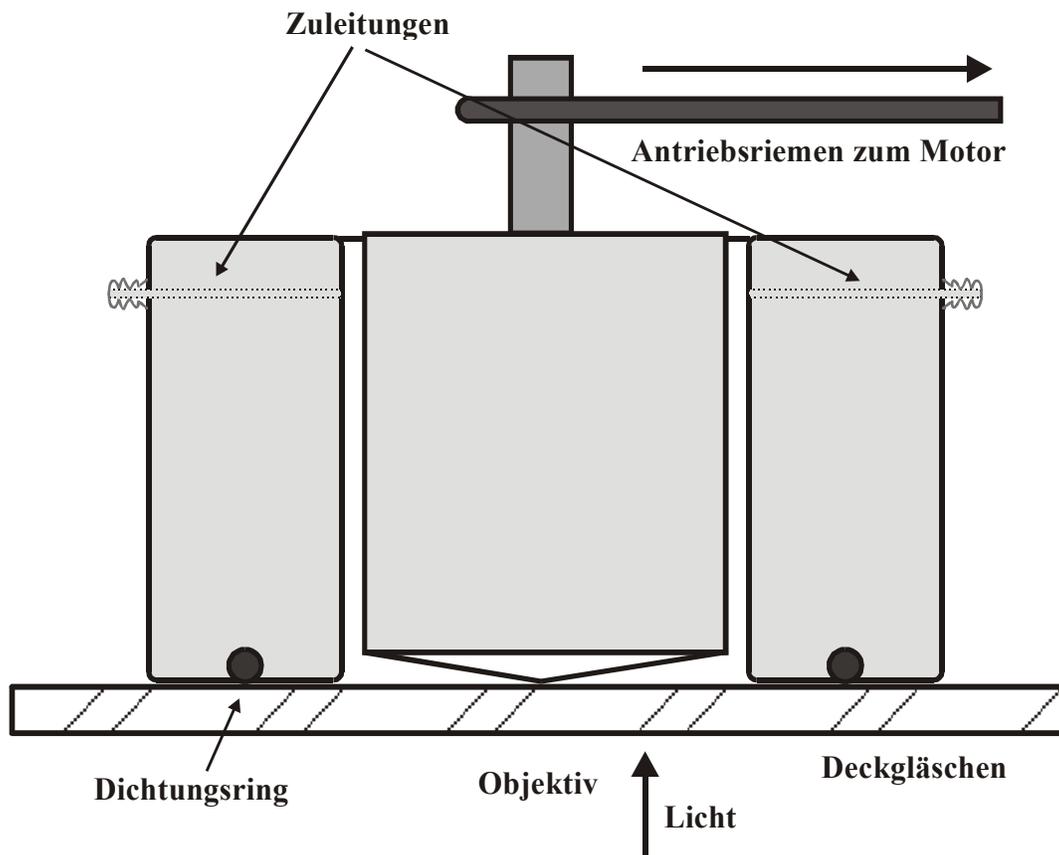


Abbildung 3-7: Koaxiale Kegel-Zylinder-Scherzelle

Das übrige Volumen bleibt frei und dient als Reservoir für zufließende Probe. Durch das Einstellen einer Höhendifferenz zwischen den beiden Fritten kann ein

variabler hydrostatischer Druckunterschied realisiert werden, welcher einen Fluß durch die Zelle erzeugt, wobei sich der Druckunterschied langsam verringert. Da die Aufnahmedauer einer Bildsequenz jedoch in der Regel weniger als zwei Sekunden beträgt, kann von einem während der Meßzeit konstanten Fluß ausgegangen werden.

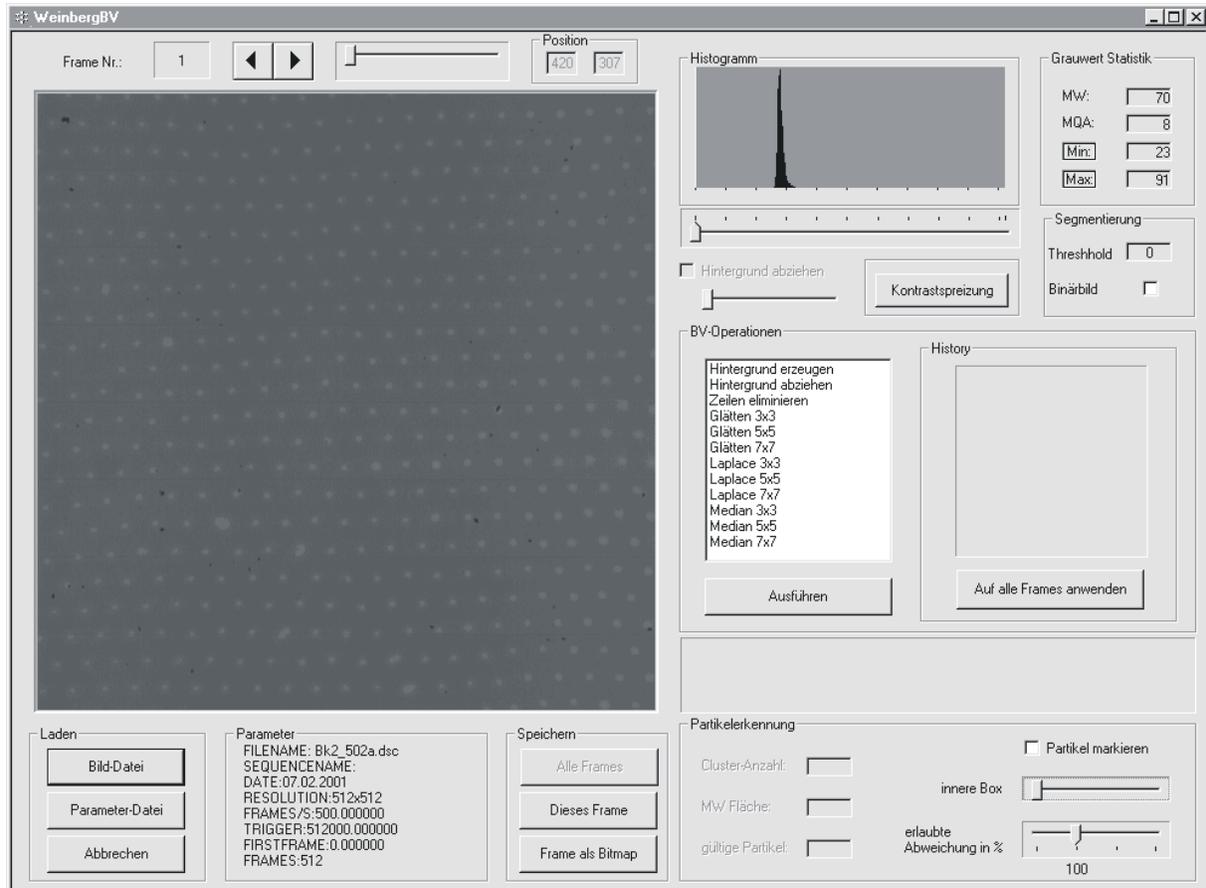
Die zweite Methode kombiniert eine Durchflußzelle mit einer koaxialen Zylinder-Kegel-Geometrie. Die Anordnung besteht aus einem rotierenden Innenkegel und einem Außenzylinder aus Plexiglas, in welchen zwei Kanäle für Zu- und Ablauf der Suspension gebohrt sind (Abbildung 3-7). Damit ist es zwischen den Messungen weiterhin möglich, die Probe über einen Pumpkreislauf zu entionisieren. Der Innenkegel wird über ein Riemengetriebe durch einen Elektromotor angetrieben, die Drehzahl mit Hilfe eines Stroboskops gemessen und von einer Regeleinheit konstant gehalten.

### 3.3 Digitale Bildbearbeitung

Die digitale Bildbearbeitung dient als Vorbereitung für die automatische Partikelerkennung. Ziel ist das Hervorheben relevanter Strukturen im Bild und die Unterdrückung bzw. Eliminierung von Artefakten und Störungen. Dies wird erreicht durch Grauwerttransformation, digitales Filtern und Segmentierung. Am Ende dieser Prozedur ist das Graustufenbild in ein binäres Bild umgewandelt, welches nur noch aus schwarzen Hintergrund-Pixeln und aus weißen Pixelflächen besteht, welche die Partikel repräsentieren.

Die Güte der Aufnahmen ist von vielen Faktoren abhängig, z. B. von der Partikelzahldichte, der Lampenhelligkeit, der verwendeten Optik, der Beobachtungstiefe, der Partikelgröße und von Verunreinigungen im optischen Strahlengang und in der Dispersion. Die Anforderungen an die Bildbearbeitung ändern sich also bei jeder Aufnahme. Um darauf möglichst flexibel reagieren zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm entwickelt, welches die Darstellung und die Bearbeitung der Bilder einer Aufnahmesequenz ermöglicht. Eine Auswahl von geeigneten Bildbearbeitungsoperationen kann in beliebiger Reihenfolge auf das Bild angewen-

det und deren Auswirkung auf die Güte der automatischen Partikelerkennung direkt überprüft werden.



**Abbildung 3-8: Bedienfenster des Bildverarbeitungsprogramms**

Abbildung 3-8 zeigt den Aufbau des Bedienfensters. In der linken Hälfte werden die Einzelbilder der Sequenz in einem Fenster angezeigt. Unterhalb des Bildfensters befindet sich ein Rahmen, in dem die Aufnahmeparameter aufgelistet sind, welche von der Steuerungssoftware des Kamerasystems beim Abspeichern in eine getrennte Datei geschrieben werden. Diese Parameter werden vor der eigentlichen Bilddatei ausgelesen, um den für die Bilddaten notwendigen Speicher reservieren zu können. Die Kontrollelemente über dem Bild ermöglichen das Vorspulen innerhalb der Bildsequenz. Rechts davon befindet sich ein Diagrammfenster, welches das Grauwert histogramm des Bildes darstellt, also die Verteilung der Häufigkeit, mit der jeder Grauwert im Bild vorkommt. Daneben ist der Mittelwert, die mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert, das Minimum und das Maximum dieser

Grauwertverteilung aufgelistet. Der Schieberegler unterhalb des Histogramms hat mehrere Funktionen. Über ihn und die Schalter, die mit Min und Max beschriftet sind, läßt sich das Intervall für eine Kontrastpreizung bestimmen, außerdem kann mit ihm der Schwellwert (Threshold) verschoben werden, welcher der Binarisierung zugrunde gelegt wird.

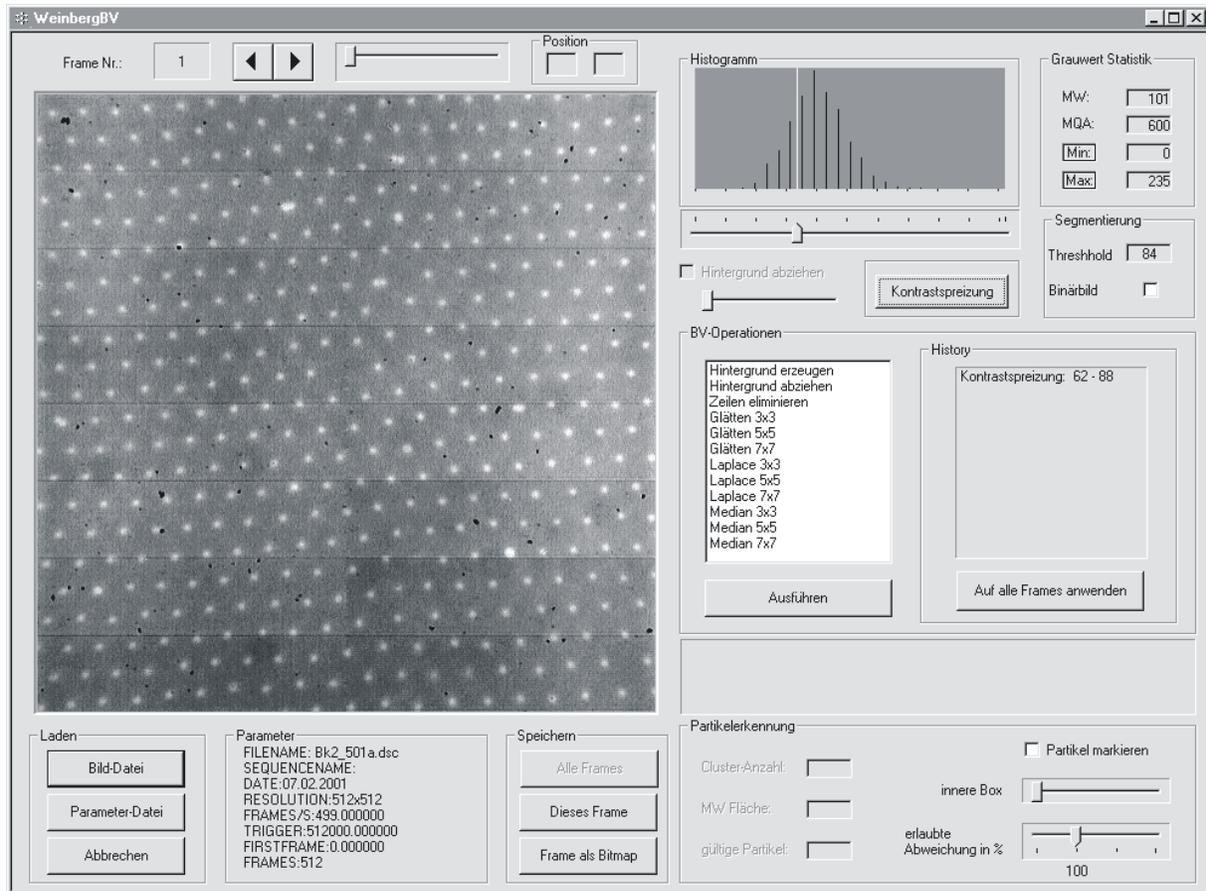
Unterhalb dieses Bereichs liegen zwei Listenfelder, welche die Bildbearbeitungsoperatoren zugänglich machen und deren Anwendung auf das Einzelbild protokollieren. So kann also auf verschiedene Bilder unabhängig voneinander eine Folge von Operatoren angewendet werden und deren Wirkung durch Umschalten zwischen den Bildern direkt verglichen werden. Ist so die optimale Bearbeitungsfolge für diese Aufnahmesequenz gefunden, kann sie automatisch auf alle Bilder der Sequenz angewendet werden. Der rechte untere Bereich des Bedienfensters dient der Überprüfung und dem Konfigurieren der automatischen Partikelerkennung und wird ausführlich in Kapitel 3.4 besprochen. Bei den zur Anwendung kommenden Bildbearbeitungsoperatoren kann zwischen Punkt- und Fensteroperatoren unterschieden werden. Bei der Punktoperation wird nur der jeweilige Pixel betrachtet und gegebenenfalls modifiziert, wohingegen bei Fensteroperationen auch die nähere Umgebung des Bildelements berücksichtigt wird.

### 3.3.1 Punkttransformationen

Wie in Abbildung 3-8 zu erkennen, ist der Kontrast vieler Aufnahmen sehr gering, vor allem bei Dispersionen mit hohem Feststoffanteil und bei Aufnahmen mit hohen Bildwechselraten. Das läßt sich auch anhand des Grauwertistogramms überprüfen. Der Bereich der im Bild häufig vorkommenden Grauwerte ist sehr schmal (schwarzer Peak im Histogrammfenster), in diesem Beispiel sind die Grauwerte unter 23 (Min) und über 91 (Max) gar nicht vorhanden. Ein objektives Maß für den Kontrast eines Graustufenbildes stellt die mittlere quadratische Abweichung (MQA) vom Mittelwert dar, die in obigem Fall nur gleich 8 ist (die mittlere quadratische Abweichung eines Schachbrettmusters aus den Grauwerten 0 und 254 beträgt 16129). Eine Verbesserung läßt sich durch Kontrastpreizung erzielen, das ist eine stückweise lineare Skalierung der Grauwertverteilung [43]. Dabei wird die Verteilung des Originalbildes (Grauwertmenge  $S$ ) durch eine lineare Abbildung ( $S \rightarrow S'$ ) transformiert. Die Abbildungsvorschrift für ein Element  $s$  von  $S$  lautet

$$s'(x, y) = \begin{cases} 0, & \text{falls } (s(x, y) + c_1)c_2 \leq 0 \\ 255, & \text{falls } (s(x, y) + c_1)c_2 \geq 255 \\ (s(x, y) + c_1)c_2, & \text{sonst} \end{cases}, \quad (3.5)$$

wobei  $s(x,y)$  den Grauwert des Pixels mit der Koordinate  $(x,y)$  bezeichnet.



**Abbildung 3-9: Auswirkung der Kontrastspreizung**

Die additive Konstante  $c_1$  verändert die Helligkeit, der Faktor  $c_2$  den Kontrast des Bildes, für  $c_1=0$  und  $c_2=1$  ergibt sich also die identische Abbildung. Diese Skalierung kann in  $S'$  einen Informationsverlust bewirken, da ja z.B. alle Werte, die nach der Transformation kleiner als Null sind, gleich Null gesetzt werden und somit nicht mehr unterschieden werden können. Dieser Informationsverlust kann zum Ausblenden nicht benötigter Grauwerttrandbereiche genutzt werden. Er kann aber

auch unter Berücksichtigung des minimalen (min) und maximalen (max) Grauwerts des Originalbildes vermieden werden, wenn

$$c_1 = -\min \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{255}{\max - \min} \quad (3.6)$$

als Berechnungsvorschrift für die Konstanten eingesetzt wird. Abbildung 3-9 zeigt die Wirkung einer solchen Transformation. Das Bild wird aufgehellt und ist wesentlich kontrastreicher, so daß Einzelheiten deutlicher zu erkennen sind. Die mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert beträgt nach der Kontrastspreizung nun 600.

Eine weitere Punkttransformation ist die Bildsubtraktion. Sie findet Anwendung, wenn vom Originalbild ein Hintergrundbild abgezogen werden soll, um Ungleichmäßigkeit bei der Ausleuchtung des Bildes zu korrigieren. Dazu wird zuerst ein defokussiertes Bild aufgenommen und abgespeichert, welches dann später mit einer variablen Gewichtung Pixel für Pixel vom Originalbild abgezogen werden kann.

### 3.3.2 Fensteroperatoren

Im Gegensatz zu Punktoperatoren wird bei Fensteroperationen die Umgebung des Pixels berücksichtigt. Die Grauwerte der umgebenden Pixel werden nach einer fest vorgegebenen Berechnungsvorschrift gewichtet, das Resultat ersetzt den ursprünglichen Bildpunkt. Diese Berechnungsvorschrift wird mit Hilfe einer Koeffizientenmatrix ( $M$ ) dargestellt, man spricht deshalb auch von Matrix-, Masken- oder auch Faltungsoperatoren [44]. Die Matrix ist von ungeradem Rang und in der Regel quadratisch. Die einfachste Anwendung ist der Glättungs- oder Mittelwertfilter. Er hat im Rang 3 die Form

$$M_G = \frac{1}{9} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} . \quad (3.7)$$

Die Berechnungsvorschrift besagt, daß die Helligkeitswerte aller Pixel in einer quadratischen 3x3-Umgebung mit gleicher, einfacher Gewichtung addiert werden

und die Summe auf die Anzahl der Werte normiert wird. Der betrachtete Pixel wird also durch den Mittelwert der Graustufen seiner Umgebungspixel ersetzt. Dieser Filter hat zur Folge, daß Grauwertübergänge geglättet werden, auf Bildbereiche mit homogenen Grauwerten hat der Filter kaum einen Einfluß. Er wird zur Reduzierung des Bildrauschens eingesetzt und auch zur Glättung zerfaserter Partikelränder, als Vorbereitung auf den Laplace-Filter.

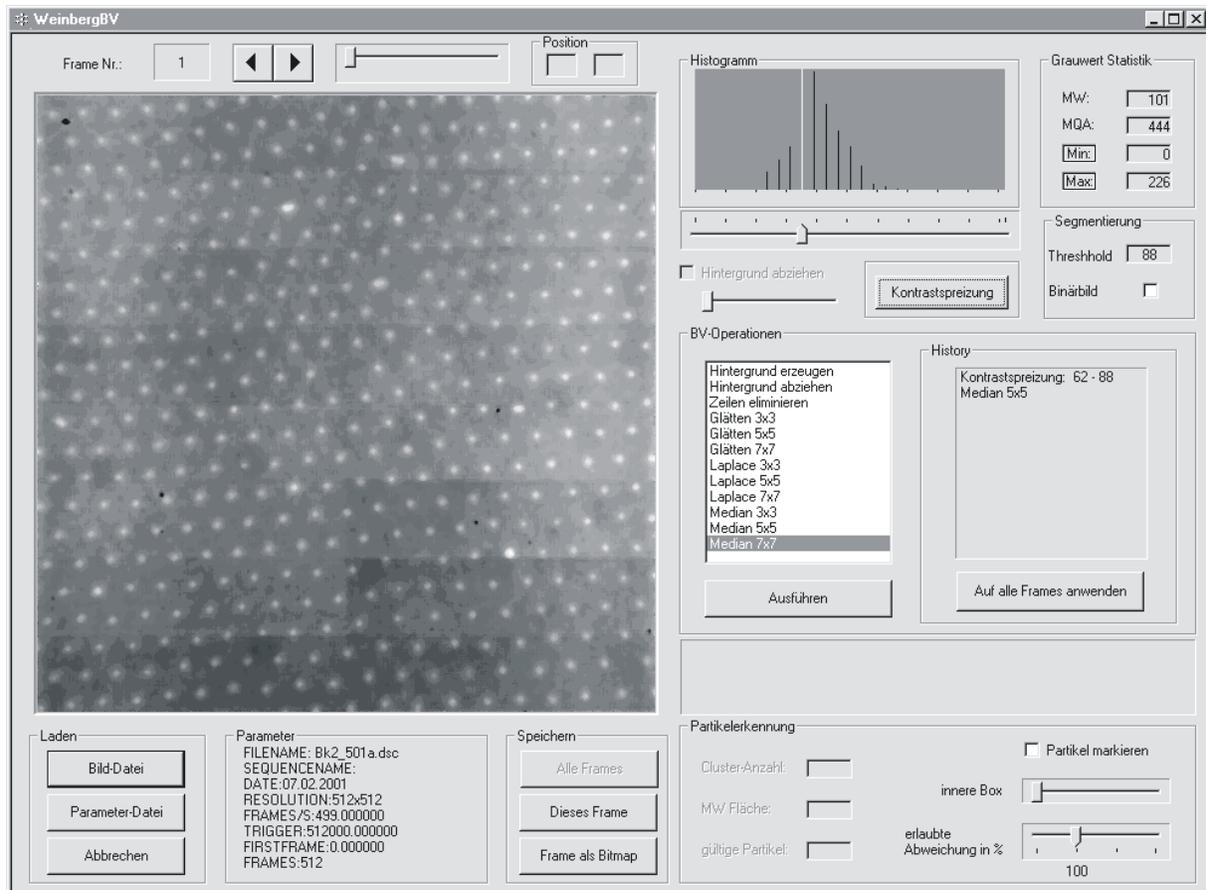
Der Laplace-Operator ist ein Differenzoperator, das heißt, daß seine Berechnungsmatrix auch negative Koeffizienten besitzt. Gleichung 3.8 zeigt ein Beispiel für eine 3x3-Matrix:

$$M_L = \begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 \\ -1 & 8 & -1 \\ -1 & -1 & -1 \end{pmatrix} . \quad (3.8)$$

Durch gewichtete Differenzbildung der Umgebungsgrauwerte mit dem des betrachteten Pixel werden starke, schnelle Grauwertgradienten hervorgehoben, Kanten werden schärfer abgebildet. Gleichzeitig werden Inhomogenitäten der Bildausleuchtung egalisiert, da nur lokale Grauwertsprünge berücksichtigt werden. Da dieser Filter jedoch sehr empfindlich auf Bildrauschen reagiert, empfiehlt es sich meist, eine Glättung des Bildes voranzustellen.

Die beiden vorangegangenen Filter haben die Eigenschaft, den Einfluß von Artefakten und Bildstörungen, wie sie in Abbildung 3-9 zu sehen sind, teilweise zu verstärken. Dort fallen besonders die von winzigen Staubpartikeln auf dem CCD-Chip verursachten kleinen dunklen Flecken und die dunklen Linien auf, welche die 16 Sektoren des CCD-Sensors begrenzen. Vor allem die Staubartefakte werden durch den Mittelwertfilter verbreitert und stören so erheblich die Partikelerkennung. Zur Eliminierung solcher Artefakte mit kleiner Ausdehnung eignet sich hervorragend der Medianfilter. Bei ihm handelt es sich um einen Rangordnungsoperator, das heißt, die Grauwerte innerhalb der Filtermaske des Pixels werden der Größe nach sortiert und der betrachtete Pixel wird durch den Grauwert ersetzt, der in dieser Sequenz in der Mitte steht [45]. Das sei anhand einer eindimensionalen Filtermaske demonstriert: der Median ( $m$ ) der Grauwertsequenz  $g = \{54, 56, 7, 51, 58\}$  ergibt sich aus der Rangordnung  $m = \{7, 51, \mathbf{54}, 56, 58\} = 54$ . Der viel dunklere Pixel mit dem Grauwert 7 wird also durch den Wert 54 ersetzt:  $g' = \{54, 56, 54, 51, 58\}$ . Somit lassen sich Aus-

reißer wirkungsvoll eliminieren. Die Wirkung des Medianfilters läßt sich anhand Abbildung 3-10 beurteilen.



**Abbildung 3-10: Auswirkung des Medianfilters**

Die Linienartefakte und alle kleineren Staubflecken wurden eliminiert, das Bildrauschen zusätzlich geglättet, die Partikelkonturen sind jedoch weiterhin gut zu erkennen. Als Vorbereitung auf die Partikelerkennung hat sich die Anwendung folgender Operationen bewährt:

1. Kontrastspitzung
2. Medianfilter
3. Glättungsfilter
4. Laplacefilter
5. Glättungsfilter

Die Größe der Filtermasken kann je nach Aufnahmesituation variieren. Im Einzelfall ändert sich auch die Reihenfolge oder die Häufigkeit der Operationen.

### 3.3.3 Segmentierung

Alle oben besprochenen Operationen dienen dazu, die relevanten Objekte im Bild vom Hintergrund abzuheben. Der letzte Schritt vor der Partikelerkennung wandelt nun das Grauwertbild in ein binäres Bild um, in dem alle Pixel, die zum Hintergrund gehören den Wert 0 (schwarz) und alle Bildpunkte, die den Partikeln zuzuordnen sind, den Wert 255 (weiß) annehmen sollen.

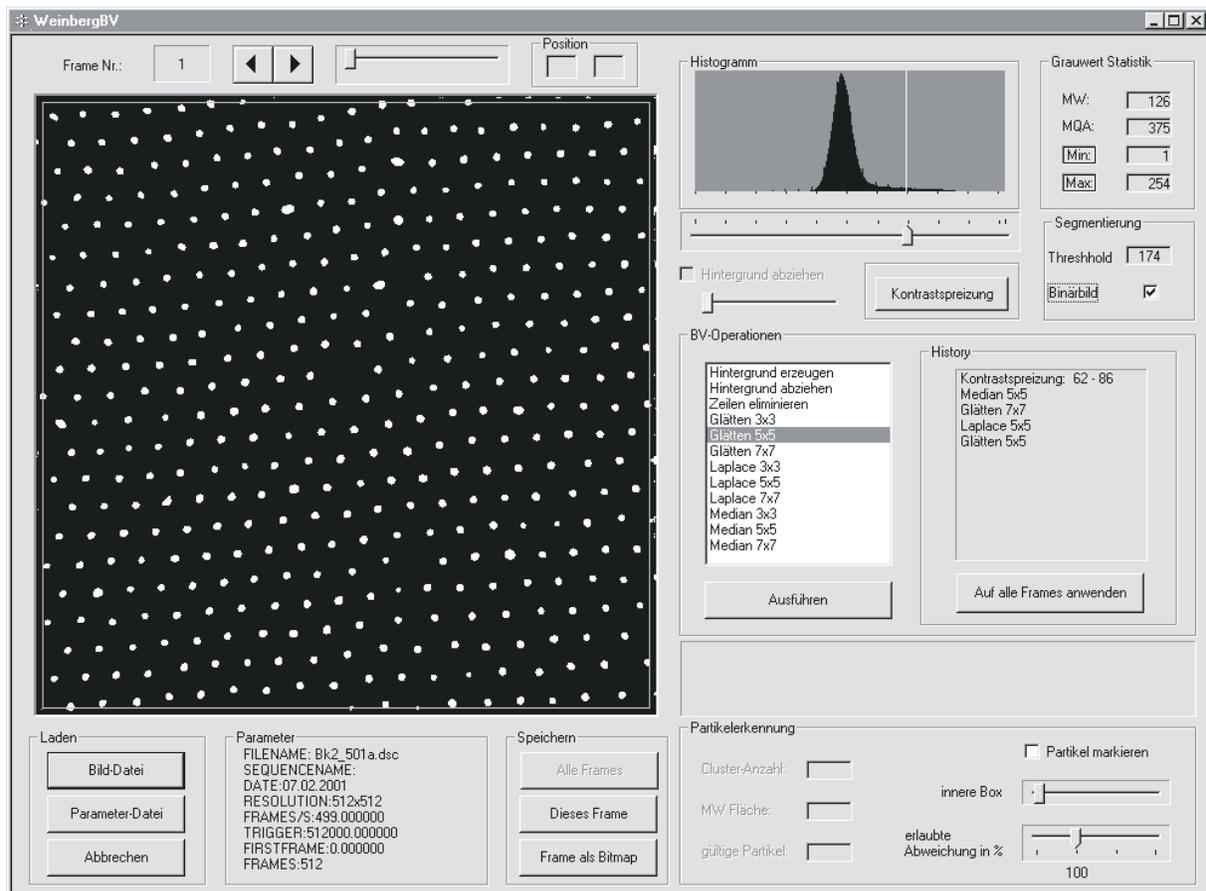


Abbildung 3-11: Auswirkung der Binärisierung

Die Zuordnung fällt besonders leicht, falls sich die Grauwerte des Hintergrunds und die der Objekte signifikant unterscheiden. Man spricht dann von einer bimo-

dalen Verteilung, welche sich im Histogramm an zwei getrennten Maxima erkennen läßt [43]. Die Binärisierung läßt sich dann einfach durch das Setzen eines Schwellwertes (Threshold) im Minimum zwischen den Maxima bewerkstelligen. Alle Grauwerte, die unterhalb dieser Schwelle liegen, werden gleich 0 gesetzt, alle die darüber liegen gleich 255. Da sich solch eine bimodale Verteilung selten erzeugen läßt, erlaubt die Bildverarbeitungsapplikation das Setzen des Threshold mit Hilfe eines Schiebereglers. Die Wirkung kann direkt anhand des erzeugten Binärbildes überprüft werden (Abbildung 3-11). Durch Betätigen einer Checkbox kann auch zwischen Binärbild und Grauwertbild hin und her geschaltet werden, um das Ergebnis der Segmentierung mit dem visuellen Eindruck zu vergleichen.

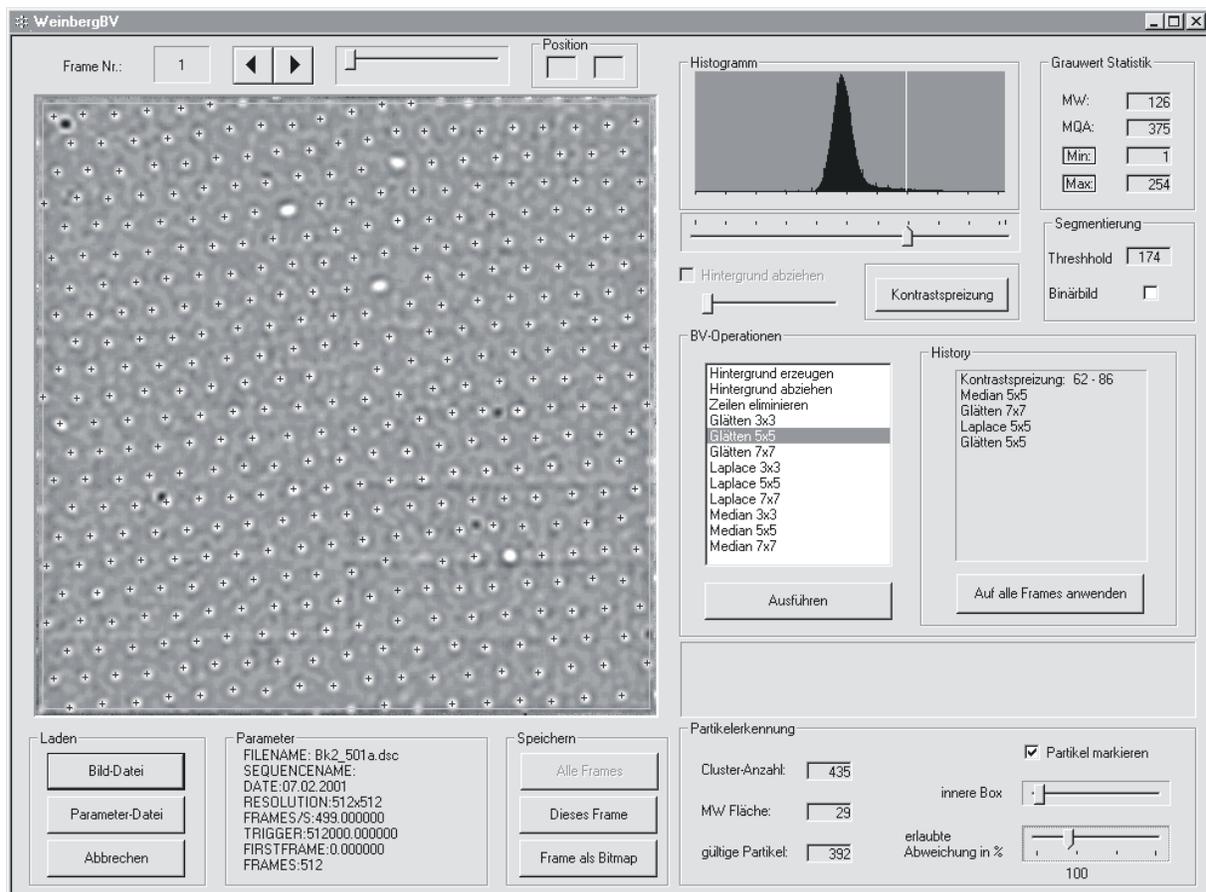
### 3.4 Partikelerkennung

Ziel dieses Arbeitsschrittes ist das Erkennen zusammenhängender weißer Pixelgebiete (Cluster) im Bild und die Klassifizierung der erkannten Objekte nach bestimmten Merkmalen. Anhand dieser Merkmale soll entschieden werden, ob es sich bei dem Objekt um ein gültiges Partikel handelt, oder um ein unerwünschtes Objekt, wie zum Beispiel Koagulat oder ein von einer Verunreinigung teilweise verdeckter Partikel. Die Erfassung vieler Koagulate würde beispielsweise die Bestimmung der Selbstdiffusion erheblich verfälschen.

Die Ermittlung der Cluster wird durch den ‚Labeling‘-Algorithmus vorgenommen [46]. Dabei wird jeder Objektpixel des Bildes daraufhin untersucht, ob sein oberer und linker Nachbar bereits zu einem Cluster gehört. Es muß dann entschieden werden, welchem Cluster der betrachtete Pixel zugerechnet wird und ob gegebenenfalls zwei bisher getrennte Cluster zusammenfallen. Die für die Implementierung des Algorithmus notwendigen Speicherstrukturen sind in [8] genauer beschrieben.

Wegen bei der digitalen Bildbearbeitung auftretender Randeffekte (siehe Abbildung 3-11) muß eine innere Box eingeführt werden, welche je nach Anzahl und Art der Bearbeitungsschritte an jeder Seite einen Rand von bis zu 10 Pixeln unberücksichtigt läßt. Die Flächen (Summen der Pixel) aller in der Box erkannten Cluster werden gemessen und daraus die mittlere Clustergröße bestimmt. Das Merkmal, welches darüber entscheidet, ob der Cluster ein gültiges Partikel darstellt,

wird durch die prozentuale Abweichung von der mittleren Clustergröße gebildet. So können sehr große Cluster, die von Koagulaten hervorgerufen werden, und sehr kleine Cluster, die von der Abbildung defokussierter Partikel und Partikelteilstücken herrühren, ausgeschlossen werden. Der Wert der prozentualen Abweichung kann über einen Schieberegler der aktuellen Aufnahmesituation angepaßt werden. Es sind auch weitere Entscheidungsmerkmale denkbar, wie zum Beispiel die Abweichung von der kreisförmigen Partikelfläche, in der Praxis hat sich jedoch die Größenabweichung als hinreichend herausgestellt.



**Abbildung 3-12: Anwendungsfenster nach erfolgter Partikelerkennung**

Die als Partikel erkannten Cluster werden mit einem Kreuz markiert, wie Abbildung 3-12 in der Graustufendarstellung zeigt. Zur Berechnung der statistischen Funktionen benötigt man lediglich die Schwerpunktkoordinaten ( $r_i$ ) der gültigen Partikel. Diese können aus den Clustergrößen ( $s_i$ ) und den Summen der Zeilen- bzw. Spaltennummern gemäß

$$r_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \end{pmatrix} = \frac{1}{s_i} \sum \begin{pmatrix} l \\ m \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

berechnet werden, wenn  $l$  und  $m$  die Koordinaten der zum Cluster  $i$  gehörenden Pixel darstellen. Die Koordinaten werden Bild für Bild bestimmt und in eine Datei geschrieben, die nun die Grundlage für die Berechnung der statistischen Funktionen bildet.

## 4 Die experimentelle Bestimmung statistischer Größen

Die in Kapitel 2.4 eingeführten statistischen Funktionen beschreiben dreidimensionale Systeme. Wie in Kapitel 3.2.4 erläutert, zeigen mikroskopische Bilder zweidimensionale Projektionen der Partikelverteilung in einer flachen Beobachtungsbox. Dieses Kapitel beschäftigt sich damit, wie aus den Partikelkoordinaten der Einzelbilder statistische Größen berechnet werden.

### 4.1 Die Messung von Partikelabständen

Bei der Berechnung der Korrelationsfunktionen (Gleichung 2.8 bzw. 2.18) gehen die Abstandsvektoren der Partikel  $i$  und  $j$  in der Form  $\mathbf{r}_{ij}(t) = \mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(0)$  ein. Im Falle der Paarverteilungsfunktion gilt  $t = 0$ , bei der Selbstdiffusion ist  $i = j$ , man spricht dann von einer zeitlichen Verrückung. Die videomikroskopische Messung einer kolloidalen Suspension liefert als Ergebnis der Partikelerkennung die Projektion aller im Beobachtungsvolumen  $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$  erkannten Partikel auf die Bildebene  $\Delta x \Delta y$ , die Information über die  $z$ -Komponente geht also verloren. Somit können Korrelationen mit dieser Methode nur in zwei Dimensionen untersucht werden. Die Beobachtungstiefe  $\Delta z$  ist nach oben durch die Tiefenschärfe des Mikroskops  $\Delta Z_M$  begrenzt, wird durch das Klassifizierungsmerkmal der Partikelerkennung aber zusätzlich eingeschränkt, da nur die Kugelschnitte als Partikel gelten, deren Flächen eine bestimmte prozentuale Abweichung von der mittleren Clustergröße nicht unterschreiten. Mit  $\Delta z_{\max}$  läßt sich der maximale Fehler  $\Delta f$  bestimmen, der durch die Projektion bei der Messung von Partikelabständen ( $\mathbf{r}_{ij}^P$ ) auftritt

$$\Delta f = \bar{r}_{ij}(t) - \bar{r}_{ij}^P(t) = \sqrt{\bar{r}_{ij}^P(t)^2 + \Delta z_{ij}^2} - \bar{r}_{ij}^P(t) \quad . \quad (4.1)$$

Der Fehler ist also um so geringer, je kleiner  $\Delta z_{ij}$  und je größer der gemessene Abstand (Abbildung 4-1). Diese Voraussetzungen sind bei kristallinen und geschichtet flüssigkeitsähnlichen Suspensionen ausreichend erfüllt, in denen sich die Partikel in Schichten anordnen, die parallel zur Glasoberfläche ausgerichtet sind. Je höher der

Ordnungsgrad, desto geringer ist  $\Delta z_{\max}$  und desto höher der Abstand nächster Nachbarn. Bei flüssigkeitsähnlich geordneten Proben führt dieser Fehler zu einer Überbewertung kleiner Partikelabstände.

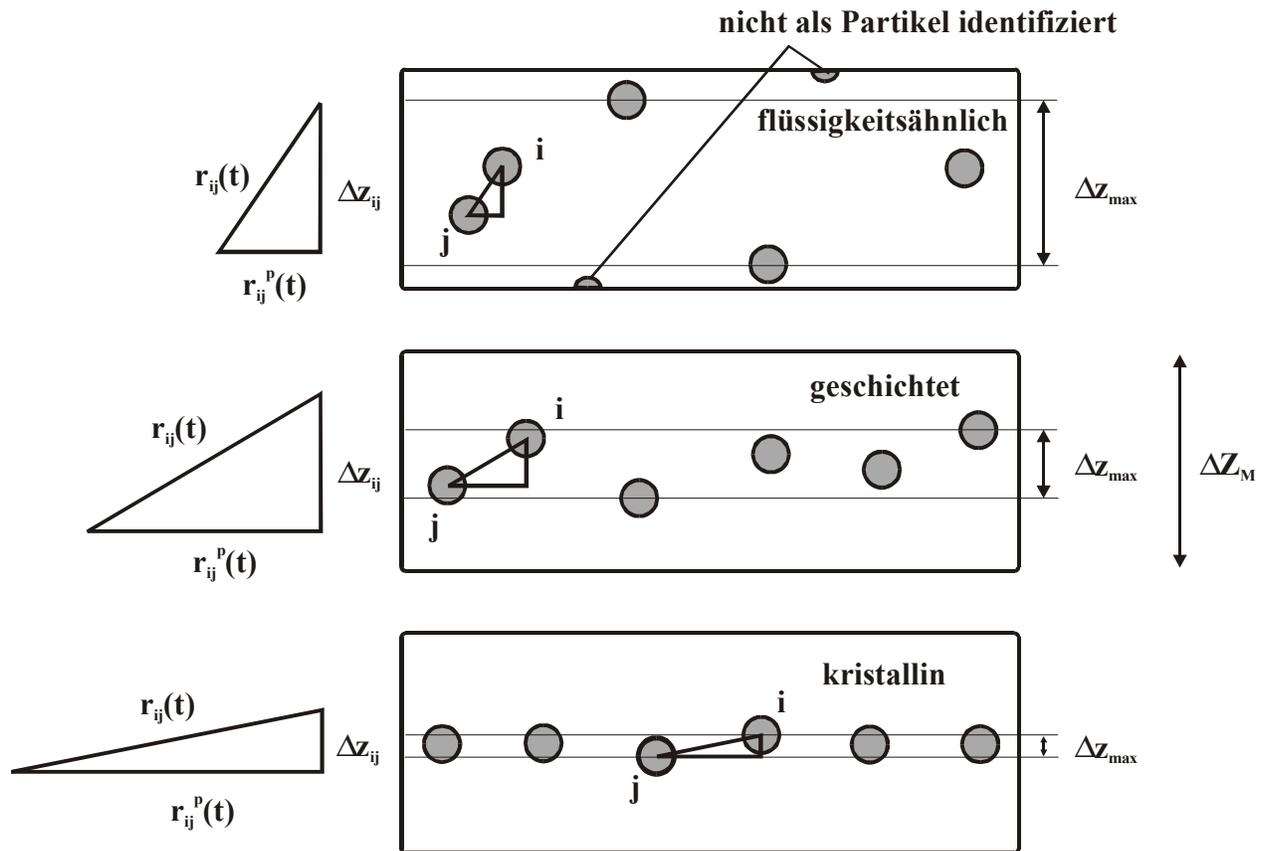


Abbildung 4-1: Projektion der Partikelabstände

## 4.2 Die Bestimmung der van Hove-Funktion

Die Interpretation von Gleichung 2.19 und 2.20 lautet, daß sich die van Hove-Funktion zur Zeit  $t$  aus der Anzahl der Partikel im Volumen  $\Delta V$  um  $\mathbf{r}$  berechnen läßt, wenn der Referenzpartikel zur Zeit  $t=0$  im Ursprung ruhte. Auf mikroskopische Bilder übertragen bedeutet dies für eine Messung folgendes: ein Referenzpartikel  $P_R$  wird bestimmt, für den  $\mathbf{r}=(0,0)$  und  $t=0$  festgelegt wird (Abbildung 4-2).

Nun wird das Bild in gleich große quadratische Flächenelemente  $\Delta x \Delta y$  eingeteilt und die Anzahl der Partikel, die in jedem Flächenelement liegen wird in ein zeitabhängiges Abstandshistogramm eingetragen. Die Breite der Histogrammkanäle bestimmt also die örtliche Auflösung. Die Kanalbreite sollte nicht zu groß gewählt werden, da sonst interessante Strukturen nicht mehr aufgelöst werden können und außerdem die Voraussetzung zur Gültigkeit von Gleichung 2.20 nicht mehr gegeben ist. Die zeitliche Auflösung ist schon durch die Bildwechselfrequenz der Aufnahme vorgegeben. Die Prozedur wird für beliebig viele zeitlich folgende Bilder und für möglichst viele Referenzpartikel wiederholt. Mit der Anzahl der Messungen  $n$  steigt die statistische Güte bei der Bestimmung von  $G(\mathbf{r}, t)$ . Auf diese Anzahl muß jeder Kanal des Histogramms schließlich normiert werden.

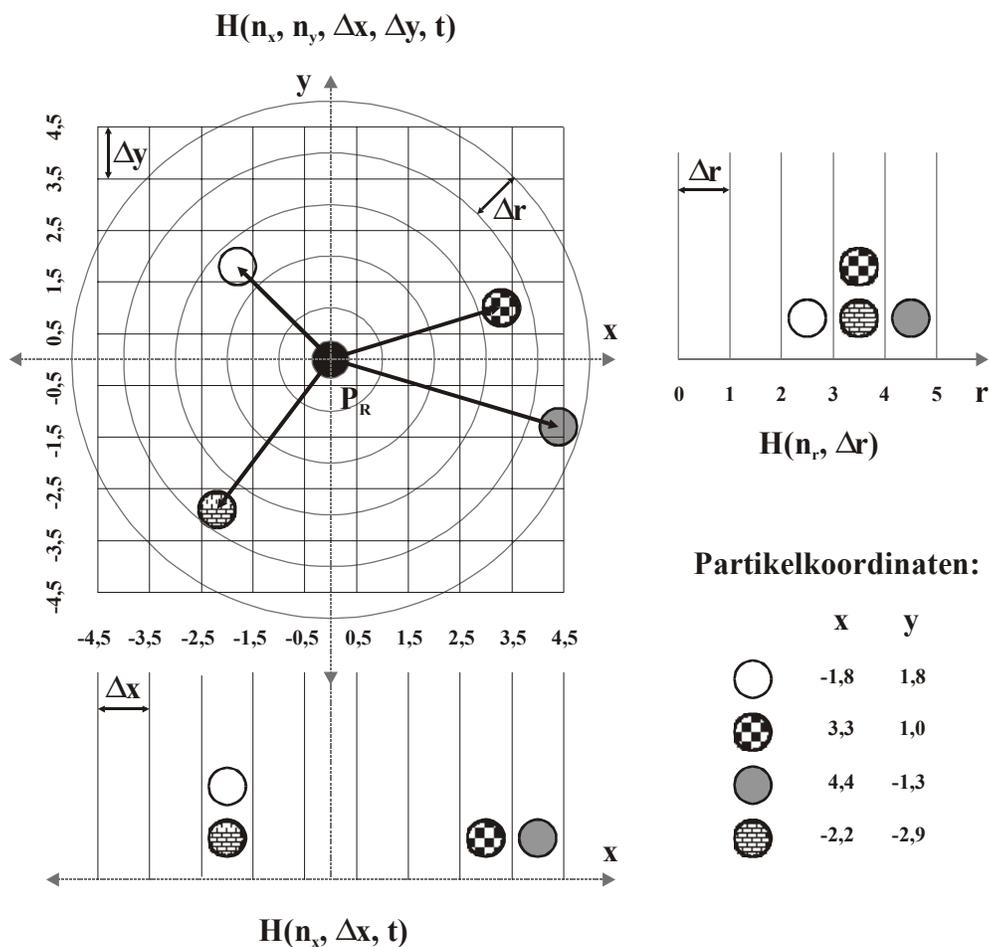


Abbildung 4-2: Einordnung von Partikelabständen in verschiedene Histogrammtypen

Selten ist die Bestimmung der gesamten van Hove-Funktion verlangt. Zur Beschreibung der Selbstdiffusion wird nur der Selfterm benötigt. Dazu werden die Partikelabstände (also nur falls  $i=j$ ) unter Voraussetzung der statistischen Unabhängigkeit der Verrückungen [47] auf eine ausgezeichnete Achse (hier x-Achse) projiziert, das Histogramm nimmt dann die Form  $H(n_x, \Delta x, n_t, \Delta t)$  an (Abbildung 4-2). Für die radiale Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  (Kapitel 4.5) fällt die Zeitkomponente weg. Hier wird die Umgebung des Referenzpartikels in konzentrische Kreisringe der Dicke  $\Delta r$  eingeteilt, und die umliegenden Partikel in ein radiales Histogramm  $H(n_r, \Delta r)$  eingetragen.

### 4.3 Die Partikelverfolgung

Zur Berechnung zeitlicher Korrelationen müssen die Partikel einer Bildsequenz über viele Zeitschritte hinweg identifiziert werden. Da die Partikel weder über die Form, noch über ihre Farbe voneinander unterschieden werden können, geschieht dies über eine örtliche Zuordnung. Somit gilt jedes Partikel, das sich einen Zeitschritt zuvor ( $t-1$ ) in einer bestimmten nahen räumlichen Umgebung  $\Delta U$  aufhielt, als identifiziert. Der gemessene Partikelabstand kann dann in ein zeitabhängiges Histogramm eingetragen werden.

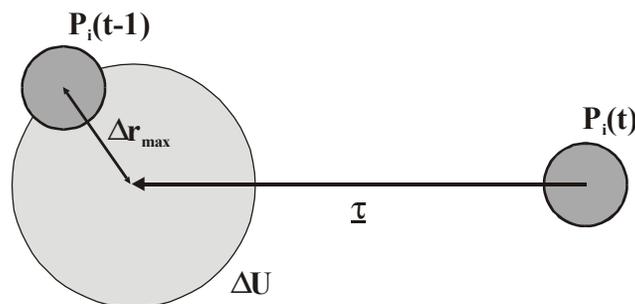


Abbildung 4-3: Partikelverfolgung in einer gescherten Suspension

Größe und Position dieser kreisförmigen Umgebung müssen der jeweiligen experimentellen Situation angepaßt sein. Die Größe der Umgebung muß gewährleisten, daß sich möglichst nur jeweils ein Partikel darin aufhält. Sie orientiert sich an der

innerhalb eines Zeitschritts maximal möglichen Verrückung  $\Delta \mathbf{r}_{\max}$  der Partikel, setzt also eine Abschätzung der Beweglichkeit der Partikel voraus. Die Position der gewählten Umgebung weicht nur vom Mittelpunkt des betrachteten Partikels  $P_i(t)$  ab, falls eine äußere Kraft  $\underline{\tau}$  (Scherung) auf die Suspension einwirkt (Abbildung 4-3). Diese überlagerte Bewegung muß dann bei der Wahl der Position von  $\Delta U$  berücksichtigt werden.

#### 4.4 Die Untersuchung der Selbstdiffusion

Der eindimensionale van Hove-Selfterm kann aus dem eindimensionalen, zeitabhängigen Abstandshistogramm  $H(n_x, \Delta x, n_t, \Delta t)$  bestimmt werden. Dazu müssen die Histogrammkanäle nur noch auf die Anzahl der Messungen normiert werden. Daraus kann das erste und das zweite Moment (eindimensionale mittlere quadratische Verrückung) gemäß

$$\langle x(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx G(x, t) x \quad , \text{ bzw.} \quad (4.2)$$

$$\langle x^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx G(x, t) x^2 \quad (4.3)$$

berechnet werden [8]. Aus dem Verlauf von  $\langle x(t) \rangle$  kann der Einfluß einer durch Konvektion hervorgerufenen, überlagerten Bewegung auf das beobachtete Probenvolumen abgeschätzt werden. Bei gescherten Proben ergeben sich die Geschwindigkeiten der gleitenden Ebenen aus der Steigung der Projektion des ersten Momentes auf die Scherachse. Zur Bestimmung der rein diffusiven Partikeldynamik kann die überlagerte, kollektive Bewegung  $\langle x(t) \rangle$  bei der Berechnung der mittleren quadratischen Verrückungen subtrahiert werden.

Für kurze Zeiten ( $t \rightarrow 0$ ) zeigen freie Brown'sche Teilchen Gauß'sches Verhalten (Kapitel 2.4.2). In einer Dimension lautet der van Hove-Selfterm dann

$$G_s(x, t) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\langle x^2(t) \rangle}} \exp\left\{-\frac{x^2}{2\langle x^2(t) \rangle}\right\} \quad , \quad (4.4)$$

mit

$$\langle x^2(t) \rangle = 2D_0t \quad . \quad (4.5)$$

Auch für ein System wechselwirkender Brown'scher Teilchen kann  $D_0$  aus dem zeitlichen Verhalten von  $\langle x^2(t) \rangle$  für sehr kurze Zeiten ( $t \ll t_0 \propto d^2/D_0$ ) bestimmt werden, wenn hydrodynamische Wechselwirkungen vernachlässigt werden können [48].

Mit der reduzierten mittleren quadratischen Verrückung  $w(t)$  [49, 50]

$$w(t) = \frac{1}{2}\langle x^2(t) \rangle = tD(t) \quad \text{und} \quad (4.6)$$

$$D(t) = \frac{\delta}{\delta t} w(t) \quad (4.7)$$

ergibt sich  $D_0$  dann aus der Steigung von  $w(t)$  für kurze Zeiten

$$D_0 = \lim_{t \rightarrow 0} D(t) \quad . \quad (4.8)$$

Auch für lange Zeiten ( $t \gg t_l \propto l^2/D_0$ ) geht  $D(t)$  in ein lineares Verhalten über [48], mit  $l$  mittlerer Abstand nächster Nachbarn

$$D_L = \lim_{t \rightarrow \infty} D(t) \quad (4.9)$$

und  $G_s(x, t)$  wird wiederum durch eine Gauß'sche Kurvenform gut approximiert. Die Gauß'sche Näherung besagt, daß die Partikeldynamik auch im mittleren Zeitbereich ausreichend durch die mittlere quadratische Verrückung beschrieben wird.

Der Bereich zwischen Kurzzeit- und Langzeitverhalten wird durch die charakteristische Wechselwirkungszeit  $\tau_m$  beschrieben [50]

$$\tau_m = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{w(t) - D_L t}{D_0 - D_L} \quad , \quad (4.10)$$

eine Größe, die in der Beschreibung theoretischer Modelle kolloidaler Suspensionen eine wesentliche Rolle spielt.

#### 4.5 Die Berechnung der Paarverteilungsfunktion

Für den statischen Fall  $t=0$  folgt aus Gleichung 2.17 und 2.20

$$g(\vec{r}) = \frac{n_d(\Delta V, t=0)}{\rho \Delta V} \quad . \quad (4.11)$$

In isotropen Systemen ist die Paarverteilungsfunktion  $g(\mathbf{r})$  nur vom Betrag  $r=|\mathbf{r}|$  der Partikelabstände abhängig. Sie wird dann radiale Paarverteilungsfunktion genannt.

Nach [8] läßt sich die zweidimensionale radiale Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  aus dem Abstandshistogramm  $H(n_r, \Delta r)$  berechnen

$$g(r) = \frac{1}{2\pi r \Delta r \rho} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} H(n_r, \Delta r) \quad . \quad (4.12)$$

Die radiale Paarverteilungsfunktion (Abbildung 4-4) gibt Aufschluß über den Ordnungsgrad der Probe [8]. Als einfache Vergleichsgröße wird häufig die Höhe des ersten Peaks  $g(r_{NN})$  herangezogen, welcher die Korrelation der nächsten Nachbarn beschreibt. Die Position des ersten Maximums ( $r_{NN}$ ) kennzeichnet den Abstand der nächsten Nachbarn.

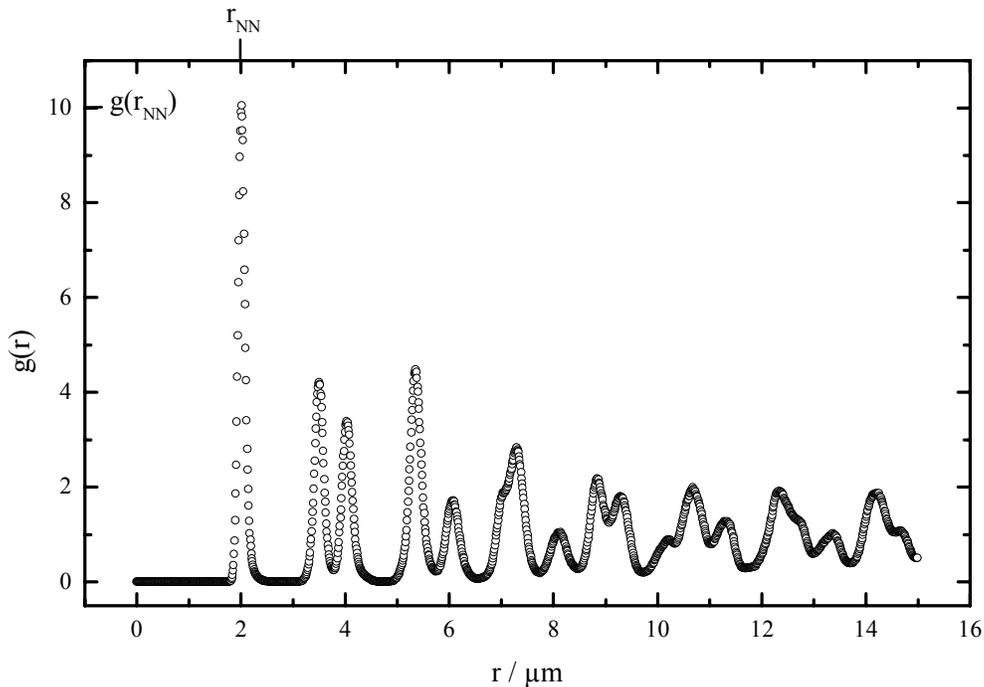


Abbildung 4-4: Radiale Paarverteilungsfunktion einer hexagonalen Ebene,  $n^* = 0,116$

#### 4.6 Randeffekte

Bei der Auswertung von Partikeln, die nahe am Rand der Beobachtungsbox liegen, kann es bei der Histogrammanalyse zu Fehlern kommen. Bei zeitlichen Korrelationen werden die Verrückungen von Partikeln, welche die Box verlassen haben, nicht berücksichtigt, was zu einer Überbewertung kleiner Verrückungen führt. Abhilfe schafft die Konstruktion einer inneren Box, die an jeder Seite einen Abstand von  $\Delta r_{\max}$  (Abbildung 4-3) zum Rand der Beobachtungsbox aufweist. Bei gescherten Proben ist zusätzlich die Sprungweite der Partikel aufgrund der Ebenenbewegung zu berücksichtigen. Nur diejenigen Partikel, die innerhalb der inneren Box liegen, werden im Histogramm berücksichtigt.

Auch bei der Berechnung der radialen Paarkorrelationsfunktion findet die innere Box Anwendung. Der Abstand vom Rand der Beobachtungsbox wird hier durch die Reichweite der Messung gebildet, denn bei Partikeln, die näher am Rand liegen,

könnte sonst nur ein Teil der kreisförmigen Umgebung analysiert werden, was wiederum zu einer Verzerrung des Histogramms führte. Abhilfe würde hier das Einführen periodischer Randbedingungen schaffen oder das Hochrechnen der Partikelanzahl im betrachteten Kreisringsegment auf den gesamten Kreisring. Beide Verfahren würden jedoch im Vergleich zur inneren Box einen rechnerischen Aufwand erfordern, den der Gewinn an statistischer Güte nicht rechtfertigt. Bei der Berechnung der Paarkorrelationsfunktion einer Bildsequenz (512 Bilder) werden unter Verwendung einer inneren Box etwa 500.000 (flüssigkeitsähnlich geordnet) bis zu fast 40 Millionen (kristallin geordnet) Partikelabstände ausgewertet.

#### 4.7 Die Abschätzung des Volumenbruchs

Der Volumenbruch läßt sich nach Gleichung 3.1 aus der Teilchenzahldichte berechnen. Dieser entspricht in der Mikroskopie die Zahl der Partikel normiert auf das Beobachtungsvolumen. Da das Beobachtungsvolumen nur einen kleinen Teilbereich der Suspension in der Nähe des Deckgläschens darstellt, ist es zutreffender, von einem lokalen Volumenbruch zu sprechen. Wandinduzierte Ordnung [47] und Sedimentationseffekte lassen eine Verallgemeinerung auf das gesamte Probenvolumen strenggenommen nicht zu.

Die Bestimmung des Beobachtungsvolumens ist nicht trivial. Die Beobachtungstiefe  $\Delta z$  hängt von vielen Faktoren ab und wird letztendlich durch die Bildbearbeitung weiter eingeschränkt (Kapitel 4.1). Bei kristallin geordneten Proben läßt sich die Partikelzahldichte aus dem Abstand der nächsten Nachbarn  $r_{NN}$  für dichteste Kugelpackungen (fcc- und hcp-Kristalle) berechnen, wenn davon ausgegangen werden kann, daß sich genau eine hexagonale Ebene im Beobachtungsvolumen befindet und keine Partikel aus dem Volumen heraus diffundieren [8]:

$$\Phi = \frac{\pi\sigma^3}{3\sqrt{2}r_{NN}^3} \quad , \quad (4.13)$$

mit dem Partikeldurchmesser  $\sigma = 2r_0$ .

Für stark verdünnte Suspensionen läßt sich  $\Delta z$  aus der mittleren Beobachtungsdauer der Partikel im Volumen und  $D_0$  berechnen [9]. Um auch den Bereich zwischen hochverdünnten und kristallinen Proben charakterisieren und vergleichen zu können, bietet sich für mikroskopische Untersuchungen die Angabe der mittleren effektiven Partikelzahlflächendichte  $n^*$  einer repräsentativen Aufnahmesequenz an

$$n^* = \left\langle \frac{N}{A} \sigma^2 \right\rangle , \quad (4.14)$$

mit der Anzahl  $N$  der erkannten Partikel und der Fläche  $A$  der Beobachtungsbox.

## TEIL B: Ergebnisse und Diskussion

### 5 Partikeldynamik im Kurzzeitbereich

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Selbstdiffusion elektrostatisch stabilisierter kolloidaler Partikel im Zeitbereich unterhalb 100 ms. Bei ladungsstabilisierten Systemen konnte mit videomikroskopischen Methoden aufgrund der beschränkten Zeitauflösung des Videostandards<sup>1</sup> bisher nur der Langzeitbereich der Selbstdiffusion mit ausreichender Güte untersucht werden [51]. Die hier beschriebenen Messungen dienen dazu, den zeitabhängigen Selbstdiffusionskoeffizienten  $D(t)$  zu analysieren. Sie sollen Aufschluß darüber geben, ob und unter welchen Bedingungen eine zeitliche Auflösung von  $\Delta t = 10^{-3}$  s ausreicht, die Kurzzeitdiffusionskonstante  $D_S$  zu bestimmen. Darüber hinaus sollen sie Hinweise darauf liefern, welche Arten der Wechselwirkung für den Diffusionsprozeß in diesem Zeitbereich maßgeblich sind.

#### 5.1 Brown'sche Diffusion

Die Bewegung Brown'scher Partikel, die in einem fluiden Medium suspendiert sind, kann in drei charakteristische Zeitbereiche unterteilt werden, welche durch die Art der Wechselwirkung bestimmt werden [52]. Im Zeitbereich unterhalb der Brown'schen Relaxationszeit  $\tau_B$

$$\tau < \tau_B \propto \frac{m}{6\pi\eta_0\sigma} \quad (5.1)$$

$m$	Masse des Partikels
$\eta_0$	Scherviskosität des Lösungsmittels

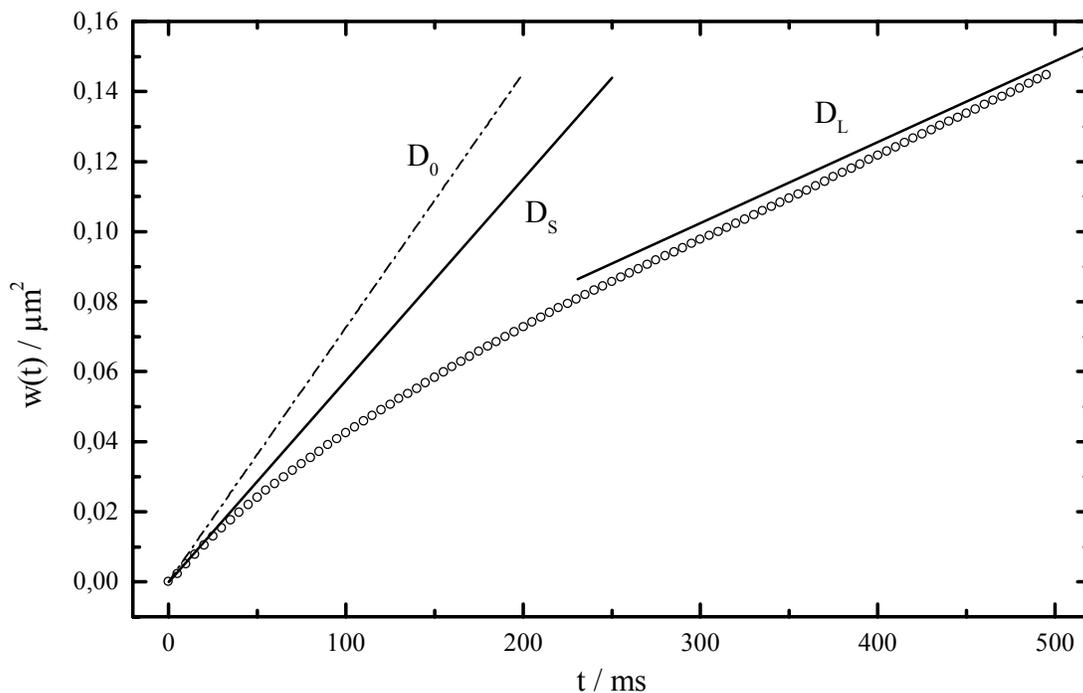
---

<sup>1</sup> PAL: 25 Vollbilder pro Sekunde, NTSC: 30 Vollbilder pro Sekunde

dominieren ballistische Wechselwirkungen, also die Stöße zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den Partikeln. Der Bereich darüber, wird Brown'scher Bereich genannt und ist durch diffusive Partikelbewegungen charakterisiert. Die Größenordnung dieser Zeitskala ist gegeben durch

$$\tau_0 \propto \frac{\sigma^2}{D_0} \quad (5.2)$$

und entspricht der Zeit, in der ein Partikel eine Strecke vergleichbar zur Länge seines Durchmessers zurückgelegt hat. Der Brown'sche Zeitbereich wird zusätzlich in einen Kurzzeitbereich ( $\tau_B \ll \tau \leq \tau_0$ ) und einen Langzeitbereich ( $\tau_0 \ll \tau \propto l^2/D_0$ ) unterteilt, wobei  $l$  den mittleren Partikelabstand bezeichnet.



**Abbildung 5-1: Diffusionskurve einer flüssigkeitsähnlich geordneten Probe**

Wenn im folgenden von Kurzzeit- und Langzeitverhalten gesprochen wird, so bezieht sich das immer auf den Brown'schen Wechselwirkungsbereich. Der Bereich

unterhalb der Relaxationszeit  $\tau_B$  kann mit videomikroskopischen Methoden nicht aufgelöst werden. Im Kurzzeitbereich überwiegen hydrodynamische Wechselwirkungen. Hierbei wechselwirken die Partikel über Störungen des Geschwindigkeitsfeldes der Lösungsmittelmoleküle, welche durch die Bewegung der Partikel verursacht werden. Beim Verlauf der Diffusionskurve  $w(t) = D(t) \cdot t$  wird für sehr kurze Zeiten ein lineares Verhalten erwartet (Kapitel 4.4), der Kurzzeitdiffusionskoeffizient  $D_S$  ist dort also konstant. Im Langzeitbereich wird die Bewegung der Partikel durch das repulsive Potential bei der Annäherung an andere Partikel gehemmt. Dies führt ebenso zu einem linearen Anstieg und somit zu einem konstanten Langzeitdiffusionskoeffizienten  $D_L$ , der kleiner ist als  $D_S$  (Abbildung 5-1).

## 5.2 Der Kurzzeitbereich der Selbstdiffusion

Wie bereits erwähnt, war es bisher mit videomikroskopischen Methoden nicht möglich, den Kurzzeitbereich der Selbstdiffusion aufzulösen. Die folgenden Erkenntnisse stammen aus Simulationen und Streuexperimenten:

Der Zeitverlauf der Selbstdiffusion ist im wesentlichen von zwei Parametern abhängig: vom Volumenbruch und von der Ionenstärke des Systems. Beide Größen beeinflussen den Ordnungsgrad einer flüssigen Dispersion (Kapitel 2.4), der unter anderem durch die Höhe des ersten Maximums der Paarkorrelationsfunktion beschrieben werden kann. Der Kurzzeitbereich ist durch einen steilen linearen Anstieg der Diffusionskurve  $w(t)$  charakterisiert. Bei Systemen, die in diesem Zeitbereich überwiegend durch hydrodynamische Wechselwirkungen geprägt sind, ist die Steigung  $D_S$  kleiner als der Diffusionskoeffizient freier Brown'scher Teilchen  $D_0$  - eine Folge der diffusionshemmenden Wirkung hydrodynamischer Wechselwirkungen.  $D_S$  hängt dann vom Volumenbruch des Systems ab [53, 54], da sich die Partikel in Proben hoher Partikelzahldichte häufiger stark aneinander annähern und deshalb stärker wechselwirken. Je geringer der Volumenbruch, desto größer die Steigung, bis  $D_S$  im Grenzfall unendlicher Verdünnung in  $D_0$  übergeht.

Bei geladenen Partikeln im ionenarmen Milieu bewirkt die langreichweitige Repulsion, daß die Partikel sich nicht nahe kommen können. Hydrodynamische Wechselwirkungen können somit vernachlässigt werden [48]. In diesem Fall ist  $D_S = D_0$  unabhängig von der Partikelzahldichte. Das repulsive Potential hemmt die Beweglichkeit bei Annäherung an benachbarte Partikel, so daß  $w(t)$  sehr schnell in einen Bereich geringer Steigung übergeht.

Zur Überprüfung dieser Sachverhalte mit videomikroskopischen Methoden wurden Messungen der mittleren quadratischen Verrückung unter Variation von Volumenbruch und Ionenstärke durchgeführt. Der Radius der untersuchten Partikel betrug  $\sigma=0,329 \mu\text{m}$ , der Kurzzeitbereich befand sich nach Gleichung 5.2 demzufolge in der Größenordnung  $t \leq 150 \text{ ms}$ . Abbildung 5-2 zeigt den zeitlichen Verlauf Diffusionskurve bis  $t = 100 \text{ ms}$  für verschiedene Ordnungszustände der Probe BK2, welche durch die Variation des Volumenbruchs und der Ionenstärke realisiert wurden.

Neben zwei kristallin geordneten Proben (5, 6) wurden drei flüssigkeitsähnlich geordnete (2,3,4) und eine ungeordnete Probe (1) auf Struktur und Dynamik untersucht. Zum Vergleich ist auch der nach Stokes-Einstein berechnete Diffusionskoeffizient freier Brown'scher Teilchen  $D_0$  eingetragen.

Bei der ungeordneten Probe 1 wurde auf zusätzliche Entionisierung verzichtet, ihre Leitfähigkeit  $\lambda$  betrug  $4 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Alle übrigen Proben wurden im Pumpkreislauf weiter entionisiert, ihre Leitfähigkeit lag unter der Auflösungsgrenze handelsüblicher Leitfähigkeitsmeßgeräte. Die Ionenstärke dieser Proben ist davon abhängig, wie lange die Probe vor der Messung umgepumpt wurde. Die Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  der ungeordneten Probe weist keine ausgeprägten Extrema auf und steigt unmittelbar auf den Grenzwert 1 an. Die mittlere quadratische Verrückung zeigt im gesamten beobachteten Zeitbereich einen linearen Verlauf. Probe 2 und 3 unterscheiden sich nicht hinsichtlich ihrer Partikelzahldichte. Die Extrema der Paarverteilungsfunktion von Probe 3 sind jedoch deutlicher ausgeprägt, was auf eine geringere Ionenstärke als in Probe 2 schließen läßt.

Übereinstimmend dazu nimmt die Beweglichkeit der Partikel mit der Zeit stärker ab, wie am Verlauf von  $w(t)$  zu erkennen ist. Die Partikelzahldichte von Probe 4 ist vergleichbar mit der von Probe 1, also fast halb so gering wie die von Probe 2 oder 3. Die Ordnung war jedoch ausgeprägter, wie Paarkorrelationsfunktion und Diffusionsverhalten belegen. Das deutet auf eine äußerst geringe Ionenstärke und damit auf eine sehr starke Repulsion hin. Der mittlere Abstand nächster Nachbarn bestätigt dies. Er betrug  $4,1 \mu\text{m}$  ist also wesentlich höher als der Wert für Probe 3 mit  $2,7 \mu\text{m}$ . Die Proben 5 und 6 waren deutlich hexagonal geordnet ( $g(r_{\text{NN}})=6,79$  bzw.  $g(r_{\text{NN}})=6,51$ ), unterschieden sich aber hinsichtlich ihrer Partikelzahlflächendichte. Der mittlere Abstand nächster Nachbarn verringerte sich von  $3,2 \mu\text{m}$  bei Probe 5 auf  $2,1 \mu\text{m}$  bei Probe 6. Die Kurzzeitdiffusionskurve von Probe 6 geht dementsprechend schneller in den Langzeitbereich über.

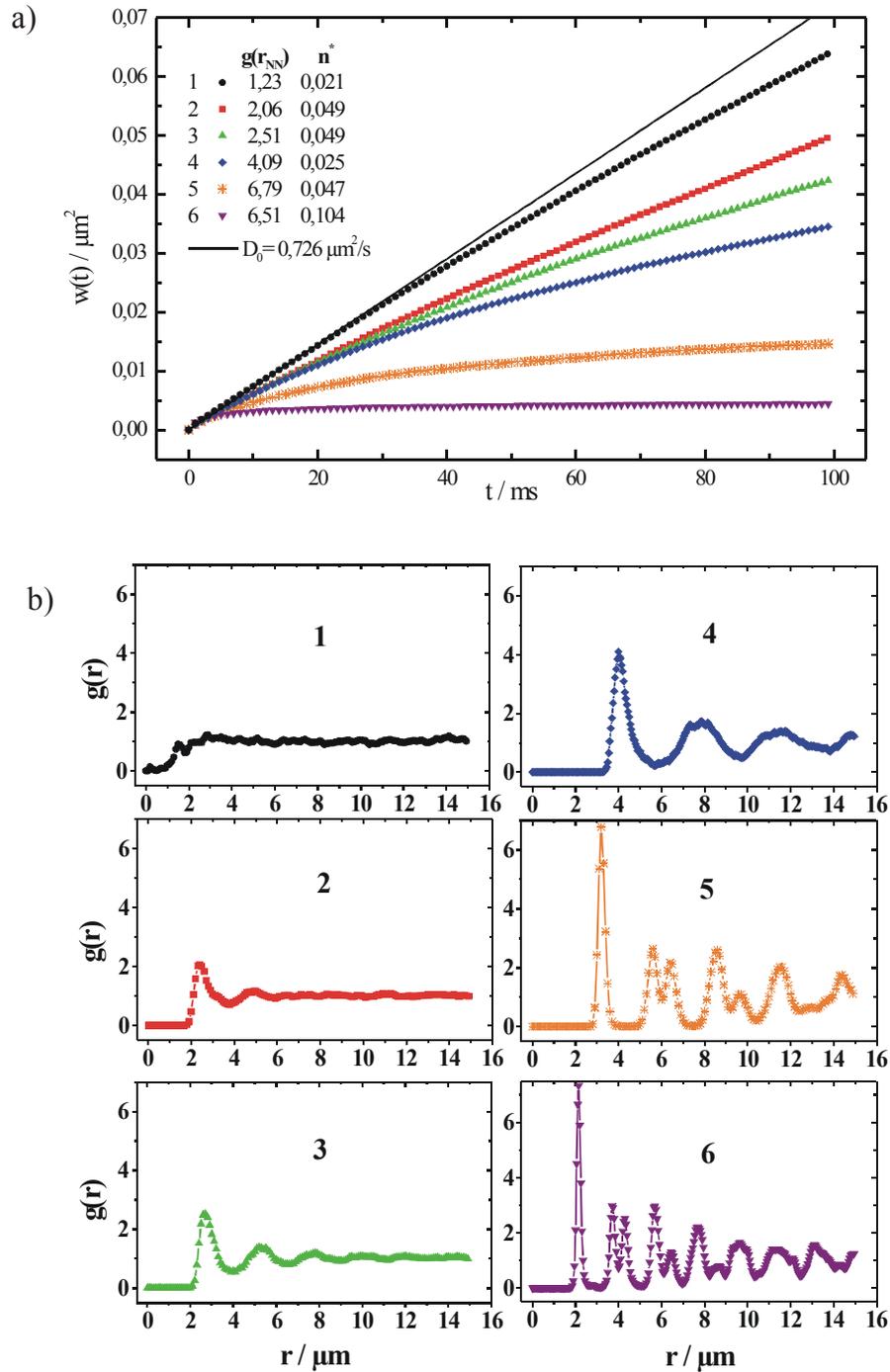


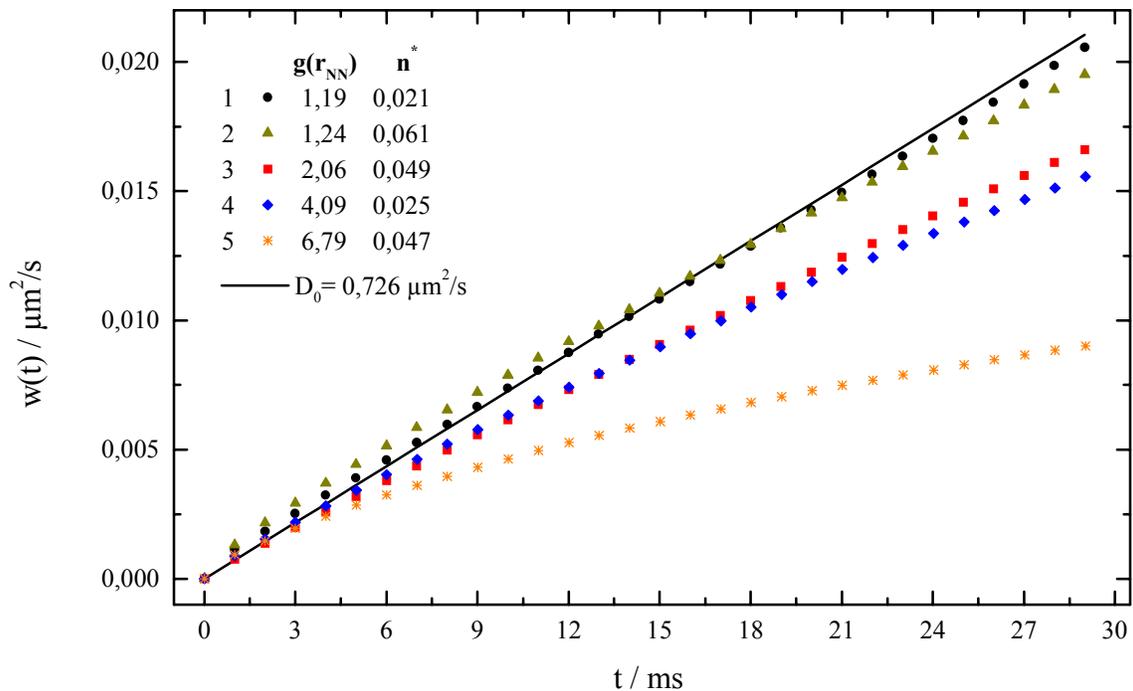
Abbildung 5-2: Zeitverlauf der Kurzzeitdiffusion bei verschiedenen Ordnungszuständen

a) Diffusionskurven  $w(t)$     b) zugehörige Paarkorrelationsfunktionen  $g(r)$

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Verhalten der Partikeldynamik in Abhängigkeit vom Ordnungsgrad die aus Simulationen und Streuexperimenten gewonnenen Erkenntnissen bestätigt. Der Verlauf von  $w(t)$  reagiert sehr sensibel auf die Ionenstärke in der Suspension. Zur Verdeutlichung bietet sich der Vergleich von Proben mit ähnlicher Partikelzahlflächendichte an, also die Proben 2, 3 und 5. Bei den Proben mit geringerer Ionenstärke ist die Diffusionskurve flacher und geht schneller in den Langzeitbereich über. Der lineare Charakter der Kurzzeitdiffusion wird mit steigendem Ordnungsgrad aufgrund der repulsiven Kräfte zwischen den Partikeln zu kleineren Zeiten verschoben und kann mit einer Bildwechselfrequenz von 1000 fps nur bei ungeordneten Proben aufgelöst werden. Zur Beantwortung der Frage, ob hydrodynamische Wechselwirkungen zu beobachten sind, ist also eine Untersuchung der Volumenbruchabhängigkeit der Kurzzeitdynamik schwach geordneter und ungeordneter Proben in einem kleineren Zeitfenster nötig.

Abbildung 5-3 zeigt zwei ungeordnete (1, 2) und drei verschieden stark geordnete Proben, davon eine hexagonal geordnete Probe (5), im Zeitbereich bis 30 ms. Die Diffusionskurven der entionisierten, geordneten Proben steigen in den ersten Millisekunden mit einer zu  $D_0$  vergleichbaren Steigung an, gehen dann jedoch aufgrund der langreichweitigen repulsiven Kräfte in Kurven stetig sinkender Steigung über. Der lineare Langzeitbereich beginnt erst jenseits des dargestellten Zeitfensters. Die Bildwechselrate der Kamera reicht bei diesen Proben nicht aus, um die lineare Struktur der Kurzzeitdiffusion aufzulösen. Eine Bestimmung von  $D_s$  ist somit nicht möglich, wenn auch qualitativ der Eindruck entsteht, daß sich die Kurzzeitdiffusionskoeffizienten der Proben nur wenig von  $D_0$  unterscheiden. Dies deutet darauf hin, daß hydrodynamische Wechselwirkungen bei geordneten Proben in diesem Zeitbereich eine untergeordnete Rolle spielen.

Die beiden Proben 1 und 2 wurden mit einer geringen Menge NaCl versetzt ( $\lambda=165 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) und unterscheiden sich in der Partikelzahlflächendichte um den Faktor 3. Die Paarkorrelationsfunktionen beider Proben weisen kein ausgeprägtes erstes Maximum aus, die Proben können also als völlig ungeordnet bezeichnet werden.



**Abbildung 5-3: Selbstdiffusion ungeordneter und geordneter Suspensionen im Kurzzeitbereich**

Eine Schwierigkeit bei der Untersuchung ungeordneter Proben besteht in der Sicherstellung der statistischen Güte der Messungen. Die wenig eingeschränkte Diffusionsbewegung führt zu einer sehr kurzen Verweildauer in der Fokalregion. Die Anzahl der im gleichen Zeitraum meßbaren Verrückungen sinkt also mit der Diffusivität und im besonderen Maße mit der Partikelzahldichte. Der überprüfbare Volumenbruchbereich ist somit sehr beschränkt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde daher Wert darauf gelegt, daß die Anzahl der Verrückungen bei beiden Messungen näherungsweise übereinstimmt. Deshalb wurden für die Auswertung von Probe 1 drei Sequenzen je 512 Bilder zugrunde gelegt. Somit konnten bei Probe 1 nach 30 Zeitschritten noch etwa 167.000 und bei der 2. Probe 152.000 Verrückungen ausgewertet werden.

Besonders auffällig beim Verlauf der Diffusionskurven 1 und 2 sind Abweichungen von der linearen Form in den ersten 15 Millisekunden. Danach gehen beide

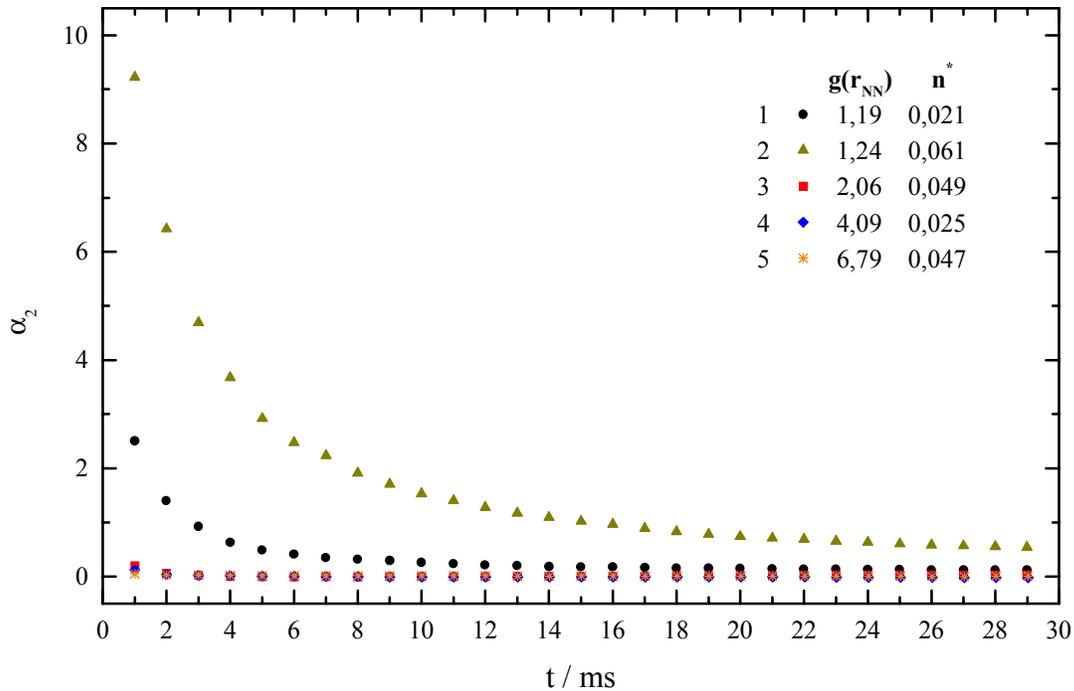
Kurven in Geraden über, wobei die Diffusionskurve der Probe mit dem höheren Volumenbruch (Probe 2) im weiteren Verlauf eine geringere Steigung als Probe 1 aufweist. Dies ist so zu erwarten, wenn hydrodynamische Wechselwirkungen vorherrschen, da es bei Probe 2 deutlich häufiger zu starken Annäherungen der Partikel kam. Sehr verwunderlich ist dahingegen auf den ersten Blick die anfängliche Krümmung beider Kurven, vor allem die Tatsache, daß die Diffusionskurven zeitweise eine höhere Steigung als  $D_0$  aufweisen. Das führt zu der Vermutung, daß die mittlere quadratische Verrückung in diesem Zeitbereich nicht geeignet ist, das diffusive Verhalten zu beschreiben. Dies wird im folgenden Kapitel detailliert behandelt.

### 5.3 Nicht-Gauß'sches Verhalten

Die Abweichungen der Kurven 1 und 2 von der erwarteten Form im Kurzzeitbereich lassen sich dadurch erklären, daß  $w(t)$  die tatsächliche Partikeldynamik zum Zeitpunkt  $t$  nur bei Gültigkeit der Gauß'schen Näherung korrekt wiedergibt (Kapitel 4.4). Bei Anwesenheit nicht zu vernachlässigender hydrodynamischer Wechselwirkungen sind die Voraussetzungen für die Anwendung der Gauß'schen Approximation jedoch nicht erfüllt, da die stochastische Unabhängigkeit einzelner Verrückungen nicht gewährleistet ist. Das legt eine Untersuchung der Gültigkeit der Gauß'schen Näherung nahe. Die Abweichungen des van Hove-Selfterms vom Gauß'schen Verhalten werden durch eine Korrekturfunktion  $\alpha$  beschrieben, die sich aus der Entwicklung von  $G_S(x,t)$  um die Gauß'sche Gestalt ergibt [55, 56, 57]

$$\alpha(t) = \frac{\langle [x(t) - x(0)]^4 \rangle}{3 \langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle^2} - 1 \quad (5.3)$$

Abbildung 5-4 zeigt den zeitlichen Verlauf der Korrekturfunktionen. Tatsächlich weichen die mittleren quadratischen Verrückungen der ungeordneten Proben für kurze Zeiten erheblich von der Gauß'schen Form ab. Übereinstimmend mit den Kurvenverläufen aus Abbildung 5-3 sind die Abweichungen bei Probe 2 am stärksten und verschwinden für die geordneten Proben fast vollständig. Dies untermauert die Hypothese, daß hydrodynamische Wechselwirkungen für diese Abweichungen verantwortlich sind. Denn je häufiger die Partikel sich sehr nahe kommen können, desto stärker steigt der Anteil der hydrodynamischen Wechselwirkungen und desto mehr weicht die Partikeldynamik vom Gauß'schen Verhalten ab. In Übereinstimmung mit den Kurvenverläufen aus Abbildung 5-3 nehmen die Abweichungen von der Gauß'schen Form mit der Zeit stark ab, wenn sich der Anteil der hydrodynamischen Wechselwirkungen an der Partikeldynamik für  $t \rightarrow \tau_0$  verringert.



**Abbildung 5-4: Abweichung vom Gauß'schen Verhalten**

Bei der Berechnung der mittleren quadratischen Verrückung sind Informationen über die tatsächliche Gestalt des van Hove-Selfterms, welcher die Selbstdiffusion des Systems korrekt wiedergibt, verloren gegangen. Ein Vergleich von  $G_S(x,t)$  mit der Gauß'schen Form kann Aufschluß darüber geben, in welcher Weise die tatsächliche Partikeldynamik von rein Gauß'schem Verhalten abweicht, welches ja die stochastische Unabhängigkeit der Partikelverrückungen voraussetzt.

In Abbildung 5-5 ist der van Hove-Selfterm von Probe 2 für  $t=1$  ms und  $t=25$  ms dargestellt. Die durchgezogene Kurve zeigt die aus der mittleren quadratischen Verrückung nach Gleichung 4.4 berechnete Gauß'sche Näherung.

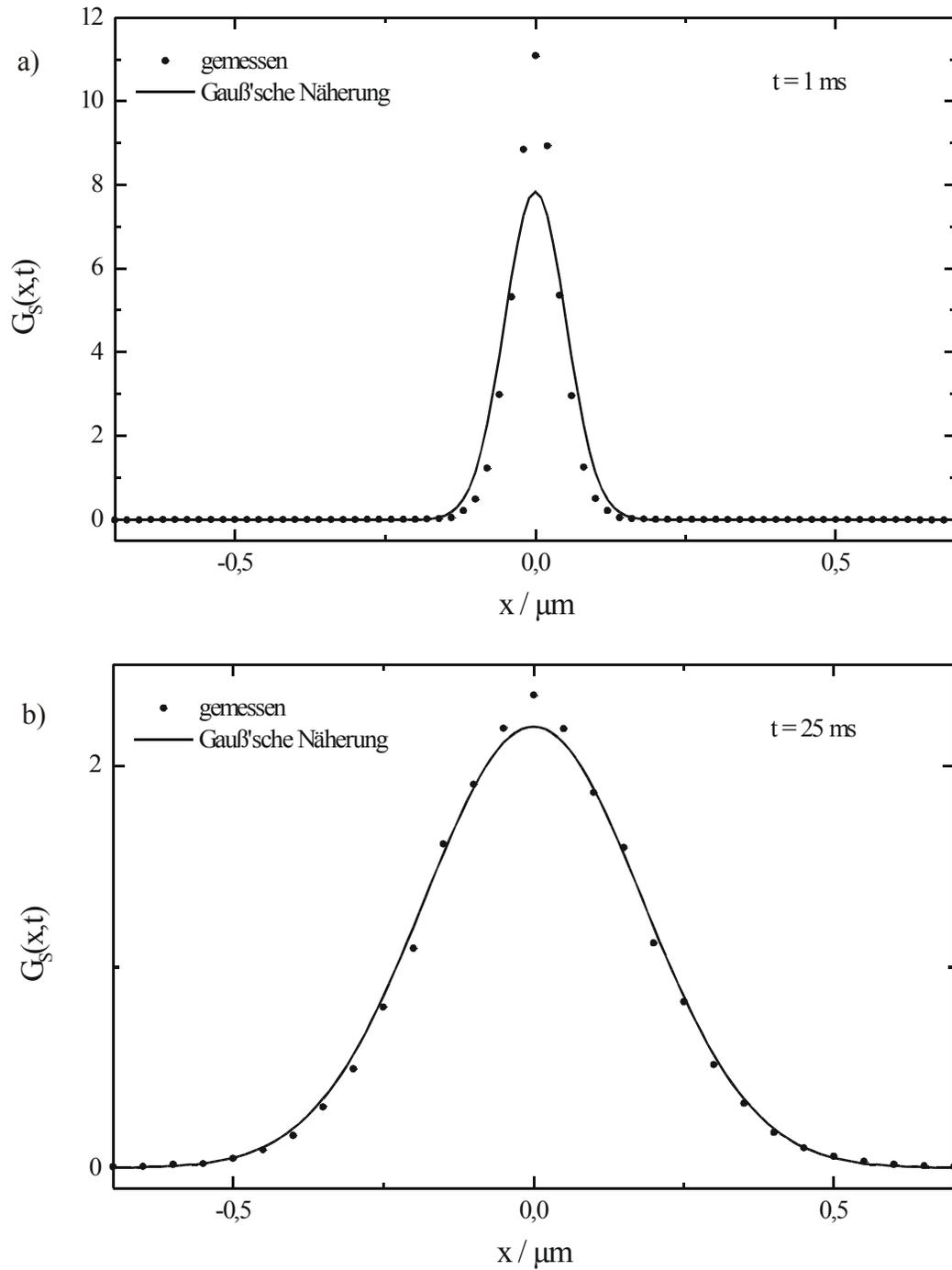
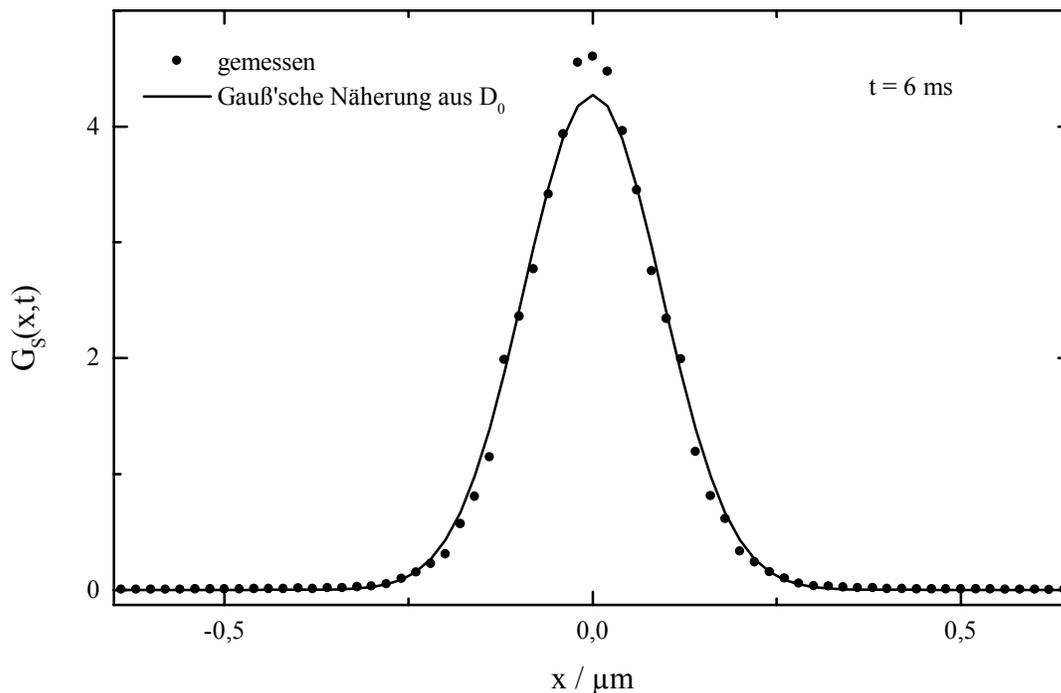


Abbildung 5-5: Vergleich des van Hove-Selfterms mit der Gauß'schen Näherung

a) bei  $t=1 \text{ ms}$

b) bei  $t=25 \text{ ms}$

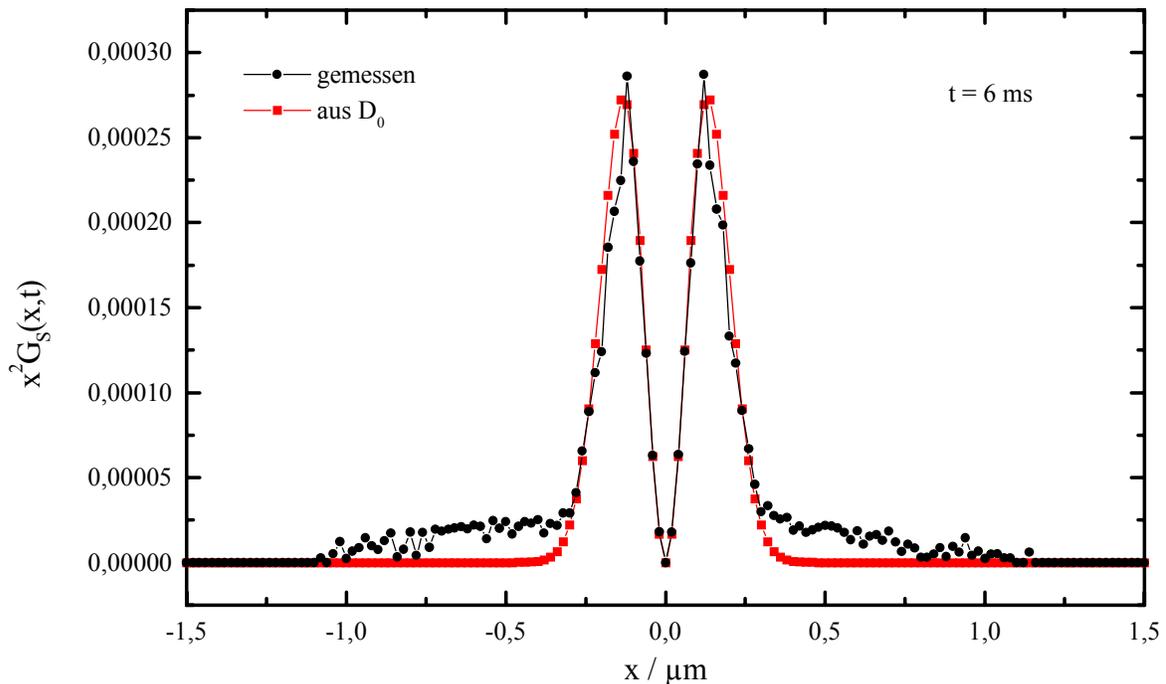
Bei gegebenem  $\langle x^2(t) \rangle$  werden demnach wesentlich mehr kleine Verrückungen gemessen, als eine Gaußkurve mit dieser Standardabweichung liefern würde, ein Hinweis auf die diffusionshemmende Wirkung der hydrodynamischen Wechselwirkungen. Übereinstimmend mit dem Zeitverhalten des Nicht-Gauß'schen Parameters wird der Kurvenverlauf von  $G_S(x,t)$  bei  $t = 25$  ms deutlich besser durch die Gauß'sche Form wiedergegeben.



**Abbildung 5-6: Vergleich des van Hove-Selfterms mit der Selbstdiffusion eines freien Brown'schen Teilchens**

Der Vergleich von  $G_S(x,t)$  mit der aus der experimentellen mittleren quadratischen Verrückung bestimmten Gauß'schen Näherung kann allerdings nur qualitativ die Abweichungen vom Gauß'schen Verhalten verdeutlichen. In Abbildung 5-6 ist neben  $G_S(x,t)$  die aus  $\langle x^2(t) \rangle = 2D_0t$  berechnete Gaußkurve eines freien Brown'schen Partikels zur Zeit  $t = 6$  ms abgebildet, welche das diffusive Verhalten eines solchen mit Sicherheit hinlänglich wiedergibt. Die Untersuchung der beiden Kurvenverläufe soll veranschaulichen, warum die mittlere quadratische Verrückung des realen, nicht Gauß'schen Systems alleine nicht geeignet ist, das Diffusionsverhalten in die-

sem Zeitbereich zu beschreiben. Insbesondere soll verdeutlicht werden, warum der aus  $\langle x^2(t) \rangle$  berechnete Diffusionskoeffizient  $D_0$  trotz hydrodynamischer Hemmung übersteigt.



**Abbildung 5-7: Gewichtung der Verrückungen bei der Bildung der mittleren quadratischen Verrückung**

Auch im Vergleich zum freien Brown'schen Teilchen werden beim realen System deutlich mehr kleine Verrückungen gemessen, was wiederum auf die diffusionshemmende Wirkung der hydrodynamischen Wechselwirkungen hinweist. Bei der Berechnung der mittleren quadratischen Verrückung fallen die Anteile für kleine  $x$  jedoch kaum ins Gewicht. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 5-7 für beide Kurven  $x^2 G_S(x, t)$  gegen  $x$  aufgetragen. Die mittleren quadratischen Verrückungen ergeben sich aus der Integration dieser Kurven. Wie man leicht erkennt, werden die starken Unterschiede zwischen den Diffusionskurven bei kleinen Abständen kaum erfaßt, während selbst kleinste Differenzen bei großen Verrückungen sehr stark eingehen. Infolgedessen ist der Flächeninhalt unter der Kurve des realen Systems

größer und die mittlere quadratische Verrückung erreicht somit einen höheren Wert als die eines freien Brown'schen Teilchens.

## 5.4 Zusammenfassung

Im Gegensatz zur konventionellen Videomikroskopie läßt sich mit einer Hochgeschwindigkeitskamera bei einer zeitlichen Auflösung von  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  der Kurzzeitbereich elektrostatisch stabilisierter kolloidaler Dispersionen untersuchen. Mit zunehmendem Ordnungsgrad in der Suspension verschiebt sich der Kurzzeitbereich der Diffusion aufgrund der langreichweitigen Repulsion zu kleineren Zeiten. Der lineare Charakter der Kurzzeitdiffusionskonstanten  $D_S$  läßt sich mit dieser Bildwechselfrequenz nur bei ungeordneten Proben auflösen. Diese zeigen für kurze Zeiten deutliche Abweichungen vom Gauß'schen Verhalten, welche auf hydrodynamische Wechselwirkungen zurückgeführt werden können. Die Volumenbruchabhängigkeit von  $D_S$  konnte qualitativ bestätigt werden.



Abbildung 6-1 zeigt mögliche Partikeltrajektorien, wenn man von einer hexagonal dichtest gepackten ABC-Ausgangskonfiguration ausgeht. Der Betrachter befindet sich dabei in einem Bezugssystem, welches sich mit der mittleren von drei Ebenen (gefüllte Kreise) bewegt. Ebene 2 ruht also, während sich die Ebenen 1 und 3 in entgegengesetzte Richtungen bewegen. Innerhalb des Abstands dreier Ebenen kann von einem linearen Schergradienten ausgegangen werden, der Betrag der Geschwindigkeiten von Ebene 1 und 3 ist daher näherungsweise gleich.

Bei der geforderten Zick-Zack-Bewegung springen die Partikel der Ebene 1 und 3 entlang der eingezeichneten Pfeile in die von drei Partikeln der zweiten Ebene gebildete Potentialmulde und von dort in die nächste benachbarte Mulde, so daß sie wieder auf der ursprünglichen Linie parallel zum Geschwindigkeitsvektor liegen. Dabei durchqueren sie energetisch ungünstige Barrieren zwischen zwei benachbarten Partikeln der Ebene 2. Die Fixierung des Bezugssystems auf die 2. Ebene macht deutlich, daß die Partikel aus Ebene 1 auf der Strecke des Abstands nächster Nachbarn einmal die Partikel der übernächsten, 3. Ebene passieren müssen. Sie soll allerdings nicht darüber hinweg täuschen, daß sich bei einer mikroskopischen Beobachtung von Ebene 2 die Partikel relativ zum Beobachter bewegen.

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Frage, ob solche Zick-Zack-Bewegungen anhand der videomikroskopischen Analyse von Struktur und Dynamik gescherter Ebenen nachgewiesen werden können.

## 6.1 Die Struktur gescherter Ebenen

In dem hier beobachteten Scherratenbereich ( $\dot{\gamma}=2-30 \text{ s}^{-1}$ ) zeigen die Partikelebenen immer die gleiche Struktur. Die hexagonale Ebene richtet sich stets so aus, daß die Ebenennormale (z-Achse) in Richtung des Schergradienten zeigt, wobei die nächsten Nachbarn (Abstand:  $r_{\text{NN}}$ ) auf einer Linie liegen, welche in Richtung des Geschwindigkeitsvektors  $\underline{v}$  (x-Achse) orientiert ist (Abbildung 6-2). Diese Orientierung des Koordinatensystems wird von nun an beibehalten. Auch eine Probe mit anfangs kubischem Gitter geht unter Scherbelastung in ein System hexagonal angeordneter, gleitender Ebenen über. Diese Struktur scheint unter den gegebenen Bedingungen optimal, um den Scherwiderstand zu minimieren.

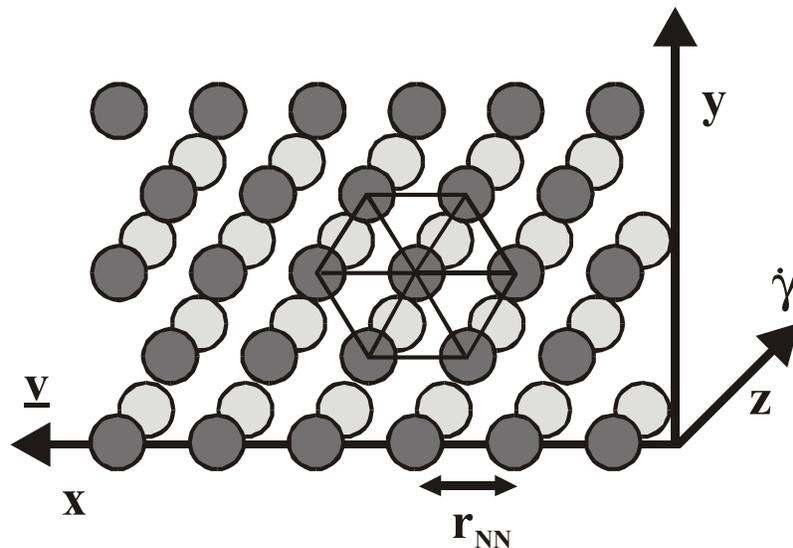
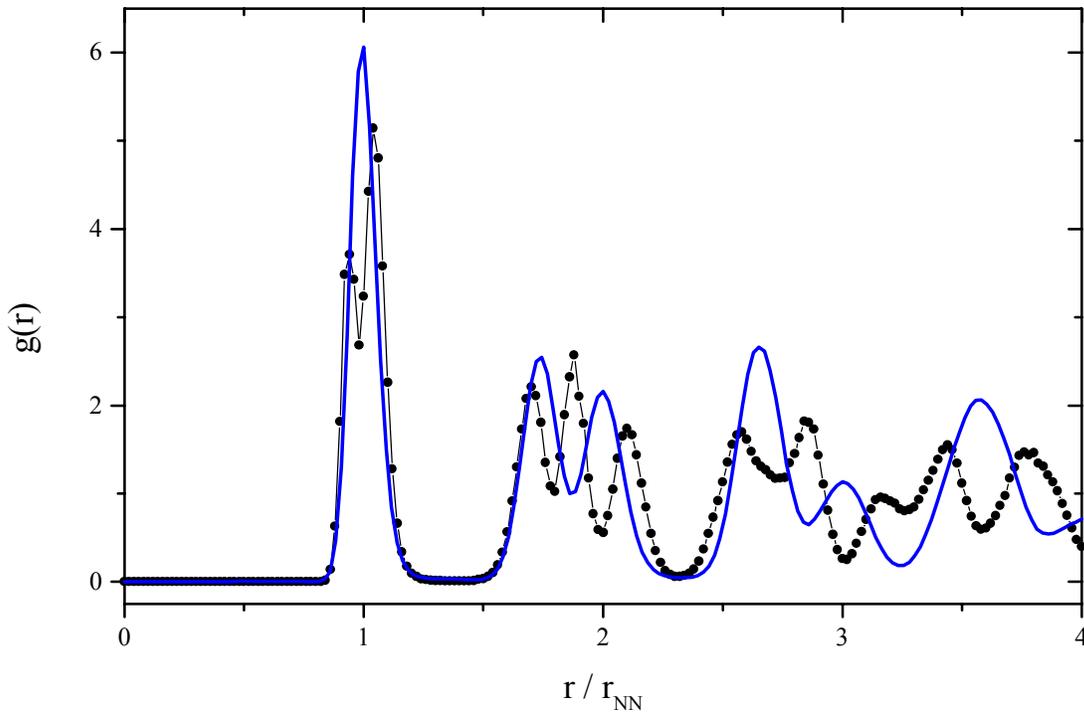


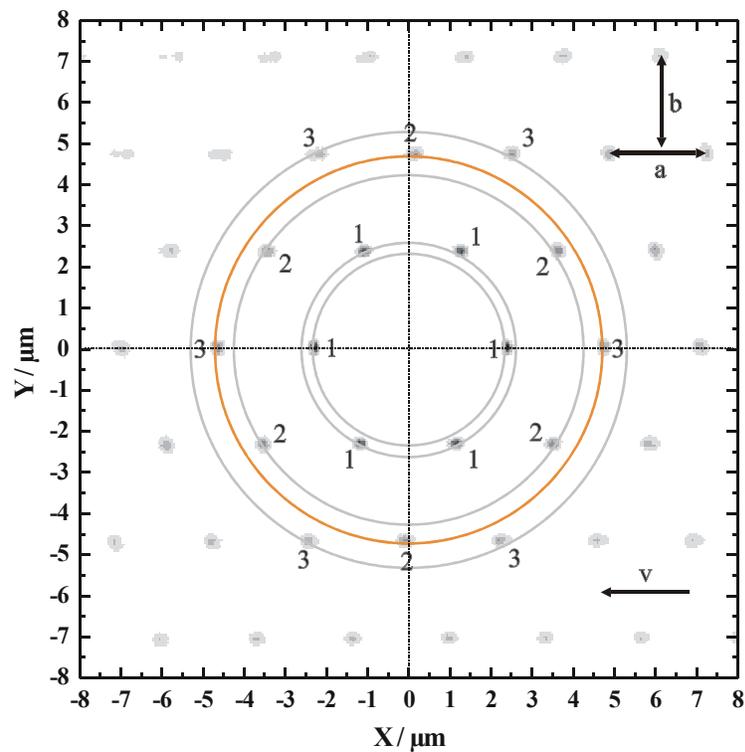
Abbildung 6-2: Die Orientierung gescherter hexagonaler Ebenen

Zur Beurteilung der Ebenenstruktur bietet sich zunächst einmal die radiale Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  an. Abbildung 6-3 zeigt die Paarverteilungsfunktion einer mit  $\dot{\gamma} = 9,4 \text{ s}^{-1}$  gescherter Ebene (schwarze Kreise) im Vergleich zur ruhenden Probe (blaue Linie). Der Abstand  $r$  wurde auf den Abstand nächster Nachbarn  $r_{\text{NN}}$  normiert. Es zeigen sich deutliche Abweichungen. Die Spaltung des Maximums nächster Nachbarn in einen Doppelpeak und die Aufteilung der Maxima der übernächsten und drittnächsten Nachbarn in einen Dreifachpeak lassen auf einen Bruch der sechszähligen Symmetrie schließen.



**Abbildung 6-3: Vergleich der Paarkorrelationsfunktion einer gleitenden (schwarze Punkte) mit der einer ruhenden Ebene (blaue Linie).**

Die Anisotropie des gesicherten Systems macht es nötig, die zweidimensionale Struktur der Paarverteilungsfunktion zu untersuchen. Abbildung 6-4 zeigt einen Höhenlinienplot der zweidimensionalen Paarkorrelationsfunktion  $g(x,y)$  der gesicherten Ebene aus Abbildung 6-3. Jene Peaks, die auf den eingezeichneten konzentrischen Ringen liegen, tragen zu den ersten fünf Maxima der radialen Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  bei. Zum Vergleich mit der Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  einer ruhenden Ebene wurde neben die Peaks die Ordnungszahl der Nachbarn eingetragen, die bei einer idealen hexagonalen Ebene gleichen Abstand vom Ursprung haben. Daraus wird ersichtlich, daß die Partikel einer Ebene unter Scherung in  $y$ -Richtung einen größeren Abstand zueinander einnehmen, die Strings rücken auseinander. Da die Partikelzahldichte der Ebenen (vorausgesetzt es bilden sich keine neuen Zwischenebenen) konstant bleiben muß, bedeutet dies, daß die Partikel in  $x$ -Richtung zusammenrücken.



**Abbildung 6-4: Aufsicht auf die zweidimensionale Paarkorrelationsfunktion  $g(x,y)$  einer gescherten Ebene. Die Ziffern neben den Peaks bezeichnen die Zugehörigkeit zur radialen Ordnung einer ruhenden hexagonalen Ebene.**

Als Maß für die Deformation  $\Lambda$  der symmetrischen hexagonalen Struktur gelte das Verhältnis von Stringabstand  $b$  zu Partikelabstand  $a$  innerhalb der Strings:

$$\Lambda = \frac{b}{a} \quad . \quad (6.1)$$

Bei einer idealen hexagonalen Ebene beträgt dieses Verhältnis theoretisch

$$\Lambda = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,866 \quad . \quad (6.2)$$

Der 4. radiale Peak der gescherten Probe in Abbildung 6-3 wird sowohl aus je 2 Peaks der vormals 2., als auch der 3. Ordnung gebildet (sie liegen auf dem orange-farbenen Ring in Abbildung 6-4), wobei die Peaks der 2. Ordnung auf der y-Achse, die der 3. Ordnung auf der x-Achse liegen. Der Deformationsparameter  $\Lambda$  liegt folglich nahe 1. Der Stringabstand vergrößert sich bei dieser Messung somit um etwa 15,5 % im Vergleich zu dem einer idealen hexagonalen Ebene. Der Grund für die Verbreiterung der Stringabstände könnte darin bestehen, daß durch die Vergrößerung des Partikelabstands in y-Richtung die Potentialbarrieren verkleinert werden, und somit der Scherwiderstand minimiert wird.

Es soll nicht verschwiegen werden, daß die Deformation nicht bei allen gescherten Proben so ausgeprägt ist wie in Abbildung 6-3. Die Teilung des ersten radialen Maximums konnte selten aufgelöst werden, der Deformationsparameter variierte von  $\Lambda=0,917-1,001$ . In Tabelle 6-1 ist der Deformationsparameter verschiedener Messungen - nach der effektiven Partikelzahldichte geordnet - aufgelistet. Bei den ersten fünf Messungen handelt es sich um schergeordnete, aber ruhende Proben. Zur Ermittlung des Deformationsparameters wurden die Projektionen aller gemessenen Partikelabstände auf die x- und die y-Achse ausgewertet. Die Abstände der Histogrammpeaks wurden gemittelt ( $\langle \Delta x \rangle$ , bzw.  $\langle \Delta y \rangle$ ) und daraus  $b = \langle \Delta y \rangle$  abgelesen bzw.  $a$  berechnet ( $a = 2 \langle \Delta x \rangle$ ).

Eine eindeutige Korrelation des Deformationsparameters mit der Scherrate oder der Partikelzahldichte kann nicht festgestellt werden. Für ungescherte Proben ist  $\Lambda$  jedoch bei allen Messungen kleiner ( $\Lambda=0,86-0,911$ ), der Einfluß der Scherung auf die Struktur gleitender Ebenen ist damit zweifelsfrei belegt. Eine Veränderung der Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  kolloidaler Suspensionen unter Scherung ist - sowohl bei Simulationen als auch bei Lichtstreuexperimenten - bereits früher beobachtet worden [61].

**Tabelle 6-1: Ergebnisse der Untersuchung des Deformationsparameters  $\Lambda$** 

Probe	a/2 [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$\Lambda$	n*	Scherrate [ $\text{s}^{-1}$ ]
CD17	0,5	0,891	0,891	0,029	0
BK2	0,504	0,867	0,860	0,045	0
BK2	0,486	0,887	0,911	0,047	0
BK2	1,581	2,775	0,877	0,048	0
BK2	0,488	0,884	0,905	0,104	0
CD17	0,491	0,905	0,923	0,026	6,66
CD17	0,473	0,905	0,956	0,027	7,87
CD17	0,481	0,893	0,929	0,027	9,69
CD17	0,479	0,905	0,945	0,027	5,54
CD17	0,460	0,877	0,952	0,028	11,4
CD17	0,478	0,913	0,955	0,028	13,01
CD17	0,485	0,903	0,932	0,028	11,22
CD17	0,476	0,903	0,949	0,028	12,55
CD17	0,479	0,903	0,971	0,028	8,91
CD17	0,461	0,898	0,973	0,029	19,34
CD17	0,467	0,895	0,959	0,03	7,57
CD17	0,466	0,917	0,984	0,03	4,60
CD17	0,451	0,903	1,001	0,03	12,42
CD17	0,457	0,895	0,980	0,03	3,01
CD17	0,487	0,944	0,969	0,034	2,19
BK2	0,462	0,904	0,978	0,044	10,39
BK2	0,466	0,884	0,948	0,046	19,52
BK2	0,449	0,892	0,995	0,046	10,64
BK2	0,482	0,913	0,947	0,049	6,25
BK2	0,489	0,896	0,917	0,074	32,71
BK2	0,474	0,881	0,930	0,12	10,61

## 6.2 Die Dynamik gescherter Ebenen

Die einfachste Art, eine Zick-Zack-Bewegung nachzuweisen, ist die Verfolgung einzelner Partikel über viele Zeitschritte hinweg und die anschließende Untersuchung der Partikeltrajektorien. In Abbildung 6-5 sind die Trajektorien verschiedener Messungen dargestellt. Es wurde sowohl die Partikelgröße, als auch die Scherrate variiert. Deutlich ist bei manchen Trajektorien eine wellenförmige oder gar Zick-Zack-Struktur zu erkennen, deren Amplitude  $1\ \mu\text{m}$  nicht überschreitet.

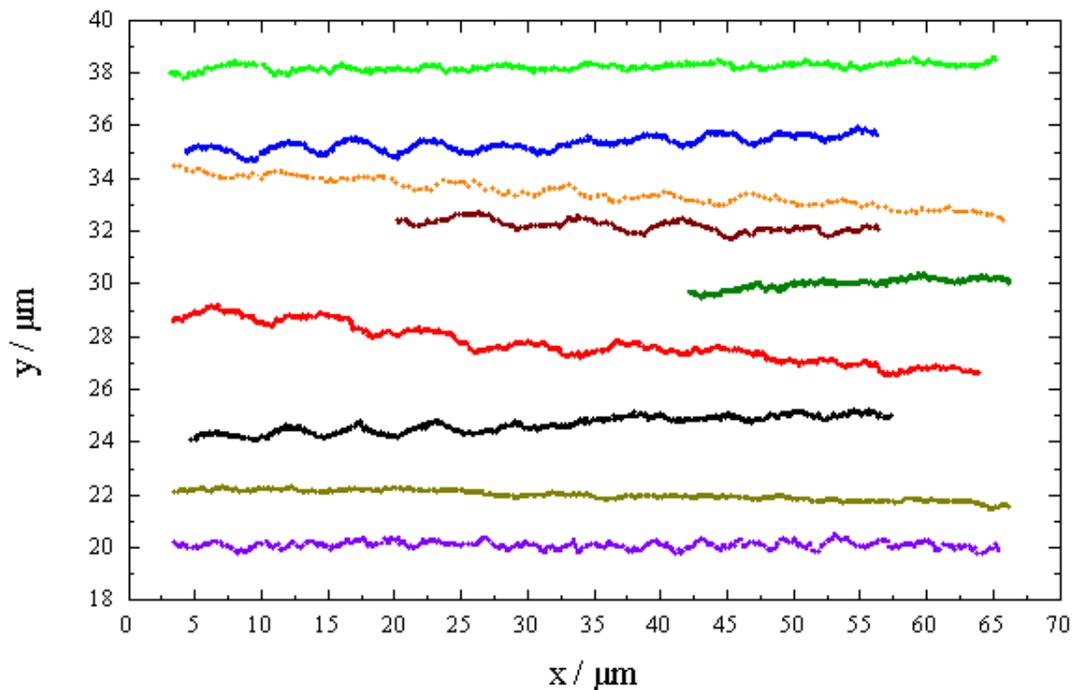
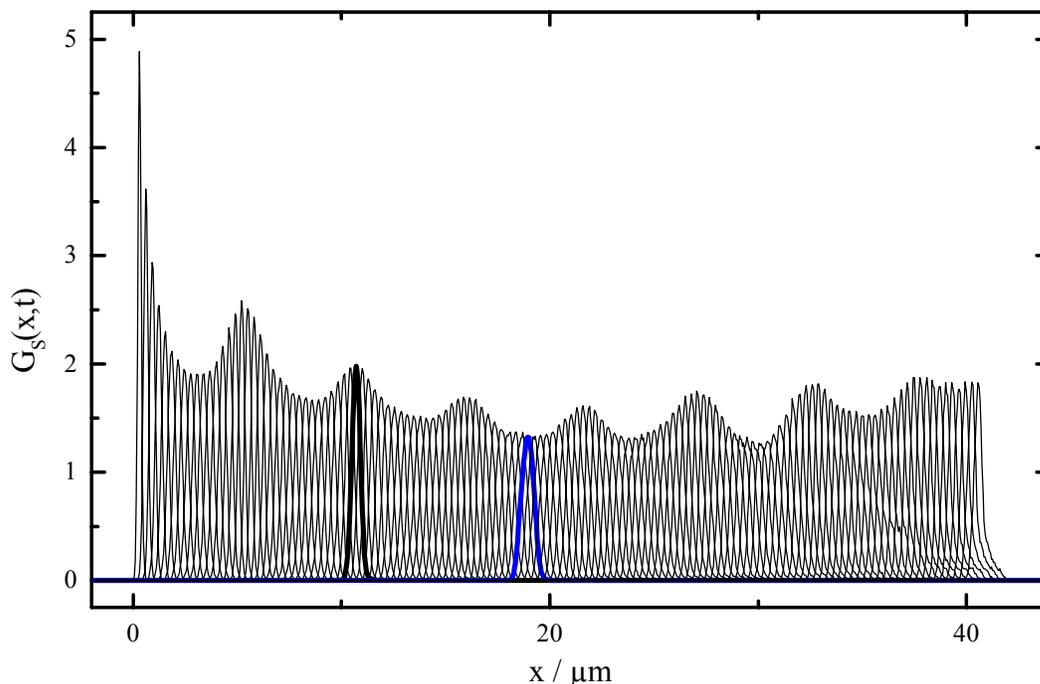


Abbildung 6-5: Trajektorien einzelner Partikel bei verschiedenen Scherraten.

Die Trajektorien einzelner Partikel sind allerdings kaum geeignet, statistisch fundierte Erkenntnisse über das Wesen dieser Wellenbewegungen zu liefern oder gar Informationen über die Periodizität der Oszillationen. Da die Partikel auf ihrem Weg durch Potentialbarrieren und -mulden periodisch wechselnden Bedingungen

ausgesetzt sind, sollte sich dies auch in der Zeitentwicklung der Selbstdiffusion und damit des van Hove-Selfterms widerspiegeln, der ja die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Partikel beschreibt. Es ist plausibel, daß sich in Potentialmulden die Form von  $G_S(x,t)$  aufgrund höherer Partikelbeweglichkeit verbreitert, während sie in der Nähe einer Barriere schmaler wird, da dort die Wahrscheinlichkeit für große Verrückungen kleiner ist. Der van Hove-Selfterm stellt sozusagen eine Potentialsonde dar, welche sich mit der Ebenengeschwindigkeit fortbewegt.

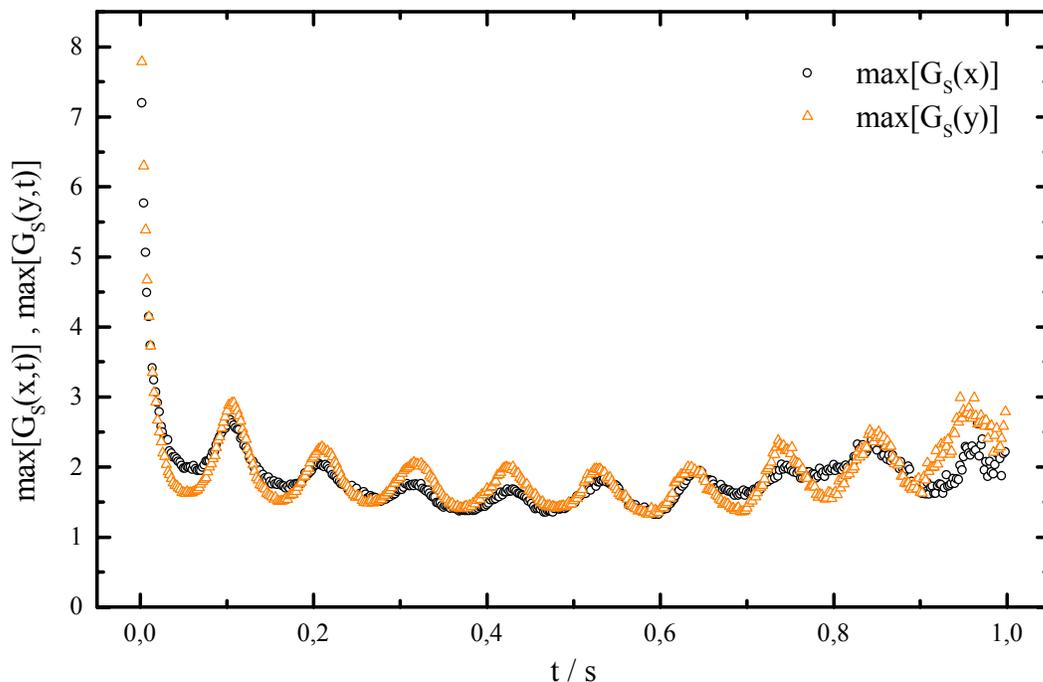


**Abbildung 6-6: Zeitentwicklung des van Hove-Selfterms einer gleitenden Ebene im Zeitbereich von  $t=0-0,8$  s. Die Ebene bewegt sich mit einer Geschwindigkeit von  $50,89 \mu\text{m/s}$  in  $x$ -Richtung.**

Abbildung 6-6 zeigt die Zeitentwicklung des van Hove-Selfterms einer gleitenden Ebene, die sich mit  $v=50,89 \mu\text{m/s}$  in  $x$ -Richtung bewegt. Es handelt sich um Partikel des Durchmessers  $d=0,658 \mu\text{m}$  (BK2), die effektive Partikelzahlfächendichte betrug  $n^*=0,119$ . Die Partikelverrückungen wurden in einem Zeitfenster von  $t=0-0,8$  s mit einer Bildwechselfrequenz von 500 fps (400 Zeitschritte) analysiert. Durch die schrittweise Propagation der mittleren Aufenthaltswahrscheinlichkeit der

Partikel in x-Richtung ergibt sich eine sehr anschaulich interpretierbare Kurvenschar. Deutlich wechseln sich schmale, spitze Verteilungen (fette schwarze Kurve) mit breiteren (blaue Kurve) ab. Bei einer ruhenden kristallin geordneten Probe beobachtet man eine kontinuierliche Verbreiterung der Kurven, die im Langzeitbereich stagniert. Der Wechsel der Kurvenformen deutet also tatsächlich auf eine periodische Änderung der Partikelbeweglichkeit hin, wie sie beim Durchwandern changierender Potentialformen auftreten würde.

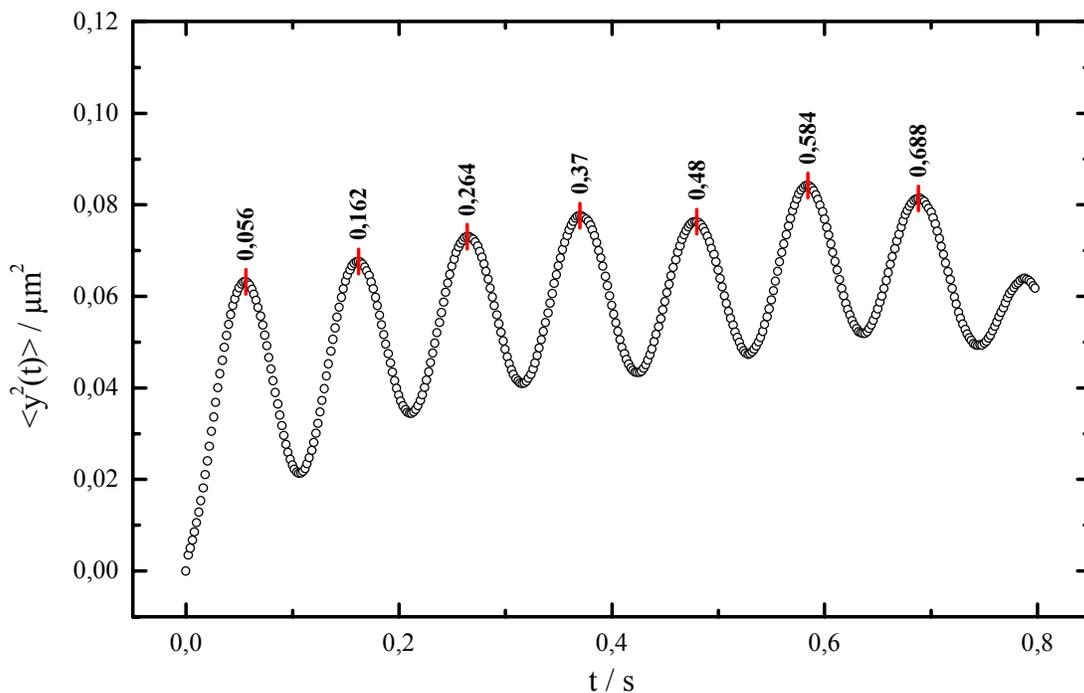
Da es sich bei einer gesicherten kolloidalen Suspension um ein anisotropes System handelt, sind Unterschiede in der Form und Zeitentwicklung des van Hove-Selfterms in Scherrichtung und senkrecht dazu zu erwarten. Zunächst einmal soll die Zeitentwicklung untersucht werden.



**Abbildung 6-7: Maxima der Zeitentwicklung der x- bzw. y-Komponente des van Hove-Selfterms.**

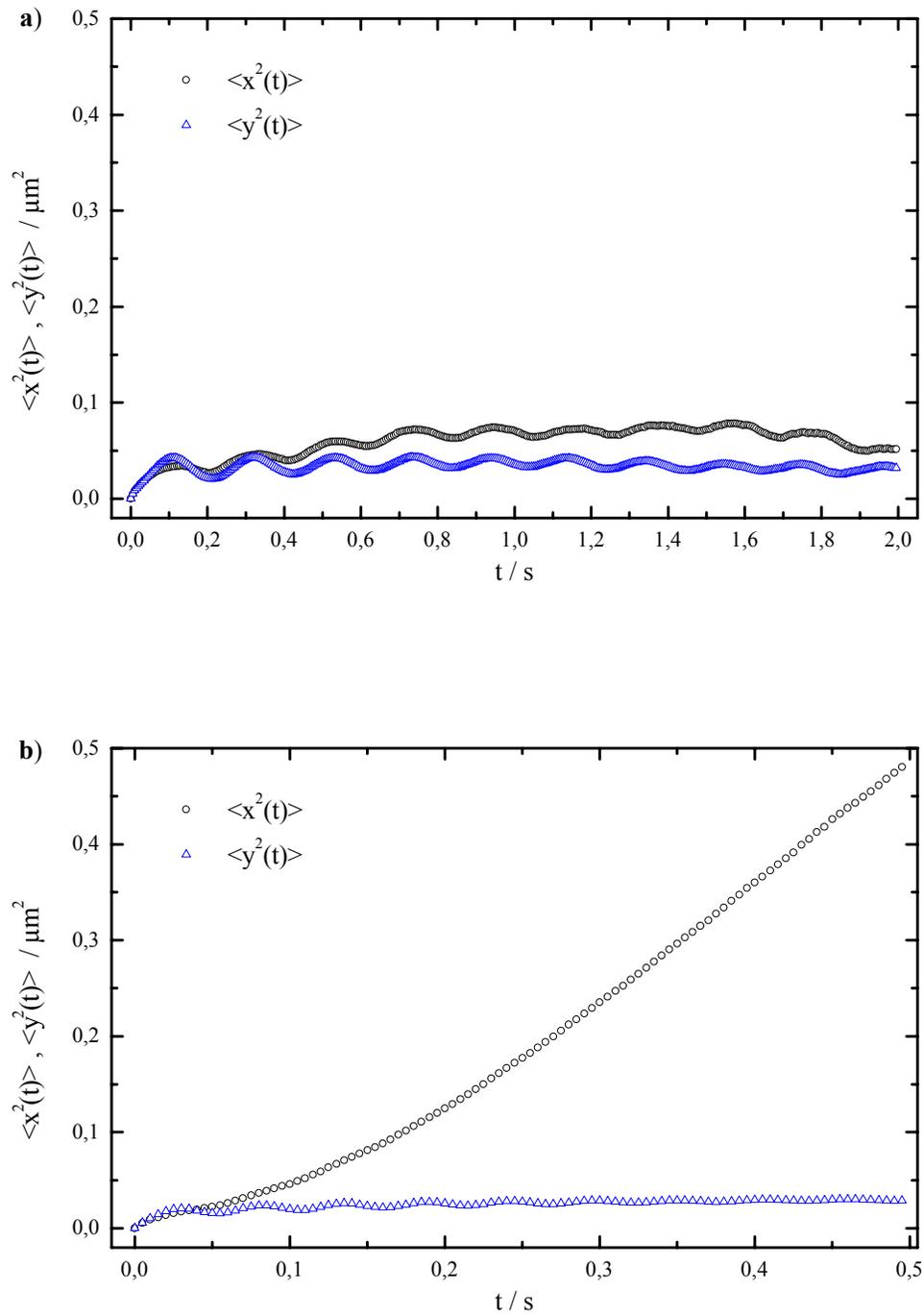
In Abbildung 6-7 sind die Maxima der Projektionen des van Hove-Selfterms auf die x- (Scherrichtung) und die y-Achse (senkrecht zur Scherrichtung) zu verschie-

denen Zeiten von  $t=0-1$  s dargestellt. Es handelt sich bei den Kurven also um die Einhüllende der Zeitentwicklung der  $x$ - bzw.  $y$ -Komponente des van Hove-Selfterms. Deutlich sind die Oszillationen auch bei der  $y$ -Komponente (farbige Dreiecke) zu erkennen. Wie zu erwarten weisen sie die gleiche Periodizität auf, wobei die Amplitude der Oszillation der  $y$ -Komponente größer ist, als bei den Projektionen auf die  $x$ -Achse. Das bedeutet, daß die Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit stärker zwischen den zwei Extrema pendelt. Für große Zeiten nimmt die Statistik rapide ab, da weniger Partikel über viele Zeitschritte hinweg verfolgt werden können. Dadurch erklärt sich das Ausfransen der Kurven ab  $t \approx 0,8$  s.



**Abbildung 6-8:** Zeitentwicklung der  $y$ -Komponente der mittleren quadratischen Verrückung einer gescherter Ebene.  $\sigma=329$  nm,  $n^*=0,029$ .

Der Wechsel zwischen schmalen und breiteren Wahrscheinlichkeitsverteilungen legt zur Bestimmung der Periodendauer dieser Formoszillationen die Messung der mittleren quadratischen Verrückung nahe, welche ja ein Maß für die Standardabweichung und damit die Breite der Verteilung darstellt. Abbildung 6-8 zeigt die



**Abbildung 6-9: Vergleich der mittleren quadratischen Verrückungen gescherter Ebenen**

**a)**  $\dot{\gamma} = 5,17 \text{ s}^{-1}$ ,  $n^* = 0,027$ ,  $\sigma = 170 \text{ nm}$

**b)**  $\dot{\gamma} = 19,34 \text{ s}^{-1}$ ,  $n^* = 0,029$ ,  $\sigma = 170 \text{ nm}$

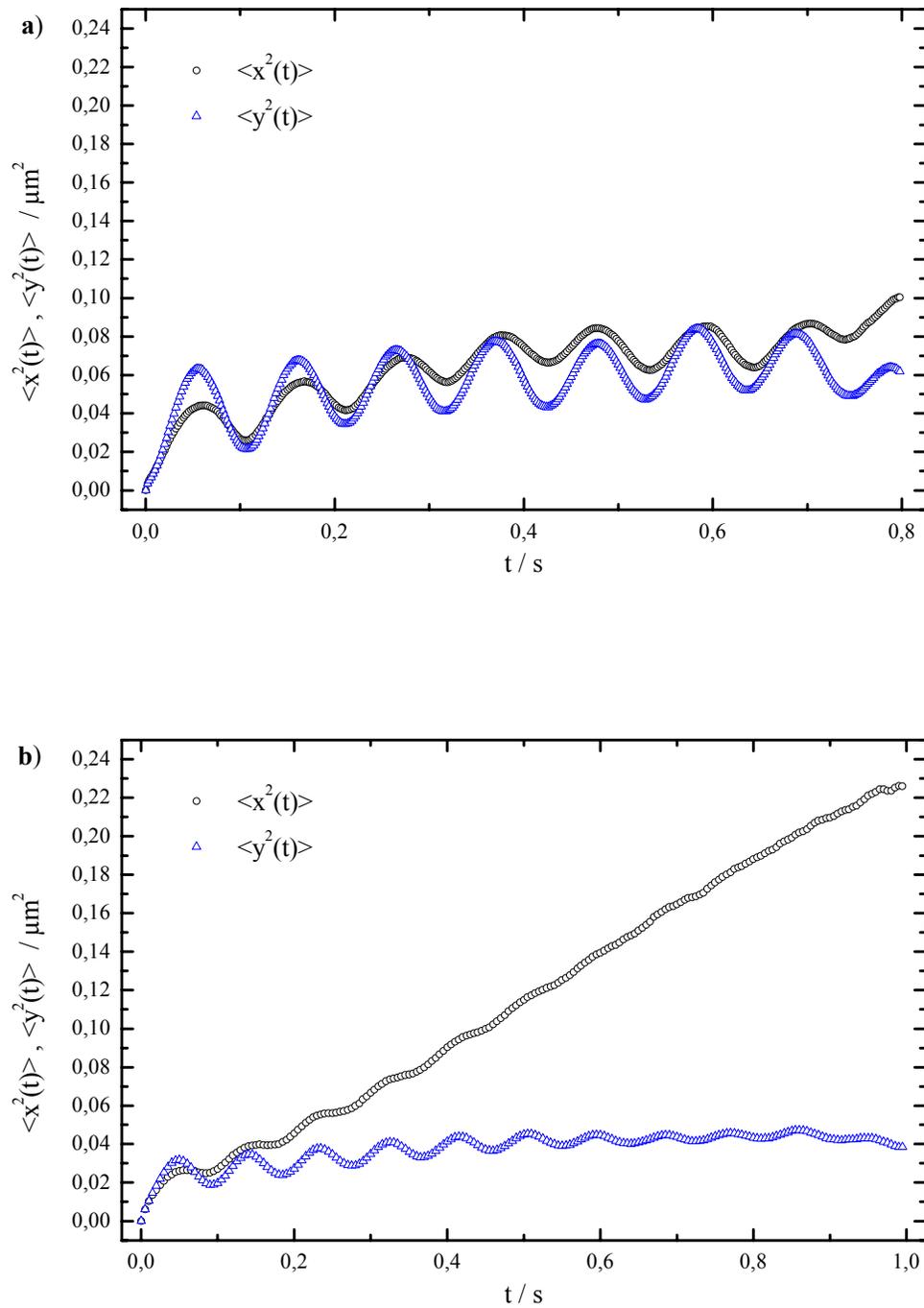


Abbildung 6-10: Vergleich der mittleren quadratischen Verrückungen gescherter Ebenen

a)  $\dot{\gamma}=10,61\text{ s}^{-1}$ ,  $n^*=0,119$ ,  $\sigma=329\text{ nm}$ b)  $\dot{\gamma}=11,22\text{ s}^{-1}$ ,  $n^*=0,028$ ,  $\sigma=170\text{ nm}$

Zeitentwicklung von  $\langle y^2(t) \rangle$ , die Partikelverrückungen wurden also auf die y-Achse projiziert. Die mittlere Periodendauer dieser Oszillation beträgt  $\Delta t = 0,105 \pm 0,003$  s, die Standardabweichung somit weniger als 3%.

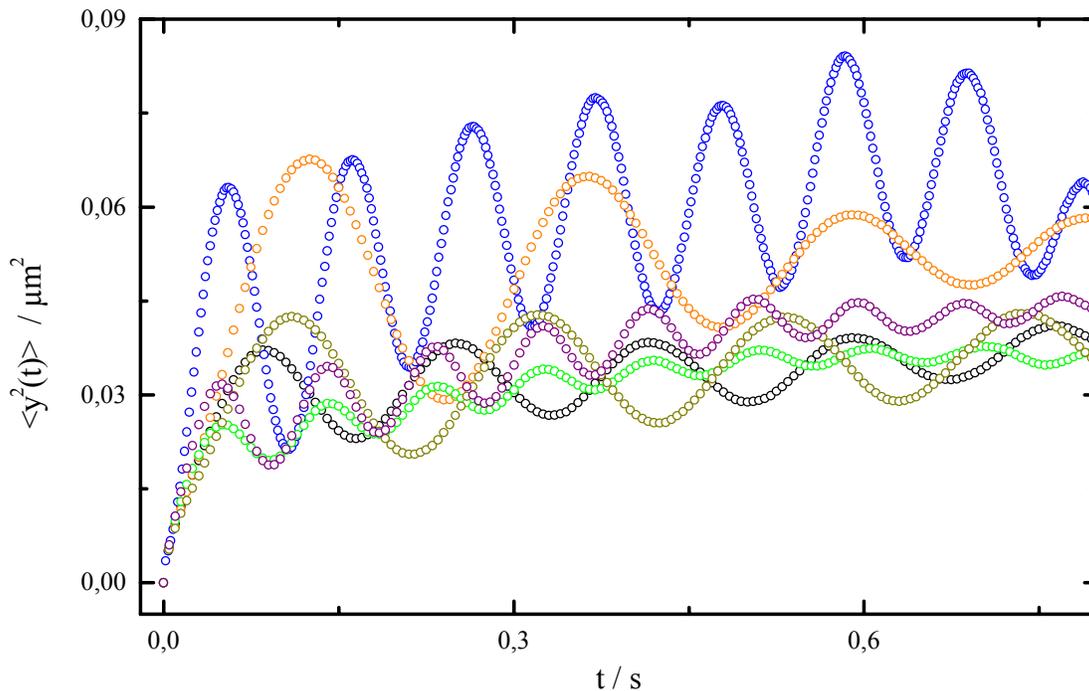
Bevor nun die Abhängigkeit der Oszillationen von Scherrate und Partikelzahldichte näher untersucht wird, soll noch einmal die Anisotropie des Systems betrachtet werden. Während nämlich die Oszillationen bei den y-Komponenten immer deutlich zu erkennen sind, treten sie bei den Projektionen auf die Scherrichtung oftmals in den Hintergrund. Abbildung 6-9 und Abbildung 6-10 zeigen beide Komponenten der mittleren quadratischen Verrückung für verschiedene Schergeschwindigkeiten und Partikelzahldichten. Die konvektive Ebenengeschwindigkeit (1. Moment des van Hove-Selfterms) wurde bei der Berechnung von  $\langle x^2(t) \rangle$  bzw.  $\langle y^2(t) \rangle$  abgezogen, so daß nur die diffusiven Partikelverrückungen Berücksichtigung fanden.

In Abbildung 6-9 werden zwei Messungen mit ähnlicher effektiver Partikelzahldichte  $n^*$  und unterschiedlicher Scherrate  $\dot{\gamma}$  verglichen. Während bei a) die Oszillation der mittleren quadratischen Verrückung auch in der Projektion auf die x-Achse (Scherrichtung) deutlich zu erkennen ist, ist sie bei b) im steilen Anstieg von  $\langle x^2(t) \rangle$  kaum noch aufzulösen. Das gleiche Ergebnis läßt sich aus Abbildung 6-10 ablesen, wobei bei diesen Messungen die Scherrate variiert und  $n^*$  konstant gehalten wurde. Der Verlauf von  $\langle x^2(t) \rangle$  reagiert also sowohl auf die Scherrate als auch auf die effektive Partikelzahldichte sehr sensibel, während bei  $\langle y^2(t) \rangle$  eine Änderung der Amplitude der Oszillation zu beobachten ist.

Der starke Anstieg der mittleren quadratischen Verrückung bedeutet eine kontinuierliche Verbreiterung der Wahrscheinlichkeitsverteilungen mit der Zeit. Offensichtlich geht also die Selbstkorrelation der Partikel in Scherrichtung mit steigender Scherrate schneller verloren. Gleiches geschieht, wenn  $n^*$  abnimmt und damit der Partikelabstand zunimmt, das Potential also weicher wird. Die laterale Selbstkorrelation hingegen bleibt weitgehend konstant und oszilliert um eine nahezu waagerechte Achse. Dies ist neben der Brechung der sechszähligen Symmetrie ein weiterer Hinweis auf die Anisotropie des Systems.

Zur Untersuchung der Periodizität und der Amplitude der Oszillationen bietet sich also die Projektion der mittleren quadratischen Verrückung auf die y-Achse an. In Abbildung 6-11 ist  $\langle y^2(t) \rangle$  für verschiedene Scherraten und Volumenbrüche aufge-

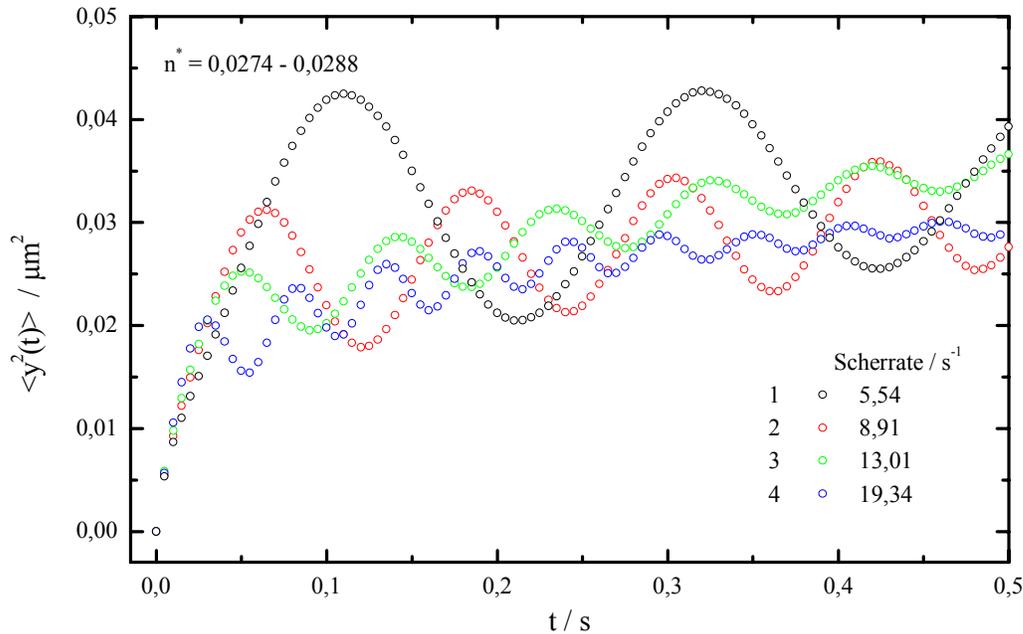
tragen. Deutlich unterscheiden sich Periodendauer und Amplitude der Oszillationen. Während die Periodendauer konstant zu bleiben scheint, vermindert sich häufig die Amplitude der Schwingung als Folge abnehmender Selbstkorrelation.



**Abbildung 6-11:  $\langle y^2(t) \rangle$  bei verschiedenen Scherraten und Volumenbrüchen**

Zuerst einmal soll untersucht werden, wie die Amplitude und die Periodendauer auf eine Änderung der Scherrate reagiert.

Abbildung 6-12 zeigt  $\langle y^2(t) \rangle$  für vier Messungen bei verschiedenen Scherraten von  $\dot{\gamma} = 5,54 - 19,34 \text{ s}^{-1}$ . Die effektive Partikelzahldichte variiert im Bereich von  $n^* = 0,0274 - 0,0288$  um weniger als 3 %. Es wird deutlich, daß sowohl die Periodendauer  $\Delta T$  als auch die Amplitude  $A$  der Oszillationen mit der Scherrate korreliert sind. Je größer die Scherrate, desto kleiner  $\Delta T$  und auch  $A$ . Die Ergebnisse aller in Frage kommenden Messungen sind in Tabelle 6-2 zusammengefaßt, wobei die Beispiele aus Abbildung 6-12 entsprechend farblich und numerisch gekennzeichnet sind. Für  $A$  wurde die größte auftretende Amplitude eingetragen.



**Abbildung 6-12: Einfluß der Scherrate auf Amplitude und Periodendauer der Oszillation.**

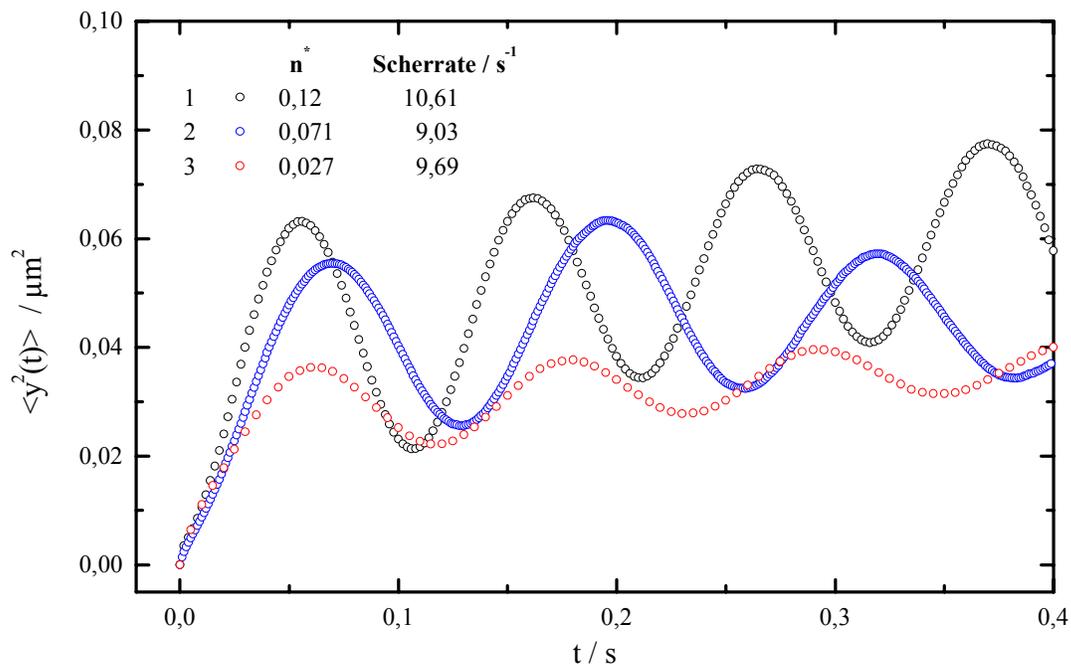
Während die Periodendauer mit zunehmender Scherrate gleichmäßig abnimmt, bleibt die Amplitude im mittleren Scherratenbereich nahezu konstant. Die Abhängigkeit der Periodendauer von der Scherrate ist leicht verständlich. Eine höhere Scherrate bedeutet einen größeren Geschwindigkeitsunterschied zwischen benachbarten Ebenen. Die Partikel einer Ebene sehen sich also pro Zeiteinheit häufiger periodisch wechselnden Potentialbereichen ausgeliefert, womit die Periodendauer der Oszillation abnimmt.

Die Abnahme der Amplitude mit der Scherrate kann damit erklärt werden, daß sich die Partikel mit steigender Ebenengeschwindigkeit immer weniger auf einem Zick-Zack-Kurs bewegen, sondern sich ihre Bewegung einer geraden Linie annähert (gestrichelte Pfeile in Abbildung 6-1). Die Differenz der Partikelbeweglichkeit zwischen Potentialmulde und -barriere nimmt somit ab, da sie sich nicht mehr so lange oder gar nicht mehr in der Mitte der Potentialmulden aufhalten.

**Tabelle 6-2: Amplitude und Periodendauer in Abhängigkeit von der Scherrate  $\dot{\gamma}$** 

Probe	Scherrate [s <sup>-1</sup> ]	$\Delta T$ [s]	A [*10 <sup>-3</sup> μm <sup>2</sup> ]	n* [*10 <sup>-3</sup> ]
CD17	4,60	0,243	38	29,7
CD17-1	5,54	0,205	22	27,4
CD17	6,66	0,171	14	26,0
CD17	7,87	0,148	15	26,7
CD17-2	8,91	0,121	13	28,4
CD17	9,69	0,117	14	27,1
CD17-3	13,01	0,095	5,70	28,2
CD17-4	19,34	0,054	5,13	28,8

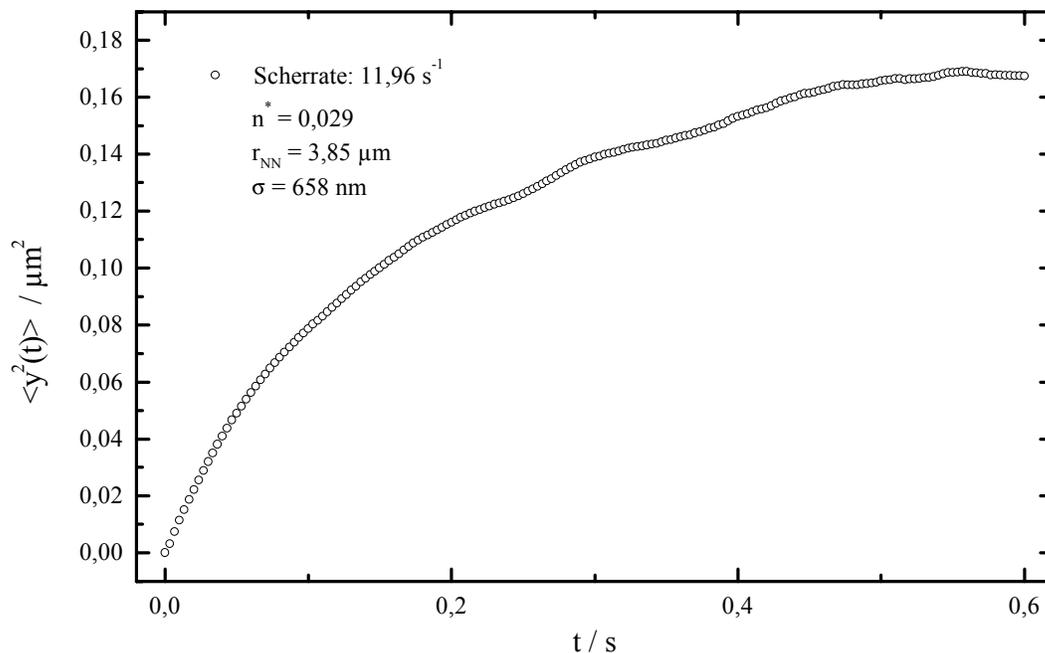
Abbildung 6-13 zeigt die mittlere quadratische Verrückung dreier Proben, die bei ähnlicher Scherrate, aber unterschiedlicher Partikelzahldichte gemessen wurde. Es deutet sich eine Abhängigkeit der Amplitude von der effektiven Partikelzahldichte an. Die Parameter sind in Tabelle 6-3 aufgelistet.

**Abbildung 6-13: Einfluß der Partikelzahldichte auf die Amplitude der Oszillation.**

**Tabelle 6-3: Amplitude in Abhängigkeit von der effektiven Partikelzahldichte**

Probe	$n^*$ [*10 <sup>-3</sup> ]	A [*10 <sup>-3</sup> μm <sup>2</sup> ]	Scherrate [s <sup>-1</sup> ]	ΔT [s]
BK2 - <b>1</b>	29,7	41,8	10,61	0,105
BK2 - <b>2</b>	27,4	29,8	9,03	0,125
CD17 - <b>3</b>	26,0	14,1	9,69	0,117

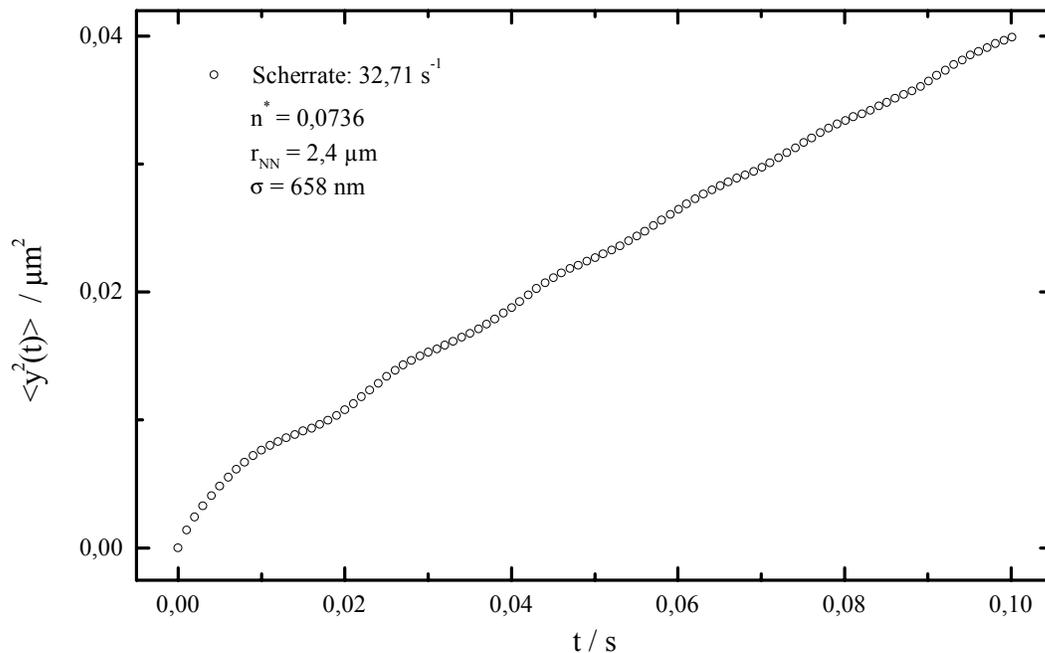
Wie bereits erwähnt, ist die Abnahme der effektiven Partikelzahldichte gleichzusetzen mit einem größeren Partikelabstand und damit einem weicherem Potential. Der Potentialunterschied zwischen Mulden und Barrieren ist dann geringer, so daß die Amplitude der Oszillation kleiner wird. Als Konsequenz sollten die Oszillationen der mittleren quadratischen Verrückung in lateraler Scherrichtung für geringe Volumenbrüche verschwinden.



**Abbildung 6-14: Grenzfall geringer Partikelzahldichte. Das Potential ist so weich, daß kaum Schwankungen der mittleren quadratischen Verrückung auftreten.**

Abbildung 6-14 zeigt  $\langle y^2(t) \rangle$  für eine Messung mit geringer effektiver Partikelzahl-dichte ( $n^* = 0,029$ ), die Scherrate betrug  $\dot{\gamma} = 11,96 \text{ s}^{-1}$ . Es handelt sich dabei um die Partikelsorte BK2, die im Vergleich zu CD17 eine geringere Oberflächenladung aufweist (Tabelle 3-1). Das Potential ist bei dieser Messung also sehr weich, wie auch der Abstand nächster Nachbarn von  $r_{\text{NN}} = 3,85 \text{ }\mu\text{m}$  beweist. Im mittleren Zeitbereich lassen sich gerade noch leichte Wellen erkennen. Diese Messung kann also in bezug auf den Partikelabstand als Grenzfall für das Auftreten von Zick-Zack-Bewegungen gesehen werden.

Der andere Grenzfall, nämlich der für hohe Ebenengeschwindigkeiten, ist in Abbildung 6-15 dargestellt. Bei einer Scherrate von  $\dot{\gamma} = 32,71 \text{ s}^{-1}$  kann hier nur bei starker Vergrößerung eine Oszillation festgestellt werden, deren Periodendauer etwa in der Größenordnung  $\Delta T = 0,02 \text{ s}$  zu vermuten ist.



**Abbildung 6-15: Grenzfall hoher Ebenengeschwindigkeit. Die Beweglichkeit der Partikel ist kaum noch durch unterschiedliche Potentialbereiche beeinflusst.**

Im Gegensatz zu den Beispielen in Abbildung 6-14 und Abbildung 6-15 lassen sich die Periodendauern von Messungen, die deutlich genug innerhalb dieser Grenzbe-

dingungen liegen, recht genau bestimmen. Die Standardabweichung lag bei allen Messungen unter 10 %, bei 85 % der Messungen sogar deutlich unter 5 %. Aus dem Geschwindigkeitsunterschied  $\Delta v$  zwischen der beobachteten Ebene und den Nachbarebenen und der Periodendauer der Oszillation kann nun die Wegstrecke  $s_x$  berechnet werden, die ein Partikel der Nachbarebenen innerhalb der Periodendauer relativ zur beobachteten Ebene in Scherrichtung zurückgelegt hat. In Tabelle 6-4 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung aufgelistet.

**Tabelle 6-4: Ergebnisse der Untersuchung der Partikeldynamik**

Probe	Ebene Nr.:	Scherrate [s <sup>-1</sup> ]	$v_x$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	$\Delta v$ [ $\mu\text{m/s}$ ]	$\Delta T$ [s]	$s_x$ [ $\mu\text{m}$ ]	a [ $\mu\text{m}$ ]
BK2	2	5,21	35,12	14,06	0,219	3,08	2,97
CD17	2	3,01	14,75	5,62	0,368	2,07	1,97
CD17	3	4,60	31,22	8,57	0,243	2,08	2,0
CD17	2	5,54	27,04	10,30	0,205	2,11	2,11
CD17	2	6,66	34,79	13,24	0,171	2,27	2,16
CD17	2	7,57	36,98	14,08	0,142	2,00	2,01
CD17	3	7,87	53,30	14,63	0,148	2,16	2,08
CD17	2	8,91	43,53	16,58	0,121	2,00	2,06
BK2	2	9,03	47,22	19,88	0,125	2,47	2,42
CD17	3	9,69	65,67	18,03	0,117	2,10	2,07
BK2	2	10,61	50,89	18,79	0,105	1,97	1,94
CD17	2	11,22	58,09	24,13	0,088	2,13	2,08
CD17	3	11,40	82,76	25,04	0,087	2,17	2,02
CD17	2	12,42	64,27	26,70	0,078	2,07	1,94
CD17	2	13,01	34,63	23,35	0,088	2,07	2,06
CD17	3	12,55	85,05	21,62	0,095	2,05	2,0
CD17	2	19,34	95,26	36,75	0,054	1,98	2,03

Die Messungen sind nach der Scherrate geordnet. Es wurden sowohl zweite als auch dritte Ebenen über dem Deckgläschen untersucht, allerdings konnten keine signifikanten Unterschiede der Form der Oszillationen festgestellt werden. In der letzten Spalte ist der Abstand a der nächsten Nachbarn in Scherrichtung aufgelistet.

Betrachtet man nun die innerhalb einer Periodendauer zurückgelegten Weglängen  $s_x$  in Scherrichtung, so wird deutlich, daß sie in fast allen Fällen sehr gut mit dem Abstand nächster Nachbarn  $a$  übereinstimmen. Dieses Ergebnis legt eindeutig den Schluß nahe, daß die Partikel gemäß Abbildung 6-1 eine Folge von periodischen Zick-Zack-Bewegungen ausführen, deren kleinste Einheit dem Sprung von einer Potentialmulde in die übernächste Potentialmulde entspricht, welche in Scherrichtung im Abstand  $a$  liegt. Dies widerspricht der Vorstellung, daß ein Partikel im Laufe einer Zick-Zack-Bewegung zwei gleichförmige Potentialmulden und zwei Barrieren (Abbildung 6-1) durchwandert. Die Periodendauer der Oszillation müßte in diesem Falle genau halb so groß sein, denn die Veränderung der Partikelbeweglichkeit würde in dieser Zeit zweimal wechseln.

Das führt zu dem Schluß, daß die beiden Potentialsprünge nicht als gleichberechtigt angesehen werden können. Plausibel wird dies, wenn man sich erneut vor Augen führt, daß die Partikel aus Ebene 1 auf der Strecke des Abstands nächster Nachbarn genau einmal die Partikel der übernächsten, 3. Ebene passieren müssen. Die Partikel der beobachteten zweiten Ebene sind also einem sich periodisch ändernden Potentialgefüge ausgesetzt, dessen Periodendauer genau der Dauer eines Sprungs um die Strecke des Abstands nächster Nachbarn  $a$  entspricht.

### 6.3 Zusammenfassung

Anhand des van Hove-Self- und Distinctterms gleitender Ebenen wurde der Einfluß von Scherung auf die Struktur und die Dynamik kristallin geordneter kolloidaler Suspensionen untersucht. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen konnten Scherraten bis  $\dot{\gamma}=33 \text{ s}^{-1}$  realisiert werden. Die Analyse der zweidimensionalen Paarkorrelationsfunktion gescherter Ebenen ließ einen Bruch der hexagonalen Symmetrie erkennen. Das Verhältnis von Stringabstand zu Partikelabstand innerhalb der Strings ist unter Scherung signifikant vergrößert. Als Grund für die Verbreiterung der Stringabstände wird eine Minimierung des Scherwiderstands als Folge der Verringerung der Potentialbarrieren zwischen den Partikeln benachbarter Ebenen vermutet. Eine Korrelation dieser Strukturdeformation mit der Scherrate oder dem Volumenbruch konnte im Rahmen der Experimente nicht belegt werden.

Bei den Untersuchungen zur Dynamik stand die Frage im Vordergrund, ob die Partikel einer gleitenden Ebene geradlinig in Scherrichtung strömen, oder ob sie periodisch laterale Bewegungen ausführen, um den Partikeln benachbarter Ebenen auszuweichen. Schon anhand von Partikeltrajektorien konnten solche Zick-Zack-Bewegungen nachgewiesen werden. Die Analyse des van Hove-Selfterms und der mittleren quadratischen Verrückung ließ deutlich eine periodische Veränderung der Partikelbeweglichkeit erkennen, wie sie beim Durchqueren wechselnder Potentialverhältnisse zu erwarten ist. Die Auswertung der Periodenlänge dieser Oszillationen ergab eine eindeutige Übereinstimmung mit der zu erwartenden Streckenlänge eines Zick-Zack-Sprungs.

Die Oszillationen der Partikelbeweglichkeit sind sowohl mit der Scherrate, als auch mit dem Volumenbruch korreliert. Mit steigender Scherrate lassen die Oszillationen nach, was darauf hinweist, daß die Partikel bei höheren Ebenengeschwindigkeiten keine lateralen Bewegungen mehr ausführen, sondern geradlinig in Scherrichtung strömen. Auch mit sinkender Partikelzahldichte vermindert sich die Amplitude der Oszillationen, die Weichheit des Potentials erfordert dann keine lateralen Partikelbewegungen mehr.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der Beschränkung der zeitlichen Auflösung auf 25 bzw. 30 Bilder pro Sekunde, ist die konventionelle Videomikroskopie nicht dazu geeignet, die Kurzzeitdynamik kolloidaler Suspensionen, sowie schnelle, gerichtete Partikelbewegungen - wie sie beispielsweise durch Scherung hervorgerufen werden - zu analysieren. Ziel dieser Arbeit war es, einen mikroskopischen Meßplatz aufzubauen, der es basierend auf einer Hochgeschwindigkeitskamera erlaubt, schnelle Partikelbewegungen aufzulösen, zu verfolgen und auszuwerten. Dazu wurde ein Programm entwickelt, welches die Möglichkeit bietet, die von der Kamera gelieferten digitalen Bilder mit Hilfe von Bildbearbeitungsoperatoren flexibel auf eine optimale Partikelerkennung und -verfolgung vorzubereiten. Die so extrahierten Partikelkoordinaten dienen zur Berechnung statistischer Größen, wie zum Beispiel der zweidimensionalen Paarkorrelationsfunktion  $g(x,y)$  und der mittleren quadratischen Verschiebung  $\langle x^2(t) \rangle$ , bzw.  $\langle y^2(t) \rangle$ .

Die Selbstdiffusion kolloidaler Partikel wurde mit einer zeitlichen Auflösung von bis zu  $10^{-3}$  s untersucht. Es wurde gezeigt, daß der lineare Charakter der Kurzzeitdiffusionskurve bei schwach geordneten Systemen mit dieser Bildwechselfrequenz noch nicht aufgelöst werden kann. Bei ungeordneten, verdünnten Suspensionen konnten im Kurzzeitbereich Abweichungen vom Gauß'schen Verhalten festgestellt werden, welche auf die Anwesenheit hydrodynamischer Wechselwirkungen hinweisen.

Zur Untersuchung gescherter kolloidaler Suspensionen wurden zwei Scheranordnungen für die mikroskopische Beobachtung entwickelt: eine Durchflußscherzelle und eine koaxiale Kegel-Zylinder-Scherzelle. Es konnte gezeigt werden, daß die hexagonale Symmetrie ruhender kristalliner Ebenen unter Scherung gebrochen wird. Im untersuchten Scherratenbereich vergrößern sich die Stringabstände, während die Partikel innerhalb der Strings zusammenrücken. Die Darstellung von Trajektorien belegte, daß die Partikel sich bei niedrigen Scherraten auf einem zur Scherrichtung lateralen Zick-Zack-Kurs bewegen, um so den Scherwiderstand zu minimieren. Die Periodizität der Bewegung konnte anhand der Partikelbeweglichkeit verifiziert und quantifiziert werden. Die Amplitude dieser Oszillationen ver-

mindert sich mit steigender Scherrate, was darauf hinweist, daß der laterale Zick-Zack-Kurs in eine gradlinige Bewegung übergeht.

Diese Ergebnisse dokumentieren, daß die Hochgeschwindigkeitsvideomikroskopie sich sehr gut zur Untersuchung der rheologischen Mechanismen in kolloidalen Suspensionen eignet und somit eine wichtige Ergänzung zu den etablierten Streumethoden darstellt. Da viele der rheologisch interessanten Effekte erst bei höher konzentrierten Dispersionen auftreten, als sie hier untersucht werden konnten, wäre es wünschenswert, die gegebenen optischen Beschränkungen zu umgehen. Damit ist in erster Linie der Kontrastverlust durch Mehrfachstreuung gemeint, der eine videomikroskopische Untersuchung bei höheren Volumenbrüchen verhindert. Abhilfe könnte hierbei die Verwendung von scherstabilen, indexgematchten Kern-Schale-Partikeln schaffen, die aufgrund ihrer durchsichtigen Hülle weniger zur Mehrfachstreuung beitragen. Verfahren zur Präparation und Charakterisierung solcher Partikel werden zur Zeit in diesem Arbeitskreis entwickelt.

Um die mikroskopischen Mechanismen rheologischer Effekte direkt beobachten zu können, bietet sich ein experimenteller Aufbau an, bei dem ein Rheometer mit einem inversen Auflichtmikroskop kombiniert wird. Die Untersuchung der Partikelbewegungen könnte so mit Hilfe einer geeigneten optischen Meßzelle unter rheologisch kontrollierten Bedingungen erfolgen. Da die Leistungsfähigkeit der Rechner in den letzten Jahren stark zugenommen hat, wäre es sogar denkbar, daß mit Hilfe von schnellen Algorithmen zur Bildbearbeitung und Partikelerkennung bzw. -verfolgung eine zeitgleiche Online-Analyse der Struktur und der Dynamik von gescherten kolloidalen Suspensionen erfolgt.

## Literaturverzeichnis

- [1] R. Brown, *Phil. Mag.* **4**, 161 (1828)
- [2] D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London (1980)
- [3] W. Ostwald, *Kolloid-Z.* **1**, 291, 331 (1907)
- [4] P. P. von Weimarn, *Kolloid-Z.* **2**, 76 (1907/08)
- [5] H. Staudinger, H. Fritsch, *Helv. Chim. Acta.* **5**, 785, (1922)
- [6] K. Vondermaßen, Dissertation, Aachen (1994)
- [7] J. Bongers, H. Manteufel, H. Versmold, K. Vondermaßen, *J. Chem. Phys.* **108**, 9937 (1998)
- [8] J. Bongers, Dissertation, Aachen (1995)
- [9] H. Manteufel, Dissertation, Aachen (1999)
- [10] K. Vondermaßen, J. Bongers, A. Müller, H. Versmold, *Langmuir* **10**, 1351 (1994)
- [11] D. G. Grier, C. A. Murray, *J. Chem. Phys.* **100**, 9088 (1994)
- [12] B. J. Ackerson, *J. Rheol.* **34**, 553 (1990)
- [13] H. M. Laun, R. Bung, S. Hess, W. Loose, O. Hess, K. Hahn, E. Hädicke, R. Hingmann, F. Schmidt, P. Lindner, *J. Rheol.* **36**, 743 (1992)
- [14] L.B. Chen, B. J. Ackerson, C. F. Zukoski, *ibid.* **38**, 193 (1994)

- [15] A. J. Banchio, J. Bergenholtz, G. Nägele, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1792 (1999)
- [16] H. Versmold, S. Musa, A. Bierbaum, *J. Chem. Phys.* **116**, 1 (2002)
- [17] P. C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, M. Decker Inc., New York – Basel (1977)
- [18] J. Tyndall, *Philos. Mag.* **37**, 384 (1869)
- [19] Kolloide, *Vorstöß in die Nanowelt*, BASF
- [20] H. Sonntag, *Lehrbuch der Kolloidwissenschaften*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1977)
- [21] B. V. Derjaguin, N. V. Churaev, V. M. Muller, *Surface Forces, translated from: Poverkhnostnye Sily*, Plenum, New York (1987)
- [22] H. R. Kruyt, Editor, *Colloid Science*, Elsevier, New York (1952)
- [23] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948)
- [24] B. Derjaguin, L. Landau, *Acta Phys. Chim.* **14**, 633 (1941)
- [25] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press (1986)
- [26] R. J. Hunter, *Foundation of Colloid Science*, Oxford Science Publications (1989)
- [27] G. H. Vineyard, *Phys. Rev.*, **110**, 999 (1958)
- [28] G. K. Batchelor, *J. Fluid Mech.* **74**, 1 (1976)
- [29] H. Versmold, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 763 (1995)

- [30] H. Versmold, P. Lindner, *Langmuir* **10**, 3043 (1994)
- [31] B. J. Ackerson, P. N. Pusey, *Phys Rev. Lett.* **8**, 1033 (1988)
- [32] M. D. Haw, W. C. K. Poon, P. N. Pusey, *Phys. Rev. E* **57**, 6859 (1998)
- [33] Ch. Dux, H. Versmold, V. Reus, Th. Zemb, P. Lindner, *J. Chem. Phys.* **104**, 6369 (1996)
- [34] A. Kotera, K. Furusawa, Y. Takeda, *Kolloid-Z und Z.-Polymer* **239**, 677 (1970)
- [35] Ch. Dux, Dissertation, Aachen (1997)
- [36] J. W. Goodwin, R. H. Ottewil, R. Pelton, *Colloid Polym. Sci.* **257**, 1979 (1979)
- [37] M. S.-D. Juang, I. M. Krieger, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **14**, 2089 (1976)
- [38] F. Horn, Dissertation, Freiburg (1999)
- [39] M. Hüser, Diplomarbeit, Aachen (1989)
- [40] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications*, Academic Press, London (1981)
- [41] Wittig, Dissertation, Dortmund (1984)
- [42] G. Göke, *Moderne Methoden der Lichtmikroskopie*, W. Keller & Co, Stuttgart (1988)
- [43] P. Haberäker, *Digitale Bildverarbeitung: Grundlagen und Anwendung*, Hanser Studienbücher, München, Wien (1991)
- [44] B. Jähne, *Digitale Bildverarbeitung*, Springer Verlag, Heidelberg (1991)

- [45] R. Klette, P. Zamperoni, *Handbuch der Operatoren für die Bildbearbeitung*, Vieweg, Wiesbaden (1992)
- [46] J. Hoshen, R. Kopelman, *Phys. Rev. B* **14**, 3428 (1980)
- [47] J. Bongers, H. Manteufel, K. Vondermaßen, H. Versmold, *Colloids and Surfaces A*, **142**, 381 (1998)
- [48] P. N. Pusey, *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, Hansen, Levesque, Zinn-Justin, Elsevier, Amsterdam (1991)
- [49] A. Brands, Dissertation, Aachen (1998)
- [50] B. Cichocki, B. U. Felderhof, *J. Chem. Phys.* **89**, 1049 (1988)
- [51] J. Bongers, H. Versmold, *J. Chem. Phys.* **104**, 1 (1996)
- [52] P.N. Segrè, O.P. Behrend, P.N. Pusey, *Phys. Rev. E* **52**, 5070 (1995)
- [53] M. D. Carbajal-Tinoco, G. Cruz de León, J. L. Arauz-Lara, *Phys. Rev. E* **6**, 6962 (1997)
- [54] H. Acuna, M. D. Carbajal-Tinoco, J. L. Arauz-Lara, M. Medina-Noyola, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 5802 (1998)
- [55] W. van Megen, S. M. Underwood, *J. Chem. Phys.* **88**, 7841 (1988)
- [56] J. P. Boon, S. Yip, *Molecular Hydrodynamics*, McGraw-Hill, New York (1980)
- [57] A. van Veluwen, H. N. W. Lekkerkerker, *Phys. Rev. A* **7**, 3758 (1988)
- [58] L. B. Chen, C. F. Zukoski, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 44 (1990)
- [59] R. A. Lionberger, *J. Rheol.* **42**, 843 (1998)

- [60] W. Loose, B. J. Ackerson, *J. Chem. Phys.* **101**, 7211 (1994)
- [61] H. J. M. Hanley, J. C. Rainwater, N. A. Clark, B. J. Ackerson, *J. Chem. Phys.* **79**, 4448 (1983)



# Lebenslauf

Ulf Bongers  
Keltenstraße 27  
52074 Aachen

geboren am 13.09 1967 in Dinslaken  
ledig

## Schule

1973 - 1977	Grundschule Wesel
1977 - 1986	Konrad-Duden-Gymnasium Wesel
05/1986	Abschluß: Abitur

## Wehrdienst

07/1986 - 09/1987	Grundwehrdienst als Nachschubbuchführer in Rheine und Wesel
-------------------	---

## Studium

10/1987 - 10/1988	Studienfach: Elektrotechnik, RWTH-Aachen
10/1988 - 05/1996	Studienfach: Physik, RWTH-Aachen
Diplomarbeit	Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der viskoelastischen Parameter und zum dielektrischen Verhalten frei suspendierter Erythrozyten im inhomogenen elektromagnetischen Hochfrequenzfeld
05/1996	Diplom in Physik

## Promotion

03/1997 - 03/2002	Institut für Physikalische Chemie, RWTH-Aachen
Thema	Digitale Bildverarbeitung schneller Partikelbewegungen in kolloidalen Suspensionen
07. Juni 2002	Tag der mündlichen Prüfung

