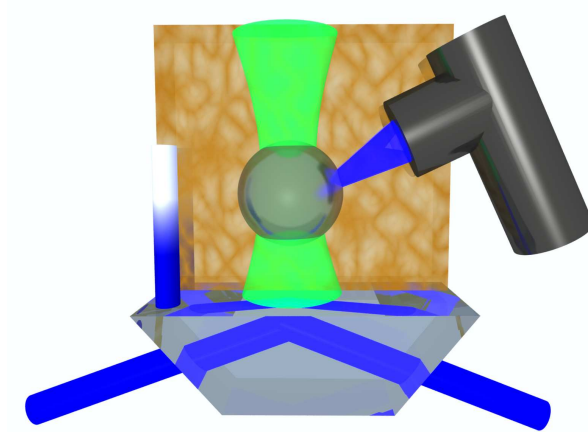


# Messung kritischer Casimir-Kräfte mit TIRM



Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart zur  
Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Johann Christopher Hertlein

aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. Clemens Bechinger

Mitberichter: Prof. Dr. Harald Giessen

Tag der Einreichung: 15. September 2008

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Oktober 2008

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart 2008



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>5</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>13</b>
2.1 Kolloide . . . . .	13
2.2 Der Casimir-Effekt . . . . .	14
2.3 Der kritische Casimir-Effekt . . . . .	16
2.3.1 Phasendiagramm einer binären Mischung . . . . .	17
2.3.2 Theoretische Vorhersagen . . . . .	18
2.3.3 Bisherige Experimente zu kritischen Casimir-Kräften . . . . .	22
2.4 Kolloide in binären Flüssigkeiten . . . . .	25
<b>3 Die Messmethode Total Internal Reflection Microscopy (<i>TIRM</i>)</b>	<b>27</b>
3.1 Evaneszente Lichtstreuung . . . . .	27
3.2 Datenauswertung und Potentialbestimmung . . . . .	29
3.3 Mit <i>TIRM</i> untersuchte Wechselwirkungen . . . . .	33
3.3.1 Gravitation . . . . .	33
3.3.2 Lichtkräfte . . . . .	33
3.3.3 Elektrostatische Wechselwirkung . . . . .	34
3.3.4 Van der Waals Wechselwirkung . . . . .	35
3.3.5 Zusammenspiel der Wechselwirkungen . . . . .	36
3.4 Methoden der Abstandsbestimmung . . . . .	36
3.4.1 Sticking-Methode . . . . .	37
3.4.2 Hydrodynamische Methode . . . . .	37
<b>4 Experimentelle Aufbauten</b>	<b>39</b>
4.1 Der <i>TIRM</i> Aufbau . . . . .	39
4.2 Eine temperierbare Probenzelle für <i>TIRM</i> . . . . .	42

---

4.3	Videomikroskopie und Akustooptische Deflektoren . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Experimentelle Bestätigung eines neuen Streumodells für <i>TIRM</i></b>	<b>47</b>
5.1	Experimentelle Befunde . . . . .	47
5.2	Intensitäts-Abstands-Abhängigkeit bei <i>TIRM</i> Experimenten . . . . .	51
5.3	Experimentelle Untersuchung mit $2\lambda$ - <i>TIRM</i> . . . . .	56
<b>6</b>	<b>Messung kritischer Casimir-Kräfte</b>	<b>65</b>
6.1	Experimentelle Parameter . . . . .	65
6.2	Kritische Casimir-Kräfte zwischen Kolloid und Substrat . . . . .	68
6.2.1	NaOH behandeltes Substrat . . . . .	68
6.2.2	HMDS behandeltes Substrat . . . . .	71
6.2.3	Vergleich mit theoretischen Vorhersagen . . . . .	73
6.3	Nicht kritische Effekte: Kapillarkondensation . . . . .	75
<b>7</b>	<b>Laterale kritische Casimir-Kräfte auf chemisch strukturierten Substraten</b>	<b>83</b>
7.1	Probenpräparation . . . . .	84
7.2	Kolloidsystem auf einem homogenen Substrat . . . . .	85
7.3	Kolloidsystem auf chemisch strukturierten Substraten . . . . .	86
7.3.1	Kolloidsystem an einer HMDS/NaOH behandelten Grenzfläche . . . . .	87
7.3.2	Kolloidsystem auf FIB-strukturierten Substraten . . . . .	88
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>95</b>
<b>9</b>	<b>Ausblick</b>	<b>99</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>103</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>111</b>
	<b>Erklärung</b>	<b>113</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>114</b>

# Abstract

In this work critical Casimir forces have been measured directly in a system consisting of a colloidal particle suspended in a binary liquid mixture in front of a substrate. Critical Casimir forces are a classical analogue to Casimir forces, a phenomenon known since 1948 stemming from a confinement of zero point fluctuations of the electromagnetic field in vacuum by two perfectly conducting plates leading to an attraction.

In analogy to that Fisher and de Gennes found in 1978 that confining critical fluctuations of a binary liquid mixture should also lead to forces between the confining surfaces. Since 1978 a lot of theoretical work has been put into investigating this critical phenomenon. One main result is, that critical Casimir forces can be described by universal scaling functions depending on the ratio of the distance between the opposing surfaces and the correlation length of the mixture. The correlation length describes the spatial extension of the fluctuations and depends strongly on temperature via a power law. These scaling functions depend on the universality class of the system under investigation (Ising, XY, Heisenberg) and are positive or negative depending on whether the opposing surfaces prefer the same or different component of the liquid mixture. This leads in the following to attractive or repulsive critical Casimir forces. Critical Casimir forces have been observed in multiple systems, e.g. bringing about a change in film thickness of wetting films on a substrate, but have not been measured directly in force measurements.

This is where the *TIRM* method comes into play. Total Internal Reflection Microscopy (*TIRM*) is a technique capable of measuring forces between a colloidal particle and an underlying substrate with a resolution down to the femtonewton range. In *TIRM*, a laser beam is totally reflected at the interface between a glass substrate and the liquid containing the colloidal particle. A totally reflected beam creates an evanescent field at the interface, leaking into the liquid. The intensity of this evanescent field decays exponentially with a penetration depth in the range of several hundred nanometres, given by optical parameters of the setup.

A colloidal particle undergoing Brownian motion at this interface scatters light out of the evanescent field due to its differing index of refraction from the surrounding medium. The intensity of scattered light depends crucially on the elevation of the particle above the

substrate.

Recording a time series of scattered intensity one can relate the recorded intensity to the corresponding elevation and from this determine the probability to find the particle at a certain elevation. Knowing the probability distribution and inverting the Boltzmann factor one obtains the interaction potential of a colloidal particle in front of a substrate in terms of the thermal energy  $k_B T$ .

In most cases, the dependency between elevation and scattered intensity is an exponential displaying the same decay constant as the evanescent field. For some optical parameters, the *TIRM* technique can display deviations from the expected interaction potentials. In the first part of this work these distortions have been found to depend on polarisation of the incident light, penetration depth of the evanescent field and the particle wall distance and are due to multiple reflections between the two opposing surfaces. Largest deviations from the expected potential shape are found for s-polarised light and a large penetration depth. Using a *TIRM* setup based on simultaneous measurement of 2 wavelength ( $2\lambda$  *TIRM*) we were able to experimentally verify a new scattering model for *TIRM*. This new scattering model displays deviations in the intensity distance relation for the abovementioned parameters under which deviations are found to occur in the interaction potentials. The agreement between calculated and measured intensity distance relations is excellent and even allows correcting potentials displaying optical artefacts.

The new insights into the scattering problem for *TIRM* yield valuable information for experimentalists concerning 'safe' parameters for *TIRM* experiments and can prevent interpretation of optical artefacts as interactions between particle and substrate.

A further novelty for the *TIRM* technique is the design of a temperature controllable sample cell. This sample cell has been constructed and improved during this work and is the essential parameter in experiments investigating critical Casimir forces.

While the first part of this work is more based on technical questions for *TIRM* and on improving the *TIRM* technique, the second part is fully dedicated to critical Casimir forces.

Being capable of measuring forces between a colloidal particle and a substrate in a liquid, *TIRM* has been applied in this work to measure critical Casimir forces. Compared to the original publication of Fisher and de Gennes, where two parallel plates have been considered, we changed the confining parallel plates geometry into a geometry of sphere and wall (particle and substrate). For this geometry recent theoretical predictions exist and can be compared to our results.

Experiments in a binary mixture of water and 2,6-lutidine with two different colloidal particles at the critical composition attractive as well as repulsive critical Casimir forces are observed. This is conform with the prediction that symmetric boundary conditions lead to attractive, whereas asymmetric boundary conditions to repulsive forces. As expected the observed forces strongly depend on temperature and gain strength upon approaching the

critical point. The surfaces can easily be tailored to be attractive or repulsive by chemical treatment of the substrate.

Comparing experimental results with scaling functions obtained by Monte Carlo simulation results for the 3d-Ising model an excellent agreement is found.

Away from the critical composition we observe a completely different behaviour. Approaching the coexistence line at a fixed composition off criticality the interaction potentials show no change with temperature until suddenly the particle is strongly trapped in a deep potential well close to the substrate. We attribute this to a mechanism termed capillary condensation, i. e. the formation of a capillary bridge rich in the preferred component between particle and substrate. As expected this bridge formation is observed only on the side of the phase diagram poor in the component preferred by the opposing surfaces. A mechanism like this has been already discussed as a reason for aggregation of colloidal particles suspended in off-critical binary mixtures. The transition between critical behaviour and capillary condensation is no sharp transition but a rather soft crossover. The bridge formation announces itself in experiments at compositions in between the mentioned extremes of critical behaviour and capillary condensation.

Having observed critical Casimir forces in a colloidal system it is tempting to apply them as a tool in a system consisting of multiple particles. The sensitivity to temperature changes allows to control the pair potential between particles as well as the potential between particle and substrate.

Critical Casimir forces as a tool in colloidal suspensions is the topic of the last part of this thesis. For multiple particles in the same binary mixture of water and 2,6- lutidine we observe an attraction upon approaching the critical point. This has been observed for different kinds of particles. The attraction has been expected, as particles being of the same type always yield symmetric boundary condition for the binary mixture and with this have the same preference.

Interesting effects can be observed when keeping the substrate no longer homogeneous with respect to the preference for water or lutidine, but introducing a chemical patterning of the surface. For larger lengthscales in the range of  $\mu\text{m}$ , this structuring has been done by treating a substrate with HMDS, rendering it hydrophobic and then removing part of it by soaking it with NaOH, rendering this part hydrophilic. On the hydrophilic side of the substrate, hydrophilic particles aggregate to colloidal sheets, or monolayers on the substrate due to attractive particle particle and particle wall interactions. On the hydrophobic side one obtains a different behaviour. Particles being repelled from the substrate by repulsive critical casimir forces aggregate into colloidal islands consisting of multiple layers of particles.

Structuring the surface on the lengthscale of the colloid can be achieved by the use of a focussed ion beam (FIB) on a HMDS substrate. The FIB allows to remove parts of the HMDS layer locally and with this yields a contrast in preference on the nanometre scale.

Colloidal particles in a binary mixture follow this chemical patterning of the substrate and are localized strongly at the spots, where HMDS has been removed by the FIB. Quantitative analysis of this behaviour has been done and we find a lateral force, which leads to the localization of particles.

With the obtained results and the mentioned ideas critical Casimir forces have not only been measured directly in a colloidal system in good agreement with long present theoretical predictions but could prove themselves a very useful tool to manipulate and control colloidal suspensions.

Parts of this work have been already published:

- L. Helden, E. Eremina, N. Riefler, C. Hertlein, C. Bechinger, Y. Eremin and T. Wriedt (2006). "Single-particle evanescent light scattering simulations for total internal reflection microscopy." *Applied Optics* 45(28): 7299-7308.
- N. Riefler, E. Eremina, C. Hertlein, L. Helden, Y. Eremin, T. Wriedt and C. Bechinger (2007). "Comparison of T-matrix method with discrete sources method applied for total internal reflection microscopy." *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 106(1-3): 464-474.
- C. Hertlein, N. Riefler, E. Eremina, T. Wriedt, Y. Eremin, L. Helden and C. Bechinger (2008). "Experimental verification of an exact evanescent light scattering model for TIRM." *Langmuir* 24(1): 1-4.
- C. Hertlein, L. Helden, A. Gambassi, S. Dietrich and C. Bechinger (2008). "Direct measurement of critical Casimir forces." *Nature* 451(7175): 172-175.
- A. Gambassi, C. Hertlein, L. Helden, S. Dietrich and C. Bechinger (2008). "The critical Casimir effect: Universal fluctuation-induced forces at work." *Europhysics News* (accepted).
- F. Soyka, O. Zvyagolskaya, C. Hertlein, L. Helden and C. Bechinger (2008). "Critical Casimir forces in colloidal suspensions on chemically patterned surfaces." (submitted).



# Einleitung

In dieser Arbeit werden kritische Casimir-Kräfte zwischen einem Kolloidpartikel in einer binären Flüssigkeitsmischung und einem Substrat direkt gemessen. Kritische Casimir-Kräfte sind ein klassisches Analogon zum Casimir-Effekt in der Quantenelektrodynamik (QED), 1948 entdeckt von Hendrik Casimir und benannt nach seinem Entdecker. Der Casimir-Effekt beruht auf einer Einschränkung der Nullpunktsfluktuationen des elektromagnetischen Feldes durch zwei perfekt-leitende Platten und führt zu einer attraktiven Wechselwirkung.

Analog dazu berechneten Michael Fisher und Pierre-Gilles de Gennes 1978, dass die Einschränkung von Fluktuationen einer binären Flüssigkeitsmischung in der Nähe der kritischen Punkts ebenfalls zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den beschränkenden Oberflächen führt. Der QED-Casimir-Effekt hat somit ein klassisches Analogon, welches als kritischer Casimir-Effekt bezeichnet wird.

Mit das wichtigste Ergebnis darauffolgender theoretischer Arbeiten zum kritischen Casimir-Effekt ist, dass die auftretenden Kräfte durch universelle Skalenfunktionen beschrieben werden können, die vom Verhältnis des Abstands der Oberflächen und der Korrelationslänge der Fluktuationen abhängen. Die Korrelationslänge beschreibt die räumliche Ausdehnung der Fluktuationen und hängt über ein Potenzgesetz stark von der Temperatur der Flüssigkeit ab. Die Skalenfunktionen hängen von der Universalitätsklasse (Ising, XY oder Heisenberg) des jeweils untersuchten Systems ab und sind positiv oder negativ, je nachdem ob die gegenüberliegenden Oberflächen symmetrische oder antisymmetrische Randbedingungen für das fluktuierende Medium darstellen. Positive oder negative Werte der Skalenfunktion führen zu attraktiven oder repulsiven kritischen Casimir-Kräften. Von experimenteller Seite her wurden kritische Casimir-Kräfte in unterschiedlichen Systemen beobachtet, z.B. als Ursache einer Filmdickenänderung in Benetzungsfilmen, allerdings wurden sie noch nie direkt gemessen.

Zur direkten Messung kritischer Casimir-Kräfte wird in dieser Arbeit die *TIRM* Methode

verwendet. Total Internal Reflection Microscopy, oder kurz *TIRM* ist in der Lage Kräfte zwischen einem Kolloidpartikel und einem Substrat in einer Flüssigkeit mit einer Empfindlichkeit im Bereich von einigen Femtonewton direkt zu messen.

Bei *TIRM* wird ein Laserstrahl an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der Flüssigkeit, in der das Partikel suspendiert ist, totalreflektiert. Durch die Totalreflektion entsteht ein evaneszentes Lichtfeld, dessen Intensität mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche exponentiell mit einer Eindringtiefe im Bereich von mehreren hundert Nanometern abnimmt. Die Eindringtiefe hängt von optischen Parametern des Experiments ab.

Ein Kolloidpartikel mit einem von der Flüssigkeit unterschiedlichen Brechungsindex, welches sich auf Grund von Brown'scher Bewegung nahe der Grenze bewegt, streut Licht aus dem evaneszenten Feld. Die Intensität des gestreuten Lichts hängt sehr empfindlich von der Höhe des Partikels über dem Substrat ab.

Ist die Abhängigkeit zwischen Streuintensität und Partikel-Substrat-Abstand bekannt, so kann aus einer aufgezeichneten Zeitreihe an Intensitäten die zugehörigen Abstände berechnet werden. Durch erstellen eines Histogramms lässt sich die Wahrscheinlichkeit  $p(z)$  bestimmen, dass sich ein Kolloidpartikel in einem Abstand  $z$  über dem Substrat befindet. Durch Invertieren des Boltzmann-Faktors erhält man aus der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p(z)$  das Wechselwirkungspotential für ein Kolloidpartikel vor einem Substrat in Einheiten der thermischen Energie  $k_B T$ .

Für die meisten experimentellen Parameter ist der Zusammenhang zwischen Streuintensität des Partikels und dem Partikel-Wand-Abstand eine Exponentialfunktion mit der selben Zerfallskonstante wie das evaneszente Feld. Für einige optische Parameter weisen die mit *TIRM* bestimmten Wechselwirkungspotentiale allerdings Abweichungen von der zu erwartenden Potentialform auf.

Im ersten Teil dieser Arbeit, wird die Abhängigkeit dieser Abweichungen von der Eindringtiefe des evaneszenten Felds, dem Partikel-Wand-Abstand sowie der Polarisation des beleuchtenden Lasers untersucht. Die gefundenen Abweichungen sind für S-polarisierte Beleuchtung und große Eindringtiefen am größten und scheinen ihre Ursache in Mehrfachreflektionen zwischen Partikel und Substrat zu haben. Unter Verwendung eines neuen 2-Wellenlängen *TIRM* Experiments wird in dieser Arbeit ein neues Streumodell für *TIRM* untersucht, welches explizit Mehrfachreflektionen berücksichtigt. Die gewonnenen neuen Erkenntnisse bezüglich des Streuverhaltens bei *TIRM* liefern wertvolle Informationen für Experimentatoren bei der Wahl 'sicherer' Parameter, unter denen die exponentielle Intensitäts-Abstands-Abhängigkeit gültig ist. So kann eine fälschliche Interpretation optischer Artefakte als physikalische Wechselwirkung zwischen Kolloid und Substrat verhindert werden.

Eine weitere Neuerung die sich für *TIRM* in dieser Arbeit ergeben hat ist eine temperierbare Probenzelle, ein wichtiger Bestandteil der Experimente zu kritischen Casimir-Kräften. Nachdem im ersten Teil dieser Arbeit die Grundlagen für die Experimente zu kritischen

---

Casimir-Kräften gelegt wurden, widmet sich der Rest dieser Arbeit ihrer experimentellen Untersuchung. Um kritische Casimir-Kräfte direkt zu messen wurde die *TIRM* Methode angewandt. Im Vergleich zu den planparallelen Platten in den Berechnungen von Fisher und de Gennes bilden in diesem Experiment das Kolloidpartikel und das Substrat die beschränkenden Oberflächen für eine binäre Mischung. In Experimenten in einer binären Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin werden für zwei unterschiedliche Partikelsorten bei der kritischen Komposition attraktive bzw. repulsive Beiträge zu den Wechselwirkungspotentialen beobachtet. Dies ist in guter Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen, dass kritische Casimir-Kräfte attraktiv oder repulsiv sind, je nachdem ob die benachbarten Oberflächen identische oder unterschiedliche Komponenten der Flüssigkeitsmischung bevorzugen. Ein direkter Vergleich der Potentialbeiträge mit Skalenfunktionen bestimmt mittels Monte-Carlo Simulationen zeigt eine exzellente Übereinstimmung.

Abseits der kritischen Komposition beobachtet man eine vollkommen unterschiedliche Wechselwirkung zwischen Partikel und Substrat. Die gemessenen Potentiale zeigen einen Beitrag, der auf Kapillarkondensation zwischen Partikel und Substrat zurückgeführt werden kann, und der sich klar von kritischen Casimir-Kräften unterscheidet. Wie zu erwarten ist, beobachtet man die Kapillarkondensation auf der Seite des kritischen Punktes in Bezug auf die Komposition, die arm in der bevorzugten Komponente der Oberflächen ist.

Die Beobachtung von kritischen Casimir-Kräften in Systemen bestehend aus lediglich einem Partikel ermutigen Experimente in Mehrpartikelsystemen. Dies ist Thema des letzten Teils dieser Arbeit.

Im letzten Kapitel wird untersucht, inwieweit kritische Casimir-Kräfte eine nützliche Anwendung in Kolloidsystemen finden können. Dazu werden zuerst Experimente durchgeführt, die die Paarwechselwirkung zwischen Kolloiden demonstrieren. Mehrere identische Kolloidpartikel in einer binären Mischung zeigen eine attraktive Wechselwirkung vermittelt durch kritische Casimir-Kräfte. Diese Attraktion ist zu erwarten, da identische Partikel per se auch identische Randbedingungen für die binäre Mischung darstellen.

Desweiteren können interessante Effekte in Kolloidsystemen induziert werden, wenn das Substrat nicht homogen belassen, sondern mit einer chemischen Strukturierung versehen wird. Variiert man lokal über eine solche Strukturierung die Präferenz der Substratoberfläche für eine der Komponenten der binären Mischung, so entsteht ein Muster mit attraktiven und repulsiven Bereichen. Die Reaktion eines Kolloidsystems auf chemisch strukturierte Substrate wird in diesem Kapitel auf unterschiedlichen Längenskalen untersucht. Zuletzt wird für ein einzelnes Partikel die Wechselwirkung mit einem chemisch strukturierten Substrat betrachtet, welches eine laterale Kraft auf das Partikel vermittelt.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zeigen nicht nur erste direkte Messungen kritischer Casimir-Kräfte, sondern illustrieren dazuhin ihre Anwendbarkeit in Kolloidsystemen. Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht: [[Hel06](#), [Rie07](#), [Her08b](#), [Her08a](#)]

- L. Helden, E. Eremina, N. Riefler, C. Hertlein, C. Bechinger, Y. Eremin and T. Wriedt (2006). "Single-particle evanescent light scattering simulations for total inter-

nal reflection microscopy." *Applied Optics* 45(28): 7299-7308.

- N. Riefler, E. Eremina, C. Hertlein, L. Helden, Y. Eremin, T. Wriedt and C. Bechinger (2007). "Comparison of T-matrix method with discrete sources method applied for total internal reflection microscopy." *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 106(1-3): 464-474.
- C. Hertlein, N. Riefler, E. Eremina, T. Wriedt, Y. Eremin, L. Helden and C. Bechinger (2008). "Experimental verification of an exact evanescent light scattering model for TIRM." *Langmuir* 24(1): 1-4.
- C. Hertlein, L. Helden, A. Gambassi, S. Dietrich and C. Bechinger (2008). "Direct measurement of critical Casimir forces." *Nature* 451(7175): 172-175.
- A. Gambassi, C. Hertlein, L. Helden, S. Dietrich and C. Bechinger (2008). "The critical Casimir effect: Universal fluctuation-induced forces at work." *Europhysics News* (accepted).
- F. Soyka, O. Zvyagolskaya, C. Hertlein, L. Helden and C. Bechinger (2008). "Critical Casimir forces in colloidal suspensions on chemically patterned surfaces." (submitted).

# 2

## Grundlagen

### 2.1 Kolloide

Kolloide sind im allgemeinsten Sinne Objekte eines Stoffes umgeben von einer Matrix eines weiteren Stoffes. Die Größenordnung der Objekte liegt zwischen der von Molekülen ( $\approx \text{nm}$ ) und makroskopischen Objekten (einige  $\mu\text{m}$ ). Sowohl das dispergierte Medium, als auch das Dispergens können als Feststoff, Flüssigkeit oder Gas vorliegen. Je nach Kombination unterscheidet man Aerosole, Schäume oder Suspensionen, auch Dispersionen genannt. Nebel ist zum Beispiel ein flüssiges Aerosol (Flüssigkeitstropfen in Luft), Milch (Flüssige Tröpfchen in Wasser) eine Emulsion und Polyurethanschaum ein Schaum (Luft in fester Matrix) [Ham00].

Für diese Arbeit von Bedeutung sind kolloidale Dispersionen von runden Objekten in der Größenordnung von  $\mu\text{m}$  dispergiert in einer Flüssigkeit. Als Beispiel seien Lacke oder Farben aufgeführt. Im folgenden werden diese Partikel als Kolloide oder Kolloidpartikel bezeichnet. Die Kugeln bestehen u.A. aus Polystyrol, Polymethylmethacrylate, Silica oder Melaminharz.

Kolloidpartikel bewegen sich in einer Flüssigkeit auf Grund von Schwerkraft und Brown'scher Bewegung [Ein05, Han05, Bro28, Bro29]. Die Kolloide bewegen sich in Form einer Zitterbewegung durch das Lösungsmittel, vermittelt durch Stöße der Lösungsmittelmoleküle mit den Partikeln. Theoretisch beschreibt die Langevingleichung die Bewegung eines Kolloidpartikels mit Masse  $m$  in einer Dimension.

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} = \xi(t) \tag{2.1}$$

$\gamma$  ist der Reibungskoeffizient,  $\dot{x}$  und  $\ddot{x}$  die erste und zweite Ableitung des Ortes nach der Zeit und  $\xi(t)$  eine stochastische Kraft, welche die Stöße mit den Flüssigkeitsmolekülen darstellt. Zusätzlich zu diesen Termen können externe Kräfte auftreten, die in Kapitel 3.3

besprochen werden. Für die stochastische Kraft gilt:

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \quad (2.2)$$

was bedeutet, dass sie im Mittel = 0 ist. Außerdem besagt folgender Ausdruck, dass die Stöße unkorreliert sind:

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2k_B T \delta(t - t') \quad (2.3)$$

$\langle \dots \rangle$  bezeichnet das Ensemblemittel und  $k_B T$  die thermische Energie. Die Stöße mit dem Lösungsmittel finden auf einer viel kleineren Zeitskala statt, als die diffusive Bewegung des Partikels. Für ein überdämpftes System ist der erste Term in Gleichung 2.1 zu vernachlässigen und es ergibt sich

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\gamma} t \quad (2.4)$$

Dies ist das mittlere Verschiebungsquadrat der Koordinate  $x$ . Das mittlere Verschiebungsquadrat wächst für große Zeiten ( $t > 10\text{ps}$ ) linear mit der Zeit  $t$ , was die diffusive Bewegung eines Kolloidpartikels beschreibt. Im Vergleich mit der Definition des Diffusionskoeffizienten:

$$D = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle}{2t} \quad (2.5)$$

ergibt sich die Einstein Relation.

$$D = \frac{k_B T}{\gamma} \quad (2.6)$$

Die Bewegung eines Kolloidpartikels unter Einfluss der stochastischen Kraft, und die daraus resultierende Brown'sche Bewegung ist ein wichtiger Bestandteil des späteren Experiments, mit dem Kräfte eines Kolloidpartikels vor einer Wand vermessen werden.

Wechselwirkungen eines Kolloidpartikels mit anderen Partikeln in der Suspension, bzw. mit dem Substrat, das sich in der Nähe eines Partikels befindet, bestimmen die Stabilität der Suspension. Attraktive Kräfte zwischen Partikeln können zum Ausflocken der Suspension führen. Kräfte, die in kolloidalen Systemen auftreten können, werden in 3.3 auf Seite 33 als Anwendung von *TIRM* Experimenten vorgestellt.

## 2.2 Der Casimir-Effekt

Hendrik B. G. Casimir berechnete im Jahr 1948, dass zwei perfekt leitende parallele Platten im Vakuum bei genügend kleinem Abstand  $d$  eine attraktive Kraft erfahren, die nach ihrem Entdecker benannte Casimir-Kraft [Cas48]. Die Berechnungen ergeben in diesem Fall für die Kraft :

$$F_{Cas} = -\frac{\pi^2 \hbar c}{240 d^4} A. \quad (2.7)$$

Die Casimir-Kraft hängt in diesem einfachsten Fall lediglich von Naturkonstanten, dem Plank'schen Wirkungsquantum und der Lichtgeschwindigkeit, sowie von zwei geometrischen Größen, der Fläche  $A$  und dem Abstand  $d$  der Platten, ab.

Das elektromagnetische Feld kann im Vakuum durch quantenmechanische harmonische Oszillatoren mit Energie  $\frac{\hbar\omega}{2}$  dargestellt werden, gekennzeichnet durch Wellenvektoren  $k_x, k_y$  und  $k_z$ . Die gegenüberliegenden metallischen Platten stellen für die Nullpunktsfluktuationen Randbedingungen dar, so dass nicht jeder Wellenvektor zwischen den Platten realisiert werden kann. Die Platten im Abstand  $d$  (entlang der  $x$ -Richtung) erlauben lediglich Wellenvektoren, für die

$$k_x = \frac{n\pi}{d} \quad (2.8)$$

gilt. Alle möglichen Realisierungen zwischen den Platten ergeben als Summe die Nullpunktenergie  $E(d)$ . Befinden sich die Platten weit voneinander entfernt, so sind wesentlich mehr Moden realisierbar. Die Casimir-Kraft ergibt sich aus der Überlegung, um wieviel die Energie des Systems abnimmt wenn man eine Platte aus dem Unendlichen kommend an eine weitere heran bringt. Diese Energiedifferenz ergibt sich zu:

$$\delta E = -\frac{\pi^2 \hbar c}{720 d^3} A. \quad (2.9)$$

Durch Ableiten nach dem Abstand  $d$  ergibt sich Gleichung 2.7.

Der erste experimentelle Nachweis der Casimir-Kraft <sup>1</sup> wurde von Sparnaay 10 Jahre später, im Jahr 1958 erbracht [Spa58]. Jedoch war in diesem Experiment die quantitative Übereinstimmung nicht sonderlich gut. <sup>2</sup> Erst 1998 gelang Lamoreaux [Lam97] eine gute Übereinstimmung mit Casimirs Vorhersagen bei Messungen mit einer planaren und einer gekrümmten Oberfläche an einem Torsionspendel. Mohideen folgte 1998 mit AFM Messungen zwischen einer Kugel und einer Oberfläche, beide beschichtet mit eine Kombination aus Gold und Palladium [Moh98].

Von der theoretischen Seite her wurde Casimirs Ergebnisse ständig weiterentwickelt. Unter anderem wurde die Abhängigkeit der Casimir-Kraft von Temperatur, Oberflächenrauigkeit sowie der Geometrie der gegenüberliegenden Objekte diskutiert. So gibt es zum Beispiel Berechnungen für Kugeln und Zylinder. Aktuelle Experimente beschäftigen sich damit, wie die Kraft sich ändert, wenn eine der Oberflächen mit Gräben auf der Nanometerskala strukturiert ist. Die Ergebnisse zeigen eine signifikante Abhängigkeit von der Form der gegenüberliegenden Objekte [Cha08]. Ein weiterer Punkt ist die Ausdehnung der Ergebnisse auf dielektrische Platten und einem dielektrischen Medium anstelle des Vakuums [Lif56, Dzy61]. Die Lifshitz Formel erlaubt Aussagen bezüglich der Temperatur und beinhaltet sowohl die Casimir-Kraft, die retardierte Van der Waals Kraft mit der bekannten

<sup>1</sup>Casimir am Ende von [Cas48]: Although the effect is small, an experimental confirmation seems not unfeasible and might be of a certain interest.

<sup>2</sup>Sparnaay, in der Einleitung von [Spa58]: The observed attractions do not contradict Casimir's theoretical prediction.

$1/r^7$  Abhängigkeit, sowie für kleine Abstände die nicht retardierte Van der Waals Kraft [Mil01, Bru97].

Von enormer Bedeutung können Casimir-Kräfte in *Microelectromechanical Systems* (MEMS), also Miniatur Bauteilen sein, die zum Beispiel in der Sensorik verwendet werden. In diesem Kontext werden Casimir-Kräfte einerseits als Ursache für das Steckenbleiben beweglicher Komponenten durch Adhäsion diskutiert [Buk01], andererseits können sie genutzt werden um Bauteile anzutreiben [Cha01].

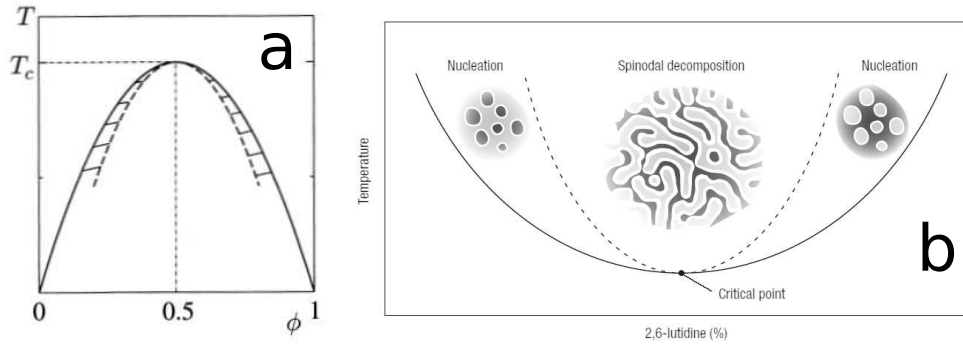
Neueste Erkenntnisse in Übereinstimmung mit der Lifshitz Theorie liefern Experimente von Munday und Capasso für die Casimir-Kraft zwischen zwei Metalloberflächen in Ethanol [Mun07]. Verglichen mit den Vorhersagen für Vakuum zwischen zwei Metalloberflächen ist die Kraft um 80% kleiner. Überlegungen gehen dahin, mit einer geeigneten Kombination der Oberflächen und des eingeschlossenen Mediums Casimir-Kräfte auch repulsiv zu machen. Dies ist für bestimmte Kombinationen der Dielektrizitätskonstante und der Permeabilitätszahl vorhergesagt. [Ken02, Buk02] Vorgeschlagene Füllmaterialien sind zum Beispiel Metamaterialien mit Dielektrizitätskonstante und Permeabilitätszahl  $\epsilon = \mu = -1$ . [Leo07]

In den letzten Jahren wurden eine Vielzahl an Übersichtsartikeln, Bücher und Berichterstattungen über Publikationen veröffentlicht, davon seien im folgenden einige aufgeführt, die einen guten Einblick in das Gebiet geben. [Bru97, Bal07, Lam02, Mil01, Mil04]

## 2.3 Der kritische Casimir-Effekt

Die beschriebenen Casimir-Kräfte in der Quantenelektrodynamik können als Kräfte beschrieben werden, die durch das Einschränken von Fluktuationen der Nullpunktsenergie auftreten. Michael Fisher und Pierre-Gilles de Gennes sagten 1978 eine Kraft voraus, welche durch Fluktuationen anderer Art hervorgerufen wird [Fis78]. Bringt man eine Mischung zweier Flüssigkeiten in die Nähe ihres kritischen Punktes, so entstehen Fluktuationen im Ordnungsparameter. Der Ordnungsparameter einer binären Mischung ist die lokale Konzentration. Die Ausdehnung dieser kritischen Fluktuationen wird durch die Korrelationslänge  $\xi$  beschrieben. Bringt man zwei parallele Platten in die Flüssigkeit in der Nähe des kritischen Punktes ein, so wirkt auf diese eine Kraft, vermittelt durch das Einschränken der Realisierungsmöglichkeiten der Fluktuationen. Die Einschränkung wird durch die Präferenz der Oberflächen für eine der zwei Komponenten der Mischung vermittelt. Diese Kraft wird später, auf Grund der Analogie zur Casimir-Kraft in quantenelektrodynamischen (QED) Systemen, als kritische Casimir-Kraft bezeichnet. Die Wechselwirkungsenergie zwischen





**Abbildung 2.1:** (a) Phasendiagramm einer symmetrischen binären Mischung mit oberem kritischen Punkt. Die durchgezogene Linie ist die sogenannte Binodale oder auch Koexistenzlinie, die gestrichelte Linie ist die sogenannte Spinodale. Oberhalb der Binodalen liegt die Mischung homogen vor, unterhalb der Binodalen entmischt das System. Aus [Bar03] (b) Unterschiedliche Arten der Entmischung für ein Wasser 2,6- Lutidin System. Hier handelt es sich um den unteren kritischen Punkt dieser Mischung. Aus [Din07]

zwei parallelen Platten ergibt sich zu

$$U_{12} \propto \frac{-k_B T}{d^2}. \quad (2.10)$$

In [Fis78] wird ein Einfluss dieser attraktiven Kraft zusammen mit der Van der Waals Wechselwirkung auf die Stabilität kolloidaler Systeme diskutiert. Für ladungsstabilisierte Kolloide in einer Mischung aus Wasser und Phenol wird ein Ausflocken in der Nähe des kritischen Punkts als beobachtbarer Effekt genannt.

Es sollte sich herausstellen, dass eine binäre Flüssigkeitsmischung wie in [Fis78] diskutiert nur eines von vielen Beispielen ist, in dem kritische Casimir-Kräfte auftreten. Vielmehr haben kritische Casimir-Kräfte einen universellen Charakter und treten in unterschiedlichsten Systemen in Erscheinung. Im folgenden sollen am Beispiel einer binären Flüssigkeitsmischung theoretische Vorhersagen für kritische Casimir-Kräfte gezeigt werden. Dazu wird das Phasendiagramm einer binären Mischung erläutert. Danach werden andere Experimente vorgestellt, welche Effekte durch kritische Casimir-Kräfte zeigen.

### 2.3.1 Phasendiagramm einer binären Mischung

Das Verhalten einer binären Flüssigkeitsmischung kann gut an ihrem Phasendiagramm erklärt werden. Abbildung 2.1a zeigt ein schematisches Phasendiagramm. Aufgetragen ist hier die Temperatur  $T$  gegen den Ordnungsparameter, das Mischungsverhältnis  $\phi$ . Im Phasendiagramm sind zwei Linien eingezeichnet. Die durchgezogene Linie wird Binodale oder auch Koexistenzlinie genannt. Die Binodale trennt Parameterbereiche des Phasendiagramms in dem die Mischung homogen vorliegt von denen, in der die Mischung in

zwei Komponenten unterschiedlicher Konzentration entmischt. Die Spinodale trennt Bereiche im zweiphasigen Gebiet des Phasendiagramms die sich im Entmischungsmechanismus unterscheiden. Spinodale und Binodale treffen sich in einem gemeinsamen Punkt, dem sogenannten kritischen Punkt. Das gezeigte Beispiel ist ein System mit einem oberen kritischen Punkt. (**U**pper **C**ritical **S**olution **T**emperature  $\Rightarrow$  UCST) bei der kritischen Temperatur  $T_c$  und der kritischen Konzentration  $\phi_c = 0.5$  in diesem Fall. Es gibt auch Systeme, die einen unteren kritischen Punkt aufweisen. (**L**ower **C**ritical **S**olution **T**emperature  $\Rightarrow$  LCST). So hat zum Beispiel das Wasser 2,6-Lutidin Gemisch, mit dem die Experimente in dieser Arbeit durchgeführt wurden einen unteren kritischen Punkt bei  $T_c \approx 34^\circ\text{C}$  und einer kritischen Konzentration  $\phi_c^L = 0.286$  (Lutidin Massenanteil). Das dazugehörige Phasendiagramm ist in Abbildung 2.1b zu sehen. Diese Mischung hat zusätzlich einen oberen kritischen Punkt bei  $230.7^\circ\text{C}$ , der aber für diese Arbeit nicht relevant ist. Ein solches Phasendiagramm bezeichnet man auch als *closed-loop* Phasendiagramm. Der Unterschied zwischen Systemen mit oberem bzw. unterem kritischen Punkt liegt in den molekularen Wechselwirkungen der vorliegenden Flüssigkeiten [Joh85].

Der Übergang von der homogenen zur heterogenen Mischung geschieht ausgehend von einer Anfangskomposition durch eine Änderung der Temperatur verbunden mit einem Übertreten der Binodalen. Abhängig von der Anfangskomposition der Mischung und der Größe des Temperaturschritts läuft die Entmischung über zwei unterschiedliche Mechanismen ab. Endet die Temperaturänderung im schraffierten Bereich zwischen der Spinodalen und der Binodalen, so entmischt das System über einen Prozess, der Keimbildung und Wachstum genannt wird. Das System muss eine Energiebarriere überschreiten, bis es durch Wachsen eines Nukleationskeims weiter entmischt. Dieser Nukleationskeim von abweichender Konzentration muss zuerst eine kritische Größe erreichen um stabil zu sein. Der Grund dafür sind konkurrierende Energiebeiträge von entmishtem Volumen und neu entstehendem Interface zwischen dem Keim und der umgebenden Phase.

Endet der Temperaturschritt innerhalb der Spinodalen, genügt eine infinitesimale Änderung in der lokalen Komposition und das System entmischt in eine bikontinuierliche Struktur durch die gesamte Probe. Diese Art der Phasenseparation wird spinodale Entmischung genannt. Die durch spinodale Entmischung entstandene Struktur ist allerdings nicht stabil, und das System versucht durch Minimieren der Kontaktfläche der beiden Phasen seine freie Energie zu minimieren, was zu einer Tropfenbildung als Endzustand der Entmischung führt. Diese Sachverhalte finden sich in Lehrbüchern wie [Bar03, Ham00].

### 2.3.2 Theoretische Vorhersagen

Die beschriebenen Phasenübergänge in binären Mischungen abseits des kritischen Punkts sind Phasenübergänge erster Ordnung. Am kritischen Punkt handelt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung mit kritischen Fluktuationen in der lokalen Konzentration,

die dem Phasenübergang vorangehen. Ein System in der Nähe eines kritischen Punkts hat universellen Charakter. So beschreiben Skalengesetze völlig unterschiedliche physikalische Systeme, wenn sie zur selben Universalitätsklasse gehören. Kennt man die universelle Skalenfunktion für eine Universalitätsklasse, so lassen sich alle zugehörigen Systeme damit beschreiben. Die grundlegenden Relationen, welche hier für kritische Phänomene kurz vorgestellt wurden stammen aus [Spr06b], wo weitere ausführlichste Quellenangaben zu finden sind.

Zur Beschreibung solcher Skalengesetze wird die reduzierte Temperatur verwendet:

$$t = \frac{T - T_C}{T_C}. \quad (2.11)$$

Sie beschreibt den Abstand des Systems von seiner kritischen Temperatur. Der kritische Exponent einer physikalischen Größe ergibt sich aus :

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln f(t)}{\ln t} \quad (2.12)$$

Für unterschiedliche physikalische Größen  $f(t)$  gibt es jeweils Bezeichnungen für einen solchen Ordnungsparameter  $\lambda$ . Für eine binäre Mischung mit oberem kritischem Punkt stellt sich zum Beispiel die Korrelationslänge in der Nähe des kritischen Punktes wie folgt dar:

$$\xi^\pm \sim \begin{cases} \xi_0^+ t^{-\nu}, & T \rightarrow T_C, T > T_C \\ \xi_0^- (-t)^{-\nu} & T \rightarrow T_C, T < T_C \end{cases} \quad (2.13)$$

Die Amplituden  $\xi_0^+$  bzw.  $\xi_0^-$  beschreiben auf molekularer Ebene das System. (Wasser 2,6 Lutidin:  $\xi_0 \approx 2\text{\AA}$ [Gul72]) Hier ist  $\nu$  der zur Korrelationslänge  $\xi$  korrespondierende kritische Exponent. Die Korrelationslänge ist ein Maß für die Ausdehnung einer kritischen Fluktuation und ist über die Paarkorrelationsfunktion bestimmt:

$$G(r) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r} \quad r \geq \xi, \quad r \rightarrow \infty \quad (2.14)$$

Weitere Paarungen an physikalischen Größen mit den jeweiligen kritischen Exponenten sind :

- Wärmekapazität  $C_x$  bei festgehaltener Zustandsgröße  $x \rightarrow$  Exponent:  $\alpha$
- Ordnungsparameter  $\rightarrow$  Exponent:  $\beta$
- isotherme Kompressibilität  $\rightarrow$  Exponent:  $\gamma$
- Isotherme bei  $T = T_C \rightarrow$  Exponent:  $\delta$

Auf diese wird hier nicht im weiteren eingegangen, da sie für die hier gezeigten Experimente nicht benötigt werden. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass es Relationen zwischen den kritischen Exponenten gibt, sogenannte Skalenrelationen.

Die bereits erwähnten Universalitätsklassen haben für alle zugehörigen Systeme dieselben kritischen Exponenten. Das später betrachtete System einer binären Flüssigkeit gehört zur Ising-Universalitätsklasse. Diese Klasse beinhaltet unter anderem Systeme wie eine einkomponentige Flüssigkeit in der Nähe des kritischen Punkts des Phasenübergangs zwischen flüssig und gasförmig. Ein weiteres zur Ising-Universalitätsklasse gehörendes System ist ein uniaxialer Ferromagnet, dessen magnetische Spins zwei Realisierungen (up, down) einnehmen können. Ein solcher Ferromagnet hat als Ordnungsparameter die spontane Magnetisierung  $M_0(T)$ . Die binäre Mischung hat als Ordnungsparameter den lokalen Konzentrationsunterschied zur kritischen Konzentration. Dieser Ordnungsparameter hat die Dimension  $n = 1$ . Für ein System der Ising-Universalitätsklasse hat der kritische Exponent der Korrelationslänge den Wert  $\nu = 0.63$ .

Weitere Universalitätsklassen sind die XY-Universalitätsklasse und die Heisenberg - Universalitätsklasse, die sich von der Ising- Universalitätsklasse in der Dimension  $n$  ihres Ordnungsparameters unterscheiden. (Ising  $n = 1$ , XY  $n = 2$ , Heisenberg  $n = 3$ ) <sup>4</sup>He am  $\lambda$ -Übergang gehört zum Beispiel zur XY-Universalitätsklasse. [Vas07] In der XY-Universalitätsklasse hat der Ordnungsparameter die Dimension  $n = 2$ , er ist ein zweikomponentiger Vektor. Die Vielteilchenwellenfunktion, welche die kondensierte superfluide Phase beschreibt, ist der Ordnungsparameter dieses Systems [Spr06b].

Ausgehend von den theoretischen Vorhersagen von Fisher und de Gennes [Fis78] gibt es eine Vielzahl an Untersuchungen zum kritischen Casimir-Effekt im Rahmen der Theorie kritischer Phänomene.

All diesen Untersuchungen ist gemein, dass kritische Casimir-Kräfte durch eine universelle Skalenfunktion beschrieben werden können. Diese hängt vom Verhältnis des Abstands zwischen den Oberflächen und der Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen, und damit von der Temperatur und dem Abstand vom kritischen Punkt ab. Die universelle Skalenfunktion beinhaltet keine Details des untersuchten Systems. Diese befinden sich in den Vorfaktoren. Um direkte Vergleiche zwischen Experiment und Theorie zu kritischen Casimir-Kräften durchführen zu können, muss die Skalenfunktion berechnet werden. Im folgenden werden theoretische Aussagen zu Skalenfunktionen für Kolloide in binären Mischungen vorgestellt.

Im Vergleich zur Vorhersage von Fisher et al. kann die kritische Casimir-Kraft nicht nur attraktiv, sondern auch repulsiv [Bur95] sein. Entscheidend hierfür sind die Randbedingungen, welche von den gegenüberliegenden Grenzflächen vorgegeben werden. Im Fall von binären Flüssigkeiten werden die Randbedingungen durch die präferentielle Adsorption einer der Mischungskomponenten gegeben. In der theoretischen Beschreibung kommt hier

eine weitere Art der Universalitätsklassen zum Tragen, die Universalitätsklassen für Oberflächen. Diese Oberflächenuniversalitätsklassen stellen eine weitere Unterteilung der oben erwähnten Universalitätsklassen dar. So spaltet die Ising-Universalitätsklasse in drei Untergruppen auf (ordinary, special und normal) welche sich im Oberflächenfeld  $|h|$  und in der Oberflächenverstärkung  $c$  unterscheiden. Diese Größen beschreiben die Ankopplung der begrenzenden Oberflächen an das fluktuierende Medium und geben somit Randbedingungen vor. Eine binäre Flüssigkeitsmischung gehört zur *normalen* Oberflächenuniversalitätsklasse [Kre99]. Im Fall von Fisher et al. wurde von identischen Randbedingungen (identische Platten) ausgegangen, was zu einer Attraktion führte.

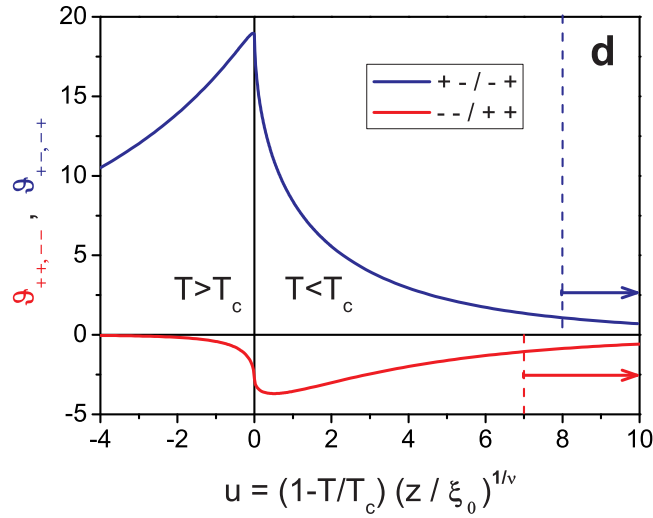
Im Vergleich dazu zeigen theoretische Berechnungen für die Geometrie paralleler Platten in einer binären Mischung für unterschiedliche Randbedingungen (Bevorzugung unterschiedlicher Komponenten) eine Repulsion, für identische Randbedingungen (Bevorzugung identischer Komponenten) eine Attraktion [Kre97]. Im folgenden bezeichnen wir mit  $(++)$  oder  $(--)$  identische, mit  $(+-)$  oder  $(-+)$  unterschiedliche Randbedingungen.

In Experimenten zum QED Casimir-Effekt stellte sich heraus, dass ein Experiment, welches Kräfte in einer Kugel-Wand Geometrie misst, einfacher zu handhaben ist, da ein Ausrichten paralleler Platten nicht notwendig ist. Für die analoge Geometrie einer Kugel vor einer Wand berechneten Hanke et al. [Han98] kritische Casimir-Kräfte in einer binären Mischung für den Fall, dass dieselbe Komponente der Mischung sowohl von der Wand als auch von der Kugel bevorzugt wird. Für die kritische Casimir-Kraft ergibt sich in diesem Fall:

$$F(T, D, R) = \frac{k_B T_C}{R} K_+ \left( \theta = \frac{D}{\xi_+}, \Delta = \frac{D}{R} \right) \quad (2.15)$$

Hier ist  $T$  die Temperatur,  $D$  der Kugel Wand Abstand,  $R$  der Kugelradius und  $K_+$  eine universelle Skalenfunktion für die Kraft. Die Abhängigkeit von der Temperatur befindet sich in der Korrelationslänge gegeben durch Gleichung 2.13. In [Han98] wird abgeschätzt, dass die kritische Casimir-Kraft die Van der Waals Wechselwirkung in einem System bestehend aus einem Kolloidpartikel und einem Substrat um eine Größenordnung übertreffen sollte, was Experimente ermöglichen könnte. Schlesener et al. [Sch03] untersuchten explizit im Kontext von kolloidalen Partikeln in binären Flüssigkeiten kritische Casimir-Kräfte in Abhängigkeit des Ordnungsparameters und/oder der Temperatur.

Essentiell für die theoretische Bestimmung der kritischen Casimir-Kräfte ist es, die Form und die charakteristischen Eigenschaften der Skalenfunktion für die jeweilige Universalitätsklasse und Oberflächenuniversalitätsklasse genau zu kennen. Bisherige Ergebnisse für die Ising-Universalitätsklasse in 3 Dimensionen (3d) existieren für Filme mit periodischen Randbedingungen aus Monte Carlo Simulationen [Dan04] oder aus feldtheoretischen Methoden [Kre92a, Kre92b]. Neueste Ergebnisse [Vas07] stammen von Monte Carlo Simulationen für die Ising-Universalitätsklasse mit  $(+-)$  und  $(++)$  Randbedingungen in  $d = 3$  Dimensionen. Exakte Resultate gibt es für diese Systeme bisher in  $d = 2$  [Eva94] und  $d \geq 4$



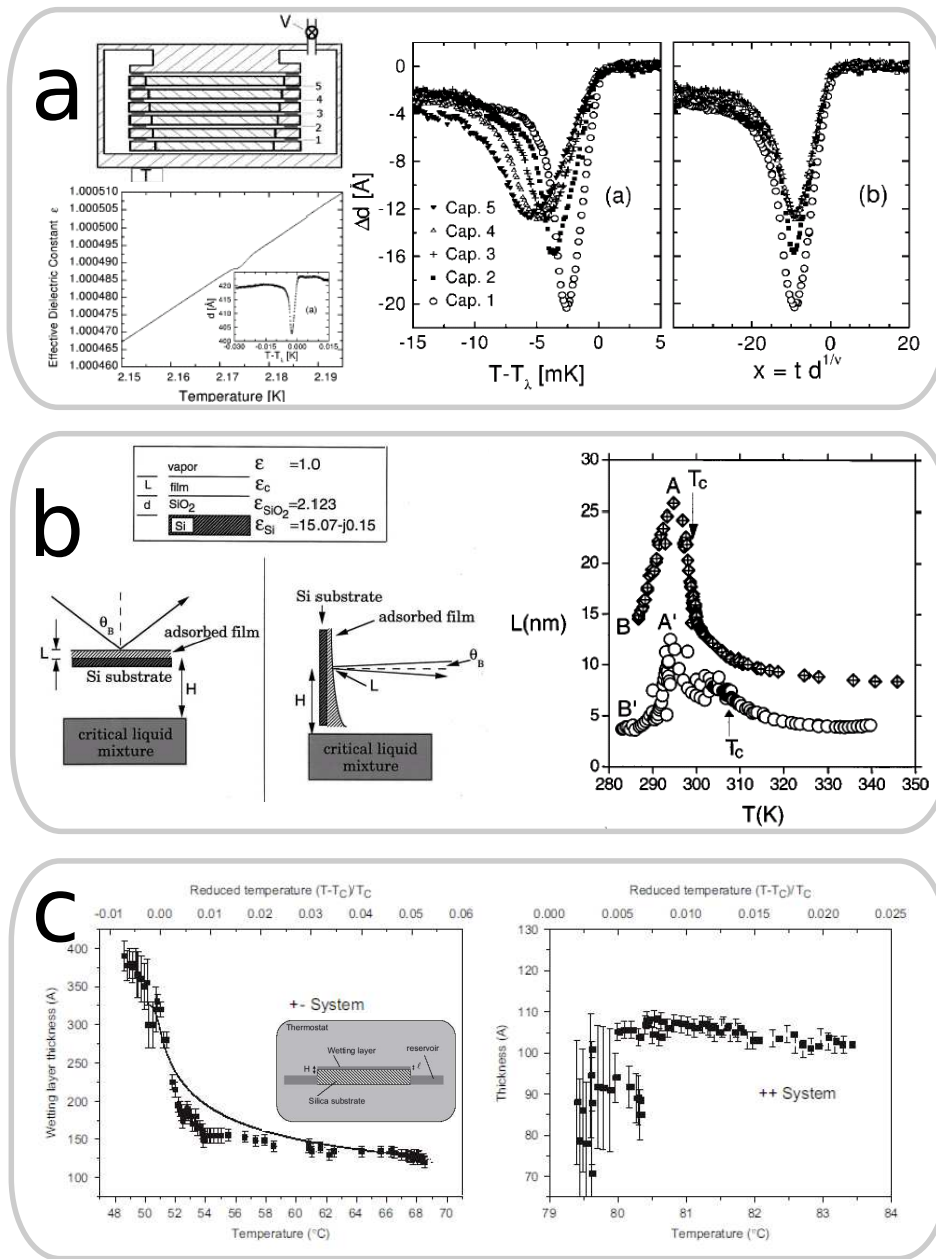
**Abbildung 2.2:** Abbildung 2d aus [Her08a]. Skalenfunktion  $\vartheta(u)$  für den Fall einer Kugel vor einer planen Wand. Der Parameter  $u = (z/\xi)^{\frac{1}{\nu}} = (1 - T/T_c)(z/\xi_0)^{1/\nu}$  beinhaltet sowohl den Abstand  $z$  der begrenzenden Oberflächen als auch die Korrelationslänge  $\xi$  und damit die Temperatur.

(Mean Field) [Kre97].

Die in [Vas07] mit Monte Carlo Methoden berechneten Skalenfunktionen für die Geometrie paralleler Platten lassen sich mit der Derjaguin Näherung in die Kugel Wand Geometrie umrechnen. Die resultierenden Skalenfunktionen  $\vartheta_{+, -}$  und  $\vartheta_{-, +}$  für symmetrische und antisymmetrische Randbedingungen sind in Abbildung 2.2 dargestellt. Die resultierende Skalenfunktion ist wie erwartet für symmetrische Randbedingungen negativ, für antisymmetrische Randbedingungen positiv. Diese Ergebnisse für die universelle Skalenfunktion in der Ising-Universalitätsklasse bilden die Basis des Vergleichs mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit.

### 2.3.3 Bisherige Experimente zu kritischen Casimir-Kräften

Für die XY-Universalitätsklasse zeigen Experimente von Garcia et al. [Gar99] eine Änderung der Filmdicke eines  $^4\text{He}$  Films nahe des  $\lambda$ -Punkts auf einem Kupfer Substrat die auf kritische Casimir-Kräfte zurückgeführt wird. Der experimentelle Aufbau ist in 2.3a schematisch dargestellt. Das Experiment besteht aus 5 Kondensatoren, die in einem Behälter übereinander geschichtet verbaut sind. Am Boden des temperierbaren Gefäßes befindet sich die Flüssigkeit. Auf den Unterseiten der jeweiligen Kondensatoren bildet sich der  $^4\text{He}$  Film mit einer Dicke  $d$ . In Abwesenheit fluktuationsinduzierter Kräfte wird die Filmdicke durch Van der Waals Attraktion und Gravitation vorgegeben. Das eigentliche Messsignal



**Abbildung 2.3:** Bisherige Experimente, in denen kritische Casimir-Kräfte vermessen wurden. (a) Experiment von Garcia et. al [Gar99]. Flüssiges <sup>4</sup>He wird in eine Messzelle gegeben. Über der Flüssigkeit befinden sich Kondensatoren, mit denen die Filmdicke des Adsorptionsfilms bestimmt werden kann. Der Graph links unten zeigt die effektive Dielektrizitätskonstante eines der Kondensatoren. Die letzten zwei Abbildungen zeigen die daraus berechnete Änderung der Filmdicke. (b) Experiment von Mukhopadhyay et al. [Muk00]. Die Skizze zeigt die beteiligten Dielektrizitätskonstanten sowie eine Skizze des Ellipsometrieaufbaus über den die Filmdicke bestimmt wird. Die rechte Abbildung zeigt die Änderung in der Dicke des Adsorptionsfilms. (c) Rafai et al. [Raf07] zeigen in einem ähnlichen Experiment repulsive und attraktive kritische Casimir-Kräfte über die Änderung der Filmdicke, dargestellt in den gezeigten Grafiken. Der Einsatz zeigt das Messprinzip.

ist die Dielektrizitätskonstante des Kondensator Zwischenraums, der mit He Dampf und dem Film gefüllt ist. In 2.3a ist das Messsignal in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Am  $\lambda$ -Punkt ist eine marginale Änderung in der Dielektrizitätskonstante zu beobachten. Dies kann in eine Änderung der Filmdicke  $d$  umgerechnet werden. Auf der rechten Seite sind Filmdickenänderungen für unterschiedliche Kondensatoren in Abhängigkeit von  $T - T_\lambda$  bzw. der Skalenvariablen  $x = td^{1/\nu}$  dargestellt. Hier ist  $t$  die reduzierte Temperatur und  $\nu$  der kritische Exponent. In den Ergebnissen ist deutlich ein Ausdünnen des Films zu erkennen. Nahe dem  $\lambda$ -Punkt induzieren kritische Fluktuationen kritische Casimir-Kräfte, die über eine universelle Skalenfunktion in die energetischen Betrachtung des Systems eingehen. Die beschränkenden Flächen für die Fluktuationen bilden das Substrat und die Grenzfläche zwischen Film und Dampf. Die Kraft ist attraktiv, da der superfluide Ordnungsparameter an beiden Grenzflächen verschwindet ( $++$ ). Für glattere Oberflächen wurden die Ergebnisse aus [Gar99] in [Gan06] bestätigt. Für  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$ -Mischungen nahe dem tri-kritischen Punkt wurde mit derselben Methode eine Zunahme der Filmdicke beobachtet [Gar02]. Dies wird darauf zurückgeführt, dass der Ordnungsparameter an der Dampf Grenzfläche verschwindet, allerdings an der Kupferoberfläche von Null verschieden ist, was zu einer antisymmetrischen Randbedingungen führt ( $+ -$ ) und somit, wie erwartet, zu einer Repulsion.

In ähnlichen Experimenten bestimmten Mukhopadhyay et al. die Filmdicken zweier binärer Flüssigkeitsmischungen (Methanol + Hexan und 2-Methoxyethanol + Methylcyclohexan) auf einem Silizium-Wafer mit Ellipsometrie in Abhängigkeit der Temperatur am kritischen Punkt [Muk99, Muk00]. Ellipsometrie erlaubt eine Bestimmung der Filmdicke eines Mediums an einer Grenzfläche durch Analyse der Polarisationsänderung eines Laserstrahls, der unter dem Brewster Winkel eingestrahlt und an der Grenzfläche reflektiert wird. Der schematische Aufbau sowie die Filmdicke für beide Systeme in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 2.3b zu sehen. Ein solches System gehört zur 3d-Ising-Universalitätsklasse. In den untersuchten Mischungen lagern sich unterschiedliche Komponenten der Mischung an dem Si-Wafer sowie an der Gas-Flüssigkeit-Grenzfläche an. Somit stellt die Filmgeometrie in diesem Fall ( $+$ ,  $-$ ) Randbedingungen für die Fluktuationen dar. Aus diesem Grund wurde in diesen Systemen eine repulsive kritische Casimir-Kraft beobachtet und somit eine Zunahme der Filmdicke.

Genauso zeigen Röntgen-Reflektivitätsmessungen repulsive Casimir-Kräfte in einem antisymmetrischen 3d-Ising-Film aus einer binären Flüssigkeitsmischung (Methylcyclohexan und Perfluoromethylcyclohexan), der Film wird dicker [Fuk05].

Für eine binäre Mischung aus Methanol und einem Alkan mit unterschiedlicher Kettenlänge zeigen Ergebnisse von Rafaï et al. [Raf07] attraktive und repulsive kritische Casimir-Kräfte in einem 3d-Ising-System mit Ellipsometrie. Ergebnisse für die Filmdicke sind in Abbildung 2.3c zu sehen. Die Präferenz der Flüssig/Dampf-Grenzfläche für das Alkan oder Methanol kann durch die Alkanlänge verändert werden. So können sowohl attraktive als auch



repulsive kritische Casimir-Kräfte vermessen werden. Allerdings sind Experimente in einer Filmgeometrie mit den in [Raf07] verwendeten Materialien schwierig, da nahe bei  $T_C$  die attraktiven Kräfte zu einer Instabilität des Films führen.

All diese Experimente zeigen experimentelle Möglichkeiten fluktuationsinduzierte kritische Casimir-Kräfte zu vermessen. Sowohl für Systeme der XY-Universalitätsklasse, als auch der 3d-Ising-Universalitätsklasse gibt es Ergebnisse für symmetrische und antisymmetrische Randbedingungen.

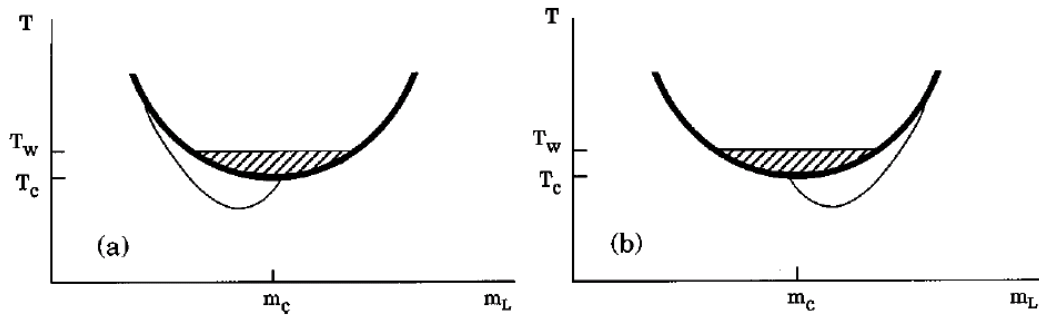
## 2.4 Kolloide in binären Flüssigkeiten

Es existiert eine Vielzahl von Arbeiten zur Stabilität kolloidaler Suspensionen in binären Flüssigkeiten. Aggregation der Kolloidpartikel wird für unterschiedliche Partikelarten und unterschiedliche binäre Mischungen berichtet:

- Silica Partikel in 2, 6-Lutidin-Wasser Mischungen [Law98]
- Silica in 3-Methylpyridin -Wasser[Nar93]
- Polystyrol Latex Partikel in 2, 6-Lutidin-Wasser[Gal92a]
- Polystyrol Latex Partikel in Isobuttersäure-Wasser[Gal92b]

Das Auftreten der Aggregation ist eng verknüpft mit der Adsorption einer Komponente auf den gekrümmten Oberflächen der Kolloide. Wird durch eine Zugabe von Salz die Präferenz von Silica Partikeln in einer Mischung aus Wasser und 2, 6-Lutidin von Wasser auf Lutidin geändert, so wird bei gleichbleibender Komposition die Aggregation unterdrückt [Van91]. Die Temperatur, ab der eine Aggregation von Partikeln beobachtet wird, hängt von der Komposition der Mischung ab [Law98]. Die so definierte Linie im Phasendiagramm aus Temperatur und Massenanteil einer Komponente wird Aggregationslinie genannt (siehe auch Abbildung 2.4). Kolloidpartikel weisen je nach Oberflächenbeschaffenheit eine Präferenz für eine der beiden Komponenten einer binären Mischung auf. Gallagher et al. [Gal92a] finden je nach Oberflächenladungsdichte von Polystyrol Partikeln eine Präferenz für Wasser oder 2, 6-Lutidin. Die Bevorzugung für die Adsorption einer Komponente der Mischung bestimmt die Lage der Aggregationslinie relativ zum kritischen Punkt der binären Mischung in Bezug auf die Konzentration. Bevorzugen die Partikel Komponente  $A$  einer binären Mischung  $AB$ , so befindet sich die Aggregationslinie auf der  $A$ -armen Seite des kritischen Punkts in Bezug auf die Konzentration.

Als Ursache für die Aggregation von Kolloidpartikeln in binären Mischungen werden unterschiedliche Mechanismen diskutiert, darunter kritische Fluktuationen [Bur95], Kapillarkondensation [Dob92] und eine Modifikation/Erweiterung der DLVO Theorie auf Grund der Anwesenheit eines Adsorptionsfilms auf den Partikeln [Law98]. Dieser Film ändert im wesentlichen die Debye'sche Abschirmlänge im Vergleich zum freien Medium weg von der



**Abbildung 2.4:** Schematisches Phasendiagramm einer 2,6-Lutidin-Wasser Mischung mit einem geringen Volumenanteil an Kolloidpartikeln.  $m_C \approx 0.29$  und  $T_C \approx 34^\circ\text{C}$  markieren den kritischen Punkt. Der Konzentrationsbereich, in dem Aggregation von Kolloidpartikeln beobachtet wird, hängt von der Oberflächenladungsdichte ab [Gal92a, Gal92b]. (a) Geringe Oberflächenladungsdichte  $\sigma \approx 1 - 2\mu\text{C}/\text{cm}^2$ : Aggregation für Konzentrationen  $m < m_C$  (b)  $\sigma \approx 4\mu\text{C}/\text{cm}^2$  Aggregation für Konzentrationen  $m > m_C$ . Die dünnen Linien sind jeweils die Aggregationslinien. Abbildung aus [Law98]

Oberfläche, was das Wechselwirkungspotential zwischen zwei Partikeln verändert und so zur Aggregation führen kann.

Die Frage, welche dieser Effekte nun zur Aggregation der Partikel führt, ist nicht endgültig geklärt. Die Ergebnisse dieser Arbeit erlauben es allerdings einen weiteren Aspekt dieser Fragestellung zu beleuchten (Kapitel 6.3).

Review Artikel zum Thema finden sich unter [Bey99, Law01].

In erst kürzlich veröffentlichten Arbeiten werden Kolloide in binären Flüssigkeiten als Modellsystem für Glasübergänge [Lu08] oder zur Stabilisierung von Emulsionen ausgenutzt [Her07, Cle05].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es eine Fülle theoretischer und experimenteller Untersuchungen zu kritischen Casimir-Kräften gibt. Allerdings wurden kritische Casimir-Kräfte bisher noch nie direkt gemessen. Schwierigkeiten in Experimenten mit einer Filmgeometrie liegen unter anderem darin, den Film gegen die zu untersuchenden kritischen Casimir-Kräfte zu stabilisieren. An diesem Punkt wird schon eine gewisse Eleganz des später verwendeten *TIRM* Experiments klar. In dem in dieser Arbeit untersuchten System eines kolloidalen Partikels vor einem Substrat wirkt die kritische Casimir-Kraft immer gegen eine weitere Kraft. Im attraktiven Fall ist das die repulsive Elektrostatik, im repulsiven Fall die attraktive Gravitation. Diese Tatsache verhindert ein Kollabieren des Systems (Steckenbleiben des Partikels vor dem Substrat, oder Wegdrücken des Kolloids aus dem evaneszenten Feld), was ein enormer Vorteil im Vergleich zur Filmgeometrie von [Raf07] ist.

# Die Messmethode Total Internal Reflection Microscopy (*TIRM*)

Wechselwirkungen zwischen einem Kolloidpartikel und einem Substrat lassen sich mit einer hohen Kraftauflösung mittels evaneszenter Lichtstreuung untersuchen. Die Methode wird *TIRM* genannt. Die Kurzform stammt aus dem Englischen und bildet sich aus den Anfangsbuchstaben der Worte *Total Internal Reflection Microscopy*. Die *TIRM* Methode ist eine etablierte Methode zur Bestimmung von Kolloid-Wand Wechselwirkungspotentialen und basiert auf Arbeiten von Prieve et al. [Pri86]. Übersichtsartikel zu *TIRM* sind unter [Wal97, Pri99, Bik00] zu finden. Anwendungen der *TIRM* Technik sind unter anderem die Untersuchung von Elektrostatik [Pri90], Verarmungskräften [Hel03a, Hel04, Kle06], sterischer Repulsion [Kle07], magnetischer Kolloide [Bli05], Thermodynamik von Kolloidpartikeln [Bli06] und Van der Waals Wechselwirkungen in kolloidalen Systemen [Bev99]. Wie der Name sagt, handelt es sich bei *TIRM* um eine optische Methode ähnlich der Mikroskopie. Bei *TIRM* erhält man die Wechselwirkung durch Auswerten des zeitlichen Verlaufs der Streuintensität eines Kolloids, welches sich in einem evaneszenten Lichtfeld nahe einer Glasoberfläche bewegt. Die Technik wird in der Literatur teilweise auch als Evanescent Wave Light-Scattering Microscope Methode bezeichnet [Tan95, Tan98, Tan99]. Die *TIRM* Methode und die Datenauswertung sollen im Folgenden vorgestellt werden.

## 3.1 Evaneszente Lichtstreuung

Die *TIRM* Methode basiert auf einer statistischen Auswertung von Partikel Wand Abständen. Diese erhält man rechnerisch aus Streuintensitäten eines Kolloids, welches sich in einem evaneszenten Feld bewegt. Eine schematische Darstellung eines *TIRM* Experiments ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

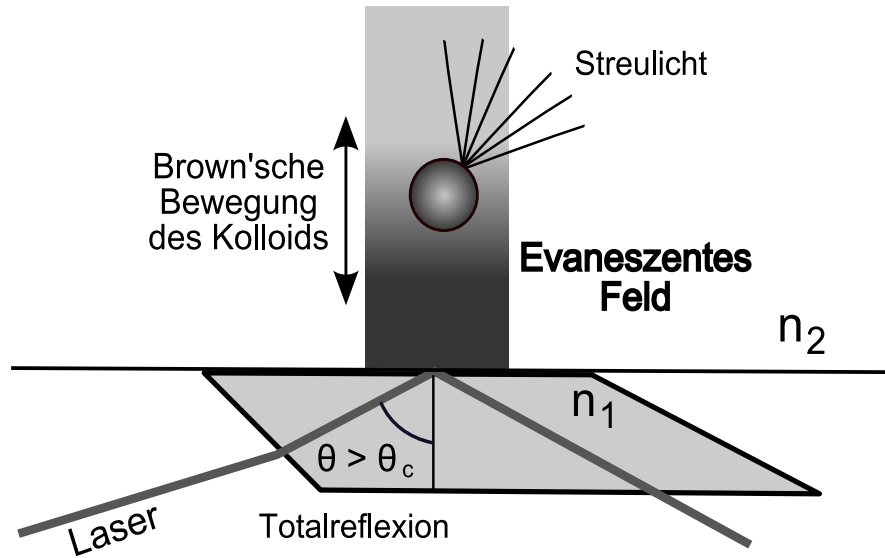


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines TIRM -Experiments.

Beleuchtet man eine Grenzfläche zwischen einem optisch dichteren Medium (z.B. Glas) und einem optisch dünneren Medium (z.B. Wasser) mit einem einfallenden Lichtstrahl (Wellenvektor  $\mathbf{k}_i$ ), so wird gemäß dem Snellius'schen Brechungsgesetz  $n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2)$  ein Teil der Welle reflektiert (Wellenvektor  $\mathbf{k}_r$ ) und ein anderer Teil in das zweite Medium transmittiert (Wellenvektor  $\mathbf{k}_t$ ).

Dies ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Die jeweiligen Intensitäten sind durch den Einfallswinkel festgelegt. Kommt man aus dem optisch dichteren Medium, so gibt es einen Grenzwinkel  $\theta_c$  für den  $\theta_2 = 90^\circ$  und somit  $\sin(\theta_2) = 1$  ist. Dies ergibt für den kritischen Winkel der Totalreflexion  $\theta_c$

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (3.1)$$

Im Fall von Glas ( $n_1 \approx 1.52$ ) und Wasser ( $n_2 \approx 1.33$ ) liegt der kritische Winkel bei  $\theta_c \approx 61^\circ$ . Beleuchtet man die Grenzfläche nun unter einem Winkel  $\theta_1 > \theta_c$ , so wird der einfallende Strahl total reflektiert. Unter dieser Bedingung der Totalreflexion entsteht eine evaneszente Welle im optisch dünneren Medium deren elektrische Feldkomponente exponentiell in  $z$ -Richtung abklingt. Die daraus resultierende Intensität des evaneszenten Feldes lässt sich schreiben als:

$$I_{ev}(z) = I_0 \exp(-\beta z) \quad (3.2)$$

mit einer Eindringtiefe  $\beta^{-1}$ , gegeben durch:

$$\beta^{-1} = \frac{\lambda_0}{4\pi n_1 \sqrt{\sin^2(\theta_1) - \sin^2(\theta_c)}}. \quad (3.3)$$

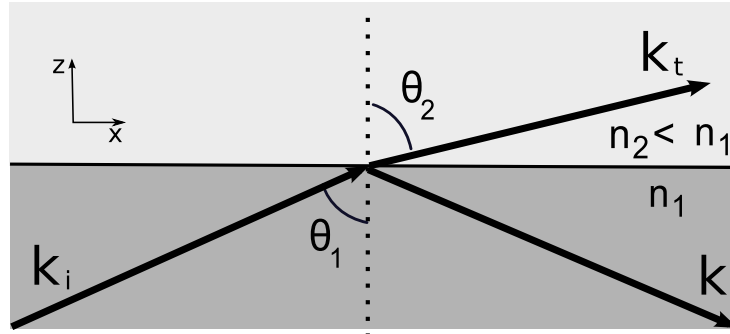


Abbildung 3.2: Snelliussches Brechungsgesetz.

Die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes hängt nur von den Brechungsindizes der Medien, dem Einfallswinkel und der Vakuumwellenlänge  $\lambda_0$  des Lichts ab.

Bringt man nun einen Gegenstand mit unterschiedlichem Brechungsindex  $n_3 > n_2$ , z.B. ein Kolloidpartikel, in die Nähe der Grenzfläche, so entsteht die Situation der 'frustrierten' Totalreflexion. Das Partikel streut dann Licht aus dem evaneszenten Feld.

Im Rahmen der Mie-Theorie wurde gezeigt, dass die Streuintensität proportional zur Intensität des evaneszenten Feldes  $I_{ev}(z)$  am Ort des Partikels ist [Liu95, Che79]. Da diese über einen weiten Bereich experimenteller Parameter exponentiell mit dem Abstand abklingt, kann aus der Streuintensität auf einfache Weise Information über den Partikel-Wand-Abstand gewonnen werden. Es gilt für die Streuintensität:

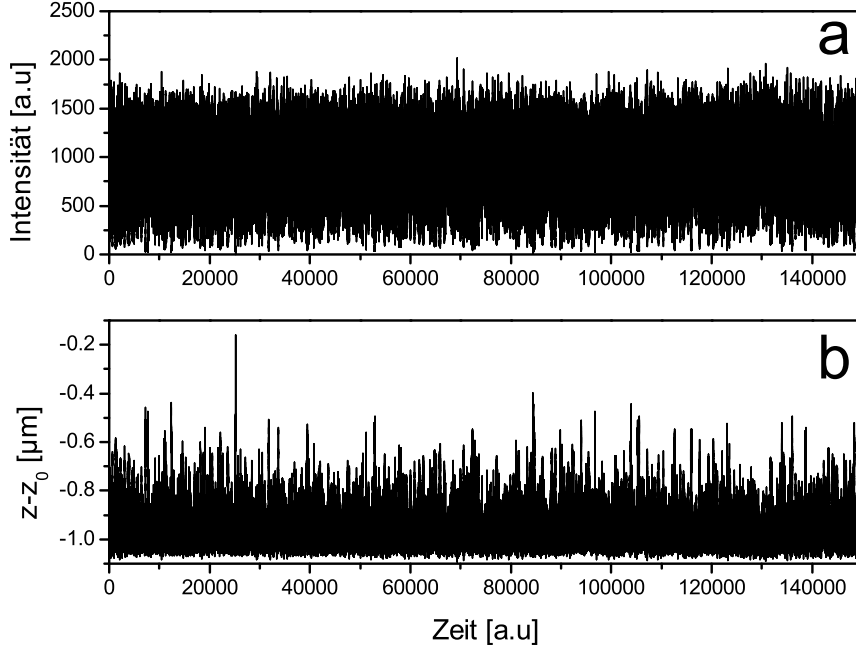
$$I_s(z) \propto I_{ev}(z) \propto \exp(-\beta z) \quad (3.4)$$

Dies ist die grundlegende Beziehung für die Auswertung eines *TIRM* Experiments. Die Eindringtiefe  $\beta^{-1}$  beinhaltet alle experimentellen Parameter gemäß Gleichung 3.3. Experimentell wurde dieser Zusammenhang 1993 von Prieve et. al. für Kolloidpartikel mit einem Durchmesser zwischen  $7\mu\text{m}$  und  $30\mu\text{m}$  bestätigt [Pri93].

## 3.2 Datenauswertung und Potentialbestimmung

In einem *TIRM* Experiment wird das Streusignal eines Kolloidpartikels über eine Zeit von typischerweise 15 min aufgenommen. Dabei ergibt sich eine Zeitreihe von Intensitäten  $I_s(z, t)$ , die der jeweiligen Streuintensität des Partikels im evaneszenten Feld zum Zeitpunkt  $t$  im Abstand  $z$  vom Substrat entsprechen. Abbildung 3.3a zeigt eine solche Zeitreihe für ein Polystyrol Kolloid (PS) mit einem Durchmesser von  $d = 1.36\mu\text{m}$  vor einem Glassubstrat behandelt. Ein Laser mit einer Wellenlänge von  $473\text{nm}$  erzeugt ein evaneszentes Feld mit einer Eindringtiefe von  $\beta^{-1} \approx 143.8\text{nm}$ . Das Kolloid ist in einer wässrigen Lösung mit einem Salzgehalt von  $10\mu\text{M}$  NaCl dispergiert.

Die Berechnung eines Wechselwirkungspotentials kann auf zwei Arten geschehen, entweder



**Abbildung 3.3:** (a) Intensitätsverlauf eines Polystyrol Kolloids vor einem Glassubstrat während einer Messung. (b) Daraus durch Invertierung von Gleichung 3.4 hervorgegangene relative Abstände.

über ein Histogramm der Abstände zwischen Partikel und Substrat, oder über ein Histogramm der gemessenen Intensitäten. Zur Bestimmung des Potentials über ein Abstands-Histogramm rechnet man die gemessenen Intensitäten gemäß der vorausgesetzten  $I_s(z)$ -Relation (Gleichung 3.4) in Abstände um und erhält eine Zeitreihe von Abständen, welche bis auf eine additive Konstante  $z_0$  wie folgt gegeben sind (Abbildung 3.3b):

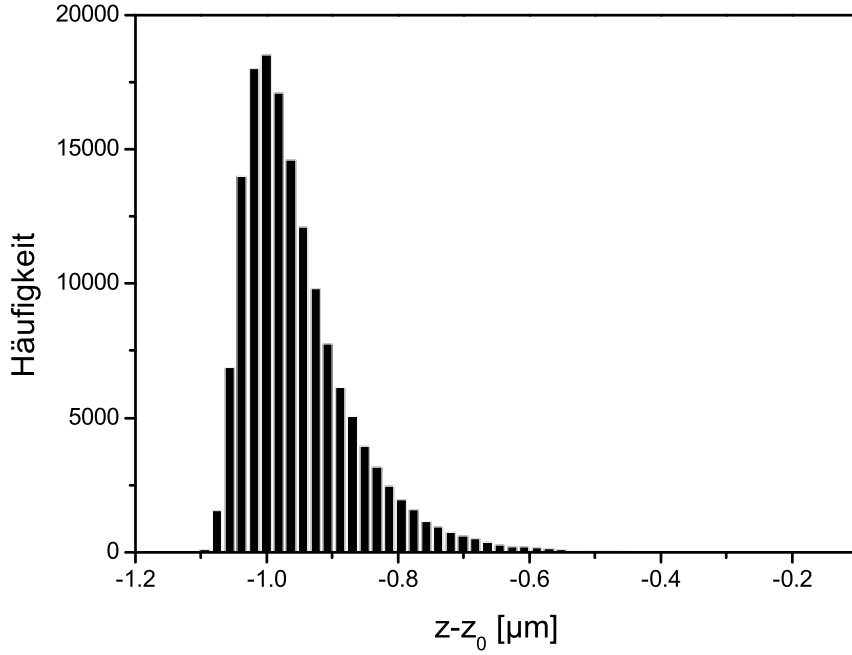
$$z(t) = \underbrace{\frac{\ln(I_0)}{\beta}}_{z_0} - \frac{\ln(I(t))}{\beta} \quad (3.5)$$

Aus den Abständen wird ein Histogramm gebildet, welches besagt, wie oft das Kolloidpartikel während einer Messung sich im Abstand  $z$  vom Substrat befindet. (Abb. 3.4)

Im thermodynamischen Gleichgewicht gibt der Boltzmann Faktor

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{\phi(z)}{k_B T}\right) \quad (3.6)$$

die Wahrscheinlichkeit an, mit welcher sich das Kolloid im Intervall  $z + dz$  befindet. Der Faktor  $p_0$  ist eine Normierungskonstante. Jeder Punkt des Histogramms gibt bei ausreichender Statistik genau diese Wahrscheinlichkeiten an. Invertiert man Gleichung 3.6, so erhält man direkt das Wechselwirkungspotential  $\phi(z)$  eines Kolloidpartikels vor einem Sub-



**Abbildung 3.4:** Histogramm basierend auf den in Abb.3.3 gezeigten Abständen.

strat in Einheiten der thermischen Energie  $k_B T$ , bis auf eine additive Konstante, die vom Normierungsfaktor  $p_0$  stammt.

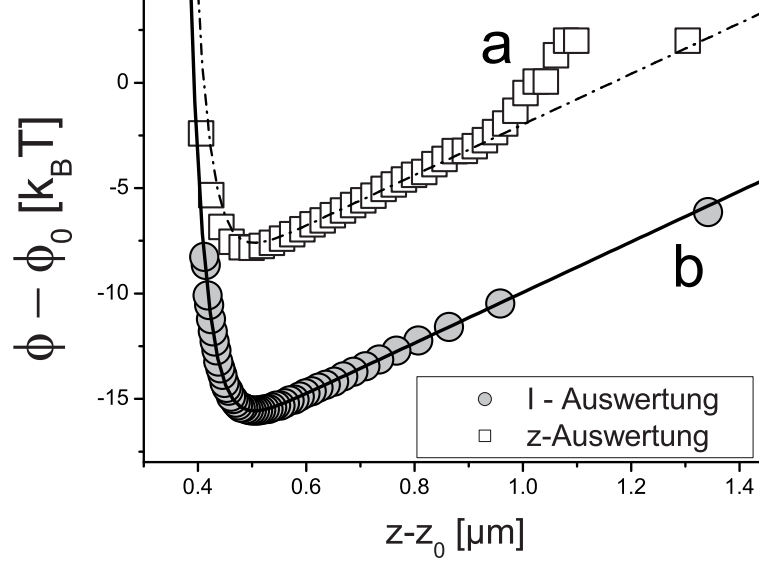
$$\phi(z) = -k_B T \ln(p(z)/p_0) \quad (3.7)$$

Das ausgehend von den in Abbildung 3.3a gezeigten Intensitäten über ein Abstandshistogramm berechnete Potential ist in Abbildung 3.5a gezeigt. Auf die einzelnen Komponenten eines solchen Potentials und deren physikalische Bedeutung, sowie auf weitere mit *TIRM* untersuchte Wechselwirkungen wird an späterer Stelle in diesem Kapitel eingegangen. (Abschnitt 3.3)

Berechnet man ein Wechselwirkungspotential über ein Intensitätshistogramm, so folgt die Umrechnung in Abstände nach Erstellen des Histogramms. Zur Bestimmung von  $p(z)$  geht man wie folgt vor: ein Intensitätshistogramm aus der Zeitreihe  $I_s(t, z)$  liefert Häufigkeiten  $N_I$  in denen das Kolloid mit einer Intensität streut, die im Bereich  $I + dI$  liegt, wobei  $dI$  die Breite der Histogrammunterteilungen ist. Für die Wahrscheinlichkeit  $p(z)$  gilt dann, auf Grund der Umrechnung von Intensitäts- in Abstandsintervalle (Gleichung 3.4):

$$p(z) = N_I \frac{dI}{dz} = -\beta N_I I_s(z) \quad (3.8)$$

Setzt man diese Relation in Gleichung 3.7 ein, so schreibt sich das Wechselwirkungspotential in Einheiten von  $k_B T$  als:



**Abbildung 3.5:** Wechselwirkungspotentiale bestimmt mit unterschiedlichen Arten der Auswertung: (a) die Auswertung mittels  $z$ -Histogramm führt zu äquidistanten  $z$ -Werten, aber zu einer geringeren Auflösung nahe der Wand. (b) eine Auswertung mittels Intensitätshistogramm führt zu einer besseren Auflösung nahe der Wand. Die Potentiale sind der Übersicht halber vertikal verschoben. Die durchgezogene Linie stellt die theoretisch vorhergesagte Potentialform dar. Dieselbe Kurve ist vertikal verschoben nochmals als gestrichelte Linie eingezeichnet.

$$\frac{\phi(z)}{k_B T} = -\ln\left(\frac{-\beta N_I I_s(z)}{p_0}\right) = -\ln(N_I I_s(z)) + \ln\left(-\frac{p_0}{\beta}\right) \quad (3.9)$$

Das Potential ist bis auf eine additive Konstante bestehend aus experimentellen Parametern vollständig festgelegt. In Abbildung 3.5b ist das über ein Intensitätshistogramm berechnete Potential eingezeichnet, basierend auf denselben Rohdaten wie 3.5a. Die hier auftretenden abstandsabhängigen Wechselwirkungen werden im folgenden Unterkapitel (3.3) erläutert.

Vergleicht man beide Arten der Potentialbestimmung, so wird klar, dass die Potentialform bei beiden Auswertungen identisch ist. (siehe Abb. 3.5) Eine Anpassung gemäß der Theorie (Gleichung 3.15 im nächsten Abschnitt) an das Potential welches man über ein Intensitätshistogramm erhalten hat (Abb. 3.5a, durchgezogene Linie) passt auch zu dem Potential welches über ein Abstandshistogramm ermittelt wurde (Abb. 3.5b, gestrichelte Linie).

Die Potentiale unterscheiden sich allerdings im Abstand der einzelnen Punkte auf der  $z$ -Achse. Wertet man eine Messung mittels eines Histogramms über Intensitäten aus, so



erhält man nahe der Wand eine bessere Auflösung. Bei Auswertung über ein Abstandshistogramm hat man zwar über einen größeren  $z$ -Bereich äquidistante Potentialpunkte, allerdings wird für große  $z$ -Werte die Statistik zu schlecht, die Potentialpunkte liegen nicht mehr auf der erwarteten Potentialkurve, zu erkennen an der Abweichung der Punkte von der gestrichelten Linie. Außerdem liegen im Potentialminimum weniger Datenpunkte. Hier ist ebenfalls eine geringe Abweichung von der erwarteten Potentialform zu erkennen.

Viele der mit *TIRM* untersuchten Wechselwirkungen treten gerade im Bereich nahe der Wand auf, daher ist es von Vorteil, Potentiale über ein Intensitätshistogramm zu bestimmen. Alle weiteren Wechselwirkungspotentiale dieser Arbeit werden aus diesem Grund mittels eines Intensitätshistogramms bestimmt.

### 3.3 Mit *TIRM* untersuchte Wechselwirkungen

Im vorigen Abschnitt wurden bereits erste *TIRM* Potentiale gezeigt. Um diese korrekt interpretieren zu können, wird im folgenden auf die zugrundeliegenden Wechselwirkungen eingegangen. Darüberhinaus werden beispielhaft weitere Wechselwirkungen vorgestellt, die ebenfalls mit *TIRM* untersucht wurden.

#### 3.3.1 Gravitation

In allen *TIRM* Experimenten ist das Kolloidpartikel in einer wässrigen Lösung dispergiert. Bei größerer Dichte  $\rho_{Koll}$  des Kolloids im Vergleich zu  $\rho_{Lsg}$  des Lösungsmittels sinkt das Partikel im Schwerfeld der Erde. Das zugehörige Potential bestimmt sich zu:

$$\phi_{grav} = (m_{Koll} - m_{Lsg})gz = \frac{4\pi}{3}a^3(\rho_{Koll} - \rho_{Lsg})gz = F_{grav}z \quad (3.10)$$

wobei  $z$  der Abstand zwischen Partikeloberfläche und Substrat,  $m$  die Masse und  $a$  der Partikelradius ist. Die Erdbeschleunigung beträgt  $g = 9.81\text{m/s}^2$ . Das Wechselwirkungspotential auf Grund von Gravitation ist linear im Abstand, die Steigung des Potentials ist die Gewichtskraft des Partikel im Lösungsmittel.

#### 3.3.2 Lichtkräfte

Kolloide erfahren in einem starken Lichtfeld eine Kraft, die in zwei Komponenten aufgeteilt werden kann [Ash70, Ash86]. Zum einen gibt es Kräfte, welche in Ausbreitungsrichtung des Lichts wirken, der so genannte Lichtdruck. Anschaulich stellt man sich den Effekt als Impulsübertrag der an der Kolloidgrenzfläche reflektierten oder absorbierten Photonen vor. Zum anderen gibt es radiale Kräfte, welche auf Grund von Gradienten in der Intensität des Lichtfeldes wirken. Befindet sich ein Kolloid mit einem größeren Brechungsindex als das umgebende Medium in einem solchen Gradienten, so wird es in radialer Richtung in die Region maximaler Intensität gezogen und dort gehalten. Derselbe Effekt tritt z.B. auf, wenn

ein Dielektrikum in das Feld eines Kondensators gezogen wird. In *TIRM* Experimenten werden solche Lichtfelder durch fokussierte Laser, so genannte optische Pinzetten, erzeugt. Der Nutzen einer optischen Pinzette liegt darin, dass ein Kolloid in  $x - y$ -Richtung durch Gradientenkräfte lokalisiert werden kann und dadurch lange Messungen möglich sind, ohne dass das Kolloid aus dem Gesichtsfeld diffundiert. In  $z$ -Richtung führt der Lichtdruck zu einer konstanten Kraft auf das Kolloidpartikel. Es kann gezeigt werden, dass der resultierende Beitrag beider Kraftkomponenten zu einem *TIRM* Potential wie bei der Gravitation linear mit  $z$  verläuft.

$$\phi_{Licht} = CPz = F_{Licht}z. \quad (3.11)$$

Hier ist  $P$  die eingestrahlte Laserleistung und  $C$  eine Konstante welche die beteiligten Brechungsindizes, den Fokusradius des Laserstrahls sowie die Partikelgröße berücksichtigt [Wal92]. In den in dieser Arbeit präsentierten Experimenten wirken die Lichtkräfte gegen die elektrostatische Repulsion und stabilisieren so das Kolloidpartikel. Dies wird als  $2d$ -optische Pinzette bezeichnet, im Gegensatz zur  $3d$ -optischen Pinzette bei der ein Partikel durch zwei gegenläufige Laserstrahlen oder einen sehr stark fokussierten Laserstrahl in drei Dimensionen festgehalten wird.

### 3.3.3 Elektrostatische Wechselwirkung

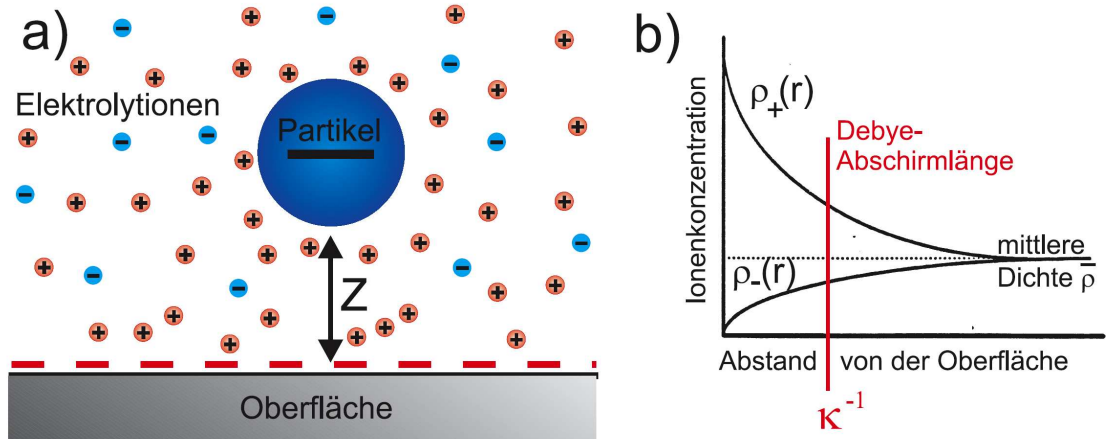
In wässriger Lösung sind das Kolloid sowie das darunter befindliche Substrat negativ geladen. In der Lösung befinden sich weitere Ionen, durch Eigendissoziation des Wassers, durch Dissoziation von Oberflächengruppen des Kolloids im Wasser oder durch aktive äußere Zugabe von Salz. Die Ionen bilden vor Kolloid und Substrat so genannte Doppellagen, welche die Ladung des Partikels sowie der Substratoberfläche abschirmen. Die resultierende Coulomb-Wechselwirkung führt zu einem abstandsabhängigen repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungspotential [Grü01]

$$V_{el} = B \exp(-\kappa z) \quad (3.12)$$

mit der inversen Debye'schen Abschirmlänge

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon k_B T} \sum_i \rho_i z_i^2}. \quad (3.13)$$

Die Größen  $e$  stehen für die Elementarladung,  $\epsilon$  für die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,  $\rho_i$  für die Ionenkonzentration der Sorte  $i$  und  $z_i$  deren Wertigkeit. Der Vorfaktor  $B$  ist unter anderem durch die Oberflächenladungsdichten von Partikel und Substrat und die Debye'sche Abschirmlänge gegeben. Die Debye'sche Abschirmlänge, und somit die Reichweite der Repulsion, lässt sich experimentell durch Zugabe von positiven und negativen Ionen der jeweiligen Wertigkeit  $z_i$  einstellen.



**Abbildung 3.6:** (a) Kolloidpartikel vor einem Substrat. An den jeweils negativ geladenen Grenzflächen bilden sich Doppellagen aus, die zu einer Abschirmung der Ladung von Kolloid und Substrat führen. (b) Konzentration von positiven bzw. negativen Ionen  $\rho_+(z)$  bzw.  $\rho_-(z)$ .

### 3.3.4 Van der Waals Wechselwirkung

Van der Waals Kräfte in kolloidalen Systemen sind in der Regel attraktiv und kurzreichweitig. Der Ursprung dieser attraktiven Wechselwirkung ist die Wechselwirkung zwischen den elektrischen Dipolen der Moleküle der beteiligten Oberflächen. Im Fall von zwei Kolloidpartikeln, kann davon ausgegangen werden, dass die Wechselwirkung zwischen den Partikeln durch ein Aufsummieren von paarweisen Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen mit einer  $1/r^6$  Abhängigkeit gegeben ist. Integriert man diese Wechselwirkung in der Partikel Wand Geometrie, so ergibt sich für das Wechselwirkungspotential:

$$\phi_{vdW} = -\frac{A(z)}{6} \left( \frac{2a}{z} \frac{z+a}{z+2a} - \log \frac{z+2a}{z} \right) \approx -\frac{A(z)a}{6z} \quad (3.14)$$

Hier ist  $z$  der Abstand zwischen Substrat und Partikeloberfläche,  $a$  der Partikelradius und  $A(z)$  die retardierte Hamakerfunktion. Der Faktor in der Klammer in Gleichung 3.14 beinhaltet lediglich geometrische Größen. Die Materialeigenschaften gehen über die Hamakerfunktion ein. Details über Van der Waals Kräfte sind unter anderem in [Isr91, Bev99, Ham00] zu finden.

### 3.3.5 Zusammenspiel der Wechselwirkungen

Gravitation, Lichtkräfte, elektrostatische und Van der Waals Wechselwirkung führen zusammengenommen zu einem Potential folgender Form:

$$\phi(z) = \phi_{grav}(z) + \phi_{Licht}(z) + \phi_{el}(z) + \phi_{VDW}(z) \quad (3.15)$$

$$= F_{grav,eff}z + B \exp(-\kappa z) - \frac{A(z)a}{6z} \quad (3.16)$$

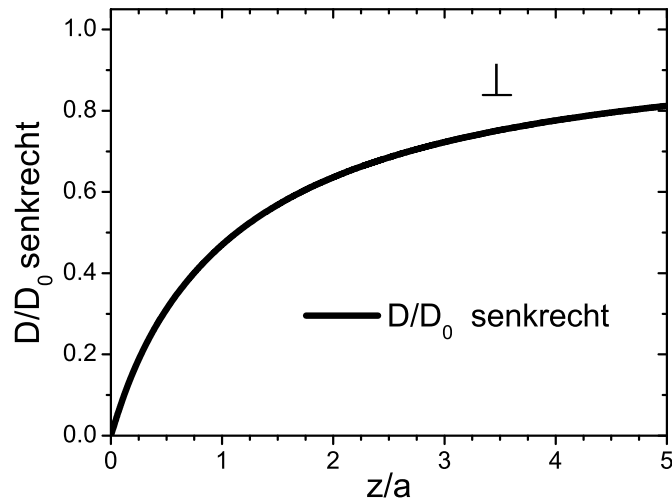
Dieses Potential entspricht der Beschreibung im Rahmen der Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek Theorie (DLVO), die repulsive elektrostatische Wechselwirkung mit attraktiver Van der Waals Wechselwirkung zusammenbringt. Der DLVO Anteil des Potentials wird durch den gravitativen Anteil ergänzt. Diese theoretische Potentialform entspricht dem 'Standard' *TIRM* Potential und ist in Abbildung 3.5 als durchgezogene Linie eingezeichnet. Das dort gezeigte Potential beschreibt offensichtlich sehr gut eine Kombination aus Lichtkräften, Gravitation und elektrostatischer Wechselwirkung, der das Kolloid ausgesetzt ist. Ein Van der Waals Anteil ist hier nicht zu erkennen. Die elektrostatische Abstoßung dominiert die Attraktion auf Grund von Van der Waals Wechselwirkung. Durch Ändern der Debye'schen Abschirmlänge kann der Partikel Wand Abstand verringert werden, so dass der Van der Waals Anteil ersichtlich wird. Für den Großteil der in dieser Arbeit gezeigten Messungen spielt die Van der Waals Wechselwirkung auf Grund des geringen Partikel Wand Abstandes keine Rolle. Eine Auswertung der Fitparameter ermöglicht Aussagen über Wechselwirkungsparameter wie z.B. Abschirmlänge oder effektives Gewicht des Partikels, die Kombination aus Lichtkraft und Gewichtskraft. Aus Messungen ohne optische Pinzette lässt sich unter Verwendung von Gleichung 3.10 zum Beispiel der Radius eines Kolloids bestimmen, sofern die Dichte des Lösungsmittels sowie des Kolloids bekannt ist.

Die diskutierten Wechselwirkungen, die in Gleichung 3.16 dargestellt sind, bilden für die Untersuchung kritischer Casimir-Kräfte ein Nullpotential, welches als Referenz herangezogen werden wird, zu dem zusätzliche neue Wechselwirkungen hinzukommen.

Der Vollständigkeit halber sollen nochmal die eingangs erwähnten, ebenfalls mit *TIRM* gemessene Wechselwirkungen aufgeführt werden, die jedoch für die Ergebnisse in dieser Arbeit nicht von Bedeutung sind. Weitere Wechselwirkungen sind Verarmungskräfte [Hel03a, Hel04, Kle06], sterische Repulsion [Kle07], magnetische Kolloide und Thermodynamik von Kolloidpartikeln [Bli05, Bli06].

## 3.4 Methoden der Abstandsbestimmung

Aus den gemessenen Intensitäten werden bei der *TIRM* Methode an einer Stelle der Auswertung relative Abstände bezüglich einem Wert  $z_0$ , dem Nullabstand zwischen Kolloidoberfläche und dem Substrat bestimmt. Dieser Wert  $z_0$  ist gemäß Gleichung 3.5 mit der Streuintensität bei Partikel Wand Kontakt verknüpft. Ist der absolute Partikel Wand Abstand nicht von Interesse, wird oft das Potentialminimum auf  $z = 0$  gesetzt. Alternativ



**Abbildung 3.7:** Abstandsabhängiger Diffusionskoeffizient  $D_{\perp}$  eines Kolloidpartikels (Radius  $a = 4\mu\text{m}$ ) vor einer Wand nach Gleichung 3.19. Die Abweichung vom freien Diffusionskoeffizienten ( $D/D_0 = 1$ ) nahe der Wand ist deutlich zu erkennen.

dazu sollen im Folgenden zwei Möglichkeiten beschrieben werden, wie der absolute Abstand durch Bestimmen von  $z_0$  festgelegt werden kann. Die Methoden unterscheiden sich darin, dass die eine auf einer Veränderung der Flüssigkeit basiert, während die andere Methode die Dynamik des Kolloidteilchens vor dem Substrat berücksichtigt und auswertet. Ein quantitativer Vergleich beider Methoden ist in [Hel03b] zu finden.

### 3.4.1 Sticking-Methode

Wie in Abschnitt 3.3 gezeigt, hängt der Partikel Wand Abstand stark von der Abschirmlänge der elektrostatischen Wechselwirkung ab. Durch Zugabe von Ionen in die Flüssigkeit lässt sich diese variieren. Bei Zugabe von genügend Salz in die Messzelle dominiert der attraktive Van der Waals Anteil die elektrostatische Repulsion, das Partikel haftet irreversibel an der Wand. Dieses Haften ermöglicht es die Nullintensität  $I_0 = I(z = 0)$  zu messen. Nach Gleichung 3.5 kann daraus der Abstand  $z_0$  bestimmt werden. Diese Messung muss am Ende einer Messreihe durchgeführt werden, da danach die Kolloidpartikel irreversibel an der Wand haften und somit die gesamte Messzelle für weitere Messungen nicht mehr zu gebrauchen ist.

### 3.4.2 Hydrodynamische Methode

Eine elegantere, weil *nicht-invasive*, Methode der Abstandsbestimmung stellt die so genannte hydrodynamische Methode dar [Bev00, Fre93]. Sie nutzt Information, die bei jeder

Messung eines TIRM Potentials automatisch mitgeliefert wird, sofern man mit ausreichend großer Messfrequenz ( $\approx 100\text{Hz}$ ) misst. Aus der Anfangssteigung der Intensitätsautokorrelationsfunktion

$$R(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \left( \int_0^T I(t)I(t + \tau) dt \right) \quad (3.17)$$

der gesamten Messung lässt sich ein mittlerer (apparenter) Diffusionskoeffizient bestimmen.  $I(t)$  ist die zum Zeitpunkt  $t$  gemessene Intensität.

$$D_{app} = -\beta^{-2} \frac{d}{d\tau} R_{I(\tau=0)} \quad (3.18)$$

Bekannt ist, dass der Diffusionskoeffizient  $D_{\perp}(z)$  für Bewegungen vertikal zur Oberfläche eine ausgeprägte Abstandsabhängigkeit besitzt [Bre61, Gol67]. Der mit 3.18 aus der Autokorrelationsfunktion bestimmte Diffusionskoeffizient wird als mittlerer bezeichnet, da hier für alle gemessenen Abstände die abstandsabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D_{\perp}(z)$  mit den jeweiligen Wahrscheinlichkeiten  $p(z)$  gewichtet werden. Dieser explizit abstandsabhängige Diffusionskoeffizient  $D_{\perp}(z)$  für Bewegungen vertikal zur Oberfläche kann wie folgt genähert werden [Bev00]:

$$D_{\perp}(z) = D_0 \frac{6 \left(\frac{z}{a}\right)^2 + 2 \left(\frac{z}{a}\right)}{6 \left(\frac{z}{a}\right)^2 + 9 \left(\frac{z}{a}\right) + 2} \quad (3.19)$$

$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$  ist hier der freie Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizient in Abwesenheit einer Wand,  $a$  der Partikelradius,  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels und  $k_B T$  die thermische Energie.

Der gemittelte Diffusionskoeffizient lässt sich auch exakt unter Ausnutzen der aus den Messdaten bestimmten Wahrscheinlichkeiten  $p(z)$ , das Kolloid bei einer Höhe  $z$  zu finden, durchführen. Nach einer Koordinatentransformation  $\delta = z - z_m$  mit einem gewählten Aufpunkt  $z_m$ , ergibt sich für  $D_{pot}$ , dem aus dem Potential bestimmten Diffusionskoeffizienten:

$$D_{pot}(z_m) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} D(\delta + z_m) \exp(-2\beta\delta) \exp\left(\frac{-\phi(\delta)}{k_B T}\right) d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2\beta\delta) \exp\left(\frac{-\phi(\delta)}{k_B T}\right) d\delta} \quad (3.20)$$

Der Aufpunkt  $z_m$  wird nun konsekutiv variiert, bis  $D_{pot}(z_m)$  und  $D_{app}$  den selben Wert haben. Der so gefundene Wert für  $z_m$  führt durch Rücktransformation mit  $\delta = z - z_m$  zu absoluten Abständen  $z$ .

Ein Vergleich beider Methoden zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Allerdings ist eine sehr gute Kenntnis des Partikelradius von enormer Bedeutung, um eine gute Übereinstimmung zwischen der Sticking- und der hydrodynamischen Methode zu erhalten [Bev00, Fre93, Hel03b].

# 4

## Experimentelle Aufbauten

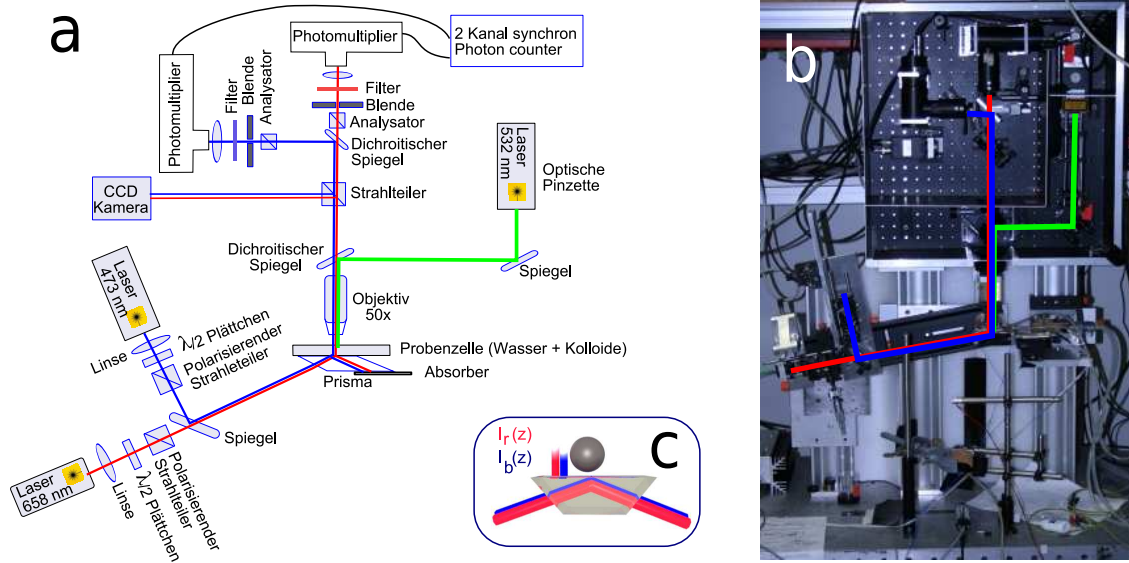
Wie bereits erwähnt, gibt es unterschiedlichste Wechselwirkungen in kolloidalen Systemen, von denen einige bereits mit *TIRM* untersucht wurden. Jedoch wurde bisher ein wichtiger Parameter nicht berücksichtigt: die Temperatur. Normalerweise werden in der Kolloidphysik Wechselwirkungen in Einheiten von  $k_B T$  angegeben, was dazu führt, dass man von einer konstanten Temperatur ausgeht. In einigen Situationen kann eine Variation der Temperatur allerdings zu interessanten Effekten führen, als prominentes Beispiel sei u. A. der kritische Casimir-Effekt erwähnt. Desweiteren existieren Polymere, die sowohl in Form von Depletion Agents als auch als Kolloid-Partikel mit der Temperatur ihre Größe ändern. Um solche Effekte zu untersuchen, bedarf es einer temperierbaren Probenzelle. Eine Realisierung einer solchen temperierbaren Zelle wird in diesem Kapitel gezeigt und stellt eine wichtige Erweiterung der *TIRM* Methode dar. Die Experimente zum kritischen Casimir-Effekt wurden mit dieser Probenzelle durchgeführt. In ähnlicher Form findet diese Probenzelle Anwendung bei den Experimenten zu kritischen Casimir-Kräften in Vielteilchen Systemen und auf strukturierten Substraten. Für diese Experimente wurde der Videomikroskopie Aufbau verwendet.

Die in dieser Arbeit gezeigten Experimente und die daraus resultierenden Ergebnisse stammen im wesentlichen aus zwei Messaufbauten. Ein *TIRM* Aufbau wurde benutzt um das neue Streumodell für *TIRM* und kritische Casimir-Kräfte zu untersuchen. Um zusätzlich Vielteilchensysteme unter dem Einfluss kritischer Casimir-Kräfte zu untersuchen wurde ein Aufbau mit dem Videomikroskopie betrieben werden kann eingesetzt.

Beide Aufbauten sollen im folgenden beschrieben werden.

### 4.1 Der *TIRM* Aufbau

Ein typischer *TIRM* Aufbau kann in drei wesentliche Bestandteile gegliedert werden: Beleuchtung, Zelle und Detektion. Diese drei Komponenten sollen im folgenden konkret am



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung und Foto eines *TIRM* Aufbaus. (a) Darstellung des Strahlengangs und der optischen Komponenten, die für die Messungen dieser Arbeit verwendet wurden. (b) Foto des Aufbaus. Der Strahlengang ist hier nochmals über das Foto gezeichnet. (c) Darstellung des  $2 - \lambda$ -Messprinzips der Messungen in Kapitel 5.

Beispiel des in dieser Arbeit verwendeten Aufbaus erklärt werden. In Abbildung 4.1 ist der Aufbau sowohl als Grafik, wie auch als Fotografie zu sehen.

## Beleuchtung

Zwei Laser unterschiedlicher Wellenlänge stehen zur Erzeugung des evaneszenten Feldes zur Verfügung. Diese können sowohl simultan als auch einzeln in die Probenzelle eingekoppelt werden. Die verwendeten Wellenlängen liegen bei  $\lambda_r = 658\text{nm}$ <sup>1</sup> und  $\lambda_b = 473\text{nm}$ <sup>2</sup>. Die Abkürzungen  $b$  und  $r$  stehen hier für rot und blau. Die Laser sind auf dem selben schwenkbaren Arm montiert, so dass der Einfallswinkel für beide gemeinsam variiert werden kann. Wie in Gleichung 3.3 zu sehen ist, hat das so erzeugte rote evaneszente Feld immer die größere Eindringtiefe. Der kritische Winkel für eine Glas-Wasser-Grenzfläche, liegt bei  $\theta_c = 61.63^\circ$ . Im Strahlengang beider Laser befindet sich auf der Beleuchtungsseite eine fokussierende Linse mit passender Brennweite, um den Strahl in der Probenebene leicht zu fokussieren. Danach passiert der Strahl eine Kombination aus einem  $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchen sowie einem polarisierenden Strahlteiler. Durch Einstellen des  $\frac{\lambda}{2}$ -Plättchens kann die Intensität der jeweils gewählten Polarisation geregelt werden. Somit kann die Beleuchtung auf beliebige Polarisationsrichtung (P oder S) eingestellt werden. Um die Probe mit einer CCD-Kamera beobachten zu können, kann diese von unten mit einer Leuchtdiode durch

<sup>1</sup>Blue Sky Research, fasergekoppelte Laserdiode, Leistung  $P \approx 25\text{mW}$

<sup>2</sup>Cobolt blues, frequenzverdoppelter diodengepumpter Festkörperlaser,  $P \approx 20\text{mW}$



---

das Prisma hindurch beleuchtet werden (nicht eingezeichnet).

## Zelle

Die Zelle besteht aus zwei Aluminium-Rahmen, die zwei Glasplatten und eine Silikondichtung zusammen pressen. An der Silikondichtung sind Schlauchdurchlässe angebracht, welche einen Lösungsmittelaustausch ermöglichen. Zum Teil wird die Messzelle auch an einen Kreislauf angeschlossen, der über eine peristaltische Pumpe einen konstanten Fluß des Lösungsmittels ermöglicht. Teil dieses Kreislaufs ist unter anderem auch ein Leitfähigkeitsmessgerät <sup>3</sup> um den Salzgehalt der Suspension zu bestimmen. Außerdem kann durch partielles Anschließen eines Gefäßes mit Ionentauscher, der Salzgehalt wieder verringert werden. [Pal92] An die untere Glasplatte wird mit Immersionsöl das Glasprisma angebracht. Der totalreflektierte Strahl endet im Absorber. Das evaneszente Feld entsteht an der Grenzfläche zwischen Glassubstrat und Lösungsmittel. Die Messzelle befindet sich auf einem Verschiebetisch und kann in  $x-y$ -Richtung verschoben werden, um ein Partikel in der Zelle zu suchen, oder eine bestimmte Stelle in der Zelle anzufahren.

## Detektion

Das gestreute Licht, sowie das Beleuchtungslicht der LED werden mit einem Mikroskopobjektiv zum Detektionsteil des Aufbaus übergeleitet. In dieser Arbeit wurden ein  $50x$  Objektiv mit einer numerischen Apertur von  $N_{50x} = 0.5$  und ein  $100x$  Objektiv mit  $N_{100x} = 0.75$  verwendet. In entgegengesetzter Richtung wird von oben, durch dasselbe Objektiv, ein weiterer grüner Laser<sup>4</sup> mit  $\lambda_g = 532\text{nm}$  in die Zelle eingekoppelt, welcher als optische Pinzette fungiert. Die Gradientenkräfte (Abschn. 3.3.2) ermöglichen ein Fixieren des Kolloids in lateraler Richtung, was Messungen ermöglicht, ohne dass es aus dem Sichtfeld diffundiert. Über die Laserintensität kann der Lichtdruck und dadurch das effektive Gewicht des Partikels variiert werden. Der Einkoppelspiegel für die optische Pinzette ist transparent für die Wellenlängen der Beleuchtungslaser. Hinter diesem befindet sich ein weiterer Strahlteiler, welcher einen Teil des detektierten Lichts auf eine CCD-Kamera abbildet. Das Bild der CCD-Kamera wird auf einem Monitor beobachtet und kann zusätzlich an einem PC betrachtet und aufgenommen werden.

Der transmittierte Teil des Lichts wird im weiteren Strahlengang mit Hilfe eines dichroitischen Spiegels nach Wellenlänge getrennt und separat auf zwei identische Photomultiplier (PMT) <sup>5</sup> mittels einer Linse projiziert. Eine Blende in der Bildebene sorgt dafür, dass nur Streulicht aus dem mit der Kamera beobachteten Teil der Probe im Photomultiplier detektiert wird. Ein jeweils auf die Laserwellenlängen eingestellter Interferenzfilter gewährleistet, dass jeder Photomultiplier nur Streulicht mit der für ihn vorgesehenen Wellenlänge

---

<sup>3</sup>Cond 720 Innolab

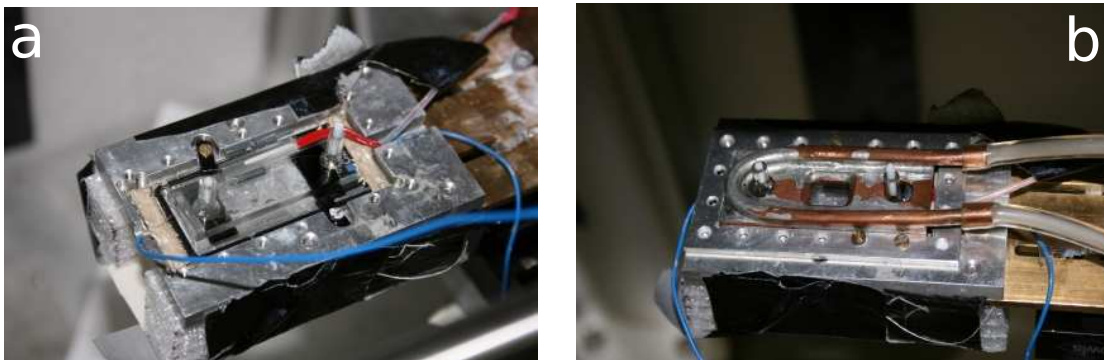
<sup>4</sup>Soliton DLSOT-50, Leistung  $\approx 50\text{mW}$

<sup>5</sup>Hamamatsu R928P, Betriebsspannung  $U = 900\text{V}$

detektiert und dass Streulicht der optischen Pinzette nicht in das Signal eingeht. Ein Polarisationsstrahlteiler als Analysator vor den PMTs ermöglicht polarisationssensitive Detektion. Außerdem kann so sichergestellt werden, dass nur der polarisationserhaltende Teil des Streulichts aufgenommen wird.

Das gemessene Streulicht wird synchron für beide Wellenlängen von einem zwei-Kanal Photoncounter<sup>6</sup> aufgezeichnet. Der Photoncounter ist über eine serielle Schnittstelle (RS232) mit einem PC verbunden, so dass die Intensitäten aufgezeichnet werden können. Die zum Ansteuern und Auslesen dieses Photoncounters benötigte Software wurde im Rahmen dieser Arbeit in der Programmiersprache *Python* geschrieben. Die gewonnene Zeitreihe an Intensitäten wird nach dem oben beschriebenen Auswerteverfahren in *TIRM* Potentiale umgerechnet.

## 4.2 Eine temperierbare Probenzelle für *TIRM*



**Abbildung 4.2:** Thermozelle für *TIRM*. (a) Ansicht ohne Deckel (b) Kupferdeckel mit Verbindung an Fluss-Thermostat

Eine Neuerung für die *TIRM* Technik stellt eine Messzelle dar, bei der die Temperatur der Suspension variiert werden kann. Eine solche Zelle ist Voraussetzung für Messungen zum kritischen Casimir-Effekt mit *TIRM*, da hier die Temperatur der wichtigste Parameter ist. Hierzu wird der ursprüngliche *TIRM* Aufbau abgewandelt.

Zuerst wird die gepresste Zelle aus zwei Glasplatten und der Silikondichtung durch eine Küvette der Firma Hellma ersetzt, die mit Teflon-Stützen verschlossen wird. Diese beinhaltet die Suspension mit den Kolloidpartikeln. Zwischen der Kuvette und dem Prisma, über welches der Laser eingekoppelt wird, kommt nun als Neuerung eine Glasplatte mit einer transparenten Beschichtung aus *ITO* (Indium-Zinn-Oxid). Die jeweiligen Übergänge zwischen Prisma und *ITO*-Platte, sowie *ITO*-Platte und Küvette werden mit Immersionsöl

<sup>6</sup>Stanford Research SR 400

hergestellt und garantieren eine optische Anpassung. Legt man an die dünne *ITO*-Schicht eine Spannung an, so führt der Widerstand der Schicht zu einer sehr gleichmäßigen Erwärmung. Der Widerstand liegt in unserem Experiment im Bereich zwischen  $10\Omega$  und  $100\Omega$ , je nach Hersteller. Für große Temperaturänderungen im Bereich von mehreren Grad Celsius reicht eine Heizung nur über die *ITO*-Platte nicht aus. Dazu wird sowohl der Zellrahmen aus Aluminium, als auch ein Deckel aus Kupfer (siehe Abbildung 4.2b) mit einem Durchflussthermostat <sup>7</sup> verbunden. Dieser liefert über einen Wasserkreislauf eine feste Basistemperatur. Belässt man diese Basistemperatur weit genug unterhalb der Zieltemperatur, so fungiert der Kreislauf gleichzeitig noch als Wärmesenke bei der Temperaturregelung, und gibt so die Zeitkonstante vor, mit der die Zelle auf eine Temperaturänderung reagiert. Ein Temperatursensor vom Typ *PT100* befindet sich neben der Kuvette, in einem Glasblock mit derselben Höhe. Da die Temperatur nicht in der Kuvette gemessen werden kann, wurde diese Positionierung gewählt, um die Geometrie der Zelle nachzubilden. Die gemessenen Temperaturen sind allerdings keine absoluten Temperaturen. Ein Vergleich der gemessenen Temperatur mit einem kritischen Phasenübergang einer binären Mischung, dessen Temperatur bekannt ist zeigt so eine Abweichung von etwa 1.5K. Relative Temperaturen werden allerdings gut gemessen.

Die Regelung der Temperatur funktioniert elektronisch über einen PID Regler (**P**roportional **I**ntegral **D**erivative)<sup>8</sup>. Die vom *PT100* gemessene Temperatur dient als Eingangssignal, der Regler steuert dann über eine Verstärkerstufe mit einer Zeitaufösung von 400ms die der *ITO*-Platte zugeführte Spannung.

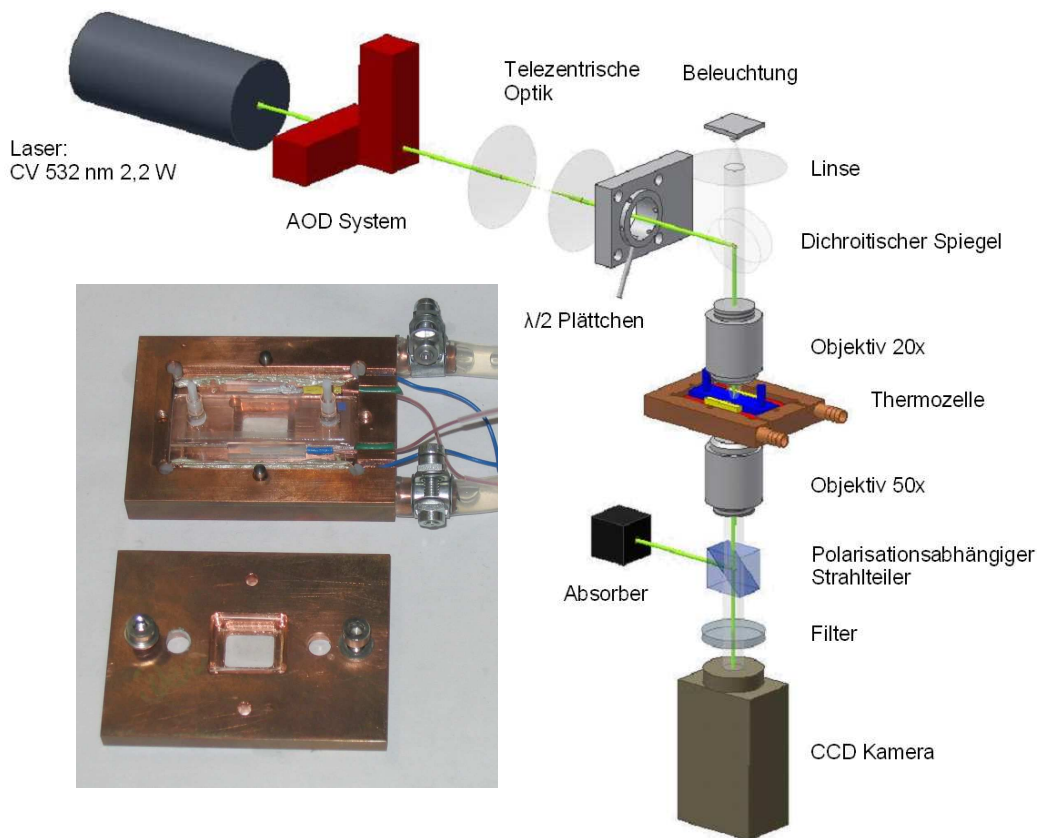
Zusätzlich zur Heizung mit der *ITO*-Platte und der Basistemperatur durch den Kreislauf wird sowohl das Prisma, als auch die Oberseite der Thermozelle und Teile des Mikroskopobjektivs mit Schaumstoff umhüllt, um Einflüsse der Umgebungstemperatur zu vermindern. Das gesamte *TIRM* Experiment befindet sich in einem klimatisierten Raum. Bei einer eingestellten Solltemperatur von  $34^{\circ}\text{C}$  führen all diese Maßnahmen bei einer Basistemperatur von  $30.5^{\circ}\text{C}$  zu einer Temperaturstabilität von  $\pm 5\text{mK}$  über mehrere Stunden. Die hierfür benötigte Spannung befindet sich im Bereich von 0 – 10V.

Die gesamte Thermozelle ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Die blauen Zuleitungen führen zur *ITO*-Platte, die roten zum Temperatursensor, welcher sich im Glasblock befindet. In der rechten Abbildung sieht man dieselbe Zelle mit Kupferdeckel. Vorne an der Zelle ist die Durchlassöffnung für die Laser zu erkennen. Die so gestaltete Zelle ermöglicht sowohl temperierte Experimente, als auch Experimente ohne Temperierung. Diese Thermozelle ist ein wichtiger neuer Bestandteil des *TIRM* Aufbaus zur Messung kritischer Casimir-Kräfte, welche Thema von Kapitel 6 sind.

---

<sup>7</sup>Lauda, RK20

<sup>8</sup>Fa. Eurotherm, 2704



**Abbildung 4.3:** Experimenteller Aufbau zur Beobachtung kritischer Casimir-Kräfte in Kolloidsystemen auf strukturierten Substraten. Der Einsatz zeigt die aus zwei Teilen bestehende temperierbare Zelle. Von rechts kommend ist der Zu- und Ablauf des externen Wasserkreislaufs zu sehen. Die zwei Pt100 Sensoren befinden sich seitlich neben der Kuvette, die mit Immersionsöl optisch an das ITO Substrat angepasst ist.

### 4.3 Videomikroskopie und Akustooptische Deflektoren

Um Wechselwirkungen zwischen mehreren Partikeln sowie mit einem strukturierten Substrat zu beobachten, bedarf es eines Aufbaus, der es erlaubt Videos des Systems aufzunehmen, die Temperatur zu verändern und Partikel mit optischen Pinzetten zu bewegen bzw. festzuhalten. Ein solcher Aufbau ist an unserem Institut, bis auf die temperierbare Messzelle, mehrfach vorhanden [Ble07b, Ble07a, Evs08]. Der Aufbau ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt und besteht im wesentlichen aus drei Teilen.

#### Beleuchtung und optische Pinzette

Um Videos des Systems aufzunehmen und danach mit Hilfe einer Software eine Partikelverfolgung zu ermöglichen, benötigt man eine gute Beleuchtung des Gesichtsfeldes. Dies wird von oben mit einer LED, einer Linse mit Brennweite  $f = 75\text{mm}$  und einer Blende

bewerkstelligt. Die optische Pinzette wird mit einem Nd:YVO<sub>4</sub>-Festkörperlaser der Firma Coherent mit einer Wellenlänge  $\lambda = 532\text{nm}$  erzeugt. Um mehrere frei positionierbare optische Laserfallen in der Zelle zu erzeugen, passiert der Laser ein System aus akusto-optischen Deflektoren (AOD). In einem AOD werden mit Hilfe eines Piezoelements akustische Wellen in einem TeO<sub>2</sub> Kristall erzeugt. Diese Schallwellen (Dichtemodulationen) fungieren als Bragg-Gitter für das einfallende Licht und können je nach Modulationsfrequenz den Strahl unter einem anderen Winkel ablenken. Eine Kombination aus zwei AODs ermöglicht es, einen einfallenden Strahl in eine beliebige Richtung abzulenken. Eine telezentrische Optik bildet den Strahl hinter dem AOD auf die Eintrittsapertur des oberen Objektivs ab, so dass der Strahl fokussiert in die Zelle gelangt. Zur Umlenkung wird ein dichroitischer Spiegel im Strahlengang vor dem Objektiv positioniert. Mit einem AOD können mehrere optische Fallen mit einer Frequenz von  $\approx 100\text{kHz}$  nacheinander erzeugt werden, die für Kolloidpartikel auf Grund ihrer langsameren Dynamik quasi simultan erscheinen. Um später die Laserintensität, welche die CCD-Kamera erreicht einstellen zu können, befindet sich ein  $\lambda/2$ -Plättchen im Strahlengang des Lasers. Um sowohl die optischen Fallen, als auch die Beleuchtung in die Zelle einzukoppeln, wird ein 20x Objektiv<sup>9</sup> verwendet.

## Detektion und Aufnahme

Die Messzelle wird von unten mit einem 50x Objektiv<sup>10</sup> beobachtet. Dieses Long-Distance Objektiv hat einen extra langen Arbeitsabstand von 10.6mm, passend zu den Dimensionen der Temperaturzelle. Hinter dem Objektiv befindet sich ein Polarisaionsstrahlteiler, der einen Teil des Lichts in einen Absorber auskoppelt. Der Rest des Lichts passiert einen Filter erreicht eine CCD-Kamera<sup>11</sup>. Diese ist über eine Framegrabberkarte<sup>12</sup> mit einem PC verbunden um dort entweder Einzelbilder oder Filme direkt aufzuzeichnen. Die Software IPS von Visiometrics ermöglicht es parallel zur Aufnahme der Bilder Partikel zu erkennen und deren Trajektorien aufzuzeichnen. Dies geschieht in dieser Arbeit mit einer Rate von 4 Bildern pro Sekunde.

## Temperaturzelle

Die Erfahrungen bezüglich der Temperaturstabilität aus dem *TIRM* Experiment haben gezeigt, dass eine gute Entkoppelung der Probenzelle von der Umgebungstemperatur essentiell ist. Im Gegensatz zum *TIRM* Experiment benötigt man für die folgenden Experimente kein Prisma unter der Probenzelle um ein evaneszentes Feld zu erzeugen, was zu mehr Freiraum in der Bauweise der Zelle führt.

Die extra für diesen Aufbau entworfene Temperaturzelle ist in Abbildung 4.3 als Einsatz

---

<sup>9</sup>Zeiss, 20x LD Achromat

<sup>10</sup>Olympus LMPLFLN 50x

<sup>11</sup>Teli CS8310BC, 768x576 Pixel

<sup>12</sup>IDV Falvon Rev. 3.0

gezeigt. Die Hellma-Kuvette, die *PT100* Sensoren, die *ITO* beschichtete Glasplatte unter der Kuvette, sowie die Ansteuerung und Regelung der Temperatur sind aus dem *TIRM* Experiment bereits bekannt. Neu ist, dass in diesem Fall die gesamte Zelle in einem Kupferblock, bestehend aus zwei Teilen, eingepackt ist. Die Unterseite des Kupferblocks wird von Wasser durchflossen. Das Wasser wird von einem Thermostat<sup>13</sup> extern auf eine Temperatur  $\approx 1\text{K}$  unterhalb der kritischen Temperatur gehalten.

Deckel und Unterseite der Kupferzelle haben Durchlassöffnungen, um Licht von AOD, Beleuchtung und Detektion durchzulassen. Die obere Öffnung ist mit einem Glasplättchen der Dicke  $170\mu\text{m}$  abgedeckt um die Kuvette von der Laborluft zu entkoppeln.

---

<sup>13</sup>RTE 111, Fa. NESLAB

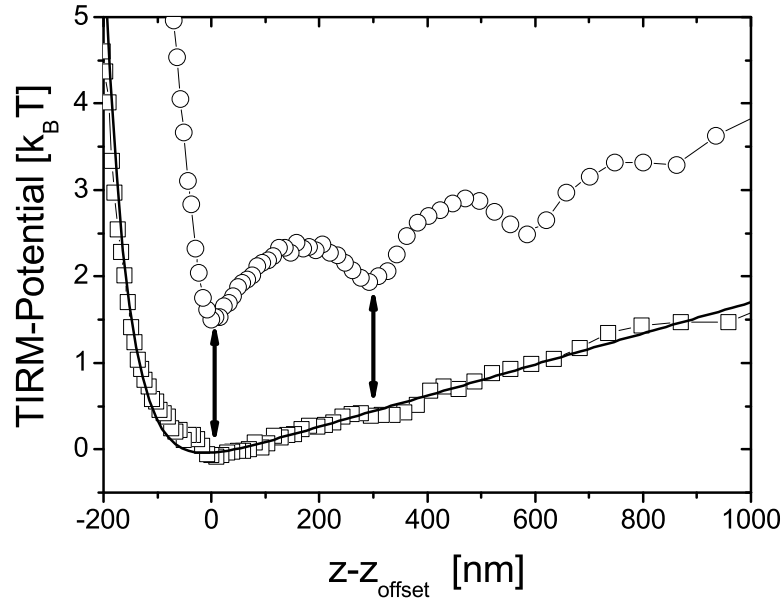
# 5

## Experimentelle Bestätigung eines neuen Streumodells für *TIRM*

Da es sich bei *TIRM* um eine optische Methode handelt, liegt es nahe, die Sensitivität der Methode auf Variation optischer Parameter wie Wellenlänge oder Polarisation des einfallenden Lichtes zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, dass das ursprünglich angewandte Auswertemodell, welches von einer exponentiellen Intensitäts-Abstands-Abhängigkeit  $I(z)$  ausgeht, nicht für alle Parameterbereiche anwendbar ist. Hinweise dafür sind in [Hel03b] bereits aufgezeigt worden. Vielmehr bedarf es Korrekturen dieses Modells, um korrekte Wechselwirkungspotentiale für alle Parameter zu erhalten. Korrekturen der  $I(z)$ -Abhängigkeit wurden in der Gruppe von Thomas Wriedt in Bremen in Simulationen für experimentelle Parameter untersucht. Ein Ziel dieser Arbeit ist es, diese Simulationen experimentell zu untersuchen und im Idealfall zu bestätigen. Die Resultate für variierende experimentelle Parameter und die Folgen der neuen Erkenntnisse für Wechselwirkungspotentiale sind ein Teil dieses Kapitels.

### 5.1 Experimentelle Befunde

Im Anhang von [Hel03b] wurden Potentiale gezeigt, die in ihrer Form von einem im Rahmen der DLVO Theorie erwarteten Wechselwirkungspotential abweichen. Der offensichtlichste Unterschied besteht in Oszillationen, welche deutlich auf dem gravitativen Teil des Potentials zu erkennen sind. Im Folgenden werden Messreihen gezeigt, in denen klar zu erkennen ist, wie diese Oszillationen mit unterschiedlichen experimentellen Parametern variieren. Alle Messungen in diesem Abschnitt wurden mit demselben Beleuchtungslaser mit einer Wellenlänge von  $\lambda_r = 658\text{nm}$  durchgeführt.



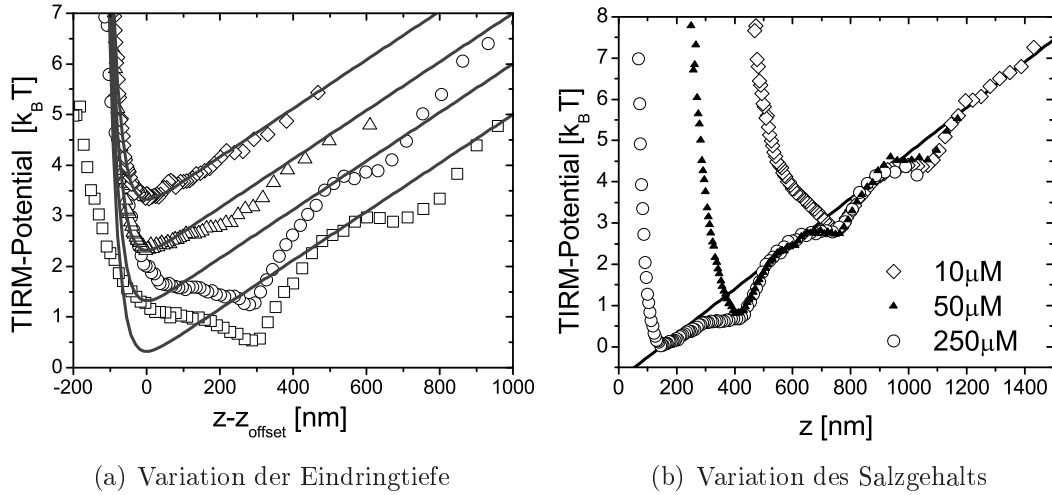
**Abbildung 5.1:** *TIRM*-Potentiale eines Polystyrol Partikels mit einem Durchmesser von  $3\mu\text{m}$  in wässriger Lösung mit einer Salzkonzentration von  $c_{\text{salz}} = 50\mu\text{mol/l}$ . Die Eindringtiefe beträgt  $\beta^{-1} = 400\text{nm}$  bei beiden Messungen. Die Potentiale unterscheiden sich in der Polarisation des Beleuchtungslasers und der Detektion ( $\lambda_r = 658\text{nm}$ ). Kreise: P-P-Situation, Quadrate: S-S-Situation. Die Linie ist ein Fit gemäß 3.15.

## Polarisation

Der bereits vorgestellte *TIRM* Aufbau ermöglicht Experimente mit genau definierter Polarisation, sowohl der Beleuchtung als auch der Detektion. In Abbildung 5.1 sind zwei Messungen gezeigt, die sich lediglich in der Polarisationsrichtung bei Beleuchtung und Detektion unterscheiden. Im Folgenden steht P-P für eine P-polarisierte Beleuchtung ( $P \Rightarrow$  E-Feld Vektor liegt parallel zur Einfallsebene) gefolgt von einer P-polarisierten Detektion. Analog verhält es sich mit der S-S-Situation ( $S \Rightarrow$  E-Feld Vektor senkrecht zur Einfallsebene).

Beide Messungen wurden mit dem selben Polystyrol Partikel (PS) mit Durchmesser  $d = 3\mu\text{m}$  in einer wässrigen Lösung mit einer Salzkonzentration von  $c_{\text{salz}} = 50\mu\text{mol/l}$  durchgeführt. Der Beleuchtungslaser mit  $\lambda_r = 658\text{nm}$  wird unter einem Winkel eingestrahlt, der zu einer Eindringtiefe des evaneszenten Feldes von  $\beta^{-1} = 400\text{nm}$  führt. Das Potential, gemessen unter P-P-Bedingungen folgt der erwarteten Potentialform, wie auch aus dem Fit an die Daten nach Gleichung 3.15 zu sehen ist (schattierte Linie). Der Fit mit berechneten Konstanten  $\kappa^{-1} = 43\text{ nm}$  und  $G = 1.8k_B T \mu\text{m}^{-1}$  führt mit  $B$  und  $\phi_0$  als Fitparametern zu einer guten Übereinstimmung zwischen dem Potential und den theoretischen Erwartungen. Im Kontrast dazu steht die S-S-Situation. Zu beachten ist, dass hier bis auf die Polarisation des Beleuchtungslasers und der Detektion nichts verändert wurde. Die vorliegenden physi-





**Abbildung 5.2:** Wechselwirkungspotentiale für ein PS Partikel mit einem Durchmesser von  $3\mu\text{m}$ . Alle Potentiale wurden mit S polarisierter Beleuchtung und Detektion gemessen. (a) Die Potentiale unterscheiden sich in der Eindringtiefe des evaneszenten Feldes. Die durchgezogenen Linien stammen von einer Anpassung an die erwartete Potentialform nach Gleichung 3.15. Die Potentiale wurden der Übersicht halber entlang der  $z$ -Achse verschoben, so dass das Minimum der Messung für  $\beta^{-1} = 135\text{nm}$  bei  $z = 0$  liegt. Dazuhin wurden die Potentiale - zum besseren Vergleich - zueinander vertikal verschoben. (b) Variation des Salzgehaltes der Lösung von  $10\mu\text{mol/l}$ , über  $50\mu\text{mol/l}$  auf  $250\mu\text{mol/l}$  (rechts nach links). Dadurch wird das Partikel näher an die Wand gebracht. Das Übereinstimmung der Potentiale zeigt in ihren gravitativen Anteilen zeigt, dass die jeweilige Abweichung vom erwarteten Potential charakteristisch für den jeweiligen Abstand  $z$  ist.

kalischen Wechselwirkungen sind dieselben. Bei der Auswertung der Daten erhält man ein Potential völlig anderer Gestalt. Deutlich zu sehen sind Oszillationen, die dem gravitativen Anteil des Potentials überlagert sind. Auch im Fall des P-P-Potentials lassen sich Ansätze dieser Oszillationen erahnen, angedeutet durch die Pfeile in Abbildung 5.1.

## Eindringtiefe

Desweiteren kann die Abhängigkeit der Wechselwirkungspotentiale von der Eindringtiefe des evaneszenten Feldes überprüft werden. In Abbildung 5.2a sind Ergebnisse hierfür aufgezeigt. Untersucht wurde ein Polystyrol Partikel mit einem Durchmesser von  $4\mu\text{m}$  unter S-Polarisation für Beleuchtung und Detektion. Diese Einstellung wurde gewählt, da wie im vorigen Abschnitt gezeigt, unter S-S-Bedingungen die Abweichungen von der erwarteten Potentialform am stärksten sind. Die  $\text{NaCl}$ -Konzentration lag bei  $c_{\text{salz}} = 150\mu\text{mol/l}$ . Die gezeigten Eindringtiefen variieren zwischen  $\beta^{-1} = 135\text{nm}$  und  $\beta^{-1} = 625\text{nm}$ . Obwohl hier S-S-Bedingungen vorliegen, stimmt die Potentialform für die geringste Eindringtiefe von

$\beta^{-1} = 135\text{nm}$  sehr gut mit der erwarteten Potentialform überein, wie ein Vergleich der Daten mit dem dazugehörigen Fit gemäß Gleichung 3.15 zeigt (durchgezogene Linie). Als feste Parameter wurden hier die berechneten Werte von  $\kappa^{-1} = 25\text{nm}$  und  $G = 4.8k_B T \mu\text{m}^{-1}$  verwendet. Wird die Eindringtiefe erhöht, so zeigen sich die aus Abbildung 5.1 bekannten Oszillationen. Je größer die Eindringtiefe, desto größer die Abweichung von der zu erwartenden Potentialform.

## Salz

Um den Einfluss des Partikel Wand Abstandes auf die Wechselwirkungspotentiale zu untersuchen wurde dieser durch Zugabe von Salz zur Kolloidsuspension variiert. Während der Zugabe von Salz in den Messkreislauf wurde das Kolloid mittels einer optischen Pinzette fixiert. Langsames Pumpen des Kreislaufs ermöglicht so das Erhöhen der Salzkonzentration der Suspension ohne das Partikel zu verlieren. Durch Zugabe von *NaCl* variiert man die Debye'sche Abschirmlänge der elektrostatischen Wechselwirkung. Je mehr Salz sich im System befindet, desto näher gelangt das Kolloidpartikel im Mittel an die darunterliegende Oberfläche. In Abbildung 5.2b sind Messungen gezeigt, bei denen für ein PS Partikel mit Radius  $3\mu\text{m}$  die Salzkonzentration von  $10\mu\text{mol/l}$  über  $50\mu\text{mol/l}$  auf  $250\mu\text{mol/l}$  erhöht wurde. Wie erwartet, befindet sich das Partikel mit höherer Salzkonzentration näher am Substrat. Die Messungen wurden mit Parametern vorgenommen, von denen - wie in den vorigen zwei Abschnitten beschrieben - verstärkt Abweichungen in der Potentialform zu erwarten sind. Beleuchtung und Detektion wurde auf S-Polarisation eingestellt, die Eindringtiefe beträgt  $400\text{nm}$ . Wie hier deutlich zu erkennen ist, sind die Abweichung in der Potentialform stark an den jeweiligen Partikel Wand Abstand geknüpft. Die absoluten Abstände in Abbildung 5.2 wurden mittels der bereits vorgestellten Sticking-Methode bestimmt.

Potentialpunkte, die demselben Abstand  $z$  zugeordnet werden können, weisen dieselbe Abweichung in der Potentialform auf. Dies ist der deutlichen Übereinstimmung der gezeigten Potentiale in ihren überlappenden Abstandsbereichen zu entnehmen. Zu bemerken ist, dass alle Potentiale im gravitativen Bereichs des Potentials die zu erwartende Steigung aufweisen, überlagert mit Oszillationen. Zur Illustration ist in Abbildung 5.2b der berechnete Gravitationbeitrag zum Potential als durchgezogene Linie eingezeichnet. Allerdings überlagern wieder Oszillationen die Steigung.

Die hier behandelten Befunde für *TIRM* Potentiale lassen sich wie folgt zusammenfassen. Unter S-polarisierter Beleuchtung und Detektion sind klare Abweichungen von der erwarteten Potentialform nach der DLVO Theorie zu erkennen. Diese Abweichungen treten in Form von Oszillationen auf, die dem Potential überlagert zu sein scheinen. Betrachtet man dieselben Messungen bei sonst gleich bleibenden Parametern unter P-P-Bedingungen, so sind wesentlich geringere Abweichungen zu erkennen (Abb. 5.1).

Variiert man unter S-S-Bedingungen die Eindringtiefe von moderaten Werten um die

130nm hin zu höheren Werten, so erkennt man einen Übergang von theoretisch erwarteten Potentialen hin zu Potentialen mit erneuten Oszillationen auf dem Potential.(Abb. 5.2a)

Die beobachteten Abweichungen sind stark an den Abstand zwischen Partikel und Wand gekoppelt und sind für jeden Abstand charakteristisch. Dies ist den salzabhängigen Messungen in Abbildung 5.2b zu entnehmen, in denen dieser variiert wurde.

All diese Befunde weisen deutlich daraufhin, dass das konventionelle Streumodell für *TIRM* Experimente, basierend auf einer exponentiellen  $I(z)$ -Relation für bestimmte Parameterbereiche nicht ausreicht. Untersucht man ein und dasselbe Partikel lediglich mit anderer Polarisation oder Eindringtiefe, so ändert sich die Potentialform dramatisch. Die zugrunde liegende Wechselwirkung und damit das Wechselwirkungspotential sind allerdings identisch.

Für die *TIRM* Technik ist es wichtig, Abweichungen von der erwarteten DLVO Potentialform zu verstehen und einordnen zu können. So existieren Wechselwirkungspotentiale mit Oszillationen durchaus in Kolloidsystemen, z.B. bei Messungen zu Verarmungskräften in binären Kolloidmischungen [Rot00].

Die Interpretation von *TIRM* Experimenten beinhaltet im Wesentlichen zwei Annahmen. Zum einen, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung eines Partikels vor einem Substrat durch den Boltzmann Faktor beschrieben wird, zum anderen, dass die Streuintensität eines Partikels im evaneszenten Feld exponentiell vom Abstand abhängt.

Die Tatsache, dass sich die Potentialform so stark mit Polarisation, Eindringtiefe und Partikel-Wand-Abstand ändert, sind klare Hinweise auf Probleme mit der Nahfeldoptik dieses komplexen Lichtstreuexperimentes. Dass unter S-S-Bedingungen größere Abweichungen von der erwarteten Potentialform zu erkennen sind und dass die beobachtete Wellenlänge der Oszillationen etwa der halben Wellenlänge des anregenden Lasers in Wasser entspricht, deutet darauf hin, dass Mehrfachreflektionen hier eine Rolle spielen könnten. Die Reflektivität ist unter S-Polarisierter Beleuchtung immer höher als unter P-polarisierter und damit auch der Einfluß von Mehrfachreflektionen auf das Streuproblem.

Es liegt auf der Hand, die exponentielle Intensitäts-Abstands-Relation zu hinterfragen und diese noch einmal genau zu untersuchen.

Die Klärung dieses Sachverhaltes und die Lösung dieses Problems sind Teil des nächsten Unterkapitels.

## 5.2 Intensitäts-Abstands-Abhängigkeit bei *TIRM* Experimenten

Die Gültigkeit des Zusammenhangs  $I(z)$  zwischen der Streuintensität  $I$  eines Kolloidpartikels in einem evaneszenten Feld und dem Abstand  $z$  zwischen Kolloidpartikel und Wand ist

für *TIRM* Experimente eine elementare, vielfach untersuchte Fragestellung. Jedoch ergibt sich in den meisten Untersuchungen ein rein exponentieller  $I(z)$ -Zusammenhang.

So lösten Chew et al. [Che79] und Liu et al. [Liu95] das Problem im Rahmen der Mie Streuung. In ihren Ergebnissen ist die Streuintensität zwar eine komplizierte Funktion in Abhängigkeit von Streurichtung und Abstand, doch in jeder Richtung nimmt diese exponentiell im Abstand mit der gleichen Abklingkonstante ab. Da in einem *TIRM* Experiment über einen Winkelbereich gemäß der numerischen Apertur des Objektivs gemittelt wird, erhält man insgesamt einen exponentiellen  $I(z)$ -Verlauf. Die Oberfläche wird in diesen Studien lediglich zur Erzeugung des evaneszenten Feldes herangezogen. So beschränkt sich Liu auf Abstände größer als  $3\lambda - 6\lambda$  der Wellenlänge. Effekte durch Mehrfachreflektionen zwischen Partikel und Wand wurden auf Grund des großen Partikel Wand Abstandes vernachlässigt. Polarisierungseffekte werden nur am Rande erwähnt und berechnet.

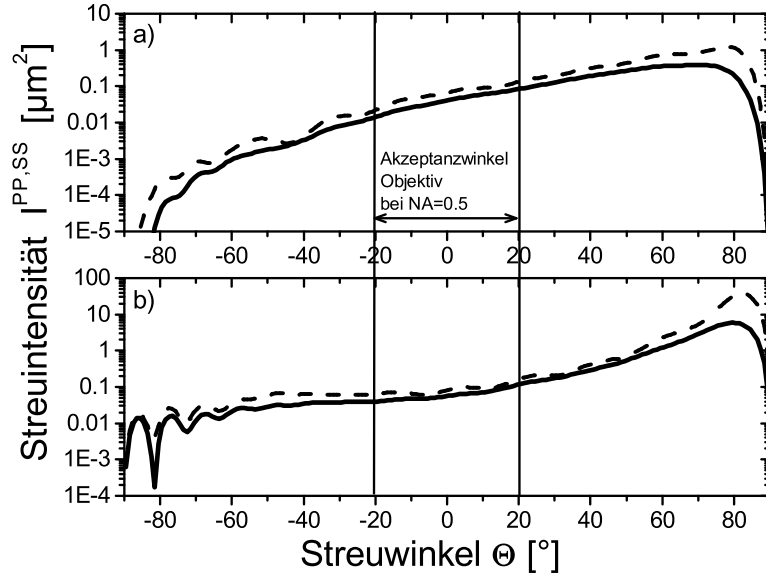
Prieve und Walz [Pri93] entwickelten ein Ray-Optics-Streumodell um das Streuverhalten einer dielektrischen Kugel vor einer Wand in einem evaneszenten Feld zu bestimmen. In dieser Studie diskutieren sie explizit den Einfluss von Mehrfachreflektionen auf die gemessene Streuintensität in einem *TIRM* Experiment. Sie bestätigen den exponentiellen Zusammenhang sowohl experimentell als auch theoretisch im Rahmen dieser Studie. Der Einfluss von Polarisierung und Eindringtiefe wird hier allerdings nicht untersucht.

McKee et al. [McK05] zeigten mit einem AFM-*TIRM* Experiment klare Abweichungen vom exponentiellen  $I(z)$ -Zusammenhang für variierenden Partikelradius, unterschiedliche Polarisierung und unterschiedlichen Brechungsindex, vor allem für kleine Abstände. Außerdem diskutieren sie die Auswirkung eines falschen  $I(z)$ -Zusammenhangs auf die Ergebnisse eines *TIRM* Experiments, vor allem in Bezug auf die Bestimmung des absoluten Abstands. Aufgrund der hier präsentierten Einflüsse experimenteller Parameter auf *TIRM* Experimente wurde in der Gruppe von Dr. Thomas Wriedt <sup>1</sup> in Bremen Berechnungen für die  $I(z)$ -Abhängigkeit bei *TIRM* durchgeführt. Diese Berechnungen berücksichtigen alle Parameter eines *TIRM* Experiments, welche zur Berechnung des Streuproblems relevant sind. Hervorzuheben sind als Parameter die Eindringtiefe und die Polarisierung des Beleuchtungslasers, sowie die Brechungsindizes von Kolloidpartikel, Lösungsmittel und Substrat. In den Berechnungen werden Mehrfachreflektionen explizit berücksichtigt.

Die Rechnungen wurden mit zwei unterschiedlichen numerischen Methoden durchgeführt, der Discrete Sources Methode und der Null-Field Methode mit discrete sources, einer Abwandlung der T-Matrix Methode [Wri98, Ere00, Ere04]. Im folgenden werden die Methoden als DSM und T-Matrix bezeichnet. Ein direkter Vergleich beider Methoden ist in [Rie07] zu finden. Die dort gezeigte Übereinstimmung beider Methoden stellt eine wichtige Überprüfung der Gültigkeit beider Arten der Berechnung dar.

DSM und T-Matrix berechnen beide die Streuintensität  $I^{PP,PS,SP,SS}(z, \Theta, \Phi)$  eines Partikels im Abstand  $z$  zum Substrat in Abhängigkeit der Richtungswinkel  $\Theta$  und  $\Phi$  für beliebige Kombination der Polarisierung bei Beleuchtung und Detektion (S und P). So kann sowohl

<sup>1</sup><http://diogenes.iwt.uni-bremen.de/vt/laser/laser.html>



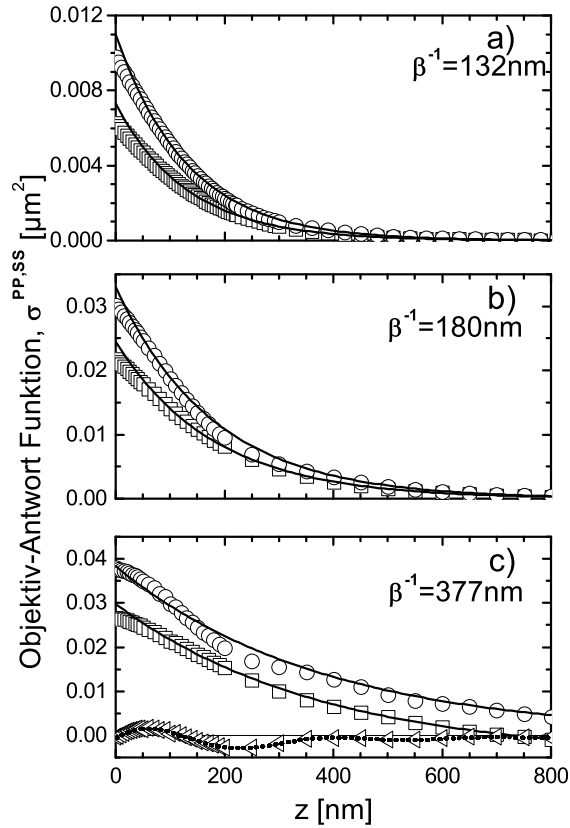
**Abbildung 5.3:** Streuintensität berechnet mit der Discrete Sources Methode für ein Polystyrol Partikel mit einem Durchmesser von  $1.6\mu\text{m}$  und einem Brechungsindex von  $n = 1.59$  in Wasser ( $n = 1.33$ ) im Abstand  $z = 50\text{nm}$  vor einer Glasoberfläche ( $n = 1.515$ ) bei einer Beleuchtungswellenlänge von  $\lambda = 658\text{nm}$ . (a) Ergebnis für P-P-Bedingungen (b) Berechnungen für S-S-Bedingungen. Die durchgezogenen Linien wurden für eine Eindringtiefe von  $\beta^{-1} = 180\text{nm}$ , die gestrichelten Linien für eine Eindringtiefe von  $\beta^{-1} = 377\text{nm}$  berechnet. Die vertikalen Linien begrenzen den Winkelbereich, der von einem Mikroskopobjektiv mit einer numerischen Apertur von  $NA = 0.5$  erfasst wird. Die Streuintensität wurde bereits über den Winkel  $\Phi$  integriert.

der Beitrag von polarisationserhaltender wie von polarisationdrehender Streuung berechnet werden.  $I^{PP}(z = 50\text{nm}, \Theta)$  und  $I^{SS}(z = 50\text{nm}, \Theta)$  sind in Abbildung 5.3 für verschiedene Eindringtiefen gezeigt.

Um  $I(z)$  aus den Simulationen zu erhalten definiert man die Objektiv-Antwort Funktion in Abhängigkeit des Raumwinkels.

$$\sigma^{PP,PS,SP,SS}(z) = \int_{\Omega} I^{PP,PS,SP,SS}(z, \Theta, \Phi) d\omega \quad (5.1)$$

wobei  $\Omega$  entsprechend der numerischen Apertur des Objektivs gewählt wird. Diese ist in Abbildung 5.4 für Polystyrol Partikel mit einem Durchmesser von  $1.6\mu\text{m}$  für unterschiedliche Eindringtiefen und für P-P sowie S-S-Situation berechnet worden. Die Objektiv-Antwort Funktion  $\sigma(z)$  entspricht bis auf eine Proportionalitätskonstante genau der gemessenen Streuintensität bei Partikel Wand Abstand  $z$ . Die Ergebnisse in Abbildung 5.4 weisen deutliche Tendenzen auf. Für  $\beta^{-1} = 132\text{nm}$  folgen sowohl  $\sigma^{PP}(z)$ , als auch  $\sigma^{SS}(z)$  gut dem exponentiellen Verlauf von  $I(z)$  welcher für diese Eindringtiefe erwartet wird (durchgezogene Linie). Allerdings ist eine Abweichung für sehr kleine Abstände deutlich zu erkennen.

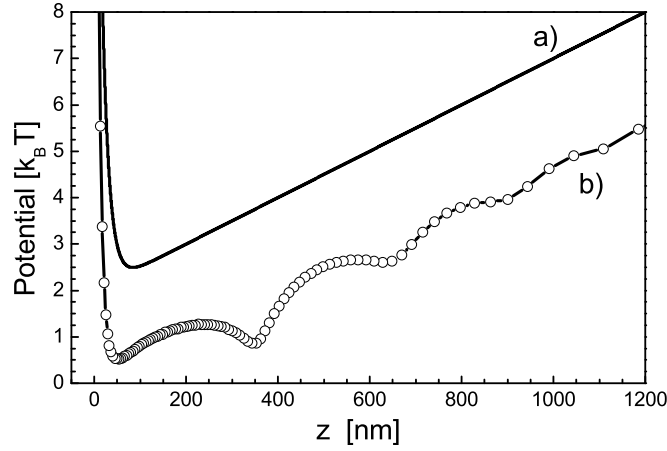


**Abbildung 5.4:** Simulationsergebnis für die Objektiv-Antwort Funktion in Abhängigkeit vom Abstand  $z$  bei unterschiedlichen Eindringtiefen, jeweils für S- (Kreise) und P-Polarisation (Quadrate) für ein Polystyrol Partikel mit  $a = 1.6\mu\text{m}$  Durchmesser. Die Intensitäten wurden mit der Discrete-Sources Methode berechnet. (a)  $\beta^{-1} = 132\text{nm}$  (b)  $\beta^{-1} = 180\text{nm}$  und (c)  $\beta^{-1} = 377\text{nm}$ . Die durchgezogenen Linien entsprechen den erwarteten exponentiellen Zusammenhängen für die jeweilige Eindringtiefe. In (c) ist zusätzlich die Differenz zwischen der erhaltenen  $I(z)$ -Kurve und dem erwarteten exponentiellen Zusammenhang für S-S-Bedingungen eingezeichnet. Die oszillatorische Abweichung ist deutlich zu erkennen.

Bei  $\beta^{-1} = 180\text{nm}$  sind Abweichungen bei größerem Abstand für die S-S-Situation zu erkennen, die Abweichungen bei kleinerem Abstand sind für beide Polarisierungseinstellungen immer noch vorhanden. Bei der größten berechneten Eindringtiefe von  $\beta^{-1} = 377\text{nm}$  sind die Abweichungen in der S-S-Situation noch größer geworden. Zieht man in Abbildung 5.4c von  $\sigma^{SS}$  den erwarteten exponentiellen  $I(z)$ -Verlauf ab, so sind oszillatorische Abweichungen von demselben zu erkennen (Abb. 5.4c, Dreiecke). Die Abweichungen vom erwarteten Verlauf sind für alle Eindringtiefen größer für die S-S-Situation als für die P-P-Situation.

Vergleicht man die hier vorliegenden Trends mit den bereits gezeigten Befunden aus dem Experiment so zeigt sich, dass die Abweichungen sowohl im Potential (Experiment) als auch in der  $I(z)$ -Abhängigkeit (Theorie), jeweils für die S-S-Situation größer sind als für die P-P-Situation. Außerdem nehmen die Abweichungen von der zu erwartenden Potentialform, bzw. dem erwarteten  $I(z)$ -Verlauf mit größer werdender Eindringtiefe zu.

Um zu untersuchen, ob die jeweiligen Abweichungen in  $I(z)$  und in  $TIRM$  Wechselwirkungspotentialen miteinander verknüpft sind, wird im folgenden die Datenauswertung eines  $TIRM$  Experimentes für die S-S-Situation, ausgehend von einem Potential gemäß DLVO Theorie plus Gravitation, invertiert. Dazu wird die aus den Simulationen erhaltene  $I(z)$ -Relation verwendet. Das so erhaltene Intensitätshistogramm wird darauf unter Annahme



**Abbildung 5.5:** Anwenden einer 'falschen' exponentiellen  $I(z)$ -Abhängigkeit bei einer *TIRM* Auswertung. Das Potential in (a) wird unter der Annahme, dass  $I_{DSM}$  aus Abbildung 5.4c) die richtige  $I(z)$ -Relation darstellt in ein  $z$ -Histogramm umgerechnet. Daraus wird ein Intensitätshistogramm erstellt. Dieses wird unter Annahme einer rein exponentiellen Intensitäts-Abstands-Abhängigkeit wieder in ein *TIRM* Potential umgerechnet. Das so berechnete Potential b) weist deutliche Abweichungen von a) auf.

einer rein exponentiellen  $I(z)$ -Abhängigkeit neu ausgewertet.

Um diese Schritte rechnerisch durchzuführen wird von folgendem Potentialausgangspunkt:

$$\phi(z) = 20 \exp(-z/0.015) + 5z \quad (5.2)$$

Dieses Potential ist in Abbildung 5.5a zu sehen. Die Wahrscheinlichkeiten  $p(z)$  ein Kolloidpartikel im Abstand  $z$  vor dem Substrat zu finden sind durch den Boltzmann-Faktor gegeben und lassen sich so mit Hilfe von Gleichung 5.2 berechnen.

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{\phi(z)}{k_B T}\right) \quad (5.3)$$

Angenommen, Abbildung 5.4c zeigt den korrekten  $I(z)$ -Verlauf unter S-S-Bedingungen, so lässt sich dieser nach Abzug des exponentiellen Anteils durch einen empirischen Fit anpassen.

$$\begin{aligned} \frac{I_{DSM}(z)}{\mu m^2} &= 0.03832 \exp\left(\frac{-z}{0.377}\right) \\ &+ 0.00504 \exp\left(\frac{-z}{0.18731}\right) \sin\left(\frac{\pi(z + 0.02086)}{0.19129 - 0.04995z}\right) \\ &- 0.00222 + 0.00334z - 0.00132z^2 \end{aligned} \quad (5.4)$$

Dieser Fit ist in Abbildung 5.4c ohne den exponentiellen Anteil als gestrichelte Linie eingezeichnet und passt gut an die Abweichungen von der exponentiellen  $I(z)$ -Relation. Durch

Einsetzen in Gleichung 5.4, lassen sich die Potentialfußpunkte aus Abbildung 5.5a jeweils in Intensitäten umrechnen. Sortiert man diese Intensitäten in ein Raster aus Intensitäten mit fester Binweite und berechnet die jeweiligen Wahrscheinlichkeiten für diese Bins, so erhält man - quasi rückwärts - aus einem Wechselwirkungspotential ein Intensitätshistogramm. Aus diesem lässt sich nach der Standardprozedur der *TIRM* Auswertung (siehe Kapitel 3.2), diesmal unter Annahme einer 'falschen' - weil exponentiellen -  $I(z)$ -Relation wieder ein Potential bestimmen. In Abbildung 5.5 ist zu erkennen, dass die Anwendung einer falschen  $I(z)$ -Relation zu einer vollkommen anderen Potentialform führen kann. Dem Potential in Abbildung 5.5b sind Oszillationen überlagert, die den experimentellen Beobachtungen im vorigen Abschnitt sehr ähnlich sind.

Bemerkenswert ist, wie sensitiv die Auswertung eines *TIRM* Potentials auf die angewandte  $I(z)$ -Relation ist, sind doch die absoluten Differenzen zwischen exponentieller und berechneter Streuintensität erstaunlich klein. Die oszillatorischen Überlagerungen auf dem *TIRM* Potential stammen von einer Unter- bzw. Überschätzung der Binweiten des Intensitätshistogramms, wenn man die Intensitätsunterteilungen mit einer falschen  $I(z)$ -Abhängigkeit in Abstands-Unterteilungen umrechnet.

Eine weitere Konsequenz der neuen Berechnungen für *TIRM* Experimente liegt in der Bestimmung des absoluten Abstands mit Hilfe der Sticking-Methode, sowohl für P-P als auch für S-S-Bedingungen. In Abbildung 5.4 liegt für alle drei betrachteten Eindringtiefen eine Abweichung vom exponentiellen Verlauf bei sehr kleinen Abständen ( $< 100\text{nm}$ ) vor. Dies führt bei Anwendung der Sticking-Methode in der Auswertung bei Annahme des exponentiellen Modells zu falschen Partikel Wand Abständen. Ist die Streuintensität bei Partikel Wand Kontakt kleiner, als durch das exponentielle Streumodell angenommen (Abbildungen 5.4b und 5.4c, jeweils die P-P-Situation) führt das bei einer *TIRM* Auswertung mit dem exponentiellen Modell zu kleineren Partikel Wand Abständen. Für die Ergebnisse in Abbildung 5.4b und c resultiert beispielsweise ein Fehler von  $\Delta z = 20\text{nm}$  und  $\Delta z = 50\text{nm}$ . Eine Möglichkeit diesen Abweichungen bei kleinem Partikel Wand Abstand zu begegnen ist in [Hel03a] geschildert. Bringt man auf die Substratoberfläche einen Film mit dem gleichen Brechungsindex wie die Suspension auf, so kann das Partikel kleine Partikel Wand Abstände nicht mehr erreichen. Da die Schicht den selben Brechungsindex wie die Suspension hat, bleibt das evaneszente Feld unverändert. Dieses Verfahren kann auch dazu verwendet werden, attraktive Dispersionskräfte zwischen Partikel und Substrat zu unterdrücken und verhindert so ein irreversibles Haften des Kolloids an der Oberfläche.

### 5.3 Experimentelle Untersuchung mit $2\lambda$ -*TIRM*

#### $2\lambda$ -*TIRM*

Um die Ergebnisse neuen Berechnungen für die Streuintensität eines Kolloidpartikels vor einer Wand in einem evaneszenten Lichtfeld zu überprüfen, bedarf es einer Möglichkeit ex-



perimentell die  $I(z)$ -Relation zu bestimmen. Im Gegensatz zu anderen Methoden der  $I(z)$  Bestimmung [Pri93], ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, Informationen bezüglich der  $I(z)$  Situation parallel zu einer Messung aufzuzeichnen. Um dies zu erreichen wurde die in [Hel03b] angedachte Methode eines TIRM Experiments mit zwei Wellenlängen (2λ-TIRM) weiterentwickelt. Diese Technik basiert darauf, dass wie beim experimentellen Aufbau bereits beschrieben, zwei evaneszente Felder von zwei Beleuchtungslasern gleichzeitig am selben Ort in der Zelle erzeugt werden.

Die zwei Beleuchtungslaser mit Wellenlängen  $\lambda_r = 658\text{nm}$  (rot) und  $\lambda_b = 473\text{nm}$  (blau) wurden so eingebaut, dass sie unter dem selben Winkel und dadurch mit der selben Abweichung vom kritischen Winkel in die Messzelle eingekoppelt werden. Das mit der größeren Wellenlänge  $\lambda_r$  erzeugte Feld hat nach Gleichung 3.3 immer die größere Eindringtiefe  $\beta_r^{-1}$ . Die Streuintensitäten des Partikels werden synchron aufgezeichnet. So liefert eine Messung zwei Messreihen an Intensitäten  $I_r(z_r, t)$  und  $I_b(z_b, t)$ . Mittels der verwendeten Polarisatoren und Analysatoren im jeweiligen Strahlengang lassen sich S-S und P-P-Situationen für beide Wellenlängen getrennt einstellen.

Die Idee ist nun, einen Beleuchtungslaser so einzustellen, dass er unter 'sicheren' Bedingungen läuft und mit diesem, als Referenz, den Abstand zu bestimmen. Der andere Strahlengang wird so eingestellt, dass die durch Simulation und Experimente bereits dargestellten empfindlichen Parameter untersucht werden können. Aufgrund der geringeren Eindringtiefe wird der Laser mit der Wellenlänge  $\lambda_b = 473\text{nm}$  als Referenzlaser gewählt. Im folgenden bezeichnen wir mit  $f_b(z_b)$  den funktionalen Zusammenhang, welcher die jeweils untersuchte  $I(z)$ -Relation beschreibt. So gilt für  $\lambda_b = 473\text{nm}$  folgende Darstellung:

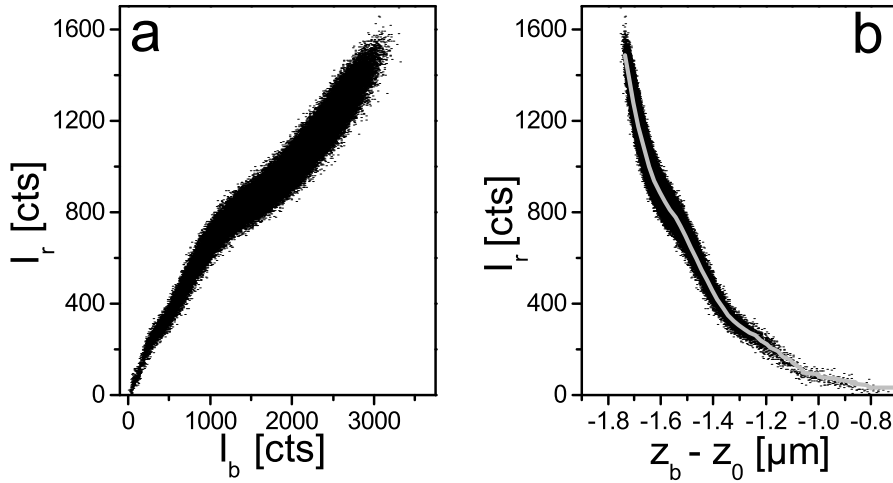
$$\begin{aligned} I_b(z_b) &= I_{b,0} f_b(z_b) = I_{b,0} \exp(-\beta_b z_b) \\ \Leftrightarrow z_b &= -\beta_b^{-1} \ln(I_b) + \underbrace{\beta_b^{-1} \ln(I_{b,0})}_{z_{b,0}} \end{aligned} \quad (5.5)$$

Für sichere Parameter (P Polarisation, geringe Eindringtiefe) ist der funktionale Zusammenhang eine  $e$ -Funktion mit der Eindringtiefe  $\beta_b^{-1}$ .  $I_{b,0}$  ist die Intensität bei Partikel Wand Kontakt. Diese Intensität führt gemäß Gleichung 5.5 zu einem konstanten Offset im Abstand  $z_{b,0}$ , dem Abstandsoffset des Lasers mit  $\lambda_b = 473\text{nm}$ .

Die Streuintensität des Lasers mit Wellenlänge  $\lambda_r = 658\text{nm}$  lässt sich analog wie folgt darstellen:

$$I_r(z_r) = I_{r,0} f_r(z_r) \stackrel{z_r=z_b}{=} I_{r,0} f_r(z_b) \quad (5.6)$$

Bei synchroner Messung beider Intensitäten gilt  $z_r = z_b$  und man erhält den Zusammenhang zwischen der Intensität des Lasers mit Wellenlänge  $\lambda_r$  und dem Abstand bestimmt durch den Laser mit Wellenlänge  $\lambda_b$ . Dieser kann wieder durch einen funktionalen Zusammenhang  $f_r(z_b)$  beschrieben werden. Liegen Abweichungen von einer exponentiellen  $I(z)$ -Relation vor, so ist  $f_r(z_b)$  keine  $e$ -Funktion. In Abbildung 5.6 ist dargestellt, wie aus



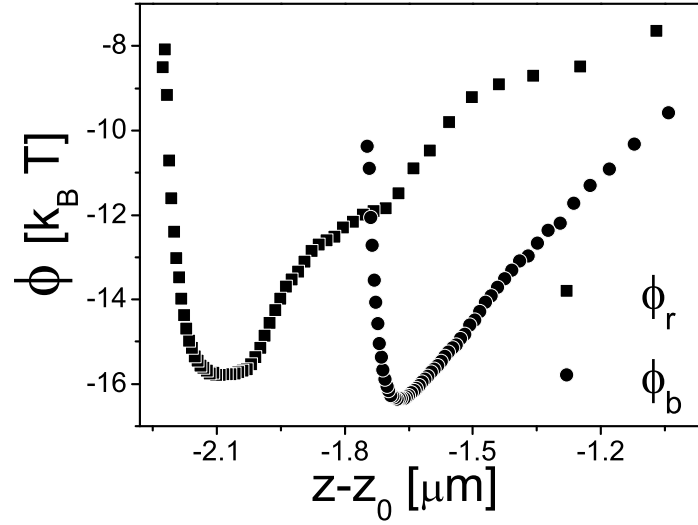
**Abbildung 5.6:** Intensität  $I_r$  für ein Polystyrol Partikel (Durchmesser  $1.36\mu\text{m}$ ) in einer  $200\mu\text{M}$   $\text{NaCl}$  Lösung, bei einer Eindringtiefe  $\beta_r^{-1} = 300\text{nm}$  aufgezeichnet gegen Intensität  $I_b$  (a) und  $z_b - z_0$  (b) gemessen bei  $(\beta_b^{-1} = 216\text{nm})$ . Die jeweiligen Eindringtiefen sind  $\beta_r^{-1} = 300\text{nm}$  und  $\beta_b^{-1} = 216\text{nm}$ . Für den Laser mit  $\lambda_r = 658\text{nm}$  wurde die S-S-Situation eingestellt, für  $\lambda_b = 473\text{nm}$  die P-P-Situation. Die graue Linie in (b) ist eine Mittelung der darunterliegenden Punkte mit 50 Intervallen.

einer synchronen Messung  $I_r(z_b)$  gewonnen werden kann. In Abbildung 5.6a ist  $I_r$  gegen  $I_b$  punktweise aufgetragen. Bestimmt man  $z_b - z_{b,0} = -\beta^{-1} \ln(I_b)$ , so lässt sich  $I_r(z_b - z_{b,0})$  grafisch ermitteln. Zur klareren Darstellung wurde die aus 150000 Messpunkten bestehende, als Punkte gezeichnete Kurve  $I_r(z_b)$  über 50 Intervalle gemittelt und das Ergebnis als graue Linie in 5.6b eingezeichnet. Die Messung zeigt das Ergebnis für eine Messung unter folgenden Bedingungen: Der Laser mit  $\lambda_r = 658\text{nm}$  und Eindringtiefe  $\beta_r^{-1} = 300\text{nm}$  war auf die S-S-Situation eingestellt, für  $\lambda_b = 473\text{nm}$  und resultierender Eindringtiefe  $\beta_b^{-1} = 216\text{nm}$  lagen P-P-Einstellungen vor.

Eine einfache Überprüfung, ob die Einstellungen für den Laser mit  $\lambda_b = 473\text{nm}$  im sicheren Parameterbereich liegen, stellt das Betrachten der Potentialform unter Ausnutzen einer exponentiellen  $I(z)$ -Relation bei der Auswertung dar. Abbildung 5.7 zeigt, dass  $\phi_b$  keine Abweichungen aufweist.  $\phi_r$  hingegen weist deutliche Abweichungen auf. Die Potentiale wurden nicht verschoben, da hier kein absoluter Abstand bestimmt wurde.

## Vergleich mit Simulationen

Mit der  $2\lambda$ -Erweiterung für *TIRM* lässt sich aus einer Messung der funktionale Verlauf der  $I(z)$ -Relation für eine *TIRM* Messung direkt ermitteln. Als offene Parameter liegen zwei Größen vor:  $I_{r,0}$  und  $I_{b,0}$ , die jeweiligen Intensitäten bei Partikel Wand Kontakt.  $I_{b,0}$  wird durch Gleichung 5.5 zum konstanten Abstands-Offset  $z_{b,0}$ , während  $I_{r,0}$  die experi-



**Abbildung 5.7:** Beispielpotentiale für ein Polystyrol Partikel (Durchmesser  $1.36\mu\text{m}$ ) in einer  $200\mu\text{M}$   $\text{NaCl}$  Lösung, bei einer Eindringtiefe  $\beta_r^{-1} = 300\text{nm}$  ( $\beta_b^{-1} = 216\text{nm}$ ), gewonnen aus den Daten aus Abbildung 5.6. Für  $\phi_b$ , gemessen mit P-P-Bedingungen und kleinerer Wellenlänge, sind keine Abweichungen von der erwarteten Potentialform zu erkennen. Im Vergleich dazu zeigt  $\phi_r$  deutliche Abweichungen.

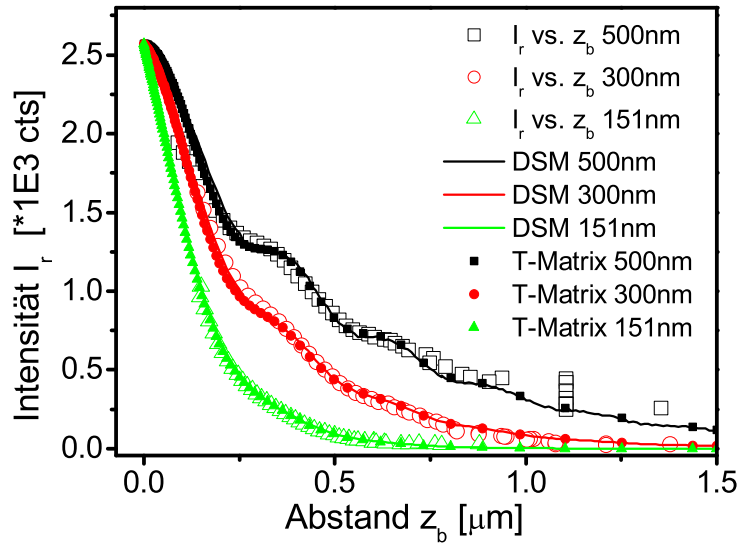
mentelle  $I(z)$ -Relation skaliert. Diese zwei Parameter müssen für einen direkten Vergleich mit theoretischen Resultaten angepasst werden. An diesem Punkt wird klar, dass, sofern diese Anpassung eindeutig gelingt, ein direkter Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen  $I(z)$ -Relationen zu einer Bestimmung des absoluten Abstands  $z_0$  führt.

Im Folgenden werden Ergebnisse für theoretische  $I(z)$ -Relationen, bestimmt mittels DSM und T-Matrix durch die neue  $2\lambda$ -TIRM Methode überprüft. Dazu wurden sowohl für Experiment als auch für die Rechnungen identische Parameter wie folgt gewählt.

Der Laser mit  $\lambda_b = 473\text{nm}$  wird auf P-P-Einstellungen gesetzt und dient als Referenz zur Berechnung von  $z_b$ . Der andere Laser wird auf S-S-Bedingungen eingestellt, für die Abweichungen vom exponentiellen Kurvenverlauf erwartet werden.

### Vergleich bei variierender Eindringtiefe

In Abbildung 5.8 sind experimentelle  $I_r(z_b)$ -Relationen für unterschiedliche Eindringtiefen dargestellt (offene Symbole). Untersucht wurde hier ein Polystyrolpartikel mit einem Durchmesser von  $1.36\mu\text{m}$  und einem Brechungsindex von  $n_{PS} = 1.59$  in einer  $250\mu\text{M}$   $\text{NaCl}$ -Lösung. Die untersuchten Ergebnisse erstrecken sich über einen Abstandsbereich von  $\approx 1.5\mu\text{m}$  und weisen deutliche Abweichungen von einem exponentiellen Zerfall in Form von Oszillationen auf. Die untersuchten Eindringtiefen sind  $\beta_r^{-1} = 500\text{nm}$ ,  $\beta_r^{-1} = 300\text{nm}$  und  $\beta_r^{-1} = 151\text{nm}$ , bzw.  $\beta_b^{-1} = 359\text{nm}$ ,  $\beta_b^{-1} = 216\text{nm}$  und  $\beta_b^{-1} = 109\text{nm}$ . Zum Ver-



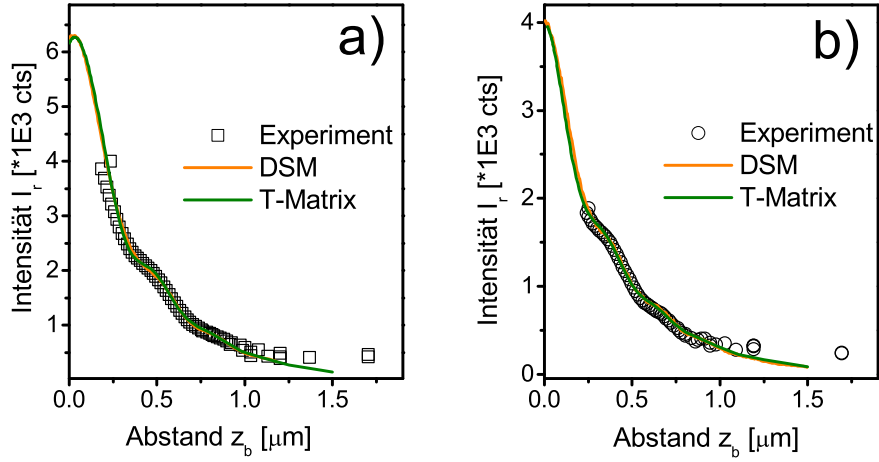
**Abbildung 5.8:**  $I_r(z_b)$  für ein PS-Partikel mit Durchmesser  $1.36\mu\text{m}$  und Brechungsindex  $n_{PS} = 1.59$  in einer  $250\mu\text{M NaCl}$ -Lösung. Vergleich experimenteller Resultate mit Simulationen mittels DSM und T-Matrix bei unterschiedlichen Eindringtiefen von  $\beta_r^{-1} = 500\text{nm}$ ,  $\beta_r^{-1} = 300\text{nm}$  und  $\beta_r^{-1} = 151\text{nm}$ , bzw.  $\beta_b^{-1} = 359\text{nm}$ ,  $\beta_b^{-1} = 216\text{nm}$  und  $\beta_b^{-1} = 109\text{nm}$ .

gleich sind DSM (Linien) und T-Matrix (kleine Symbole) Resultate eingezeichnet. Diese weisen ebenfalls Oszillationen im Kurvenverlauf auf. Die DSM und T-Matrix Ergebnisse wurden auf dieselbe Null-Intensität skaliert. Im nächsten Schritt wurden die experimentellen Ergebnisse mit dem freien Parameter  $I_{r,0}$  skaliert und um  $z_0$  verschoben, bis die beste Übereinstimmung vorliegt. Die Oszillationen auf experimentellen und theoretischen Ergebnissen sind ein scharfes Kriterium, wie diese Parameter zu wählen sind. Allerdings sind bei kleineren Partikel Wand Abständen  $z \leq 0.15\mu\text{m}$  in Abbildung 5.8 Abweichungen zwischen Experiment und Berechnungen zu erkennen. Dies ist durch eine geringere Statistik nahe der Wand zu erklären.

Die Anpassung mit den freien Parametern führt für alle drei Eindringtiefen zu einer sehr guten Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Resultate. Dadurch, dass für den Vergleich lediglich die freien Parameter angepasst wurden, legen die Ergebnisse nahe, dass der gemessene funktionale Verlauf  $f_r(z_b)$  den Simulationsergebnissen entspricht. Allerdings wird für geringere Eindringtiefen das Anpassen schwieriger, da sowohl der theoretische als auch der experimentelle Kurvenverlauf kaum noch Charakteristika aufweist und wieder einem exponentiellen Zusammenhang näherkommt.

### Vergleich bei variierendem Partikelradius

Zur Überprüfung der theoretischen Ergebnisse wurde des weiteren der Radius des Kolloidpartikels verändert, unter Beibehalten des Brechungsindex. In Abbildung 5.9a ist die

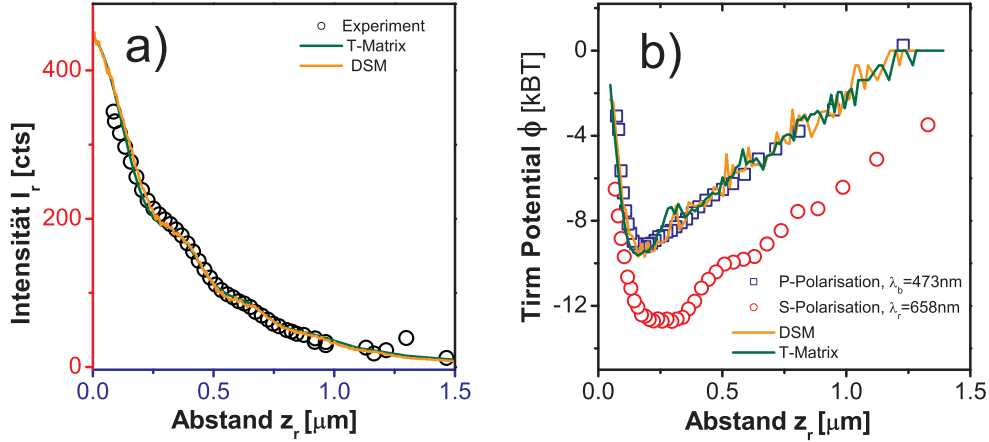


**Abbildung 5.9:**  $I(z)$ -Relation bestimmt mit  $2 - \lambda$  TIRM (Symbole), Discrete Sources Methode (Orangene Linie) und T-Matrix Methode (grüne Linie)  $\beta_r^{-1} = 400\text{nm}$  S-S-Bedingungen unter und  $\beta_b^{-1} = 287.5\text{nm}$  unter P-P-Bedingungen. Die theoretischen Ergebnisse stimmen so gut überein, dass der Unterschied zwischen den angewandten Methoden kaum zu erkennen ist. (a) Variation des Radius: Polystyrol Partikel mit Durchmesser  $3\mu\text{m}$  in einer  $100\mu\text{M}$   $\text{NaCl}$ -Lösung. (b) Variation des Brechungsindex: Melamin Kolloidpartikel mit einem Durchmesser von  $1.3\mu\text{m}$  in einer  $250\mu\text{M}$   $\text{NaCl}$ -Lösung, jedoch mit einem höheren Brechungsindex  $n_{\text{Mel}} = 1.68$  als PS.

$I(z)$ -Relation dargestellt, bestimmt mit DSM, T-Matrix und experimentell mit  $2\lambda$ -TIRM für ein Polystyrol Partikel mit Durchmesser  $3\mu\text{m}$  in einer  $100\mu\text{M}$   $\text{NaCl}$ -Lösung. Sowohl bei der Messung als auch bei den Simulationen beträgt die Eindringtiefe  $\beta_r^{-1} = 400\text{nm}$  unter S-S-Bedingungen. Die resultierende Eindringtiefe für den Laser mit  $\lambda_b = 473\text{nm}$  beträgt  $\beta_b^{-1} = 287.5\text{nm}$  unter P-P-Bedingungen. Die Ergebnisse stimmen sehr gut überein. Allerdings ist im Bereich  $z < 400\text{nm}$  eine leichte Abweichung zu erkennen. Da die Oszillationen im Kurvenverlauf aber die beste Möglichkeit bieten, die Ergebnisse anzupassen, wurden die freien Parameter so gewählt, dass im Bereich der Oszillationen eine Übereinstimmung vorliegt.

### Vergleich bei variierendem Brechungsindex

Ein weiterer Parameter der zum Vergleich von Experiment und Berechnungen variiert werden kann ist der Brechungsindex des Partikels. Dazu wurde ein Melamin Kolloid mit Durchmesser  $1.3\mu\text{m}$  in einer  $250\mu\text{M}$   $\text{NaCl}$ -Lösung vermessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.9b zu sehen. Sowohl bei der Messung als auch bei den Simulationen beträgt die Eindringtiefe des zu untersuchenden Lasers  $\beta_r^{-1} = 400\text{nm}$  unter S-S-Bedingungen. Die resultierende Eindringtiefe für den Referenzlaser mit  $\lambda_b = 473\text{nm}$  beträgt  $\beta_b^{-1} = 287.5\text{nm}$  unter P-P-Bedingungen. Auch in dieser Konfiguration zeigen DSM, T-Matrix und  $2\lambda$ -TIRM eine



**Abbildung 5.10:** (a)  $I(z)$ -Relation bestimmt mit  $2 - \lambda$  TIRM (Symbole), Discrete Sources Methode (Orangene Linie) und T-Matrix Methode (grüne Linie)  $\beta_r^{-1} = 400\text{nm}$  S-S-Bedingungen unter und  $\beta_b^{-1} = 287.5\text{nm}$  unter P-P-Bedingungen. Polystyrol Partikel mit Durchmesser  $d = 1.36\mu\text{m}$  in einer  $250\mu\text{M}$  NaCl Lösung. (b) Korrigieren eines TIRM Potentials, welches mit einer exponentiellen  $I(z)$ -Relation ausgewertet wurde (offene Kreise). Die durchgezogenen Linien stellen die unter Verwendung des neuen Streumodells korrigierten Potentiale für beide Simulationsmethoden dar. Zum Vergleich ist ein TIRM Potential bestimmt mit  $\lambda_b$  und einer Eindringtiefe von  $\beta_b^{-1} = 287.5\text{nm}$  unter P-P-Bedingungen eingezeichnet.

hervorragende Übereinstimmung über den gesamten experimentell vermessenen Bereich. Für große Abstände wird allerdings die Zahl der Ereignisse in einem Abstandsintervall zu gering und die Werte beginnen leicht zu streuen.

## Korrigieren von Potentialen

Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell ermittelten  $I(z)$ -Relationen legt nahe, die im ersten Teil dieses Kapitels gezeigten TIRM Potentiale mit den überlagerten Oszillationen unter Anwendung der neuen  $I(z)$ -Abhängigkeit auszuwerten und zu überprüfen ob ein so korrigiertes Potential, der zu erwartenden DLVO Potentialform genügt. Der als Referenz fungierende Laser liefert automatisch eine Potentialform, mit der das neu ausgewertete Potential verglichen werden kann.

Dazu wird, wie beschrieben, die experimentell bestimmte Intensitäts-Abstands-Abhängigkeit durch Skalieren mit dem freien Parameter  $I_{r,0}$  und Verschieben um  $z_{b,0}$  mit den Berechnungen für exakt die selben Parameter zur Deckung gebracht, wie in Abbildung 5.10a zu sehen ist. Hier wurden Berechnungen und Experiment für ein Polystyrol Partikel mit

einem Durchmesser von  $1.36\mu\text{m}$  in einer  $250\mu\text{M}$  *NaCl*-Lösung bei Eindringtiefen von  $\beta_r^{-1} = 400\text{nm}$  (S-S-Bedingungen), bzw.  $\beta_b^{-1} = 287.5\text{nm}$  (P-P-Bedingungen) durchgeführt. Die Anpassung liefert die passende Skalierung des gesamten experimentellen Datensatzes bezüglich der Intensität. Durch Interpolation in die theoretischen  $I(z)$ -Relationen ergibt sich für jeden gemessenen Intensitätswert ein zugehöriger  $z$ -Wert. Daraus lässt sich dann das zugehörige Wechselwirkungspotential über ein Abstands-Histogramm berechnen.

In Abbildung 5.10b ist mit offenen Kreisen das Potential gezeigt, welches aus den Daten bei Auswertung unter Annahme einer rein exponentiellen  $I(z)$ -Abhängigkeit hervorgeht. Die korrigierten Potentiale sind als durchgezogene Linien eingezeichnet. Die Quadrate zeigen das Potential, welches bei Auswertung der Daten für den Laser mit  $\lambda_b = 473\text{nm}$  mit einer rein exponentiellen Abstandsabhängigkeit resultiert. Die Übereinstimmung zwischen den korrigierten Potentialen und dem Potential, welches mit sicheren Parametern (P-P,  $\beta_b^{-1} = 287.5\text{nm}$ ) berechnet wurde, ist für beide theoretische Methoden hervorragend. Allerdings ist die Korrektur der Potentiale extrem sensitiv auf das Einpassen der Messwerte in den korrekten Intensitätsbereich der Berechnungen. Minimale Fehler in der Skalierung führen sofort zu Potentialen, die erneut Oszillationen aufweisen.

Interessanterweise führt das so berechnete korrigierte Potential indirekt zu einem *TIRM* Potential mit absoluten Abständen ohne Sticking-Methode bzw. hydrodynamische Abstandsbestimmung anwenden zu müssen. Allerdings bedarf es zur Bestimmung des Abstands auf diese Art detaillierter Berechnungen mit DSM oder T-Matrix. Ein systematischer Vergleich der Methoden zur Abstandsbestimmung wurde hier nicht durchgeführt.

Zusammengefasst ergibt sich bei der Überprüfung der neuen Berechnungen zur  $I(z)$ -Relation für *TIRM* mit der neu entwickelten  $2\lambda$ -*TIRM* Technik eine gute Übereinstimmung für beide Simulationsmethoden. Die Übereinstimmung der unabhängigen theoretischen Methoden stellt eine weitere Überprüfung der Konsistenz der Ergebnisse dar. Ein Potential, welches deutliche Abweichungen von der zu erwartenden Potentialform aufweist, lässt sich durch Anpassen der Ergebnisse aus Messung und Simulation korrigieren.

Das neue Streumodell für *TIRM* erweist sich als in der Lage, exakte experimentelle Parameter wie Eindringtiefe, Polarisation der Beleuchtung, involvierte Brechungsindizes und benutzte Wellenlängen richtig in die Berechnungen einzubeziehen. Außerdem werden Mehrfachreflektionen zwischen Partikel und Substrat explizit berücksichtigt.

Die so gewonnenen Einsichten ermöglichen es, Messungen, auch bei großer Eindringtiefe - z.B. um weit in eine Probe zu schauen - oder bei ungünstiger Wahl der Polarisation korrekt zu behandeln und auf die richtige Potentialform zu schließen. Desweiteren könnte *TIRM* auf höherreflektierenden Materialien möglich sein, da Mehrfachreflektionen richtig im Streuproblem behandelt werden.

Eine systematische Untersuchung des Parameterraums für *TIRM* Messungen mit theoretischen Mitteln, gestützt durch Experimente, könnte Aussagen über den Gültigkeitsbereich des exponentiellen Streumodells machen.





# 6

## Messung kritischer Casimir-Kräfte

Analog zum QED Casimir-Effekt ist auch im kritischen Fall eine Kugel-Wand-Geometrie experimentell leichter zugänglich als die in der Arbeit von Fisher und de Gennes berechnete Geometrie zweier paralleler Platten. In dieser Arbeit wird die *TIRM* Methode angewandt, um kritische Casimir-Kräfte zwischen einem Kolloidpartikel und einem darunterliegenden Substrat in dieser Geometrie direkt zu messen. Einleitend wird dazu auf die Art der chemischen Oberflächenpräparation eingegangen, da diese ein wichtiger Parameter für das Vorzeichen kritischer Casimir-Kräfte ist und entscheidet, ob diese attraktiv oder repulsiv sind. Desweiteren werden die verwendeten Kolloidpartikel vorgestellt, sowie Details der verwendeten binären Mischung.

Die gezeigten Ergebnisse gliedern sich in Experimente exakt bei der kritischen Komposition und Experimente abseits der kritischen Komposition. Die Experimente bei der kritischen Konzentration werden getrennt nach der Oberflächenbehandlung des Substrats vorgestellt.

### 6.1 Experimentelle Parameter

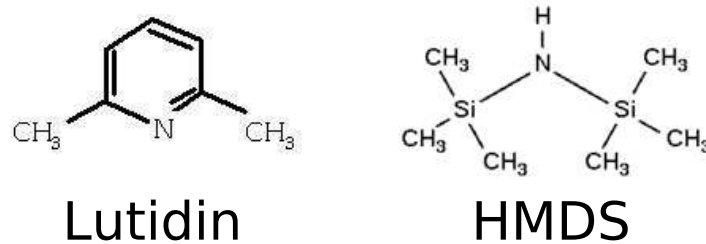
Zur Untersuchung kritischer Casimir-Kräfte sind experimentell die beteiligten Oberflächen (Kolloid und Substrat) sowie deren Präferenz für eine der Komponenten einer binären Flüssigkeitsmischung von Bedeutung. Diese Präferenzen entscheiden ob Partikel und Substrat symmetrische oder antisymmetrische Randbedingungen darstellen und somit ob Repulsion oder Attraktion vorliegt.

Als binäre Mischung wurde eine Mischung aus 2,6-Lutidin und Wasser (LW) verwendet. Die Strukturformel von 2,6-Lutidin, welches auch als 2,6-Dimethylpyridin bezeichnet wird, ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Mischung wurde nach Gewichtsanteilen aus 2,6-Lutidin<sup>1</sup> und Millipore-Wasser<sup>2</sup> angesetzt. LW hat ein closed-Loop Phasendiagramm mit einem

---

<sup>1</sup>Merck, 2,6-Dimethylpyridine for synthesis (8.05650.0250)

<sup>2</sup>0.22 $\mu$ m Filtergröße



**Abbildung 6.1:** Strukturformeln von 2,6-Lutidin und HMDS Molekülen.

für unsere Experimente relevanten unteren kritischen Punkt bei  $c_L^c = 0.286$  und  $T_c \approx 34^\circ\text{C}$  [Bey85]. Für diese Parameter findet man in der Literatur geringfügig abweichende Werte [Mir06, Clu99]. Mischungen bei kritischer Konzentration wurden in den vorliegenden Experimenten immer mit einem Gewichtsanteil Lutidin von  $c_L^c = 0.286$  angesetzt. Für ein solches System sind wichtige Größen, wie Dichte und Brechungsindex [Jay94], die Amplitude  $\xi_0$  der Korrelationslänge [Gul72], die spezifische Wärme und Scherviskosität [Mir06] sowie die Debye'sche Abschirmlänge [Gal92b] bekannt.

Um repulsive und attraktive Casimir-Kräfte gemäß Vorhersagen der Theorie zu untersuchen, muss in einem LW System die Bevorzugung des Substrats variiert werden. In den *TIRM* Experimenten wurde als Substrat die Unterseite einer Silica-Küvette der Firma Hellma mit einer Höhe von  $200\mu\text{m}$  verwendet (siehe Abbildung 6.2).

Als reproduzierbarer Weg die Präferenz der Oberfläche einzustellen hat sich folgende Prozedur ergeben:

1. Reinigen der Küvette mit Piranhasäure (Peroxoschwefelsäure)
2. Präferenz für Wasser: 30min Einlegen der Küvette in 0.1M NaOH-Lösung
3. Präferenz für Lutidin: Deposition einer Monolage Hexamethyldisilazan (HMDS) über die Gasphase über Nacht in einem evakuierten Exsikkator unter Zugabe von  $150\mu\text{l}$  HMDS (liq.). Zusätzlich  $\approx 10\mu\text{l}$  HMDS (liq.) direkt in die Küvette.

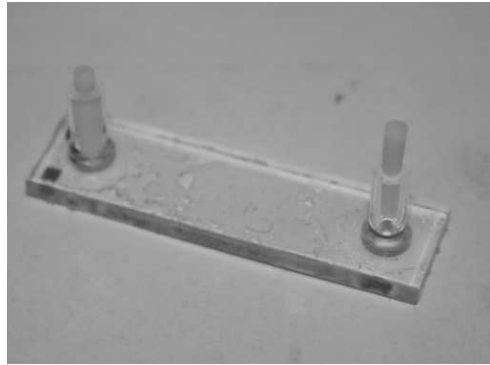
Die Behandlung einer Glasoberfläche mit HMDS [Mar05] oder NaOH macht Oberflächen hydrophil (NaOH) oder hydrophob (HMDS) Dies wurde qualitativ durch Kontaktwinkeluntersuchungen bestätigt. Es stellte sich heraus, dass diese zwei Behandlungsarten ausreichen um Oberflächen auf +(Lutidin bevorzugend) oder -(Wasser bevorzugend) einzustellen.

Als Partikel wurden für die Messungen zwei unterschiedliche Polystyrol Partikel verwendet:

1. Polystyrol Partikel, Durchmesser  $d = 3.69\mu\text{m}$ , quervernetzt mit Divinyl-Benzol (DVB)<sup>3</sup>
2. Polystyrol Partikel, Durchmesser  $d = 2.4\mu\text{m}$ , Hohe Oberflächenladungsdichte von  $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ <sup>4</sup>

<sup>3</sup>Bangs Laboratories, Typ: *FS05F*

<sup>4</sup>IDC (Interfacial Dynamics Corporation) Typ: 1 – 2400



**Abbildung 6.2:** Hellma Küvette mit Höhe  $200\mu\text{m}$ . Die Befüllstutzen sind mit Teflon Stücken verschlossen, die ein Verdunsten der Flüssigkeit in der Zelle verhindern.

Die Partikel unter 2 haben nach [Gal92b] auf Grund ihrer hohen Oberflächenladungsdichte eine Bevorzugung für Wasser. Um das evaneszente Feld zu erzeugen wird der Laser mit Wellenlänge  $\lambda = 473\text{nm}$  unter P-P Bedingungen verwendet. Zusammen mit den Brechungsindizes der beteiligten Materialien

- $n_{WL} = 1.388$  (gemessen) bei kritischer Komposition
- $n_{Prisma} = 1.515$
- $n_{Substrat} = 1.464$  bei  $\lambda = 473\text{nm}$

ergibt sich für die Eindringtiefe für Messungen bei der kritischen Komposition  $c_L^c$

$$\beta^{-1} = 202.78\text{nm}. \quad (6.1)$$

Für Messungen abseits der kritischen Komposition bei festgehaltener Abweichung vom kritischen Winkel muss die Eindringtiefe angepasst werden, da mit dem Anteil an Lutidin in der Probe der Brechungsindex variiert [Jay94]. Für diese Parameter wurden keine der in Kapitel 5 beschriebenen Abweichungen von der erwarteten Potentialform bei den Nullmessungen beobachtet. Daher wurde für alle Messungen ein exponentieller Zusammenhang zwischen Streuintensität und Partikel Wand Abstand angenommen.

Für die folgenden Experimente wurde die Temperatur mittels der neuen Temperaturzelle für *TIRM* eingestellt (siehe Abschnitt 4.3). Zwischen den einzelnen Temperaturschritten bei Annäherung an die kritische Temperatur wurde dem System mindestens 10min Zeit gegeben um zu relaxieren, eine Zeit die deutlich länger ist als die Ansprechzeit der Sensoren auf eine Temperaturänderung, die in der Größenordnung von einigen Sekunden liegt.

Alle Messungen wurden mit einem eigens in der Programmiersprache Python<sup>5</sup> geschriebenen Programm über ein Intensitätshistogramm ausgewertet. Dadurch ergeben sich keine äquidistanten Abstände in den Potentialfußpunkten, dafür aber eine bessere  $z$ -Auflösung

<sup>5</sup>Python, Version 2.3.5

nahe dem Substrat, wo kritische Casimir-Kräfte erwartet werden. Bei allen Messungen wurde der lineare Anteil von den Wechselwirkungspotentialen abgezogen, welcher Gravitation und Lichtkräfte beinhaltet. Außerdem wurde für die meisten Messungen der absolute Abstand mit der hydrodynamischen Methode bestimmt (siehe Abschnitt 3.4.2). Bei den übrigen Messungen wird  $z - z_0$  angegeben, was lediglich einer Verschiebung des Potentials entlang der  $z$ -Achse entspricht. Der Beitrag kritischer Casimir-Kräfte bleibt davon unbeeinflusst.

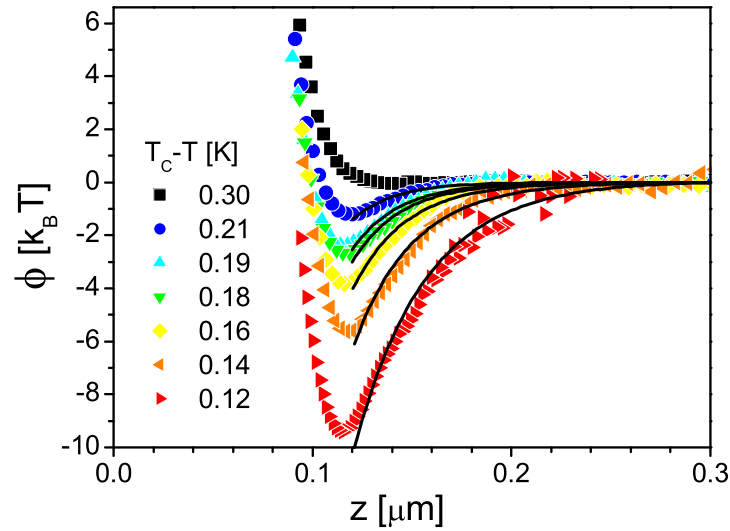
## 6.2 Kritische Casimir-Kräfte zwischen Kolloid und Substrat

### 6.2.1 NaOH behandeltes Substrat

Bringt man eine binäre Mischung aus Wasser und Lutidin durch Erhöhen der Temperatur bei kritischer Komposition an die Nähe des kritischen Punktes, so ergeben sich mit *TIRM* für ein PS Partikel mit Durchmesser  $2.4\mu\text{m}$  über einem mit NaOH behandelten Substrat die in Abbildung 6.3 dargestellten Wechselwirkungspotentiale. Für  $T_c - T = 0.3\text{K}$  ergibt sich eine reine Exponentialfunktion mit einer Zerfallskonstanten  $\kappa^{-1} = 12 \pm 3\text{nm}$ , was gut zu dem Ergebnis für die Abschirmlänge aus [Gal92b] passt ( $\kappa^{-1} \approx 10\text{nm}$ ). Hier entspricht die Partikel Wand Wechselwirkung der DLVO-Theorie, der gravitative Anteil ist bereits abgezogen, ein Van der Waals Beitrag ist im Wechselwirkungspotential nicht zu erkennen. Die kritische Temperatur wurde als die Temperatur festgelegt, ab der das Streuverhalten des Partikels Anomalitäten aufweist und die Intensität, auf Grund von Streuung an den größer werdenden Fluktuationen im evaneszenten Feld, stark zunimmt. Im Vergleich dazu ist während den gezeigten Messungen, verglichen mit der mittleren Streuintensität des Partikels, kein Beitrag der Fluktuationen zum Hintergrundstreulicht (Zelle ohne Partikel im Gesichtsfeld) zu erkennen.

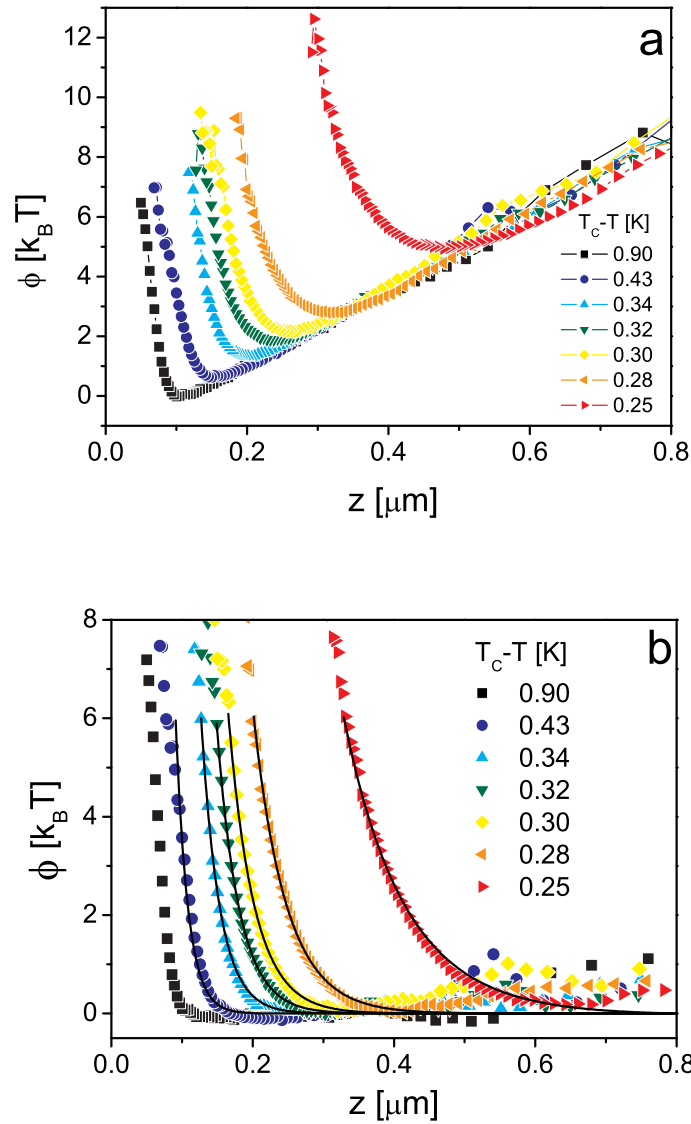
Im Vergleich zur Nullmessung bei  $T_c - T = 0.3\text{K}$ , d.h. einer Messung ohne Beitrag kritischer Fluktuationen, die als Referenz für spätere Messungen dient, führt eine Temperaturänderung von  $0.09\text{K}$  zu einer merklichen Änderung des Potentials. Ein attraktiver Beitrag zum Potential wird im Bereich zwischen  $100\text{nm}$  und  $200\text{nm}$  Partikel Wand Abstand ersichtlich. Erhöht man die Temperatur weiter, so bildet sich dieser Potentialtopf weiter aus, bis er bei  $T_c - T = 0.12\text{K}$  eine Tiefe von  $\approx 9k_B T$  erreicht. Dieser attraktive Beitrag zum Potential ist der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkung überlagert. Für sehr kleine Abstände dominiert jedoch immer die Elektrostatik. Dies ist für unsere Experimente von enormer Bedeutung. Damit das Kolloidpartikel durch die attraktive Casimir-Kraft nicht vollständig an die Wand gezogen wird, bedarf es einer repulsiven Wechselwirkung, die der Attraktion entgegenwirkt. Die Elektrostatik liefert genau diese Bedingung.

Bei einer Potentialtiefe wie in der letzten Messung gezeigt, ist das Kolloidpartikel stark

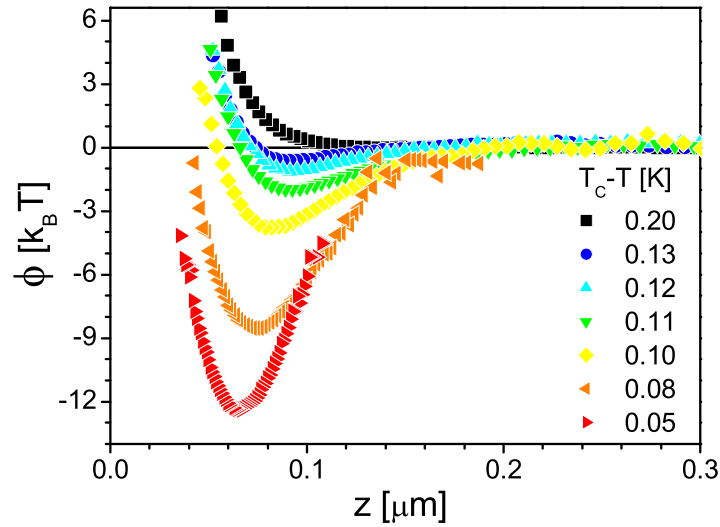


**Abbildung 6.3:** Wechselwirkungspotentiale gemessen mit *TIRM* für Polystyrol Partikel mit einem Durchmesser  $d = 2.4\mu\text{m}$  in einer binären Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin bei der kritischen Komposition. Das Substrat wurde mit NaOH behandelt. Bei Annäherung an die kritische Temperatur zeigt sich ein attraktiver Beitrag zum Wechselwirkungspotential. Diese Kombination aus Substrat und Partikel entspricht symmetrischen Randbedingungen (—). Die durchgezogenen Linien sind eine parameterfreie Anpassung der experimentellen Daten mit den in Abbildung 2.2 gezeigten Skalenfunktionen.

vor der Wand lokalisiert, es fluktuiert zwar noch im tiefen Potentialtopf, verlässt diesen jedoch nur noch sehr selten, was auch an der Streuung der Datenpunkte für größere  $z$ -Werte zu erkennen ist. Hier wird die Zählstatistik bei großen Abständen bereits schlechter. Für die Polystyrol Partikel mit Durchmesser  $d = 3.69\mu\text{m}$  vor einem identisch behandelten NaOH Substrat ergibt sich ein qualitativ anderes Bild. In Abbildung 6.4(a) sind Wechselwirkungspotentiale für diese Situation gezeigt. Nach Abzug der Gravitation ergeben sich die Potentiale in 6.4(b). Bringt man ein PS Partikel mit einem Durchmesser von  $3.69\mu\text{m}$  in Wasser Lutidin durch eine Temperaturerhöhung in die Nähe des kritischen Punktes, so ist eine repulsive Wechselwirkung zu erkennen. Nach Abzug des linearen Potentialbeitrags (Lichtkräfte und Gravitation) bleibt fern der kritischen Temperatur eine reine Exponentialfunktion. Konsekutives Erhöhen der Temperatur von  $\Delta T = T_c - T \approx 0.9\text{K}$  bis hin zu  $\Delta T \approx 0.25\text{K}$  führt dazu, dass das Partikel von der Wand weg gedrückt wird. Kleine Abstände die fernab der kritischen Temperatur vom Partikel noch gesampelt werden, werden bei geringfügig höheren Temperaturen nicht mehr erreicht. Es ist anzumerken, dass bereits nach dem zweiten Temperaturschritt kein Überlapp zwischen Elektrostatik und der repulsiven Wechselwirkung mehr zu beobachten ist. Eine Repulsion vor einem NaOH Substrat (—) besagt, dass die PS  $3.69\mu\text{m}$  Partikel zur (+) Gruppierung gehören. Dies passt zu



**Abbildung 6.4:** Wechselwirkungspotentiale gemessen mit *TIRM* für Polystyrol Partikel mit einem Durchmesser  $d = 3.69\mu\text{m}$  in einer binären Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin bei der kritischen Komposition. Das Substrat wurde mit NaOH behandelt. (a) Potentiale vor Abzug der Gravitation (b) Identische Potentiale nach Abzug der Gravitation. Bei Annäherung an die kritische Temperatur zeigt sich ein repulsiver Beitrag zum Wechselwirkungspotential. Diese Kombination aus Substrat und Partikel entspricht antisymmetrischen Randbedingungen (+−). Die durchgezogenen Linien sind eine parameterfreie Anpassung der experimentellen Daten mit den in Abbildung 2.2 gezeigten Skalenfunktionen.



**Abbildung 6.5:** Wechselwirkungspotentiale gemessen mit *TIRM* für Polystyrol Partikel mit einem Durchmesser  $d = 3.69\mu\text{m}$  in einer binären Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin bei der kritischen Komposition. Das Substrat wurde mit HMDS behandelt. Bei Annäherung an die kritische Temperatur zeigt sich ein attraktiver Beitrag zum Wechselwirkungspotential. Diese Kombination aus Substrat und Partikel entspricht symmetrischen Randbedingungen (++).

Untersuchungen an diesen Partikeln, in denen sich gezeigt hat, dass diese Partikel in einer makroskopisch entmischten Probe von oben kommend an die Grenzfläche zwischen wasserreicher und lutidinreicher Phase sedimentieren. Die sich oben in der Probe befindende Phase ist die lutidinreiche Phase, auf Grund der niedrigeren Dichte von Lutidin.

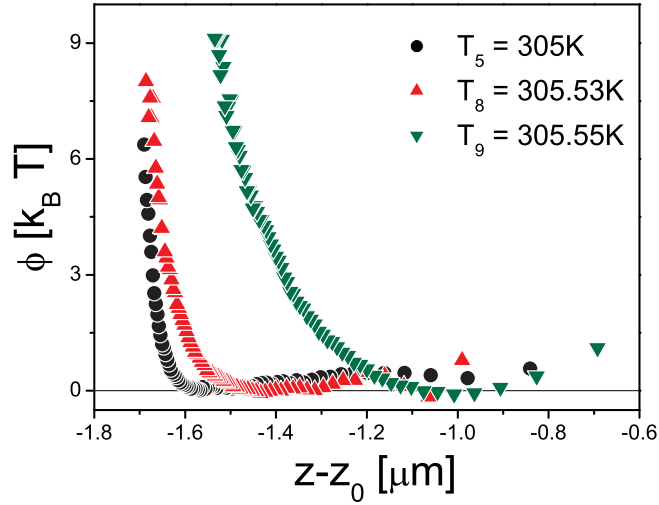
Die Tatsache, dass zwei unterschiedliche Partikelsorten (–) und (+) auf einem identisch behandelten Substrat (–) eine attraktive bzw. repulsive Wechselwirkung aufweisen ist bereits ein gutes Indiz für die Existenz kritischer Casimir-Kräfte im untersuchten System.

### 6.2.2 HMDS behandeltes Substrat

Unabhängig vom quantitativen Vergleich mit theoretischen Berechnungen, der im nächsten Unterkapitel folgt, gibt es auch eine rein experimentelle Möglichkeiten die Konsistenz der zwei bisher gezeigten Messreihen mit kritischen Casimir-Kräften zu überprüfen. Dazu wird die Oberflächenpräparation verändert, indem anstelle der NaOH Behandlung HMDS auf die Oberfläche aufgebracht wird, was zu einer Präferenz der Oberfläche für Lutidin führt. Man erwartet durch Invertieren der Präferenz einen Übergang von Attraktion zu Repulsion und umgekehrt für die jeweilige Partikelsorte.

Dieser Sachverhalt bestätigt sich, wie in den Abbildungen 6.5 und 6.6 zu sehen ist.

Abbildung 6.5 zeigt ein Polystyrol Partikel mit Durchmesser  $3.69\mu\text{m}$  (+) vor einem HMDS behandelten Substrat (+). Eine schrittweise Temperaturerhöhung von  $T_c - T = 0.2\text{K}$  auf  $T_c - T = 0.08\text{K}$  führt zu einer Attraktion mit einer Potentialtiefe in der Größenordnung



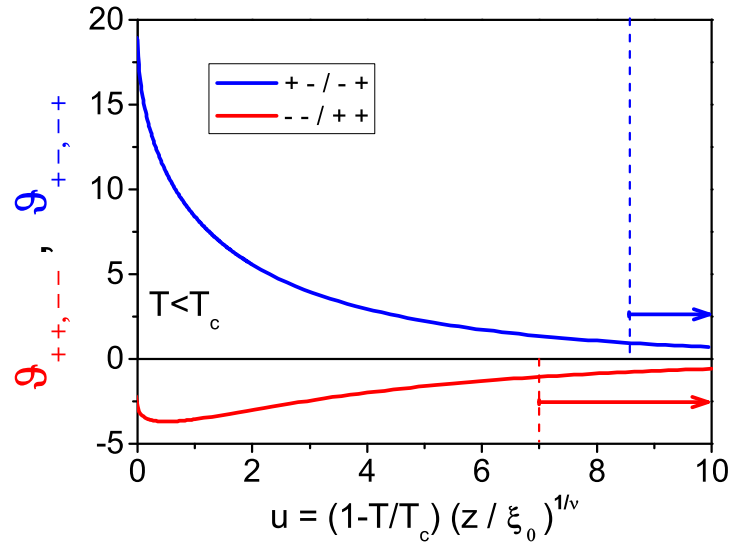
**Abbildung 6.6:** Qualitative Messung eines PS Partikels mit Radius  $d = 2.4\mu\text{m}$  vor einer HMDS Oberfläche. Der Effekt einer repulsiven Wechselwirkung ist klar zu erkennen. Der absolute Abstand und die kritische Temperatur wurden hier nicht genauer bestimmt, daher der Offset  $z_0$  im Abstand und die absoluten Temperaturen. Dies Situation entspricht antisymmetrischen Randbedingungen  $(-+)$ .

von  $9k_B T$ . Die letzte Kurve bei  $T_c - T = 0.05\text{K}$  wurde vertikal verschoben. Da das Partikel während dieser Messung den engen Potentialtopf nicht mehr verlassen hat, ist ein Vergleich der Potentiale über den gravitativen linearen Anteil, der als Referenz für alle Potentiale dient, nicht eindeutig möglich. Eine Abschätzung der zu erwartenden Stärke der Wechselwirkung erlaubt die Messung trotzdem. Diese Situation muss mit der Messung aus Abbildung 6.4 verglichen werden. Invertieren der Substratpräferenz führt für identische Partikel wie erwartet zu einer Invertierung der Wechselwirkung von repulsiv auf attraktiv.

Zur Überprüfung der Konsistenz der Messreihen und der theoretischen Vorhersagen wird in Abbildung 6.6 ein PS Partikel mit Durchmesser  $d = 2.4\mu\text{m}$  vor einem HMDS Substrat betrachtet. Diese Messung wurde nur qualitativ durchgeführt, daher die geringe Anzahl der Kurven. Klar zu erkennen ist jedoch, dass auch hier - wie erwartet - eine Repulsion zwischen Partikel und Wand bei einer Temperaturerhöhung zu beobachten ist. Die Temperaturen sind absolute Temperaturen gemessen mit dem PT100 Fühler in einem Glasblock direkt neben der Zelle. Daher die Abweichung von den oben angegebenen  $34^\circ\text{C}$  für die kritische Temperatur.

Die bisher gezeigten Ergebnisse spiegeln qualitativ genau die Vorhersagen für kritische





**Abbildung 6.7:** Skalenfunktionen  $\vartheta_{++,-}$  und  $\vartheta_{+,-,-}$  für die Partikel Wand Geometrie für symmetrische und antisymmetrische Randbedingungen. Die Pfeile zeigen den Bereich, in dem die ausgewerteten Experimente liegen.

Casimir-Kräfte in binären Mischungen wieder. Je nach Oberflächenpräferenz für eine der Komponenten der Mischung zeigen Kolloidpartikel vor einem Substrat attraktive oder repulsive kritische Casimir-Kräfte. Bezeichnen wir im folgenden eine Präferenz für Lutidin mit +, eine für Wasser mit –, so lässt sich sagen, dass die Partikel mit Durchmesser  $d = 3.69\mu\text{m}$  zur (+) Gruppe, die PS Partikel mit Durchmesser  $d = 2.4\mu\text{m}$  zur (–) Gruppe gehören. Eine Präferenz für Wasser bei einer höheren Oberflächenladungsdichte von  $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$  passt auch zu den Beobachtungen von Gallagher et al. [Gal92b]. Die Bezeichnungen in den Abbildungen ergeben sich genau aus diesen Beobachtungen.

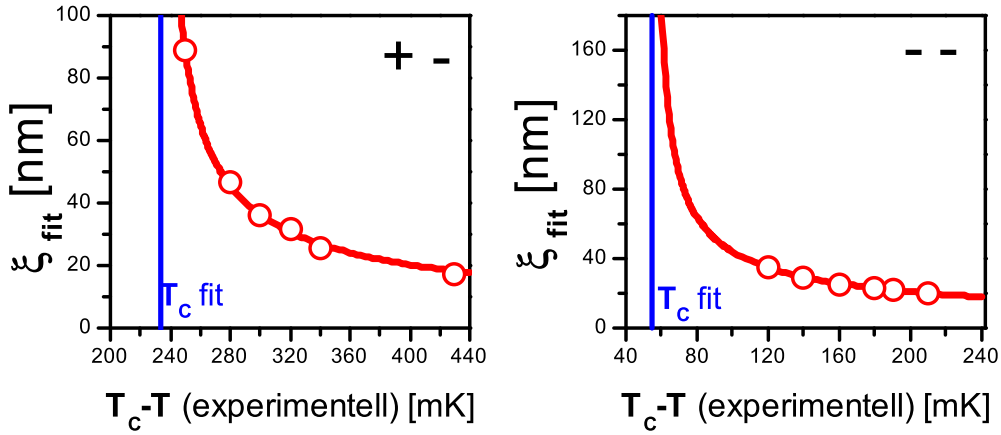
### 6.2.3 Vergleich mit theoretischen Vorhersagen

Die Ergebnisse im vorigen Abschnitt lassen sich wie folgt in einer Tabelle zusammenfassen:

	PS $3.69\mu\text{m}$ (+)	PS $2.4\mu\text{m}$ (–)
HMDS Substrat (+)	Attraktion	Repulsion
NaOH Substrat (–)	Repulsion	Attraktion

Zusätzlich zu diesen mit theoretischen Vorhersagen übereinstimmenden Resultaten erwartet man, dass sich der Beitrag kritischer Casimir-Kräfte zu einem Wechselwirkungspotential einer Kugel vor einer Wand wie folgt darstellen lässt [Her08a]:

$$\phi_c = \frac{R}{z} \vartheta \left( \frac{z}{\xi} \right). \quad (6.2)$$



**Abbildung 6.8:** Werte für die Korrelationslänge die zur Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der  $(+-)$  und  $(--)$  Situation führen, aufgetragen gegen  $T_c - T$  (experimentell). Zur Überprüfung wurde eine Anpassung an die gefundenen Werte unter Ausnutzen des kritischen Exponenten  $\nu = 0.63$  mit freien Parametern  $\xi_0$  und dem Abstand zur kritischen Temperatur  $T_c - T$  vorgenommen. Der Fit ergibt eine Überschätzung der experimentell bestimmten kritischen Temperatur von  $(234 \pm 5)\text{mK}$   $(+-)$  und  $(55 \pm 10)\text{mK}$   $(--)$ .

Hier ist  $\vartheta\left(\frac{z}{\xi}\right)$  eine universelle Skalenfunktion, berechnet mit Monte Carlo Simulationen für das  $3d$ -Ising-Modell. Die in [Vas07] für zwei parallele Platten berechnete Skalenfunktion wurde unter Ausnutzen der Derjaguin-Näherung in die vorliegende Geometrie einer Kugel vor einem Substrat umgerechnet und ist in Abbildung 6.7 zu sehen. Der Radius des Partikels  $R$  und der Partikel Wand Abstand  $z$  sind aus dem Experiment bekannt. Für einen direkten Vergleich von Experiment und Theorie bedarf es lediglich der Kenntnis der Korrelationslänge. Diese ist gegeben durch:

$$\xi = \xi_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\nu} \quad (6.3)$$

mit  $\nu = 0.63$  dem kritischen Exponent der  $3d$  Ising Universalitätsklasse und  $\xi_0$ , der nicht universellen Amplitude der Korrelationslänge [Gul72]. Die Skalenfunktion wurde für symmetrische und antisymmetrische Randbedingungen berechnet und unterscheidet sich im Vorzeichen.

Durch Anpassen der Werte der Korrelationslänge  $\xi$  kann für jede der Messungen in den Abbildungen 6.3 und 6.4 eine Anpassung unter Ausnutzen der Skalenfunktion vorgenommen werden. Die Ergebnisse sind als durchgezogene Linien in den jeweiligen Abbildungen (6.3 und 6.4) eingetragen. In Abbildung 6.7 sind die Bereiche der Skalenfunktion, in denen sich die *TIRM* Ergebnisse befinden als Pfeile eingezeichnet.

Betrachtet man die aus der Anpassung erhaltenen Werte  $\xi_{fit}(T_c - T)$  und vergleicht diese

mit dem erwarteten Verlauf für die Korrelationslänge  $\xi = \xi_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-0.63}$ , so ergibt sich eine Übereinstimmung wenn man die experimentell bestimmten Werte für die kritische Temperatur um eine Konstante verringert. Diese Konstante beträgt in der (--) Situation  $(55 \pm 10)\text{mK}$  und in der (+-) Situation  $(234 \pm 5)\text{mK}$ . In Abbildung 6.8 sind die Ergebnisse für die Korrelationslänge dargestellt. Die eingezeichneten Punkte entsprechen den aus der Anpassung gewonnenen Korrelationslängen  $\xi_{fit}$ . Die Amplitude  $\xi_0$  der Korrelationslänge beträgt in diesem Vergleich  $(0.18 \pm 0.02)\text{nm}$  für beide Messungen, zu vergleichen mit  $\xi_0 = 0.2 \pm 0.02\text{nm}$  aus Lichtstreu-Experimenten [Gul72].

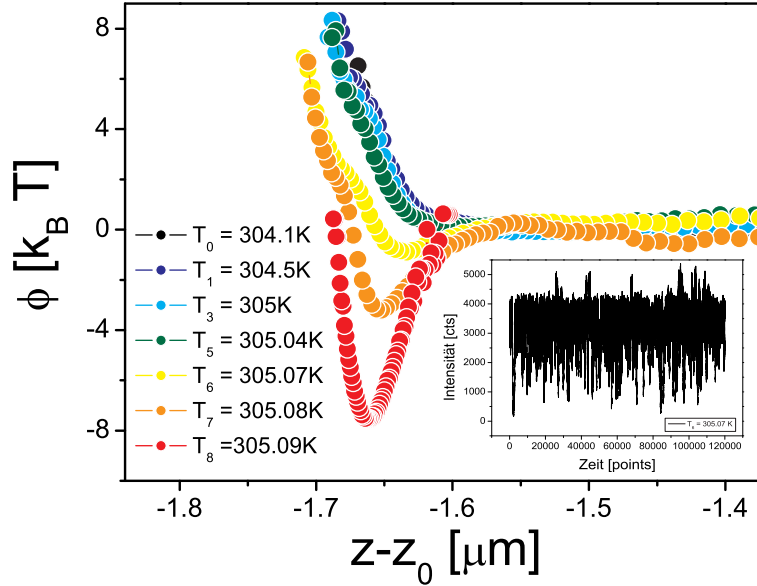
Die Abweichung der experimentellen  $T_c$ -Werte von den aus der Anpassung bestimmten kritischen Temperaturen sind durchaus plausibel, zieht man in Betracht, wie in den gezeigten Experimenten  $T_c$  bestimmt wurde. Diese Art der  $T_c$  Bestimmung ist sicher nicht die exakteste, da die Temperaturen außerhalb der Zelle gemessen wurden.

Die (--) und die (+-) Situation lassen sich sehr gut durch die Skalenfunktionen darstellen. Betrachtet man die Ergebnisse der (--) Situation genauer, so wird deutlich, dass in diesen zwei Situation Abstände zu finden sind, bei denen die Elektrostatik bei der Referenzmessung auf Null abgefallen ist, aber kritische Casimir-Kräfte beobachtet werden. In der repulsiven (+-) Situation überlagern sich die jeweiligen Abstandsintervalle der Elektrostatik und der repulsiven Beiträge auf Grund von kritischen Casimir-Kräften ab  $T_c - T = 0.34$  nicht mehr. Sowohl für die (--), als auch für die (+-) Situation lassen sich demnach Beiträge zum Potential untersuchen, die allein von kritischen Casimir-Kräften stammen.

Betrachtet man hingegen die (++) Situation, so ist zu erkennen, dass die Potentiale mit ihrem attraktiven Beitrag kritischer Casimir-Kräfte mit abnehmendem Abstand zur kritischen Temperatur zur Wand hin verschoben sind. So entsteht ein für die theoretische Anpassung schwer zu separierender Überlapp zwischen Elektrostatik und kritischen Casimir-Kräften. Aus diesem Grund konnte hier keine Anpassung vorgenommen werden. Aufgrund der rein qualitativen Messung in der (-+) Situation wurde auch hier kein Vergleich vorgenommen.

### 6.3 Nicht kritische Effekte: Kapillarkondensation

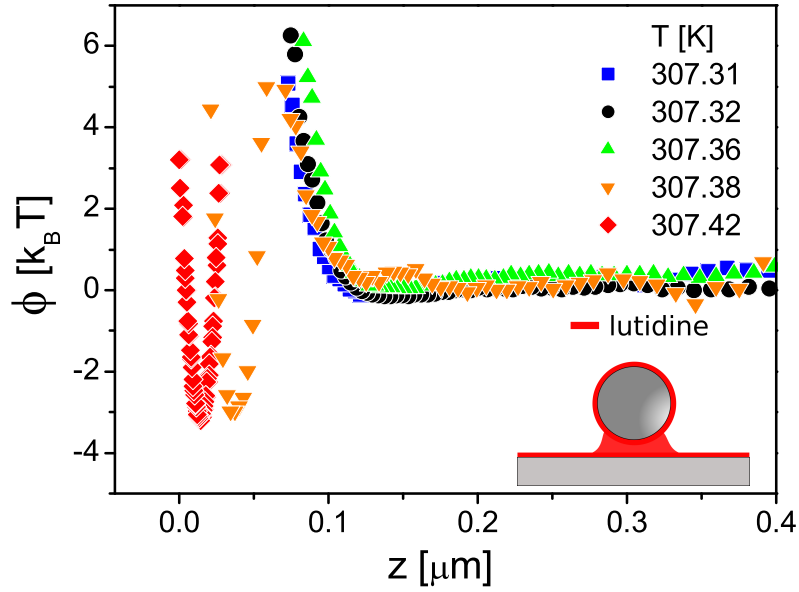
Die bisher gezeigten Ergebnisse beschränken sich auf die kritische Konzentration. Eine interessante Frage ist, wie weit sich der Konzentrationsbereich erstreckt, unter dem kritische Casimir-Kräfte beobachtet werden. Es ist bekannt [Sch03], dass kritische Casimir-Kräfte auch abseits der kritischen Komposition erwartet werden, dort teils sogar stärker sein können. Die durch Experimente motivierte und durchaus elementare Frage, wie weit man sich experimentell neben die kritische Komposition begeben kann, um noch kritische Casimir-Kräfte zu messen, ist jedoch unbeantwortet.



**Abbildung 6.9:** Wechselwirkungspotentiale eines Polystyrol Partikels mit Durchmesser  $d = 3.69\mu\text{m}$  bei einer Konzentration von  $c_L \approx 0.25$  vor einem HMDS behandelten Substrat. Die Wechselwirkungspotentiale weisen immer noch einen mit der Temperatur variierbaren Beitrag auf, ähnlich der kritischen Konzentration. Für kleine Abstände  $z$  sind jedoch Abweichungen von der erwarteten Potentialform zu erkennen.

Um dies zu untersuchen wurden für ein Polystyrol Partikel mit Durchmesser  $d = 3.69\mu\text{m}$  Messungen bei Konzentrationen von  $c_L = 0.25$  und  $c_L = 0.2$  vor einem HMDS Substrat durchgeführt. Die Konzentration wurde so gewählt, da das Partikel, wie im vorigen Abschnitt gesehen eine Präferenz für Lutidin aufweist. Für zwei benachbarte Oberflächen erwartet man interessante Effekte für Konzentrationen die arm in der bevorzugten Komponente der gegenüberliegenden Oberflächen sind. Im Fall eines HMDS Substrats und des PS Partikels mit Durchmesser  $3.69\mu\text{m}$  ist das die lutidinarme Seite des Phasendiagramms in Bezug auf die kritische Konzentration. Da es abseits der kritischen Konzentration schwierig ist, den Punkt der Entmischung anzugeben, bzw. die Koexistenzlinie experimentell festzumachen, wurde hier darauf verzichtet, relative Temperaturen anzugeben. Die gezeigten Werte entsprechen absoluten Temperaturen, gemessen seitlich der Zelle mit dem PT100. Die Potentiale wurden mit einer Eindringtiefe des evaneszenten Feldes von  $\beta_b^{-1} = 199.59\text{nm}$  ausgewertet, die sich mit dem konzentrationskorrigierten Brechungsindex von  $n_{WL,0.25} = 1.3805$  ergibt.

Für  $c_L = 0.25$  in Abbildung 6.9 sehen die Wechselwirkungspotentiale ähnlich aus wie bei



**Abbildung 6.10:** Wechselwirkungspotentiale eines Polystyrol Partikels mit Durchmesser  $d = 3.69\mu\text{m}$  bei einer Komposition von  $c_L \approx 0.2$  vor einem HMDS behandelten Substrat. Verglichen mit der kritischen Situation beobachtet man bei diesen Messungen ein abruptes Herangehen der Kolloids an das Substrat, wo es verbleibt, bis die Temperatur wieder abgesenkt wird. Der Einsatz zeigt eine mögliche Erklärung. Abseits der kritischen Komposition bilden sich Benetzungsfilme auf den Oberflächen, die eine Kapillarbrücke ausbilden, was zur starken attraktiven Kraft führt.

der kritischen Konzentration. Die Potentiale weisen immer noch einen mit der Temperatur einstellbaren attraktiven Beitrag auf, jedoch zeigen einige Messungen nicht mehr die reine von der Elektrostatik stammende Exponentialfunktion für kleine Abstände  $z$ . Stattdessen sind Abweichungen von der zu erwartenden Potentialform bei kleineren  $z$  Werten zu erkennen. Diese Abweichungen sind ein Hinweis darauf, dass sich das Partikel öfter nahe der Wand befindet, als durch die reine Elektrostatik zu erwarten wäre. Als Einsatz ist für die Messung  $T_6$  in Abbildung 6.9 der komplette Datensatz gezeigt. Die vereinzelt Intervalle, in denen eine höhere Intensität gemessen wird führen zu den Abweichungen im Potential bei kleinen Abständen. Hohe Intensitäten sind in *TIRM* Experimenten kleinen Partikel Wand Abständen zuzuordnen.

Für  $c_L = 0.2$  in Abbildung 6.10 liegt ein völlig anderer Sachverhalt vor. Auch für diese Messreihe wurden aus dem bereits erwähnten Grund absolute Temperaturen angegeben. Für den Laser mit  $\lambda_b = 473\text{nm}$  ergibt sich mit dem Brechungsindex  $n_{WL,0.2} \approx 1.3715$  für die Mischung mit  $c_L = 0.2$  eine Eindringtiefe des evaneszenten Felds von  $\beta_b^{-1} = 196.13\text{nm}$ . Klar zu erkennen ist, dass die Potentialform bei Erhöhen der Temperatur zunächst un-

verändert bleibt. Während der isothermen Messung bei einer Temperatur von 307.38K wird das Kolloidpartikel plötzlich an die Wand gezogen und bleibt dort lokalisiert. Im ersten Teil der Messung befindet sich das Kolloidpartikel im Abstandsbereich  $z \geq 0.075\mu\text{m}$ . Dort erhält man noch dieselbe Potentialform wie bei niedrigeren Temperaturen. Nach dem plötzlichen 'Herangehen' des Kolloidpartikels an die Wand befindet es sich  $\approx 40\text{nm}$  vor der Wand. Dies ist genaugenommen kein echtes Potential, da sich das Kolloidpartikel im Lauf dieser Messung nicht im Gleichgewicht befindet, der vorliegende Sachverhalt ist diesem Pseudo-Potential jedoch gut zu entnehmen. Ein Vergleich der Potentialwerte ist hier jedoch nicht möglich. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu einem Potential, welches sich noch näher am Substrat befindet.

Es stellt sich die Frage, welcher physikalische Sachverhalt hinter dieser starken Lokalisierung des Kolloidpartikels vor der Wand führt. Diese Fragestellung ist ähnlich der Frage, welcher Mechanismus zur Aggregation von Kolloidpartikeln in binären Mischungen führt, nur dass im vorliegenden Experiment das Substrat ein Kolloid mit einem unendlich großen Radius darstellt. (vgl. Kapitel 2.4)

Eine mögliche Erklärung für diese Attraktion zwischen Kolloidpartikel und dem Substrat ist die Kapillarkondensation (Capillary Condensation) [Dob92]. Der zugrundeliegende Gedanke besteht darin, dass sich auf den benachbarten Oberflächen in der Nähe der Koexistenzlinie ein Benetzungsfilm bildet, der reich in der von der Oberflächen bevorzugten Komponente der Mischung ist. Bringt man die Oberflächen nahe genug zusammen, so versucht das System die Kontaktfläche zwischen den Benetzungsfilmen einer Komponente und der Mischung zu reduzieren indem es eine Brücke zwischen den Oberflächen ausbildet, die reich in der bevorzugten Komponente ist. Schematisch ist eine solche Situation in der kleinen Grafik in Abbildung 6.10 dargestellt [Bau00, Spr07]. Eine solche Brücke führt zu einer starken attraktiven Kraft zwischen Kolloid und Substrat und hat lokal eine abweichende Konzentration von der des umgebenden Medium.

Wirkt auf das Kolloidpartikel eine Kraft, die es an die Wand zieht, so befindet sich diese Kraft immer in Konkurrenz zur elektrostatischen Repulsion. In einem *TIRM* Experiment fungiert das Partikel als Sonde für die Kraft. Diese Sonde bewegt sich durch die Brown'sche Bewegung vor der Wand. Ist die Attraktion auf Grund einer Kapillarbrücke in der Größenordnung der Elektrostatik, so gelingt es dem Partikel sich wieder aus der Brücke zu lösen. Dies kann während einer Messung mehrmals geschehen, was zu den Abweichungen bei kleinen  $z$ -Werten in den Potentialen führen kann (siehe Abb. 6.9). Ist die Kraft groß genug, wird das Kolloidpartikel an der Wand lokalisiert und diffundiert nicht mehr aus dem tiefen und engen Potentialtopf. Es liegt der Fall in Abbildung 6.10 vor.

Ob die Verschiebung zu kleineren Partikel Wand Abständen bei der Komposition  $c_L = 0.2$  allerdings real ist, kann hinterfragt werden. Eine solche Brücke zwischen Partikel und Wand, die einen höheren Lutidinanteil als die Umgebung hat, hat dadurch einen höheren Brechungsindex als die Mischung, da Lutidin einen höheren Brechungsindex als Wasser

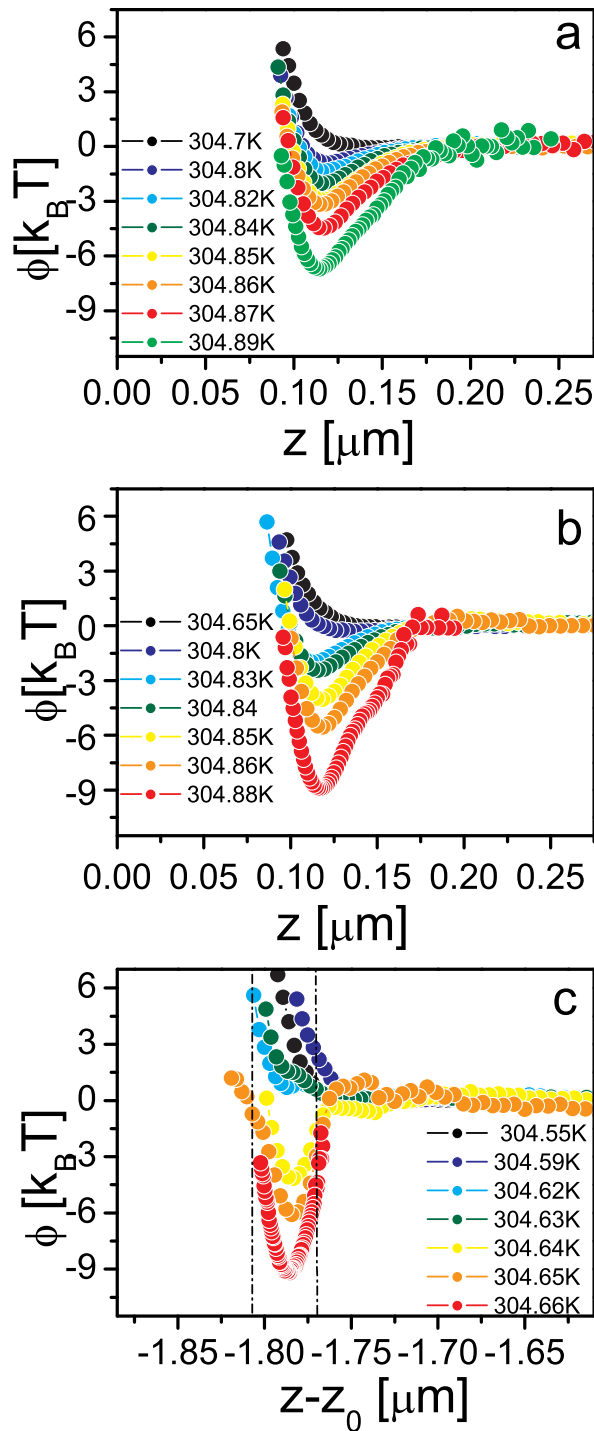
hat. Die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes ist somit größer als durch die Komposition  $c_L = 0.2$  vorgegeben. (siehe auch Abschnitt 3.1) Wertet man TIRM Daten mit einer somit zu kleinen Eindringtiefe aus resultieren zu kleine Partikel Wand Abstände, auf Grund der Brückenbildung. Die Tatsache, dass das Partikel in einem engen Potential lokalisiert ist, bleibt davon jedoch unabhängig, lediglich die Abstände sind mit Vorsicht zu genießen.

Dieses während einer isothermen Messung beobachtete plötzliche Auftreten einer attraktiven Kraft und die dadurch vermittelte starke Lokalisierung des Partikels nahe der Wand steht im Kontrast zum fein mit der Temperatur variierbaren Auftreten von Attraktion bzw. Repulsion bei der kritischen Komposition. (Vgl. Abbildungen 6.3, 6.4, 6.5, 6.6)

Für die zweite Partikelart mit  $d = 2.4\mu\text{m}$  erwartet man denselben Effekt auf der lutidinreichen Seite des kritischen Punktes in Bezug auf die Komposition, da diese Partikel Wasser anstatt Lutidin bevorzugen. Für Konzentrationen von  $c_L = 0.3$ ,  $c_L = 0.32$  und  $c_L = 0.4$  sind Messreihen in Abbildung 6.11 gezeigt. Die jeweils bestimmten Brechungsindizes ergeben sich zu  $n_{WL,0.3} = 1.39$ ,  $n_{WL,0.32} = 1.394$  und  $n_{WL,0.4} = 1.41$ . Die daraus resultierenden Eindringtiefen für die jeweils gleiche Abweichung vom kritischen Winkel sind  $\beta_{b,0.3}^{-1} = 203.7\text{nm}$ ,  $\beta_{b,0.32}^{-1} = 205.58\text{nm}$  und  $\beta_{b,0.4}^{-1} = 214.26\text{nm}$ .

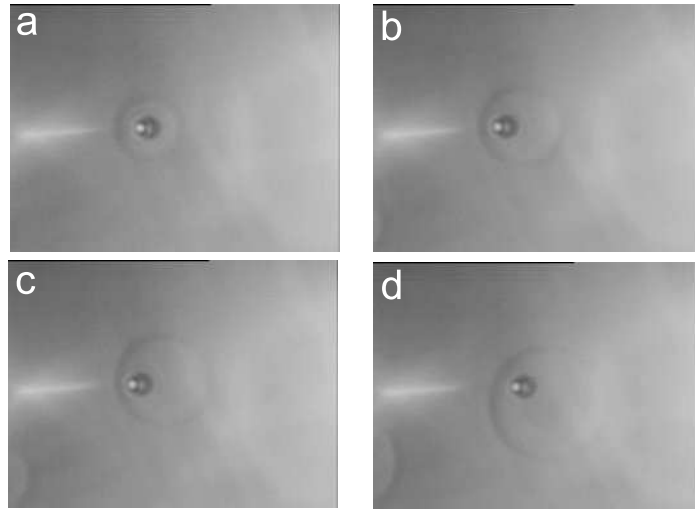
Die Beobachtungen sind hier identisch. Noch in der Nähe des kritischen Punktes, bei  $c_L = 0.3$ , in Abbildung 6.11a, bleibt das Verhalten ähnlich dem bei der kritischen Komposition. Die Potentiale reagieren empfindlich auf Temperaturänderungen und zeigen einen stärker werdenden attraktiven Beitrag. Selbst bei  $c_L = 0.32$  (Abbildung 6.11b) scheint das System sich ähnlich dem kritischen System zu verhalten. Bewegt man sich in der Konzentration jedoch zu noch höheren Werten, so sind bei  $c_L = 0.4$  (Abbildung 6.11c) wieder die Abweichungen bei kleinen  $z$  zu erkennen, ähnlich der Situation bei  $c_L = 0.2$  für die anderen PS Partikel. Bei den Abständen, die bei niedrigeren Temperaturen als Abweichungen vorliegen, liegt bei höheren Temperaturen dann der Potentialtopf, in dem das Partikel lokalisiert ist, in der Zeichnung markiert durch die gestrichelten vertikalen Linien. Für die Situation bei  $c_L = 0.4$  kann dieselbe Überlegung in Bezug auf den Brechungsindex der Brücke gemacht werden. Da in diesem Fall eine wasserreiche Brücke zwischen Partikel und Substrat vorliegt, die einen niedrigeren Brechungsindex als die umgebende Mischung hat, liegt im Fall einer Brückenbildung eine geringere Eindringtiefe vor, als in der Auswertung angenommen. Dies kann dazu führen, dass die Abstände in Abbildung 6.11(c) im Fall einer Brücke zwischen Partikel und Substrat überschätzt werden.

Kapillarkondensation zwischen zwei Oberflächen in einer binären Mischung führt quasi zu einer lokalen Entmischung. Ein Indiz dafür ist in Abbildung 6.12 zu sehen. Hier wurde eine Mischung mit  $c_L = 0.2$  durch Temperaturerhöhung an die Koexistenzlinie gebracht. Wie in der korrespondierenden Abbildung 6.10 bereits gezeigt, wird das Kolloidpartikel ab einer gewissen Temperatur stark an der Wand festgehalten. Erhöht man in Folge die Temperatur weiter und betrachtet das mit Hilfe einer CCD-Kamera, so ergeben sich die Bilder in Abb. 6.12. Von  $a$  nach  $d$  beobachtet man, wie sich um das lokalisierte Partikel eine Blase gebildet



**Abbildung 6.11:** PS  $2.4\mu\text{m}$  vor NaOH Substrat bei  $c_L = 0.3$ ,  $c_L = 0.32$  und  $c_L = 0.4$ . In allen Fällen wurde der Gravitationsanteil vom Wechselwirkungspotential abgezogen. (a) Die Potentiale ähneln denen bei der kritischen Konzentration. (b) für  $c_L = 0.32$  sehen die Potentiale noch ähnlich aus wie bei der kritischen Komposition. (c) Bei  $c_L = 0.4$  ändert sich das Verhalten qualitativ. Die Potentiale weisen für kleine Abstände Ausreißer von der erwarteten Potentialform auf.





**Abbildung 6.12:** Erhöhen der Temperatur nach Brückenbildung zwischen PS  $3.69\mu\text{m}$  Partikel und HMDS Substrat bei  $c_L = 0.2$ . Das Kolloidpartikel ist zuerst an der Wand lokalisiert. Mit der Temperaturerhöhung bildet sich eine Blase um das Partikel, welches quasi als Nukleationskeim fungiert. Ist die Blase groß genug bewegt sich das Partikel wieder von der Wand weg, und bewegt sich in der Blase.

hat, die bei weiterer Temperaturerhöhung wächst. Sobald die Blase groß genug ist, wird das Partikel wieder frei und diffundiert in der Blase. Die Brücke zwischen Kolloidpartikel und Substrat fungiert quasi als Nukleationskeim für die Entmischung. "Capillary induced phase separation", also Phasenseparation, induziert durch Kapillarbrücken ist in [Wen98] beschrieben. Ein ähnlicher Prozess kann auch im hier gezeigten System vorliegen.

Abschließend kann gesagt werden, dass sich bei der Untersuchung kritischer Casimir-Kräfte zwischen einem Kolloid und einem Substrat in einer binären Mischung ein schlüssiges Bild ergibt. So werden in einem solchen System attraktive und repulsive Kräfte beobachtet, in Abhängigkeit der Präferenz der benachbarten Oberflächen. Diese Präferenz lässt sich durch eine chemische Oberflächenpräparation einstellen. Zudem ist die qualitative Übereinstimmung zwischen theoretischen Vorhersagen basierend auf der berechneten Skalenfunktion, und den experimentellen Ergebnissen hervorragend.

Weitere Ergebnisse abseits der kritischen Konzentration erlauben einen Vergleich mit anderen Mechanismen der Aggregation in einer binären Mischung und eine klare Abgrenzung davon. So zeigen die 'Extreme', also genau bei der kritischen Komposition und weit weg von dieser, charakteristische Unterschiede im Temperaturverhalten der Potentiale. Die Frage, wie weit sich der 'kritische' Bereich um die kritische Komposition herum ausdehnt, kann hier sicher nicht abschließend beantwortet werden. Es lässt sich jedoch sagen, dass der Übergang zwischen kritischem Verhalten und einem Verhalten, ähnlich der Kapillarkondensation, kein scharfer Übergang ist. Vielmehr scheint ein weicher Übergang vorzuliegen,

der sich in den Wechselwirkungspotentialen in Form von Abweichungen bei kleinen Abständen bereits ankündigt.

Anfängliche Bedenken, die *TIRM* Methode in einem fluktuierenden Medium anzuwenden haben sich als unbegründet herausgestellt. Das *TIRM* Signal wird durch die kritischen Fluktuationen nicht gestört. Dafür kann es mehrere Gründe geben. Der Unterschied im Brechungsindex zwischen den Fluktuationen und dem umgebenden Medium ist relativ klein, verglichen mit dem PS Partikel und dem Medium. Außerdem ist die Ausdehnung der Fluktuationen, gegeben durch die Korrelationslänge in unseren Experimenten im Bereich  $< 100nm$ . Aus diesem Grund streuen die Fluktuationen, im Temperaturbereich, in dem wir messen, auch noch kein Licht aus dem evaneszenten Feld. Anders verhält es sich jedoch bei Beleuchtung mit einem Laser unter Transmissionsbedingungen. Auch hier wird nochmal die Eleganz eines *TIRM* Experiments zur Untersuchung kritischer Casimir-Kräfte deutlich, da es nur auf evaneszenter Lichtstreuung basiert. Der schärfste Hinweis, dass bei den gezeigten Experimenten keine Probleme mit dem Streuverhalten des Partikels im evaneszenten Feld auftreten liegt darin, dass für alle gezeigten Messreihen der Gravitationsanteil im Potential von Messung zu Messung gleich bleibt, wie zum Beispiel in Abbildung 6.4 (a) zu sehen ist. Der Gravitationsanteil ist ein sensibles Element des Potentials in Bezug auf Probleme mit der Optik bei *TIRM*, was auch durch die Experimente zum neuen Streumodell ersichtlich wird. (Kapitel 5)

Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse bilden eine fundierte Basis für weitere Untersuchungen in einem Kolloid Substrat System und motivieren Experimente mit Vielteilchensystemen, die Thema des nächsten Kapitels sind.

## Laterale kritische Casimir-Kräfte auf chemisch strukturierten Substraten

Die im vorigen Kapitel gezeigten Ergebnisse für kritische Casimir-Kräfte zwischen einem Kolloidpartikel und einem Substrat in einer binären Mischung erlauben es, theoretische Vorhersagen direkt zu überprüfen. Die mit *TIRM* bestimmten Wechselwirkungspotentiale sind eindimensionale Potentiale  $\phi(z)$  eines Partikels auf einem homogenen Substrat. Erhöht man die Zahl der Kolloidpartikel im untersuchten System, wird zusätzlich zur Partikel-Substrat-Wechselwirkung die Paarwechselwirkung zweier Partikel eine wichtige Rolle spielen, die Wechselwirkungspotentiale müssen in zwei oder sogar drei Dimensionen betrachtet werden,  $\phi(x, y, z)$ . Wechselwirkungen in Vielteilchensystemen lassen sich nicht mehr mit der *TIRM* Methode untersuchen. Um Zugang zu den Trajektorien der einzelnen Partikel zu erhalten, die dann ausgewertet werden können, wurde ein Videomikroskopie-Aufbau mit einer temperierbaren Zelle verwendet. In diesem lassen sich Kolloidsysteme mit einer CCD-Kamera beobachten und aufnehmen, sowie mit programmierbaren optischen Pinzetten festhalten bzw. bewegen. Details zu diesem Aufbau finden sich in Abschnitt 4.3.

Für kritische Casimir-Kräfte in Vielpartikelsystemen erwartet man, dass sich zwei identische Partikel, die sich in einer binären kritischen Mischung annähern, auf Grund von kritischen Casimir-Kräften anziehen, da sie identische Randbedingungen für die binäre Mischung vorweisen.

Ging man bei den bisher gezeigten *TIRM* Experimenten von einem homogenen Substrat aus, so erwartet man für ein chemisch strukturiertes Substrat mit wechselnder Präferenz für eine der beiden Flüssigkeitskomponenten laterale kritische Casimir-Kräfte [Spr06b, Spr06a]. Die in diesem Kapitel untersuchten Wechselwirkungen sind eine Kombination aus Partikel-Wand-Wechselwirkung und lateralen Wechselwirkungen, vermittelt durch weitere Partikel oder eine chemische Strukturierung des Substrats.

Laterale kritische Casimir-Kräfte in Vielteilchensystemen sollen in diesem Kapitel untersucht werden. Die Ergebnisse wurden zusammen mit Florian Soyka, im Rahmen seiner Diplomarbeit, erzielt.

## 7.1 Probenpräparation

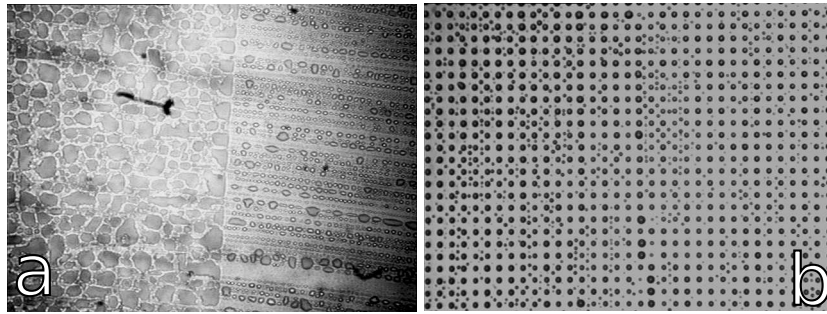
Die Basis der Probenpräparation bildet die bereits in Kapitel 6.1 vorgestellte Behandlung für homogene Substrate mit NaOH (wasserbevorzugend) und HMDS (lutidinbevorzugend). Will man im Vergleich dazu Substrate mit Bereichen unterschiedlicher Präferenz untersuchen, so muss ein Weg gefunden werden diese chemisch zu strukturieren und hinterher zu einer geschlossenen Zelle zu verbauen.

### Strukturierung

Als Ausgangspunkt für strukturierte Substrate wird in diesem Kapitel ein HMDS behandeltes Substrat, verwendet. Um die Monolage HMDS, die eine präferentielle Adsorption von Lutidin erzeugt, lokal zu entfernen und so einen Kontrast in der Bevorzugung für Wasser oder Lutidin zu erzeugen, wurden zwei Methoden angewandt. Als reproduzierbare Methoden wurde das Eintauchen eines HMDS Substrats in eine 0.1M NaOH Lösung für eine Stunde sowie eine Strukturierung mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (**F**ocused **I**on **B**eam  $\rightarrow$  **FIB**) befunden.

Das Ergebnis des Eintauchens eines mit HMDS behandelten Substrats in NaOH-Lösung ist in Abbildung 7.1a zu sehen. Hier sind kondensierte Wassertropfen auf einem Glassubstrat an einer Grenzlinie zwischen einem mit HMDS behandelten Bereich und einem danach in NaOH-Lösung getauchten Bereich zu sehen. Gut zu erkennen ist, dass die Tropfen auf der linken Seite der Grenze das Substrat wesentlich besser benetzen, als auf der rechten Seite. Eine NaOH Behandlung eines HMDS Substrats entfernt die HMDS-Schicht und erzeugt einen klaren Kontrast in der Präferenz des Substrats für Wasser.

Um eine Strukturierung auf kleinerer Längenskala zu erreichen wurde ein HMDS beschichtetes Substrat mit einem fokussierten Ionenstrahl behandelt. Durch den Beschuss mit Gallium Ionen wird die HMDS Schicht auf dem Substrat entfernt, die zurückbleibende Fläche ist hydrophil. Um zu verhindern, dass sich das Substrat durch den Beschuss mit positiv geladenen Ionen auflädt, wird das Substrat parallel dazu einem Elektronenstrahl ausgesetzt. Da in den Experimenten ladungsstabilisierte Kolloide verwendet werden, ist es wichtig eine homogene Ladungsverteilung auf der Substratoberfläche zu haben, da diese sonst ebenfalls zu lateralen Kräften führen könnte. Ein FIB wird normalerweise zur Oberflächenbearbeitung verwendet und besitzt eine Auflösung im nm Bereich. Typische Parameter für Strukturen, die in dieser Arbeit verwendet wurden sind ein FIB Strom von 1nA und eine Beschleunigungsspannung von 30 kV. Die deponierte Dosis beträgt  $26\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Der Elektronenstrahl hatte einen Strom von 1.5nA und eine Spannung von 5kV. Kondensierte Wassertropfen auf



**Abbildung 7.1:** (a) Breathe figure eines NaOH / HMDS (links/rechts) Substrats nach Eintauchen eines HMDS Substrats in 0.1M NaOH-Lösung für eine Stunde (b) Strukturierung eines HMDS-Substrats durch Beschuss mit einem fokussierten Ionenstrahl. Es wurden Quadrate mit einer Kantenlänge von  $2.6\mu\text{m}$  erzeugt.

einem mit FIB strukturiertem Substrat sind in Abbildung 7.1b zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Wassertropfen gewisse Bereiche des Substrats vermeiden, während sie andere Bereiche des Substrats benetzen. Das so vom Wasser angenommene Muster entspricht gut der mit dem FIB erzeugten Struktur von hydrophilen Quadraten auf einer hydrophoben HMDS Schicht.

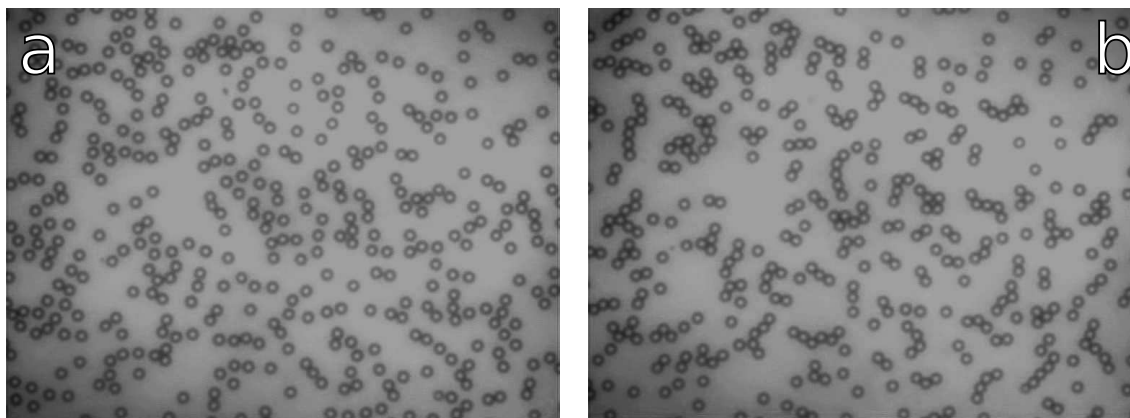
## Geklebte Zellen

Im Gegensatz zu *TIRM* Experimenten, in denen geschlossene Kuvetten der Firma Hellma verwendet wurden, muss auf Grund der vorangegangenen Oberflächenbehandlung die Zelle zu einem späteren Zeitpunkt zusammengebaut werden. Als Bauteile wurden Deckel von Hellma mit Einfüllstutzen und ein herkömmliches Glassubstrat gewählt. Da Lutidin unterschiedlichste Dichtungsmaterialien angreift, teils sogar zersetzt, wurde als Dichtungsmaterial zwischen den Glasoberflächen ein Abstandshalter aus weichem Parafilm, mit einer Höhe von  $\approx 200\mu\text{m}$ , verwendet. Dieser erweist sich als unempfindlich gegen Lutidin. Strukturiertes Substrat, Parafilm und Hellma-Deckel werden in einer eigens entwickelten Anpressvorrichtung fixiert und mit einem Industriekleber<sup>1</sup> verklebt. Um zu verhindern, dass Klebstoff in die Zelle gelangt, wurde diese im fixierten Zustand mit Wasser befüllt.

## 7.2 Kolloidsystem auf einem homogenen Substrat

In Abbildung 7.2 wurde untersucht, wie sich ein Kolloidsystem aus Melaminharz-Kolloiden mit einem Durchmesser von  $2.7\mu\text{m}$  auf einem homogenen Substrat verhält, das für alle Partikel identische Randbedingungen darstellt. Es ist deutlich zu sehen, dass bei  $T_c - T \approx 1\text{K}$  alle Melaminpartikel einzeln vorliegen und frei diffundieren. Erhöht man in diesem System

<sup>1</sup>Viskosität 100', Fa. Schwanheimer

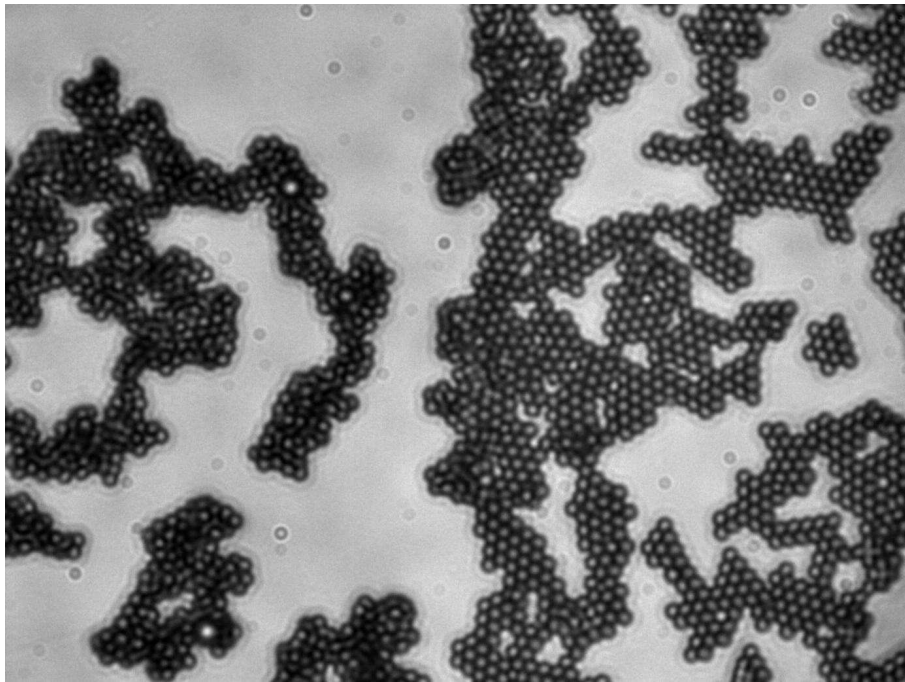


**Abbildung 7.2:** Melaminpartikel mit einem Durchmesser von  $2.7\mu\text{m}$  auf einem mit einem Plasma-Cleaner behandelten Substrat in einer kritischen Mischung aus 2,6-Lutidin und Wasser bei einer Temperatur (a) fernab von  $T_c$  ( $T_c - T \approx 1\text{K}$ ) und (b) nahe an  $T_c$  ( $T_c - T \approx 0.15\text{K}$ ). Den Abbildungen zu entnehmen ist, dass in (a) die Partikel einzeln vorliegen, verglichen zu (b) wo die Partikel Ketten bilden.

die Temperatur auf  $T_c - T \approx 0.15\text{K}$ , so sind Aggregate von Kolloidpartikeln auf Grund von kritischen Casimir-Kräften zu erkennen. Bringt man diese Aggregate mit Hilfe einer optischen Pinzette zusammen, so bleiben sie zusammen. Die Attraktion zwischen den Partikel ist zu erwarten, da identische Partikel per se symmetrische Randbedingungen vorweisen. Kommen sich zwei Kolloidpartikel auf Grund von Brown'scher Bewegung nahe genug, aggregieren diese Partikel auf Grund von kritischen Casimir Kräften. Auffallend ist, dass die Partikel zuerst Ketten bilden, und keine kompakten Aggregate. Dies beobachtet man auch in Flüssigkeit-Partikel Simulationen und wird auf hydrodynamische Wechselwirkungen zurückgeführt [Tan05]. Bei Erniedrigen der Temperatur nimmt die Stärke der Attraktion ab, die Partikel diffundieren wieder frei. Die in einem Kolloidsystem beobachteten kritischen Casimir-Kräfte sind vollkommen reversibel. Dieser Effekt wurde unter anderem für Polystyrol-, Silica- und Melaminpartikel mit Durchmessern zwischen  $1.5\mu\text{m}$  und  $8\mu\text{m}$  beobachtet.

### 7.3 Kolloidsystem auf chemisch strukturierten Substraten

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden zwei Arten der Oberflächenmodifikation angewendet, um homogene lutidinbevorzugende HMDS Substrate in Bezug auf ihre Präferenz chemisch zu strukturieren.



**Abbildung 7.3:** Polystyrolpartikel (-) mit einem Durchmesser von  $2.4\mu\text{m}$  auf einem HMDS (+) /NaOH (-) Substrat (wie in Abbildung 7.1a) in einer kritischen Mischung aus 2,6-Lutidin und Wasser bei einer Temperatur nahe  $T_c$ .

### 7.3.1 Kolloidsystem an einer HMDS/NaOH behandelten Grenzfläche

Wird die Präferenz einer HMDS Oberfläche durch Eintauchen in eine 0.1M-NaOH Lösung invertiert, so ergibt sich eine scharfe Grenzlinie, ähnlich der in Abbildung 7.1a gezeigten. Der Einfluss einer (+-) Grenze auf ein Kolloidsystem ist in Abbildung 7.3 dargestellt. Ein System aus Polystyrol Partikeln ((-), wie im *TIRM* Experiment gezeigt) mit einem Durchmesser  $d = 2.4\mu\text{m}$  wird auf eine Temperatur nahe der kritischen Temperatur gebracht. Hier liegt ein klares Zusammenspiel aus Partikel-Partikel und Partikel-Wand Wechselwirkung vor. Die Paarwechselwirkung führt zur Bildung von Clustern aus Kolloidpartikeln, die Partikel Substrat Wechselwirkung beeinflusst die Gestalt dieser Cluster. Die Partikel aggregieren auf Grund von kritischen Casimir Kräften auf beiden Seiten der Grenzlinie. Kommen sich die Partikel nahe genug, tritt eine attraktive Kraft auf, da identische Partikel symmetrische Randbedingungen für kritische Fluktuationen aufweisen.

Auf der mit NaOH behandelten Seite (rechts) des Substrats liegen die Aggregate als Monolage aus Kolloiden vor. Die Partikel befinden sich alle nahe der Substratoberfläche auf Grund der attraktiven Wechselwirkung zwischen (-) Partikel und (-) Substrat, analog zu den *TIRM* Ergebnissen für die (--) Situation. Auf der attraktiven Seite des Substrats ist in den Clustern eine hexagonale Struktur zu erkennen. Auf der mit HMDS behandel-

ten Seite (links) des Substrats sind Cluster aus mehreren Lagen zu sehen. Im Vergleich zu den symmetrischen Randbedingungen liegen hier antisymmetrische Randbedingungen zwischen Partikel und Substrat vor. Auch diese Repulsion wurde durch die *TIRM* Experimente bereits gezeigt. Die finale Struktur, welche sich ausbildet, wenn man ein System nahe der kritischen Temperatur belässt, hängt von mehreren Parametern ab, und ist teils über diese steuerbar.

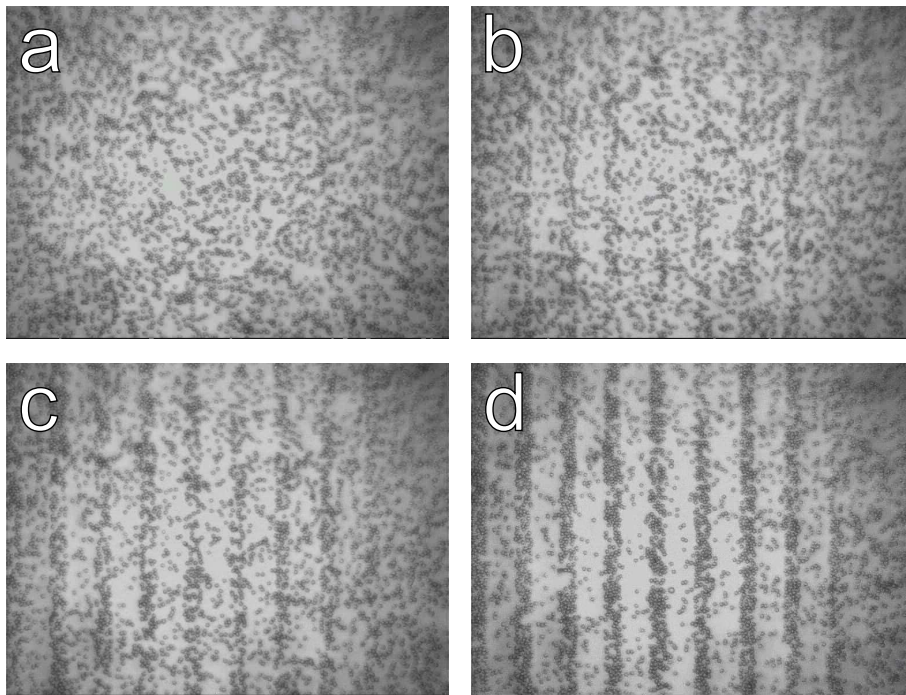
Ein wichtiger Parameter ist die Partikeldichte der untersuchten Suspension. Befinden sich mehr Partikel in der Suspension, so ist es wahrscheinlicher, dass sich zwei Partikel nahe kommen und es zu einer Aggregation kommt. Die Dichte des Systems beeinflusst sowohl die Größe der sich bildenden Cluster als auch die Aggregationsgeschwindigkeit.

Das Diffusionsverhalten der Cluster beeinflusst das weitere Wachstum bzw. Umarrangieren der Cluster. Die Cluster auf der attraktiven Seite des Substrats sind stark lokalisiert und diffundieren nicht mehr. Auf der repulsiven Seite des Substrats sind die Cluster noch beweglich, sie diffundieren und bilden teils größere Aggregate. Der Unterschied in diesem Verhalten kann vom unterschiedlichen vertikalen Diffusionskoeffizienten auf dem (+) und (−) Bereich des Substrats stammen. Sowohl der Diffusionskoeffizient parallel als auch senkrecht zur Oberfläche nimmt mit dem Partikel Wand Abstand ab [Bre61]. Da der Partikel Wand Abstand in der repulsiven Situation, wie in den *TIRM* Experimenten gesehen, zunimmt, sind die Cluster auf der repulsiven Seite beweglicher als auf der attraktiven.

### 7.3.2 Kolloidsystem auf FIB-strukturierten Substraten

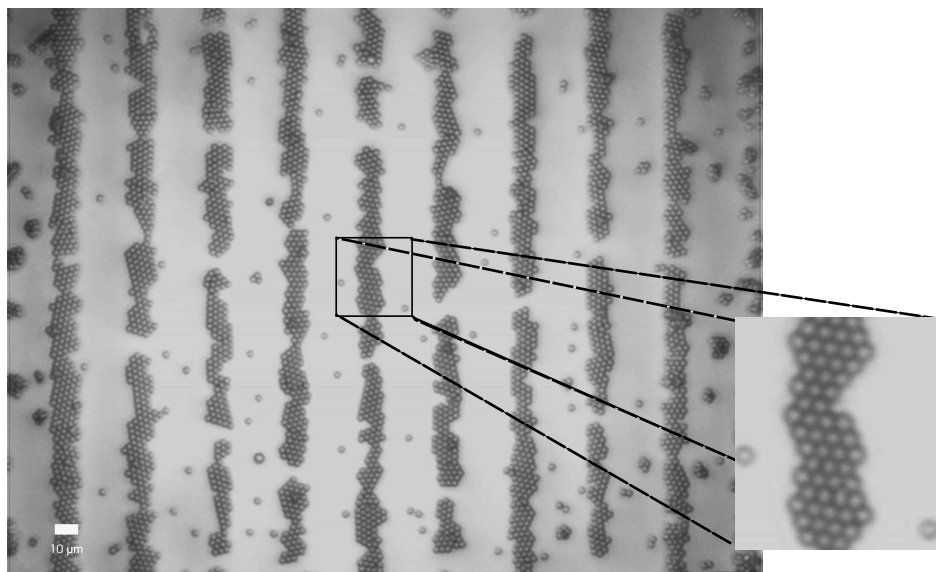
Um für ein Kolloidsystem eine Strukturierung auf einer kleineren Längenskala zu erreichen, zum Beispiel auf der des Kolloidpartikels selbst, wurde in den folgenden Experimenten die Strukturierung immer durch ein Entfernen der HMDS Monolage durch den Focussed Ion Beam bewerkstelligt (siehe auch Abbildung 7.1). Abbildung 7.4 zeigt ein Kolloidsystem aus PS Kolloidpartikeln mit einem Radius von  $2.4\mu\text{m}$  (−) auf einem FIB-strukturierten HMDS Substrat. Hier wurde die HMDS Monolage auf zehn Streifen mit einer Breite von  $10\mu\text{m}$  (−) mit dem Ionenstrahl entfernt. Dazwischen befinden sich Streifen mit einer Breite von  $20\mu\text{m}$  (+) die nicht verändert wurden. Von Streifen zu Streifen wurde von links nach rechts die Dosis von  $D = 260\mu\text{C}/\text{cm}^2$  auf  $D = 26\mu\text{C}/\text{cm}^2$  verringert. In Abbildung 7.4 wurde die Temperatur in 13min von  $T_c - T \approx 1.5\text{K}$  auf  $T_c - T \approx 0.3\text{K}$  erhöht. Aus der anfangs homogenen Verteilung bilden sich abwechselnd Streifen mit höherer und niedrigerer Kolloiddichte. Die (−) Partikel bevölkern die Streifen des Substrats, in denen die HMDS Schicht entfernt wurde. Eine wichtige Information bezüglich der Dosis, die benötigt wird um die HMDS Schicht zu entfernen erhält man aus der Tatsache, dass von den zehn geschriebenen Streifen lediglich neun zu erkennen sind. Dies deutet darauf hin, dass die zuletzt verwendete Dosis zu schwach war. Allerdings wurden auch Proben mit geringerer Dosis im Rahmen dieser Arbeit vermessen, welche wieder einen Kontrast in der Wechsel-





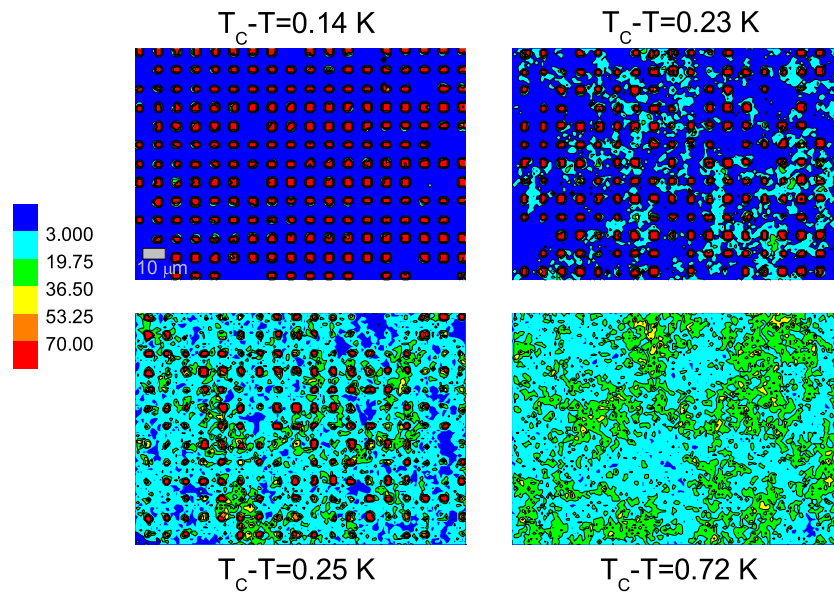
**Abbildung 7.4:** Polystyrolpartikel (-) mit einem Durchmesser von  $2.4\mu\text{m}$  auf einem FIB strukturierten HMDS Substrat in einer kritischen Mischung aus 2,6-Lutidin und Wasser. Strukturierung:  $10\mu\text{m}$  breite Streifen (-) abwechselnd mit  $20\mu\text{m}$  Streifen (+). Die Temperatur wurde von links oben  $T_c - T \approx 1.5\text{K}$  (a) auf  $T_c - T \approx 0.3\text{K}$  (d) gebracht. Die Kolloide lagern sich auf Grund von kritischen Casimir-Kräften mit symmetrischen Randbedingungen (--) selektiv auf den  $10\mu\text{m}$  Streifen an. Die Streifen wurden mit unterschiedlichen Intensitäten des Ionenstrahls erzeugt, Details siehe Text.

wirkung zeigten. Die Abhängigkeit von der Dosis wurde hier nicht systematisch untersucht. In Abbildung 7.5 ist das selbe System wie in Abbildung 7.4 zu sehen, allerdings nach einer Wartezeit von einer halben Stunde. Hier ist ein deutlicher Unterschied zu 7.4d zu erkennen. Auf den Streifen scheinen sich die Kolloide nochmals auszurichten, es ist eine hexagonale dicht gepackte Struktur auf den Streifen zu erkennen (siehe vergrößerter Ausschnitt). Die repulsiven Bereiche des Substrats sind nochmals leerer als vor dem Relaxieren des Systems. Diese Messungen zeigen, dass es möglich ist mit einem fokussierten Ionenstrahl die Präferenz eines HMDS Substrats zu ändern, so dass sich Kolloidpartikel mit derselben Präferenz auf den Streifen ansiedeln, mit dem sie symmetrische Randbedingungen bilden. Eine weitere Messung zeigt, dass es durch Strukturierung auf der Längenskala des Kolloidpartikels möglich ist, Kolloide lateral in ihrer Beweglichkeit einzuschränken und somit Partikel an vordefinierten Punkten, gegeben durch die FIB-Strukturierung, zu lokalisieren. In Abbildung 7.6 sind Dichteverteilungen eines Kolloidsystems bei unterschiedlichen Temperaturen für PS Partikel mit Durchmesser  $d = 2.4\mu\text{m}$  zu sehen. Um die Dichteverteilungen zu erhalten, wurde der beobachtete Bildausschnitt von  $(138 \times 95)\mu\text{m}^2$  in ein  $400 \times 275$  qua-



**Abbildung 7.5:** Polystyrolpartikel (-) mit einem Durchmesser von  $2.4\mu\text{m}$  auf einem FIB strukturierten HMDS Substrat in einer kritischen Mischung aus 2,6-Lutidin und Wasser. Strukturierung:  $10\mu\text{m}$  breite Streifen (-) abwechselnd mit  $20\mu\text{m}$  Streifen (+). Der weiße Balken zeigt eine Länge von  $10\mu\text{m}$ . Die Temperatur wurde für eine halbe Stunde auf  $T_c - T \approx 0.3\text{K}$  gehalten. Die Kolloide lagern sich auf Grund von kritischen Casimir-Kräften mit symmetrischen Randbedingungen (--) selektiv auf den  $10\mu\text{m}$  Streifen an und zeigen auf den Streifen eine hexagonale Struktur.

dratisches Raster unterteilt. Die Häufigkeit, mit der sich ein Partikel über einem solchen Rasterpunkt befand, ist farblich kodiert in der  $x$ - $y$ -Darstellung in Abbildung 7.6 aufgetragen. Für diese Messreihen wurde mit dem FIB eine Struktur in ein HMDS Substrat geschrieben, bestehend aus Quadraten mit einer Kantenlänge von  $2.6\mu\text{m}$  und einem Abstand von  $2.6\mu\text{m}$ . Die Dichte des Systems wurde so gewählt, dass die Wahrscheinlichkeit gering ist, Aggregate aus zwei oder mehr Partikeln auf Grund von kritischen Casimir-Kräften zu erhalten. Dazu wurden die Partikel vor der Messung durch optische Fallen im Abstand der Quadrate, mit der zum Substrat passenden Dichte festgehalten. Dann wird die Temperatur erhöht, so dass die Partikel lokalisiert sind. Bei  $T_c - T \approx 0.14\text{K}$  werden die optischen Fallen ausgeschaltet. Das System verbleibt in dieser Konfiguration, fixiert durch kritische Casimir-Kräfte zwischen den Partikeln (-) und den Quadraten (-). Verringert man die Temperatur über  $T_c - T = 0.23\text{K}$  und  $T_c - T = 0.25\text{K}$  auf  $T_c - T = 0.72\text{K}$ , so ist deutlich zu erkennen, dass die äußerst scharfe Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten nahe an  $T_c$  in eine homogene Verteilung übergeht. Die Partikel verteilen sich wieder frei im zur Verfügung stehenden Volumen, unabhängig vom Substrat. Diese homogene Verteilung zeigt deutlich, dass durch die Strukturierung die Elektrostatik über das System hinweg nicht verändert wurde. Die Messdauern lagen hier zwischen 45min und 1h, die Dichteplots wurden entsprechend skaliert.

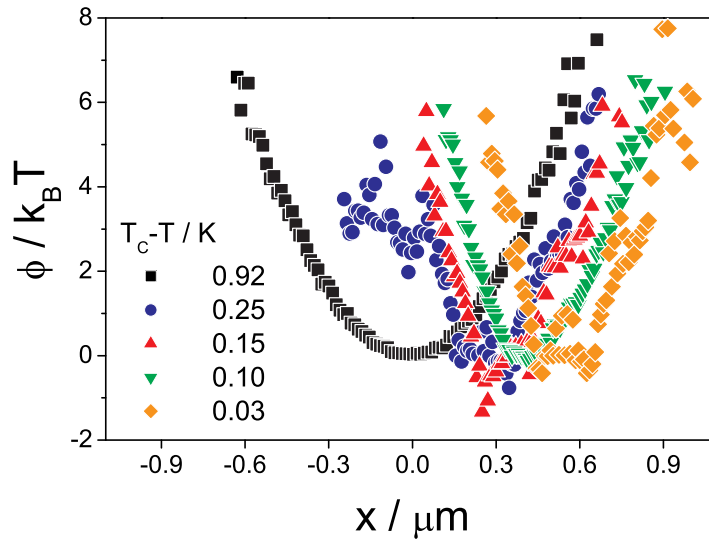


**Abbildung 7.6:** Dichteverteilungen für ein System aus Polystyrolpartikeln mit Durchmesser  $d = 2.4\mu\text{m}$  (–) in einer kritischen Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin auf einem Substrat mit Quadraten als attraktive Punkte (–). Bei schrittweisem Absenken der Temperatur von  $T_c - T \approx 0.14\text{K}$  auf  $T_c - T \approx 0.72\text{K}$  verliert der präparierte Zustand (links oben) langsam seine Struktur, die Verteilung der Partikel wird immer homogener.

Die geschilderten Beobachtungen zeigen, wie ein Kolloidsystem, induziert durch eine chemische Veränderung des Substrats, in einem beliebigen Zustand durch kritische Casimir-Kräfte fixiert werden kann. Nach den bisher gezeigten Ergebnissen, die alle eine substratinduzierte Lokalisierung von Kolloidpartikeln auf unterschiedlichen Längenskalen zeigen, stellt sich die Frage, was auf dem Level eines einzelnen Partikels passiert. Um dies zu untersuchen wurden zwei weitere Experimente durchgeführt.

Ein Kolloid in einer optischen Falle befindet sich auf Grund von Lichtkräften in einem parabolischen Potentialtopf. Erfährt ein Kolloidpartikel in einer solchen Falle eine laterale Kraft, zum Beispiel durch kritische Casimir-Kräfte, so wird es aus dem Mittelpunkt der Falle ausgelenkt. Je größer die Auslenkung, desto größer die Kraft, die auf das Partikel wirkt. Durch Videoanalyse lässt sich die Trajektorie eines einzelnen Partikels in einer solchen Laserfalle aufzeichnen und auswerten.

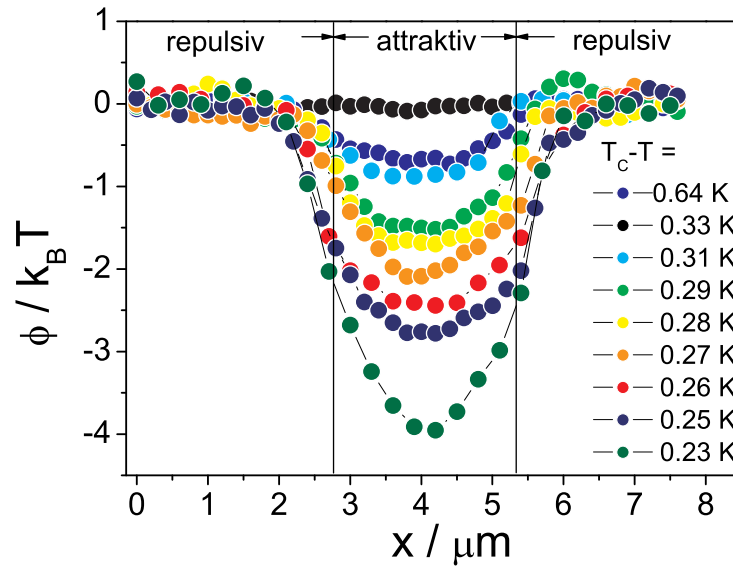
Um die laterale Kraft an einer (+–) Grenzlinie für ein PS Partikel mit  $d = 2.4\mu\text{m}$  zu untersuchen, wurden acht Laserfallen mit einem Versatz von  $\Delta x = 1.1\mu\text{m}$  über einer Grenzlinie positioniert, die mit dem FIB erzeugt wurde. Die Vielzahl an Fallen ist nötig, da ein genaues Lokalisieren der Grenzschicht auf Grund von fehlendem optischen Kontrast zwischen den unterschiedlichen Substratbereichen nicht möglich ist. In der optischen Falle, welche sich über der Grenzlinie befindet, wird eine Auslenkung des Kolloidpartikels aus dem Minimum auf Grund der lateralen Kraft zu erkennen sein. Für die anderen Fallen erwartet



**Abbildung 7.7:** Wechselwirkungspotentiale für ein Kolloid in einer Laserfalle an einer FIB Grenzfläche. Bei Annäherung an die kritische Temperatur  $T_c$  erfährt das Kolloidpartikel eine laterale Kraft ersichtlich durch die Verschiebung des Potentialminimums.

man keine Änderung, da auf einem homogenen Substrat rechts und links der Grenze keine lateralen Kräfte auftreten. Abbildung 7.7 zeigt Wechselwirkungspotentiale, gewonnen durch Invertieren des Boltzmann Faktors (siehe 3.6), diesmal jedoch für ein System in  $x$ -Richtung orthogonal zur Grenzlinie. Bei einer Temperatur von  $T_c - T \approx 0.92\text{K}$  wurde ein Referenzpotential aufgenommen, bei dem keine lateralen Kräfte außer den Lichtkräften erwartet werden. Dieses hat eine parabolische Form. Erhöht man die Temperatur, so erhält man für die optische Falle, welche sich über der Grenzlinie befindet, eine systematische Verschiebung des Potentialminimums, zurückzuführen auf eine laterale Kraft, welche durch Lichtkräfte balanciert wird. Die Kraft wirkt in die Richtung, in der sich die zum Kolloid passende attraktive Fläche des Substrats befindet. Die Potentiale wurden durch Messungen mit einer Dauer von einer halben Stunde bestimmt. Aus der Steigung des Referenzpotentials an der Stelle  $x_{min}$ , der  $x$ -Position des Minimums des jeweilig untersuchten Potentials lässt sich die maximale Kraft abschätzen die auf das Kolloidpartikel lateral wirkt. Die maximal gemessene Kraft ergibt sich in diesem Fall zu  $83\text{fN}$ . Diese Messung zeigt deutlich die Existenz einer lateralen Kraft, die das Kolloid auf die attraktive Seite des Substrats und weg von der repulsiven zieht.

Eine ähnliche Messung ist in Abbildung 7.8 dargestellt. Hier wurde der eben betrachteten Grenzlinie eine weitere im Abstand  $2.6\mu\text{m}$  hinzugefügt. Dies führt zu einem Streifen der Breite  $2.6\mu\text{m}$  und einer Präferenz von  $(+ - +)$ . Um eine gute Statistik zu erhalten, wurden acht Kolloidpartikel gleichzeitig untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine Vielzahl solcher Streifen nebeneinander auf dem HMDS Substrat erzeugt. Die Dichte wurde so gewählt,



**Abbildung 7.8:** Wechselwirkungspotentiale für ein Polystyrol Kolloidpartikel mit Durchmesser  $2.4\mu\text{m}$  (–) auf einem Streifen (–) der Breite  $2.6\mu\text{m}$ . Bei Annäherung an die kritische Temperatur  $T_c$  erfährt das Kolloidpartikel eine laterale Kraft. Das Partikel wird auf dem Streifen durch kritische Casimir-Kräfte lokalisiert.

dass sich die Partikel gegenseitig nicht beeinflussen. Eine Projektion aller acht Messungen aufeinander liefert ausreichend Datenpunkte zur Potentialbestimmung.

Um die Potentiale quantitativ vergleichen zu können, ist es notwendig, dass das Partikel den Streifen während einer Messung einige Male verlässt, und so den Referenzwert für das Potential definiert. Das resultierende attraktive Potential ist genaugenommen gegen das repulsive Potential auf dem benachbarten Streifen gemessen.

In Abbildung 7.8 sind Wechselwirkungspotentiale für PS Partikel mit  $d = 2.4\mu\text{m}$  (–) bei Temperaturen im Bereich von  $T_c - T = 0.64\text{K}$  und  $T_c - T = 0.23\text{K}$  zu sehen. Ist das Potential zu Beginn der Messung praktisch flach, so erkennt man deutlich, dass sich bei einer Zunahme der Temperatur ein attraktives Potential über dem Streifen ausbildet. Die Messung zeigt Ergebnisse bis zu einer Potentialtiefe von  $\approx 4k_B T$ . Ab einer solchen Potentialtiefe verlässt das Kolloidpartikel den Streifen auf der Zeitskala der vorliegenden Messung praktisch nicht mehr und verhindert so einen Vergleich der Potentialtiefen.

Bei den Messungen fällt auf, dass die Breite der beobachteten Potentialtöpfe die vom FIB geschriebenen Breiten von  $2.6\mu\text{m}$  auf beiden Seiten um etwa  $0.5\mu\text{m}$  übertrifft. Anschaulich ist klar, dass ein Kolloidpartikel, welches vom repulsiven Bereich her auf den attraktiven Streifen zuläuft, schon vor einem kompletten Überlapp zwischen Partikel und Streifen eine Wechselwirkung spürt. Die Streifenbreite ist durch die Partikelbreite verschmiert.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse in diesem Kapitel, wie eine leichte chemische Veränderung der Substratoberfläche und eine damit verbundene Änderung der Präferenz für eine der Komponenten einer binären Flüssigkeitsmischung das Verhalten von Kolloidsystemen massiv beeinflussen kann. So kann ein zunächst homogen verteiltes System lediglich durch eine Erhöhung der Temperatur in einen geordneten Zustand gebracht werden. Dieser Zustand kann durch den Ionenstrahl gezielt vorgegeben werden. Auch ohne Oberflächenstrukturierung ergeben kritische Casimir-Kräfte neue Möglichkeiten Kolloidpartikel derselben Sorte durch Partikel-Partikel Wechselwirkung zur Aggregation zu bringen und diese dann durch Partikel-Wand Wechselwirkung als Monolage auf einem Substrat zu deponieren, sofern das Substrat die selbe Präferenz aufweist, wie die Partikel.

Dieses interessante Wechselspiel zwischen Partikel-Partikel und Partikel-Wand Wechselwirkung kann der Grund sein, warum in den untersuchten Systemen noch keine Repulsion zwischen (+) und (-) Partikeln beobachtet wurde. Für isolierte (+) und (-) Partikel in Abwesenheit eines Substrats erwartet man, dass diese sich abstoßen. Die meisten untersuchten Systeme scheinen jedoch attraktiv zu sein. Es besteht die Möglichkeit, dass die simple Vorstellung der Additivität von Kräften, welche man für Zweikörperkräfte hat, in diesem System bestehend aus drei beteiligten Oberflächen nicht mehr applikabel ist. Erste Berechnungen für zwei Partikel mit antisymmetrischen Randbedingungen unter Berücksichtigung des Substrats, zeigen bei unterschiedlichen Partikelabständen Attraktion bzw. Repulsion [Har08]. Zu diesem Thema bedarf es noch weiterer theoretischer Untersuchungen.

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden kritische Casimir-Kräfte direkt gemessen, 30 Jahre nachdem Fisher und de Gennes 1978 attraktive Kräfte zwischen zwei Oberflächen in einer binären kritischen Flüssigkeit vorhergesagt haben.

Im Fall eines einzelnen Kolloidpartikels in einer binären Flüssigkeitsmischung aus Wasser und Lutidin vor einem Substrat wurden kritische Casimir-Kräfte mit der *TIRM* Methode direkt gemessen. Je nachdem, ob Substrat und Kolloidpartikel symmetrische oder anti-symmetrische Randbedingungen für die binäre Mischung darstellen, sind attraktive oder repulsive kritische Casimir-Kräfte zu beobachten. Die Stärke der Kraft hängt stark von der Temperatur ab. Durch unterschiedliche chemische Oberflächenbehandlung lässt sich einstellen, ob repulsive oder attraktive kritische Casimir-Kräfte vorliegen.

Attraktive und repulsive kritische Casimir-Kräfte wurden theoretisch für solch ein System vorhergesagt. Die gefundenen experimentellen Ergebnisse stimmen qualitativ und quantitativ sehr gut mit theoretischen Berechnungen für diese Geometrie überein.

Abseits der kritischen Komposition tritt ein vollständig anderer Effekt auf. Je nach Präferenz von Kolloid und Substrat beobachtet man bei Konzentrationen von  $c_L = 0.2$  bzw.  $c_L = 0.4$  ein - im Vergleich zu den fein mit der Temperatur durchstimmbaren kritischen Casimir-Kräften - abruptes Herangehen des Kolloids an das Substrat. Dieser Effekt ist als Kapillarkondensation zu verstehen, also einer Brückenbildung zwischen Kolloid und Substrat. Die Brücke ist reich in der von den Oberflächen bevorzugten Komponente der Mischung und unterscheidet sich in der Konzentration lokal von der Umgebung. Diese Brückenbildung führt zu einer starken attraktiven Kraft. Der Übergang zwischen dem Regime kritischer Casimir-Kräfte und der Kapillarkondensation ist kein scharfer Übergang. Im Bereich von  $c_L = c_L^c \pm 0.02$  Gewichtsanteil um die kritische Konzentration beobachtet man immer noch kritisches Verhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Partikel Substrat Ergebnisse der *TIRM* Messungen weiterentwickelt und in mehrere Dimensionen übertragen. Im Fall mehrerer Kolloidpartikel vor einem homogenen Substrat wurde eine Attraktion mit kleiner werdendem Abstand zur kritischen Temperatur beobachtet. Strukturiert man ein homogenes Lutidin bevorzugendes Substrat chemisch, so ergibt sich ein Muster mit lokal variierender Präferenz für Wasser und Lutidin. Bringt man ein Kolloidsystem über eine so strukturierte Oberfläche, ist eine Anhäufung der Partikel auf den attraktiven Bereichen, sowie eine Ausdünnung über den repulsiven Bereichen des Substrats zu beobachten. Bei Längenskalen der Strukturierung ähnlich der des Kolloids, gelingt es einzelne Partikel gezielt an Stellen des Substrats festzuhalten. Die Beobachtungen auf chemisch strukturierten Substraten werden durch Wechselwirkungspotentiale eines einzelnen Kolloids im letzten Teil dieser Arbeit anschaulich erklärt.

Als Vorarbeit für die Messung kritischer Casimir-Kräfte und um das Streuverhalten eines Kolloidpartikels in einem evaneszenten Feld besser zu verstehen wurde ein neues Streumodell für *TIRM* experimentell verifiziert. Bei der Auswertung von *TIRM* Experimenten geht man von einem exponentiellen Zusammenhang zwischen Partikel Wand Abstand und der Streuintensität aus. Dieser exponentielle Zusammenhang ist für die meisten experimentellen Parameter gültig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch systematische Abweichungen vom erwarteten DLVO Potential für gewisse Parameter gefunden. Diese Abweichungen zeigen sich als oszillatorische Modulationen der erwarteten Potentialform und können mit einer Abweichung von der exponentiellen Intensitäts-Abstands-Relation verknüpft werden. Die Ursache der Abweichungen sind Mehrfachreflexionen zwischen Partikel und Substrat. Neue Berechnungen für die  $I(z)$ -Abhängigkeit bei *TIRM* Experimenten unter Berücksichtigung exakter experimenteller Parameter, und speziell unter Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen zwischen Partikel und Substrat, wurden in dieser Arbeit experimentell untersucht und eine sehr gute Übereinstimmung gefunden. Ein direkter Vergleich zwischen experimentellen Daten und theoretisch berechneten Intensitäts-Abstands-Relationen ermöglicht es, Wechselwirkungspotentiale mit Artefakten zu korrigieren.

Die neuen Erkenntnisse über das bei *TIRM* vorliegende Streuproblem erlaubt Aussagen über Parameter, bei denen keine oszillatorische Überlagerungen auf den 'echten' Wechselwirkungspotentialen zu erwarten sind, eine wichtige Erkenntnis für alle Gruppen, die *TIRM* anwenden. Eine weitere Neuheit für die *TIRM* Methode ist die Entwicklung einer temperierbaren Messzelle. Ein gutes Verständnis des Streuverhaltens bei *TIRM* Messungen und die temperierbare Messzelle stellen die Grundlage für die Experimente zum kritischen Casimir-Effekt dar.

Aus den experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit sind viele neue Erkenntnisse und Resultate hervorgegangen, einerseits für die Methode *TIRM*, andererseits für theoretische Vorhersagen und Berechnungen zu kritischen Casimir Kräften. Kritische Casimir-Kräfte



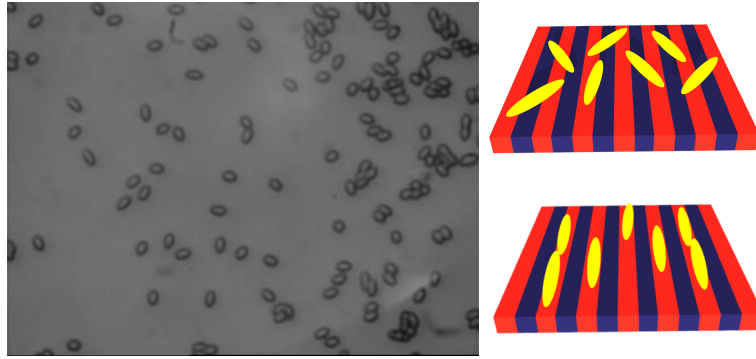
haben das Potential, als neues Werkzeug in die Kolloidphysik Einzug zu erhalten, mit dem es möglich ist extern durch minimale Temperaturänderungen Wechselwirkungen in kolloidalen Systemen komplett reversibel einzustellen. Diese Arbeit bildet die Basis für die zukünftige Anwendung kritischer Casimir-Kräfte in Kolloidsystemen, die im Ausblick dieser Arbeit angedacht sind.



## Ausblick

Die Experimente mit einem einzelnen Kolloidpartikel mit *TIRM* haben bereits qualitativ, aber auch quantitativ gezeigt, dass kritische Casimir-Kräfte in einem solchen System vorliegen. Der Bereich der Skalenfunktion, der momentan experimentell zugänglich ist, ist relativ beschränkt. Um die gesamte Skalenfunktion auszumessen, die charakteristische Punkte wie ein Maximum aufweist, müssen entweder größere Korrelationslängen erreicht werden, oder der Partikel Wand Abstand verringert werden. Eine Ursache für die bisherige Beschränkung der zugänglichen Korrelationslängen liegt in der Temperaturstabilisierung mit Temperatursensoren neben der Zelle und nicht am Ort des Partikels, vor allem nahe an  $T_c$ . Hier ist geplant, die Stabilisierung mit einem PID Regler zu gewährleisten, der als Regelsignal das Streulicht kritischer Fluktuationen in einem transmittierten Laserstrahl nutzt. Die Intensität hängt von der Größe der Fluktuationen und so von der Temperatur ab. Dazuhin kann diese Regelung zu einer enormen Verbesserung in der Bestimmung der kritischen Temperatur führen, da die Streuintensität bei Annäherung  $T_C$  divergieren wird und somit ein klares Anzeichen für den Phasenübergang am kritischen Punkt liefert. Ein zweiter Laser steht im  $2\lambda$ -*TIRM* Aufbau bereits zur Verfügung. Die Temperatur kann so lokal, nahe dem Partikel geregelt werden.

Mit einer besseren Temperaturstabilisierung könnte näher am kritischen Punkt gemessen werden, allerdings ist man mit der *TIRM* Methode bei Potentialtiefen von  $8k_B T$  (siehe Abbildung 6.3) schon nahe am Limit. Ein Kolloidpartikel in einem solchen Potentialtopf fluktuiert kaum noch, und liefert so wenig Datenpunkte um Potentiale zu bestimmen. Der Gravitationsanteil, der als Referenz für die Potentialtiefe dient, kann nicht mehr gemessen werden, wenn das Partikel den Potentialtopf nicht mehr verlässt. Denkbar wäre bei stärkeren Casimir Kräften sehr nahe am kritischen Punkt Experimente mit einem AFM (Atomic Force Microscope) mit Kolloidpartikel an der Cantilever-Spitze durchzuführen [McK05, Mun07]. Eventuell verliert man an Genauigkeit im Vergleich zu den *TIRM* Messungen, aber es wäre denkbar, so stärkere Kräfte zu messen und in einen anderen Bereich



**Abbildung 9.1:** Ziehen eines sphärischen Kolloidpartikels in einer Matrix aus Polyvinylalkohol. Löst man die Partikel danach wieder aus der Matrix, so erhält man Kolloidpartikel, die nicht mehr rund, sondern entlang der Zugrichtung gestreckt sind. Fabrikation gemäß Ho et al. [Ho93]. Mit solchen Partikeln könnte man Rotation in Kolloidsystemen auf strukturierten Substraten induzieren, wie in den zwei Skizzen auf der rechten Seite angedeutet.

der Skalenfunktion vorzudringen.

*TIRM* könnte auch dazu angewandt werden, die Abhängigkeit kritischer Casimir Kräfte von Oberflächenfeldern zu untersuchen, welche die Stärke der Präferenz beeinflussen. Ein weiterer interessanter Punkt für *TIRM* Experimente zu kritischen Casimir-Kräften wäre ein Vergleich von Theorie und Experiment abseits des kritischen Punkts, sowie eine detailliertere Untersuchung des Übergangs von der kritischen Situation zur Kapillarkondensation.

Die Erkenntnis, dass unterschiedliche Präferenz für Komponenten einer binären Mischung über kritische Casimir-Kräfte zu einer lateralen Kraft führen kann, bringt Ideen für die Anwendung kritischer Casimir-Kräfte in kolloidalen Suspensionen hervor. So wäre vorstellbar, nicht die Präferenz an einer Stelle des Substrats völlig umzudrehen, sondern sie als Gradient zwischen den zwei Extremen von lutidinbevorzugend hin zu wasserbevorzugend fein zu variieren. Gelingt dies über eine Strecke  $x$  so ist ein gerichteter Transport entlang dieser Strecke in einem Kolloidsystem denkbar.

Bisher wurden in dieser Arbeit nur sphärische Partikel betrachtet, allerdings zeigen erste Vorabexperimente attraktive Casimir-Kräfte in einem System aus Carbon-Nanotubes, ein erstes Beispiel kritischer Casimir-Kräfte bei nicht-sphärischen Objekten. Ein weiterer denkbarer Weg, kritische Casimir-Kräfte anzuwenden ist es, nicht-sphärische Objekte, wie zum Beispiel ellipsoide Partikel, auf einem strukturiertem Substrat zu untersuchen. Trifft man hier die richtige Kombination der Längenskalen von langer und kurzer Achse des Ellipsoids sowie der Strukturierung des Substrats, könnte das zu einer Rotation eines Ellipsoids führen, der versucht wird, seine Kontaktfläche mit den repulsiven Bereichen zu reduzieren. Um Untersuchungen dieses Sachverhalts zu ermöglichen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Apparatur aufgebaut, mit der nach der Methode von Ho et al. [Ho93] Polystyrol Par-

---

tikel, eingebettet in einer Matrix aus Polyvinylalkohol in einer Richtung gestreckt werden können. Erste Versuche dieser Experimente und eine Illustration dieses Gedankens sind in Abbildung 9.1 zu sehen. Hier sieht man deutlich, dass die Kolloide deformiert sind. Allerdings muss das Streckverhältnis noch verbessert werden.

Doch allein schon die Möglichkeit, sowohl die Partikel Wand Wechselwirkung als auch die Paarwechselwirkung mit der Temperatur einzustellen, stellt eine interessante Möglichkeit dar, Kolloidsysteme zu beeinflussen. Verglichen mit anderen Möglichkeiten Paarwechselwirkungen in Kolloidsystemen einzustellen (externe Magnetfelder, Zugabe von Salz oder Polymeren als Depletion Agent) sind kritische Casimir-Kräfte komplett reversibel, unabhängig von der Form der beteiligten Objekte sowie in der Stärke der Wechselwirkung einstellbar. Zusammengenommen können Attraktion, Repulsion und eventuell in Zukunft Transport und Rotation einen interessanten Werkzeugkasten für kolloidale Systeme ergeben. Um solche Anwendungen experimentell zugänglich zu machen, lässt sich über neue Arten der Strukturierung nachdenken. Ein Beispiel hierfür sind Thiole, gestempelt auf Goldoberflächen.

Von technischer Seite her, wäre es interessant, nicht nur wie in *TIRM* Experimenten kritische Casimir-Kräfte in  $1d$  oder mit Videomikroskopie in  $2d$ , sondern beispielsweise mit konfokaler Mikroskopie in  $3d$  zu untersuchen. Vorstellbar wäre es, ein für Kolloidpartikel repulsives Substrat mit attraktiven Stellen zu versehen, die als Nukleationskeim für einen Kolloidkristall dienen [Cac04]. So ließe sich ein Kolloidkristall an einer vorher festgelegten Stelle auf einem Substrat züchten. Über in der Präferenz strukturierte Substrate könnte man gezielt Fehlstellen oder Korngrenzen in einen Kristall einbauen. Haben Partikel eine unterschiedliche Präferenz für eine der Flüssigkeitskomponenten, lassen sich binäre Kolloidmischungen gezielt über kritische Casimir Kräfte deponieren, ähnlich der in [Bol98] gezeigten Methode einer oberflächeninduzierten Strukturbildung in Polymer-Blends. Genauso ist eine lokale Trennung von Partikeln einer Kolloidmischung über das Substrat denkbar.

In dieser Arbeit wurden Ergebnisse erzielt, die auch für die *TIRM* Methode selber Auswirkungen haben. Unabhängig vom kritischen Casimir-Effekt kann eine temperierbare Zelle für *TIRM* neue temperaturabhängige Wechselwirkungen zugänglich machen. Außerdem zeigen die Berechnungen für ein neues Streumodell deutlich, dass Abweichungen von einer exponentiellen  $I(z)$  Relation für gewisse Parameter auftreten können, die sich massiv auf die Wechselwirkungspotentiale auswirken können. Die hier gezeigten Ergebnisse liefern sicher kein Rezept, welche Parameter für welche Partikelsorte, welches Substratmaterial usw. zu wählen sind um diese Artefakte zu vermeiden. Sie zeigen jedoch deutlich, welche Parameter in Zukunft im Rahmen eines *TIRM* Experiments variiert und so überprüft werden sollten, um sich gegen Artefakte abzusichern.



# Literaturverzeichnis

- [Ash70] A. Ashkin. Acceleration and trapping of particles by radiation pressure. *Physical Review Letters* **24**(4),156–159 (1970). **33**
- [Ash86] A. Ashkin, J.M. Dziedzic, J.E. Bjorkholm, and S. Chu. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles. *Optics Letters* **11**(5),288–290 (1986). **33**
- [Bal07] P. Ball. Feel the force. *Nature Materials* **6**(6),402–402 (2007). **16**
- [Bar03] Jean-Louis Barrat und Jean-Pierre Hansen. *Basic Concepts for simple and complex Liquids*. Cambridge University Press (2003). **17, 18**
- [Bau00] C. Bauer, T. Bieker, und S. Dietrich. Wetting-induced effective interaction potential between spherical particles. *Physical Review E* **62**(4),5324 LP – 5338 (2000). **78**
- [Bev99] M.A. Bevan und D.C. Prieve. Direct Measurement of retarded van der Waals Attraction. *Langmuir* **15**,7925–7936 (1999). **27, 35**
- [Bev00] M.A. Bevan und D.C. Prieve. Hindered diffusion of colloidal particles verry near to a wall: revisited. *Journal of Chemical Physics* **113**(3),1228 (2000). **37, 38**
- [Bey85] D. Beysens und D. Esteve. Adsorption Phenomena at the Surface of Silica Spheres in a Binary-Liquid Mixture. *Physical Review Letters* **54**(19),2123–2126 (1985). **66**
- [Bey99] D. Beysens und T. Narayanan. Wetting-induced aggregation of colloids. *Journal of Statistical Physics* **95**(5-6),997–1008 (1999). **26**
- [Bik00] S.G. Bike. Measuring colloidal forces using evanescent wave scattering. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **5**,144 (2000). **27**
- [Ble07a] S. Bleil, P. Reimann, und C. Bechinger. Directing Brownian motion by oscillating barriers. *Physical Review E* **75**(3),031117 (2007). **44**
- [Ble07b] Stefan Bleil. *Transportprozesse in niedrig dimensionalen getriebenen kolloidalen Systemen*. Dissertation Universität Stuttgart (2007). **44**
- [Bli05] V. Blickle, D. Babic, und C. Bechinger. Evanescent light scattering with magnetic colloids. *Applied Physics Letters* **87**(10),101102 (2005). **27, 36**
- [Bli06] V. Blickle, T. Speck, L. Helden, U. Seifert, und C. Bechinger. Thermodynamics of a colloidal particle in a time-dependent nonharmonic potential. *Physical Review Letters* **96**(7),070603 (2006). **27, 36**

- 
- [Bol98] M. Boltau, S. Walheim, J. Mlynek, G. Krausch, und U. Steiner. Surface-induced structure formation of polymer blends on patterned substrates. *Nature* **391**(6670),877–879 (1998). 101
- [Bre61] H. Brenner. The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface. *Chemical Engineering Science* **16**,242–251 (1961). 38, 88
- [Bro28] R. Brown. *Philos. Mag.* **4**,161–173 (1828). 13
- [Bro29] R. Brown. *Philos. Mag.* **6**,161–166 (1829). 13
- [Bru97] Christoph Bruder. Die Kräfte aus dem Nichts. *Physik in unserer Zeit* **4**,149 – 154 (1997). 16
- [Buk01] E. Buks und M. L. Roukes. Stiction, adhesion energy, and the Casimir effect in micromechanical systems. *Physical Review B* **63**(3),033402 (2001). 16
- [Buk02] E. Buks und M. L. Roukes. Quantum physics: Casimir force changes sign. *Nature* **419**(6903),119–120 (2002). 16
- [Bur95] T. W. Burkhardt und E. Eisenriegler. Casimir Interaction of Spheres in a Fluid at the Critical-Point. *Physical Review Letters* **74**(16),3189–3192 (1995). 20, 25
- [Cac04] A. Cacciuto, S. Auer, und D. Frenkel. Onset of heterogeneous crystal nucleation in colloidal suspensions. **428**(6981),404–406 (2004). 101
- [Cas48] Casimir. On the attraction between two perfectly conducting plates. *Proc. Kon. Akad. van Wet* **51** (1948). 14, 15
- [Cha01] H. B. Chan, V. A. Aksyuk, R. N. Kleiman, D. J. Bishop, und F. Capasso. Quantum mechanical actuation of microelectromechanical systems by the Casimir force. *Science* **291**(5510),1941–1944 (2001). 16
- [Cha08] H. B. Chan, Y. Bao, J. Zou, R. A. Cirelli, F. Klemens, W. M. Mansfield, und C. S. Pai. Measurement of the Casimir Force between a Gold Sphere and a Silicon Surface with Nanoscale Trench Arrays. *Physical Review Letters* **101**(3),030401 (2008). 15
- [Che79] H. Chew, D.S. Wang, und M. Kerker. Elastic scattering of evanescent electromagnetic waves. *Applied Optics* **18**,2679–2687 (1979). 29, 52
- [Cle05] P. S. Clegg, E. M. Herzig, A. B. Schofield, T. S. Horozov, B. P. Binks, M. E. Cates, und W. C. K. Poon. Colloid-stabilized emulsions: behaviour as the interfacial tension is reduced. *Journal of Physics-Condensed Matter* **17**(45),S3433–S3438 (2005). 26
- [Clu99] J. C. Clunie und J. K. Baird. Interdiffusion coefficient and dynamic viscosity for the mixture 2,6-lutidine plus water near the lower consolute point. *Physics and Chemistry of Liquids* **37**(4),357–371 (1999). 66
- [Dan04] D. Dantchev und M. Krech. Critical Casimir force and its fluctuations in lattice spin models: Exact and Monte Carlo results. *Physical Review E* **69**(4),046119 (2004). 21
- [Din07] Anthony D. Dinsmore. Colloids: A useful boundary. **6**(12),921–922 (2007). 17
- [Dob92] H. T. Dobbs, G. A. Darbellay, und J. M. Yeomans. Capillary Condensation between Spheres. *Europhysics Letters* **18**(5),439–444 (1992). 25, 78
- [Dzy61] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, und L. P. Pitaevskii. The General Theory of Vanderwaals Forces. *Advances in Physics* **10**(38),165–209 (1961). 15
- [Ein05] A. Einstein. The motion of elements suspended in static liquids as claimed in the molecular kinetic theory of heat. *Annalen Der Physik* **17**(8),549–560 (1905). 13



- 
- [Ere00] Y. A. Eremin. The method of discrete sources in electromagnetic scattering by axially symmetric structures. *Journal of Communications Technology and Electronics* **45**,S269–S280 (2000). 52
- [Ere04] Y. Eremin und T. Wriedt. Discrete sources method model for evanescent waves scattering analysis. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **89**(1-4),53–65 (2004). 52
- [Eva94] R. Evans und J. Stecki. Solvation force in two-dimensional Ising strips. *Physical Review B* **49**(13),8842 LP – 8851 (1994). 21
- [Evs08] M. Evstigneev, O. Zvyagolskaya, S. Bleil, R. Eichhorn, C. Bechinger, und P. Reimann. Diffusion of colloidal particles in a tilted periodic potential: Theory versus experiment. *Physical Review E* **77**(4),101102 (2008). 44
- [Fis78] M. E. Fisher und P. G. D. Gennes. Wall Phenomena in a Critical Binary Mixture. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie B* **287**(8),207–209 (1978). 16, 17, 20
- [Fre93] N.A. Frej und D.C. Prieve. Hindered diffusion of a single sphere very near a wall in a nonuniform force field. *Journal of Chemical Physics* **98**,7552–7564 (1993). 37, 38
- [Fuk05] M. Fukuto, Y. F. Yano, und P. S. Pershan. Critical Casimir effect in three-dimensional Ising systems: Measurements on binary wetting films. *Physical Review Letters* **94**(13),135702 (2005). 24
- [Gal92a] P. D. Gallagher, M. L. Kurnaz, und J. V. Maher. Aggregation in Polystyrene-Sphere Suspensions in near-Critical Binary-Liquid Mixtures. *Physical Review A* **46**(12),7750–7755 (1992). 25, 26
- [Gal92b] P. D. Gallagher und J. V. Maher. Partitioning of Polystyrene Latex Spheres in Immiscible Critical Liquid-Mixtures. *Physical Review A* **46**(4),2012–2021 (1992). 25, 26, 66, 67, 68, 73
- [Gan06] A. Ganshin, S. Scheidemantel, R. Garcia, und M. H. W. Chan. Critical casimir force in He-4 films: Confirmation of finite-size scaling. *Physical Review Letters* **97**(7),075301 (2006). 24
- [Gar99] R. Garcia und M. H. W. Chan. Critical fluctuation-induced thinning of He-4 films near the superfluid transition. *Physical Review Letters* **83**(6),1187–1190 (1999). 22, 23, 24
- [Gar02] R. Garcia und M. H. W. Chan. Critical Casimir effect near the He-3-He-4 tricritical point. *Physical Review Letters* **88**(8),086101 (2002). 24
- [Gol67] A.J. Goldmann, R.G. Cox, und H. Brenner. -. *Chemical Engineering Science* **22**,637 (1967). 38
- [Grü01] H.H. von Grünberg und E.C. Mbamala. Charged colloids near interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* **13**,4801 (2001). 34
- [Gul72] E. Gulari, A. F. Collings, R. L. Schmidt, und C. J. Pings. Light-Scattering and Shear Viscosity Studies of Binary-System 2,6-Lutidine-Water in Critical Region. *Journal of Chemical Physics* **56**(12),6169 (1972). 19, 66, 74, 75
- [Ham00] Ian W. Hamley. *Introduction to soft matter*. John Wiley & Sons Ltd. (2000). 13, 18, 35
- [Han98] A. Hanke, F. Schlesener, E. Eisenriegler, und S. Dietrich. Critical Casimir forces between spherical particles in fluids. *Physical Review Letters* **81**(9),1885–1888 (1998). 21
- [Han05] P. Hanggi und F. Marchesoni. Introduction: 100 years of Brownian motion. *Chaos* **15**(2),026101 (2005). 13
- [Har08] Priv.-Doz. Dr. Ludger Harnau. Private Kommunikation (2008). 94

- 
- [Hel03a] L. Helden, R. Roth, G.H. Koenderink, P. Leiderer, und C. Bechinger. Direct measurement of entropic forces induced by rigid rods. *Physical Review Letters* **90**,048301 (2003). [27](#), [36](#), [56](#)
- [Hel03b] Laurent Helden. *Untersuchung von Partikel-Wand-Wechslewirkungen mit evaneszenter Lichtstreuung*. Dissertation Universität Konstanz (2003). [37](#), [38](#), [47](#), [57](#)
- [Hel04] L. Helden, G.H. Koenderink, P. Leiderer, und C. Bechinger. Depletion Potentials Induced by Charged Colloidal Rods. *Langmuir* **20**,5662 (2004). [27](#), [36](#)
- [Hel06] L. Helden, E. Eremina, N. Riefler, C. Hertlein, C. Bechinger, Y. Eremin, und T. Wriedt. Single-particle evanescent light scattering simulations for total internal reflection microscopy. *Applied Optics* **45**(28),7299–7308 (2006). [11](#)
- [Her07] E. M. Herzig, K. A. White, A. B. Schofield, W. C. K. Poon, und P. S. Clegg. Bicontinuous emulsions stabilized solely by colloidal particles. *Nature Materials* **6**(12),966–971 (2007). [26](#)
- [Her08a] C. Hertlein, L. Helden, A. Gambassi, S. Dietrich, und C. Bechinger. Direct measurement of critical Casimir forces. *Nature* **451**(7175),172–175 (2008). [11](#), [22](#), [73](#)
- [Her08b] C. Hertlein, N. Riefler, E. Eremina, T. Wriedt, Y. Eremin, L. Helden, und C. Bechinger. Experimental verification of an exact evanescent light scattering model for TIRM. *Langmuir* **24**(1),1–4 (2008). [11](#)
- [Ho93] C. C. Ho, A. Keller, J. A. Odell, und R. H. Ottewill. Preparation of Monodisperse Ellipsoidal Polystyrene Particles. *Colloid and Polymer Science* **271**(5),469–479 (1993). [100](#)
- [Isr91] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press 2 edition (1991). standard Zit at. [35](#)
- [Jay94] Y. Jayalakshmi, J. S. Vanduijneveldt, und D. Beysens. Behavior of Density and Refractive-Index in Mixtures of 2,6-Lutidine and Water. *Journal of Chemical Physics* **100**(1),604–609 (1994). [66](#), [67](#)
- [Joh85] Roger G. Johnston, Noel A. Clark, Pierre Wiltzius, und David S. Cannell. Critical Behavior near a Vanishing Miscibility Gap. *Physical Review Letters* **54**(1),49 LP – 52 (1985). [18](#)
- [Ken02] O. Kenneth, I. Klich, A. Mann, und M. Revzen. Repulsive Casimir forces. *Physical Review Letters* **89**(3),033001 (2002). [16](#)
- [Kle06] D. Kleshchanok, R. Tuinier, und P. R. Lang. Depletion interaction mediated by a polydisperse polymer studied with total internal reflection microscopy. *Langmuir* **22**(22),9121–9128 (2006). [27](#), [36](#)
- [Kle07] D. Kleshchanok und P. R. Lang. Steric repulsion by adsorbed polymer layers studied with total internal reflection microscopy. *Langmuir* **23**(8),4332–4339 (2007). [27](#), [36](#)
- [Kre92a] M. Krech und S. Dietrich. Free-Energy and Specific-Heat of Critical Films and Surfaces. *Physical Review A* **46**(4),1886–1921 (1992). [21](#)
- [Kre92b] M. Krech und S. Dietrich. Specific-Heat of Critical Films, the Casimir Force, and Wetting Films near Critical End-Points. *Physical Review A* **46**(4),1922–1941 (1992). [21](#)
- [Kre97] M. Krech. Casimir forces in binary liquid mixtures. *Physical Review E* **56**(2),1642–1659 (1997). [21](#), [22](#)
- [Kre99] M. Krech. Fluctuation-induced forces in critical fluids. *Journal of Physics-Condensed Matter* **11**(37),R391–R412 (1999). [21](#)

- 
- [Lam97] S. K. Lamoreaux. Demonstration of the casimir force in the 0.6 to 6  $\mu\text{m}$  range. *Physical Review Letters* **78**(1),5–8 (1997). 15
- [Lam02] A. Lambrecht. The Casimir effect: a force from nothing. *Physics World* **15**(9),29–32 (2002). 16
- [Law98] B. M. Law, J. M. Petit, und D. Beysens. Adsorption-induced reversible colloidal aggregation. *Physical Review E* **57**(5),5782–5794 (1998). 25, 26
- [Law01] B. M. Law. Wetting, adsorption and surface critical phenomena. *Progress in Surface Science* **66**(6-8),159–216 (2001). 26
- [Leo07] U. Leonhardt und T. G. Philbin. Quantum levitation by left-handed metamaterials. *New Journal of Physics* **9**,254 (2007). 16
- [Lif56] E. M. Lifshitz. The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids. *Soviet Physics JETP-USSR* **2**(1),73–83 (1956). 15
- [Liu95] C. Liu, T. Kaiser, S. Lange, und G. Schweiger. Structural resonances in a dielectric sphere illuminated by an evanescent wave. *Optics Communications* **117**,521–531 (1995). 29, 52
- [Lu08] X. H. Lu, S. G. J. Mochrie, S. Narayanan, A. R. Sandy, und M. Sprung. How a liquid becomes a glass both on cooling and on heating. *Physical Review Letters* **1**(4),045701 (2008). 26
- [Mar05] K.G. Marinova, D. Christova, S. Tcholakova, E. Efremov, und N.D. Denkov. Hydrophobization of Glass Surface by Adsorption of Poly(dimethylsiloxane). *Langmuir* **21**(25),11729–11737 (2005). 66
- [McK05] C. T. McKee, S. C. Clark, J. Y. Walz, und W. A. Ducker. Relationship between scattered intensity and separation for particles in an evanescent field. *Langmuir* **21**(13),5783–5789 (2005). 52, 99
- [Mil01] Kimball A. Milton. *The Casimir effect : physical manifestations of zero-point energy*. World Scientific (2001). 16
- [Mil04] K. A. Milton. The Casimir effect: recent controversies and progress. *Journal of Physics a-Mathematical and General* **37**(38),R209–R277 (2004). 16
- [Mir06] S. Z. Mirzaev, R. Behrends, T. Heimburg, J. Haller, und U. Kaatzke. Critical behavior of 2,6-dimethylpyridine-water: Measurements of specific heat, dynamic light scattering, and shear viscosity. *Journal of Chemical Physics* **124**(14),144517 (2006). 66
- [Moh98] U. Mohideen und A. Roy. Precision measurement of the Casimir force from 0.1 to 0.9  $\mu\text{m}$ . *Physical Review Letters* **81**(21),4549–4552 (1998). 15
- [Muk99] A. Mukhopadhyay und B. M. Law. Critical Casimir effect in binary liquid wetting films. *Physical Review Letters* **83**(4),772–775 (1999). 24
- [Muk00] A. Mukhopadhyay und B. M. Law. Casimir effect in critical films of binary liquid mixtures. *Physical Review E* **62**(4),5201–5215 (2000). 23, 24
- [Mun07] J. N. Munday und F. Capasso. Precision measurement of the Casimir-Lifshitz force in a fluid. *Physical Review A* **75**(6),060102 (2007). 16, 99
- [Nar93] T. Narayanan, A. Kumar, E. S. R. Gopal, D. Beysens, P. Guenoun, und G. Zalczer. Reversible Flocculation of Silica Colloids in Liquid-Mixtures. *Physical Review E* **48**(3),1989–1994 (1993). 25
- [Pal92] T. Palberg, W. Härtl, U. Wittig, H. Versmold, M. Würth, und E. Simnacher. Continuous Deionisation of Latex Suspensions. *Journal of Chemical Physics* **96**,8180–8183 (1992). 41

- 
- [Pri86] D.C. Prieve und B.M. Alexander. Hydrodynamic measurement of double-layer repulsion between colloidal particle and flat plate. *Science* **231**,1269–1270 (1986). 27
- [Pri90] D. C. Prieve und N. A. Frej. Total Internal-Reflection Microscopy - a Quantitative Tool for the Measurement of Colloidal Forces. *Langmuir* **6**(2),396–403 (1990). 27
- [Pri93] D.C. Prieve und J.Y. Walz. Scattering of an evanescent surface wave by a microscopic dielectric sphere. *Applied Optics* **32**,1629–1641 (1993). 29, 52, 57
- [Pri99] D.C. Prieve. Measurement of colloidal forces with TIRM. *Advances in Colloid and Interface Science* **82**,93–125 (1999). 27
- [Raf07] Salima Rafai, Daniel Bonn, und Jacques Meunier. Repulsive and attractive critical Casimir forces. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **386**(1),31–35 (2007). 23, 24, 25, 26
- [Rie07] N. Riefler, E. Eremina, C. Hertlein, L. Helden, Y. Eremin, T. Wriedt, und C. Bechinger. Comparison of T-matrix method with discrete sources method applied for total internal reflection microscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **106**(1-3),464–474 (2007). 11, 52
- [Rot00] R. Roth, R. Evans, und S. Dietrich. Depletion potential in hard sphere mixtures: Theory and applications. *Physical Review E* **62**(4),5360 (2000). 51
- [Sch03] F. Schlesener, A. Hanke, und S. Dietrich. Critical Casimir forces in colloidal suspensions. *Journal of Statistical Physics* **110**(3-6),981–1013 (2003). 21, 75
- [Spa58] M. J. Sparnaay. Measurements of Attractive Forces between Flat Plates. *Physica* **24**(9),751–764 (1958). 15
- [Spr06a] M. Sprenger, F. Schlesener, und S. Dietrich. Forces between chemically structured substrates mediated by critical fluids. *Journal of Chemical Physics* **124**(13),134703 (2006). 83
- [Spr06b] Monika Sprenger. *Kritische Phänomene auf chemisch strukturierten Substraten*. Dissertation Universität Stuttgart (2006). 19, 20, 83
- [Spr07] J. Sprakel, N. A. M. Besseling, F. A. M. Leermakers, und M. A. C. Stuart. Equilibrium capillary forces with atomic force microscopy. *Physical Review Letters* **99**(10),104504 (2007). 78
- [Tan95] S. Tanimoto, H. Matsuoka, und H. Yamaoka. Direct estimation of dynamic characteristics and interaction potential of latex particles interacting with a glass surface by evanescent wave light-scattering microscope method. *Colloid and Polymer Science* **273**(12),1201–1205 (1995). 27
- [Tan98] S. Tanimoto, K. Takahashi, H. Matsuoka, und H. Yamaoka. Direct estimation of interaction potential between phospholipid liposome particle and glass surface by evanescent wave light scattering microscope method. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **139**(3),321–328 (1998). 27
- [Tan99] S. Tanimoto, H. Matsuoka, H. Yamauchi, und H. Yamaoka. Direct estimation of the electrostatic interaction between colloidal particle and chemically modified glass surface by the evanescent wave light scattering microscope method. *Colloid and Polymer Science* **277**(2-3),130–135 (1999). 27
- [Tan05] H. Tanaka. Roles of hydrodynamic interactions in structure formation of soft matter: protein folding as an example. *Journal of Physics-Condensed Matter* **17**(31),S2795–S2803 (2005). 86
- [Van91] J. S. Vanduijneldt und D. Beysens. Adsorption on Colloids and Flocculation - the Influence of Salt. *Journal of Chemical Physics* **94**(7),5222–5225 (1991). 25

- 
- [Vas07] O. Vasilyev, A. Gambassi, A. Maciolek, und S. Dietrich. Monte Carlo simulation results for critical Casimir forces. *Epl* **80**(6),60009 (2007). [20](#), [21](#), [22](#), [74](#)
- [Wal92] J.Y. Walz und D.C. Prieve. Prediction and measurement of the optical trapping forces on a dielectric sphere. *Langmuir* **8**,3073–3082 (1992). [34](#)
- [Wal97] J.Y. Walz. Measuring particle interactions with total internal reflection microscopy. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **2**,600–606 (1997). [27](#)
- [Wen98] H. Wennerstrom, K. Thuresson, P. Linse, und E. Freyssingas. Long range attractive surface forces due to capillary-induced polymer incompatibility. *Langmuir* **14**(20),5664–5666 (1998). [81](#)
- [Wri98] T. Wriedt und A. Doicu. Light scattering from a particle on or near a surface. *Optics Communications* **152**(4-6),376–384 (1998). [52](#)



# Danksagung

And now for something completely different...(Monty Python's flying circus)

...nämlich dem Danke sagen:

Zuallererst gebührt mein Dank Professor Dr. Clemens Bechinger, in dessen Gruppe ich die letzten drei Jahre verbringen und diese Arbeit anfertigen durfte. Wenn ich jetzt als erster 'Nicht-Konstanzer' Doktorand die heiligen Hallen des 2. physikalischen Instituts verlasse, kann ich nur Danke sagen, für Ihre stete Begeisterung neuen Daten gegenüber, für Ihre Anregung, die kritischen Casimir-Kräfte überhaupt mal zu versuchen und für Ihre stets offene Tür. Sehr profitiert und viel gelernt habe ich auch durch die Reisen/Fahrten zu Vorträgen oder Konferenzen, die Sie mir immer ermöglicht haben.

Desweiteren geht mein Dank an Professor Dr. Siegfried Dietrich, für die viele Zeit, die Sie darauf verwendet haben, uns Experimentatoren in die theoretischen Aspekte unserer Arbeit einzuführen, für die Möglichkeit nach Ringberg zu fahren und dort zu sprechen und für die angenehme Unterstützung beim Radio-Interview.

Professor Dr. Harald Giessen gebührt mein Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens. Meinem Betreuer Dr. Laurent Helden, möchte ich für die vielen Stunden im Labor danken, in denen er mich in die Geheimnisse eines *TIRM* Experiments eingeweiht hat. Vielen Dank für's Korrekturlesen und ganz besonders für's gemeinsame Temperatur-Regeln, ich glaube allerdings, der Eurotherm ist doch besser als wir beide zusammen.

Signore Dr. Andrea Gambassi, mille grazie für die theoretische Unterstützung und für's Daten fitten.

Mein Dank geht auch an Ania Maciolek, für die Erklärungen im Rahmen des Casimir Projekts.

Für den letzten Teil dieser Arbeit geht mein ganz besonderer Dank an Florian Soyka. Vielen Dank für Deine Freude am rumwerkeln und Deine rheinische Frohnatur. Da schließt sich relativ nahtlos der Dank an die restliche Casimir Crew an, Olga und Ursula, vielen Dank für's und viel Spass beim Übernehmen, und denkt immer dran: captions lesen.

Zum ersten Teil dieser Arbeit hat die Bremer Gruppe, Norbert Riefler, Elena Eremina und Thomas Wriedt viel beigetragen. Vielen Dank für die Ergebnisse auf Bestellung, für alle

nur erdenklichen Parameter, mit denen wir gemessen haben und für den netten Besuch bei euch in Bremen.

Ein absolut perfektes Umfeld hatte ich in der Abteilung durch Frau Spisic, Ulrike Offenbeck, Christa Mayer, Denis Kobasevic und Uwe Rau, vielen Dank dafür.

Ganz besonderes bedanken möchte ich mich bei Olga und Valentin, für die vielen guten Anregungen und gefundenen Tippfehler nach dem Durchlesen dieser Seiten.

Für den geselligen Teil geht mein Dank an den Rest der Gruppe, mit denen man wunderbar Zeit in der Kaffecke oder im ÖZ verbringen und diverse Themen erörtern kann. Dem 'Diplomandenstall' vielen Dank für die heiteren Lacher von nebenan, Tobias und Valentin für diverse Fußballthemen, geteilte Hotelzimmer und Tippspiele und den restlichen Ex-Konstanzern für's Vormachen, wie man promoviert.

Andreas v. N., vielen Dank für die Deutung !

Danke auch an meinen holländischen Zimmernachbarn Roel Dullens. Roel, das *approx* 1 Jahr mit Dir als Zimmergenosse war eine große Freude, dank u wel en tot gauw. Nicht nur hast du mir Wartezeiten zwischen Messungen verkürzt, ich konnte auch viel beobachten und lernen, wie man sich auf ganz intuitive Art und Weise auf Fragestellungen einlassen kann und die so gewonnenen Eindrücke dann zu einem Gesamtbild ausarbeitet.

Zum Schluss geht mein Dank an meine Eltern und meinen Bruder, für's Mitfühlen und für die vielen aufmunternden Anrufe während dem Schreiben.

Und ganz zum Schluss Dir, Sabl, tausend Dank für den moralischen Support während dieser Arbeit und vor allem dafür, dass ich unseren 2qm Esstisch in Tübingen komplett mit Papers und Büchern zupflastern durfte und so einen größeren Schreibtisch als je zuvor hatte!



# Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Johann Christopher Hertlein, Stuttgart, den 12. September 2008

# Lebenslauf

## Johann Christopher Hertlein

\* 01. November 1977 in Stuttgart

Hechinger Straße 13

72072 Tübingen

07071 94 66 793

christopher.hertlein@gmail.com

www.croffer.de

06/2005 - jetzt

Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotion  
2. Physikalisches Institut Universität Stuttgart  
Professor Dr. C. Bechinger

10/2003-05/2005

Wissenschaftliche Hilfskraft und Diplomarbeit  
Physikalisches Institut Universität Freiburg  
Abteilung Polymerphysik, Professor Dr. G. Strobl  
Diplomarbeit:  
NMR als Methode zur Untersuchung  
der Kristallisation von Polymeren

10/1998 - 05/2005

Diplomstudiengang Physik  
Universität Freiburg

09/2000 - 07/2001

Erasmus Aufenthalt  
Imperial College London, UK  
Projekt: Self organized criticality in rain events



