

# Kolloidale Wechselwirkungen in binären Flüssigkeiten

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

vorgelegt von

**Ursula Nellen**

aus Düren

Hauptberichter: Prof. Dr. Clemens Bechinger

Mitberichter: Prof. Dr. Siegfried Dietrich

Tag der mündlichen Prüfung:

11.10.2011

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

2011



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>7</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2 Kritische Casimirkräfte in binären Flüssigkeiten</b>	<b>13</b>
2.1 Binäre Flüssigkeiten . . . . .	14
2.1.1 Phasendiagramm . . . . .	14
2.1.2 Kritische Fluktuationen . . . . .	15
2.1.3 Universalität . . . . .	16
2.1.4 Theoretische Konzepte . . . . .	17
2.2 Kritische Casimirkräfte . . . . .	19
2.2.1 Theorie . . . . .	19
2.2.2 Stand der Forschung . . . . .	21
<b>3 Messung ultrakleiner Kräfte</b>	<b>27</b>
3.1 Typische kolloidale Wechselwirkungen . . . . .	28
3.2 Totale-Interne-Reflektions-Mikroskopie . . . . .	31
3.3 Datenauswertung . . . . .	32
3.4 Hydrodynamische Abstandsbestimmung . . . . .	36
3.5 Aufbau . . . . .	38
3.6 TIRM-Messungen in kritischen binären Flüssigkeiten . . . . .	41
3.7 Streuung an kritischen Fluktuationen . . . . .	45
<b>4 Kritische Casimirkräfte unter variablen Randbedingungen</b>	<b>49</b>
4.1 Adsorptions- und Benetzungsverhalten . . . . .	49
4.2 Einfluss der Randbedingungen auf kritische Casimirpotentiale . . . . .	55
<b>5 Kolloidale Wechselwirkungen in salzhaltigen kritischen binären Flüssigkeiten</b>	<b>61</b>
5.1 Salzhaltige binäre Flüssigkeiten . . . . .	62
5.1.1 Phasendiagramm und Löslichkeit . . . . .	62
5.1.2 Kritisches Verhalten . . . . .	64
5.2 Kolloidale Wechselwirkungen . . . . .	67
5.3 Adsorptionsverhalten . . . . .	71
5.4 Kopplungseffekte . . . . .	75

<b>6</b>	<b>Kolloidale Wechselwirkungen in nicht-kritischen binären Flüssigkeiten</b>	<b>79</b>
6.1	Adsorptionsinduzierte Kräfte . . . . .	79
6.1.1	Kritische Casimirkräfte in nicht-kritischen binären Flüssigkeiten . .	80
6.1.2	Kapillarkräfte . . . . .	81
6.2	Stand der Forschung . . . . .	84
6.3	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	86
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
7.1	Zusammenfassung . . . . .	93
7.2	Ausblick . . . . .	95
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>97</b>

# Liste der Symbole

–	starke Adsorptionspräferenz für Wasser
+	starke Adsorptionspräferenz für Lutidin
$c$	Komposition einer binären Flüssigkeit in Massenprozent
$D(z)$	Diffusionskoeffizient eines kolloidalen Teilchens vor einer Wand
$D_0$	Volumenwert des Diffusionskoeffizienten
$h_1$	Oberflächenfeld
$I$	Intensität der Streustrahlung
$k$	Wellenvektor
$k_B$	Boltzmannkonstante
$n$	Brechungsindex
$N(I)$	Intensitätshäufigkeitsverteilung
$p(z)$	Abstandswahrscheinlichkeitsverteilung eines kolloidalen Teilchens
$R$	Radius eines kolloidalen Teilchens
$T$	Temperatur
$T_C$	kritische Temperatur der binären Flüssigkeit
$t = T_C - T / T_C$	reduzierte Temperatur
$z$	Abstand zwischen der Oberfläche eines kolloidalen Teilchens und einem Substrat
$z_i$	Ionenwertigkeit
$\beta^{-1}$	Eindringtiefe der evaneszenten Welle
$\varepsilon$	statische Permittivität
$\eta$	Viskosität
$\theta$	Winkel
$\vartheta$	Skalenfunktion
$\kappa^{-1}$	Debyesche Abschirmlänge
$\lambda$	Wellenlänge
$\nu$	universeller Exponent der Korrelationslänge (0.63)
$\xi$	Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen einer binären Flüssigkeit
$\rho$	Ionendichte
$\phi$	Ordnungsparameter
$\Phi$	Wechselwirkungspotential zwischen einem kolloidalen Teilchen und einem Substrat

# Liste der Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. <b>A</b> tomic <b>F</b> orce <b>M</b> icroscopy)
HMDS	<b>H</b> examethyl <b>d</b> isilazan
ITO	Indium-Zinnoxid (engl. <b>I</b> ndium <b>T</b> in <b>O</b> xide)
KCl	<b>K</b> alium <b>c</b> hlorid
kEP	<b>k</b> ritischer <b>E</b> nd <b>p</b> unkt
KBr	<b>K</b> alium <b>b</b> romid
MN	<b>M</b> agnesium <b>n</b> itrat
OTS	<b>O</b> ctadecyltrichlorosilan
SAXS	Kleinwinkel Röntgenstreuung (engl. <b>S</b> mall <b>A</b> ngle <b>X</b> -Ray <b>S</b> cattering)
SPR	Oberflächenplasmonen-Resonanzexperiment (engl. <b>S</b> urface <b>P</b> lasmon <b>R</b> esonance)
TIRM	<b>T</b> otale <b>I</b> nterne <b>R</b> eflektions <b>M</b> ikroskopie

# Abstract

The vivid interest in colloidal interactions in binary liquid mixtures is accompanied by a rather small number of experimental studies, which partially disallow a conclusive interpretation. Thus the aim of this dissertation is a study of forces mediated by binary liquid mixtures under various conditions. The interaction between a substrate and a colloidal particle suspended in a water-2,6-lutidine mixture is directly determined. An exceptionally sensitive method for the determination of colloidal interactions is the Total Internal Reflection Microscopy (TIRM). It is based on the observation of a single particle's Brownian motion using evanescent light scattering. The interaction potential can be deduced from the trajectory of the particle by means of the Boltzmann distribution. Due to the small penetration depth of the evanescent wave, which limits the impact of background scattering, this technique is predestinated for the application in turbid critical binary liquid mixtures. In addition, the method is combined with a scattering experiment, which improves the local temperature stability of the sample. The resulting set-up perfectly meets the demands of the determination of colloidal interactions in critical binary liquid mixtures.

Extending previous work, it is verified that both the strength and the sign of critical Casimir forces can be tuned continuously by varying boundary conditions. These conditions are determined by the adsorption preference of the colloidal particle and the substrate for one component of the liquid mixture. The latter is chemically modified and exhibits a smooth gradient in the adsorption preference. It is demonstrated that the interaction potential at constant temperature continuously changes from attraction to repulsion dependent on the position relative to the gradient. Varying the temperature it is revealed that even for weak adsorption preferences the data collapses on a scaling function. The shape of the scaling functions for weak surface fields is identical to the well known shape of the scaling function for infinitely strong boundary conditions. Therefore, it is shown that critical Casimir forces respond not only to minute temperature changes, but also to small changes of chemical surface properties.

A second study deals with the salt-dependence of colloidal interactions in binary liquid mixtures. The addition of ions reduces the Debye-Screening length and thereby the mean distance between particle and wall. For symmetric boundary conditions attractive forces can already be observed several Kelvin below the critical temperature. This finding can be explained in terms of critical Casimir forces. Because of the reduced distances by the addition of salt these fluctuation induced forces already dominate at low temperatures. However, for antisymmetric boundary conditions on increasing temperature a crossover from attraction to repulsion has been determined. Additional X-ray experiments demon-

trate that the bulk critical behavior of the binary liquid mixture is not modified by the presence of ions. This implies that the salt-induced change of the interaction potential cannot be attributed to a modified critical Casimir force, but to an additional unknown interaction. A comparison between our data and a recently developed theory which accounts for the preferential solvation of cations and anions in water or lutidine reveals a qualitative agreement. The theoretical model suggests a coupling between the inhomogeneous ion distribution and the adsorption profile which effectively induces an attractive interaction between charged bodies.

The last project of this dissertation is a side-glance on colloidal interactions in off-critical binary liquid mixtures. For symmetric boundary conditions a strong attraction has been observed on the side of the phase diagram, which is poor in the preferentially adsorbed component. Upon heating and cooling, a hysteresis in the onset of this attraction has been determined. These findings point towards capillary forces acting between the colloidal particle and the substrate. Additional measurements with an improved temperature determination could further support the interpretation of the data. In the presence of salt attractive forces have been observed several Kelvin below the critical temperature on both sides of the phase diagram. Capillary interactions are not expected to occur such a distance to the binodal. Instead, critical Casimir forces emerge, if the particle-wall distance is small enough.

The experimental studies reveal the diversity of colloidal interactions in binary liquid mixtures. Such solvation mediated forces respond to minute temperature changes and sometimes even switch the sign upon heating. One can tune the strength and the sign of the force by means of the surface properties and the ion concentration. The demonstrated variety of interactions renders binary liquid mixtures a versatile tool to manipulate colloidal dispersions. Hence, our findings are of general interest for all experimentalists using colloidal particles as a model for atomic systems. Future work could apply our work to create colloidal photonic crystals.



# 1 Einleitung

Das Phasenverhalten zweikomponentiger Flüssigkeiten, die auch als binär bezeichnet werden, unterscheidet sich deutlich von dem Verhalten einkomponentiger Flüssigkeiten. Wenn zwei verschiedene Flüssigkeitskomponenten verrührt werden, bildet sich entweder eine homogene Mischung, oder beide separieren. Die Alltagserfahrung lehrt beispielsweise, dass sich Wasser und Öl nicht mischen, Wasser und Alkohol hingegen sehr gut. Dabei entscheiden äußere Parameter wie Temperatur, Druck und Mischungsverhältnis, ob eine binäre Flüssigkeit im Mischzustand, also in der homogenen Phase, vorliegt, oder ob sie sich in zwei Komponenten auftrennt (inhomogene Phase). Eine solche flüssig-flüssig Phasenumwandlung ist normalerweise erster Ordnung, d. h. die Umwandlung setzt abrupt ein und verschiedene thermodynamische Größen ändern sich sprunghaft. An einem ausgezeichnetem Punkt im Phasendiagramm, dem kritischen Punkt, verläuft die Umwandlung hingegen kontinuierlich. In der Nähe dieses Punktes treten Konzentrationsfluktuationen auf, deren Korrelationslänge am kritischen Punkt divergiert. Dies führt u. A. zum Phänomen der kritischen Opaleszenz [131]. In Folge der divergierenden Korrelationslänge werden mikroskopische Details irrelevant. Alle kritischen binären Mischungen verhalten sich dort unabhängig von ihren Bestandteilen gleich. Selbst einfache Flüssigkeiten oder Ferromagneten folgen in der Nähe eines kritischen Punktes den gleichen universellen Skalengesetzen [131].

Das ohnehin schon reichhaltige Phasenverhalten binärer Flüssigkeiten gewinnt in der Gegenwart einer Grenzfläche noch einmal an Vielfalt [83]. In aller Regel wechselwirken die Moleküle der beiden Flüssigkeiten unterschiedlich stark mit den Grenzflächenmolekülen, was zu einer Adsorptionspräferenz führt. Die Flüssigkeitsschicht im direkten Kontakt mit der Grenzfläche besitzt daher in der homogenen Phase eine andere Komposition als die restliche Mischung. In der Nähe einer Phasenumwandlung des gesamten Flüssigkeitsvolumens wächst die Dicke dieser Adsorptionsschicht auf mikroskopische Größe an. Dieses Verhalten kann als Oberflächen-Phasenumwandlung interpretiert werden [33].

Besonders interessant ist die Phasenumwandlung binärer Flüssigkeiten in porösen Materialien, bei denen ein verhältnismäßig großes Flüssigkeitsvolumen im Kontakt mit der Grenzfläche steht [54]. Der Zustand des Flüssigkeitgemisches hängt äußerst empfindlich von den Eigenschaften der porösen Matrix ab. Im Umkehrschluss können die Adsorptionseigenschaften eines Materials durch die Auswahl einer passenden porösen Struktur „maßgeschneidert“ werden. Untersuchungen, die an kritischen binären Flüssigkeiten durchgeführt werden, können auf den flüssig-Gas-Phasenübergang in porösen Materialien übertragen werden. Dieser ist zum Beispiel für die Ölförderungsindustrie von größtem Interesse [59].

Eine Vergrößerung der Grenzfläche kann auch durch die Zugabe mikroskopischer Partikel erzielt werden. Solche kolloidalen Teilchen werden im Rahmen dieser Arbeit genauer be-

trachtet. Im Gegensatz zu den statischen, porösen Materialien können sich Partikel die in einer binären Flüssigkeit stark verdünnt suspendiert sind, frei bewegen. Durch Kollisionen mit Flüssigkeitsmolekülen vollführen die Teilchen eine statistische Zufallsbewegung, die als Brownsche Bewegung bekannt ist [22]. Man spricht in diesem Fall von einem kolloidalen System. Die allgemeine Definition eines kolloidalen Systems umfasst neben Teilchen, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind, auch Gas- oder Flüssigkeitströpfchen, die in einem anderen Medium fein dispergiert sind. Aus dem Alltag sind kolloidale Systeme in Form von Malerfarbe (feste Teilchen in einer Flüssigkeit), Milch (flüssige Tropfen in einer anderen Flüssigkeit) oder auch Nebel (flüssige Tropfen in einem Gas) bekannt.

Anwendung finden kolloidale Teilchen in binären Flüssigkeiten beispielsweise in sogenannten Bijels. Dieses Material besitzt eine typische bikontinuierliche Struktur, die während spinodaler Entmischungen entsteht [27] und in Zukunft zum Beispiel zur Manipulation chemischer Reaktionen in mikrofluidischen Systemen genutzt werden kann. Für die Herstellung eines solchen Bijels müssen einer entmischenden binären Flüssigkeit kolloidale Partikel mit geeigneter Adsorptionspräferenz zugegeben werden. So können sich die Teilchen an der Grenzfläche der beiden separierenden Flüssigkeitskomponenten anordnen. Die Teilchen reduzieren die flüssig-flüssig Grenzfläche und stoppen dadurch den weiteren Entmischungsvorgang.

Typische Wechselwirkungen zwischen kolloidalen Teilchen sind elektrostatische Doppellagenkräfte und, bei hinreichend kleinen Abständen, auch van-der-Waals-Kräfte. Desweiteren greifen Gravitationskräfte an [110]. Durch die binäre Flüssigkeit werden zusätzliche Wechselwirkungen induziert, deren Eigenschaften sehr empfindlich vom Zustand der Flüssigkeitsmischung abhängen. In der Nähe des kritischen Punktes ruft die Einschränkung der Konzentrationsfluktuationen kritische Casimirkräfte hervor, die in dieser Arbeit detailliert charakterisiert werden. Im Jahr 2008 wurde erstmals direkt experimentell nachgewiesen [65], dass die Stärke dieser Wechselwirkung durch kleinste Temperaturänderungen variiert werden kann. Das Vorzeichen der kritischen Kraft wird durch die Adsorptionspräferenz der Grenzflächen bestimmt. Neben diesen fluktuationsinduzierten Kräften können in nicht-kritischen binären Mischungen auch Kapillarkräfte angreifen. Sie entstehen beim Überlapp zweier Benetzungsfilme [2].

Kolloidale Wechselwirkungen in binären Flüssigkeiten sind also extrem vielfältig und ihre Eigenschaften können leicht durch Temperaturvariationen oder Änderung der Adsorptionspräferenz eingestellt werden. Damit sind sie hervorragend zur Manipulation kolloidaler Wechselwirkungen geeignet. Da kolloidale Teilchen vielfach als Modellsystem zur Untersuchung atomarer Vorgänge benutzt werden, herrscht ein großes Interesse an reversibel einstellbaren Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Auf chemisch strukturierten Substraten können die Teilchen beispielsweise entsprechend ihrer Adsorptionspräferenz angeordnet werden [128]. Auf diese Weise werden Teilchen sortiert oder beispielsweise in einer periodischen oder quasiperiodischen Struktur arrangiert. Kolloide, die in einer archimedischen Struktur angeordnet sind, könnten in Zukunft beispielsweise als Material für photonische Kristalle Anwendung finden [92]. Auch die Oberfläche der kolloidalen Teilchen kann chemisch strukturiert werden. So besitzen sogenannte Janusteilchen zwei Hälften mit entgegengesetzter Adsorptionspräferenz. Dies bewirkt gerichtete Kräfte und führt zu interessanten Strukturen, zu denen sich die Teilchen in Phasen separierenden

---

binären Flüssigkeiten von selbst anordnen [34].

Das große Interesse an kolloidalen Wechselwirkungen wird durch die Vielzahl bisher durchgeführter Aggregationsexperimente unterstrichen [9, 44, 71, 88, 17]. Trotz diverser Bemühungen kann mit dieser Messmethode jedoch kein eindeutiger Rückschluss auf die angreifenden Kräfte gezogen werden. Ein großer Durchbruch ist durch die Anwendung der Totalen-Internen-Reflektionsmikroskopie (TIRM) auf binäre Flüssigkeiten gelungen [65]. Mit dieser Technik können kolloidale Wechselwirkungen direkt gemessen werden. Ziel dieser Doktorarbeit ist es, die verschiedenen Kräfte, die durch binäre Flüssigkeiten vermittelt werden, mit dieser Methode zu charakterisieren und – sofern vorhanden – mit theoretischen Vorhersagen für diese Kräfte zu überprüfen.

Der Fokus dieser Arbeit liegt dabei auf kritischen binären Flüssigkeiten, die sich durch ihre universellen Eigenschaften von Mischungen anderer Kompositionen hervorheben. In diesen Flüssigkeitsgemischen treten fluktuationsinduzierte kritische Casimirkräfte auf, deren Grundlagen in Kapitel 2 erläutert werden.

Im dritten Kapitel wird die Methode der Totalen-Internen-Reflektionsmikroskopie vorgestellt. Aufgrund ihrer herausragenden Sensitivität, ist diese Messmethode schon oft für die Bestimmung kleinster kolloidaler Wechselwirkungen in einkomponentigen Flüssigkeiten [110] verwendet worden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Methode darüber hinaus besonders für Anwendungen in kritischen binären Mischungen geeignet ist. Nahe an einem kritischen Punkt werden binäre Flüssigkeiten trübe und Licht wird an den kritischen Fluktuationen gestreut. Dies macht optische Untersuchungen der kolloidalen Kräfte nahezu unmöglich. TIRM basiert jedoch auf evaneszenter Lichtstreuung [110], wobei kurze Eindringtiefen des evaneszenten Feldes verwendet werden. Dadurch wird die Hintergrundstreuung an den kritischen Fluktuationen reduziert und eine Messung der Brownschen Bewegung des kolloidalen Teilchens ermöglicht. Aus der Trajektorie des Teilchens kann das Potential zwischen Partikel und Substrat mit Hilfe des Boltzmann-Faktors ermittelt werden. In Kombination mit einem weiteren Lichtstreuexperiment, mit dessen Hilfe die Temperatur der Messzelle lokal äußerst präzise stabilisiert werden kann, ist diese Messmethode ideal für die Bestimmung kolloidaler Wechselwirkungen in kritischen binären Flüssigkeiten.

In Kapitel 4 werden experimentelle Resultate präsentiert, die mit dieser Messtechnik erzielt worden sind. Hier wird systematisch untersucht, welchen Einfluss die Randbedingungen, d. h. die Adsorptionspräferenzen der Grenzflächen, auf kritische Casimirkräfte besitzen [100]. Um die Adsorptionseigenschaften kontinuierlich zu variieren, wird ein Glassubstrat hergestellt, das einen Gradienten in den Benetzungseigenschaften aufweist. Durch Bewegung des Teilchens relativ zu diesem Gradienten, können kritische Casimirkräfte unter verschiedenen Randbedingungen ausgemessen und ihr Skalenverhalten untersucht werden [100].

Als binäre Flüssigkeit wird in allen folgenden Experimenten eine Wasser-2,6-Lutidin-Mischung verwendet. Aufgrund von Dissoziationen sind in dieser Flüssigkeit stets Ionen vorhanden, welche die Oberflächenladung des Teilchens und eines Glassubstrates abschirmen. Umso höher die Ionenkonzentration ist, umso kürzer wird die elektrostatische Abschirmlänge. Eine solche Verkürzung kann z. B. durch Salzzugabe erreicht werden. Dies kann Änderungen der angreifenden Kräfte [56], des Phasendiagramms [5, 124] und des

kritischen Verhaltens [116] nach sich ziehen. Die Änderungen kolloidaler Wechselwirkungen in kritischen binären Flüssigkeiten bei Salzzugabe sind Gegenstand des Kapitels 5. Die Messergebnisse legen nahe, dass in salzhaltigen binären Flüssigkeiten neben kritischen Casimirkräften zusätzliche Kräfte auftreten [99]. Die experimentellen Arbeiten sind auf großes Interesse gestoßen und haben noch vor ihrer Publikation theoretische Arbeiten angestoßen [13, 136, 30]. Die Kopplung inhomogener Ladungsverteilungen mit den Adsorptionsprofilen erscheint dabei momentan als schlüssigster Erklärungsansatz für die experimentellen Daten [13].

Im letzten Kapitel wird ein Ausblick auf nicht-kritische binäre Flüssigkeiten gegeben. Die verschiedenen kolloidalen Wechselwirkungen, die in diesen Mischungen auftreten werden diskutiert, gefolgt von einem Überblick über die bisher durchgeführten Experimente. In ersten Versuchen wird gezeigt, dass TIRM-Messungen ein großes Potential zur Charakterisierung der auftretenden kolloidalen Wechselwirkungen besitzen.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

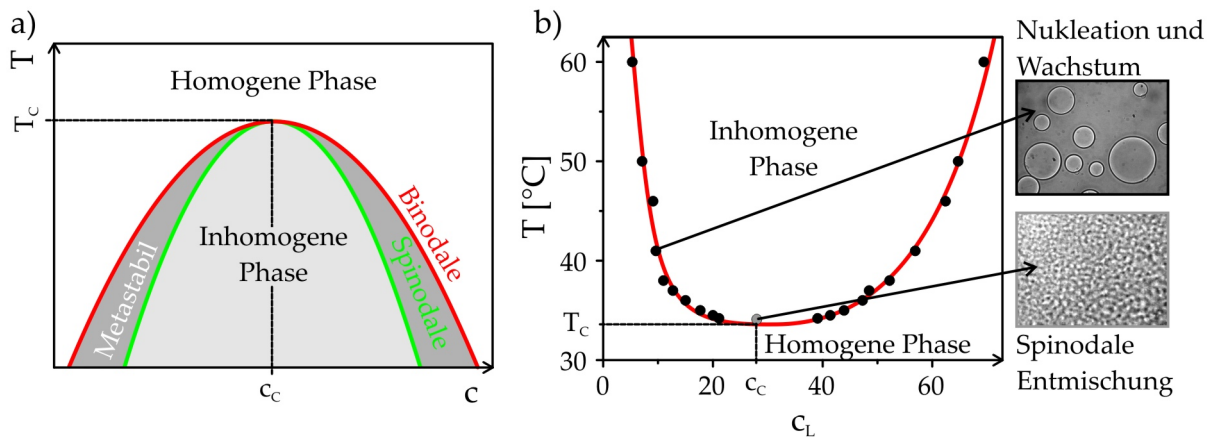
- U. Nellen, L. Helden and C. Bechinger: *Tunability of Critical Casimir Interactions by Boundary Conditions*. Epl, 88:26001, 2009.
- A. Gambassi, A. Maciolek, C. Hertlein, U. Nellen, L. Helden, C. Bechinger and S. Dietrich: *Critical Casimir effect in classical binary liquid mixtures*. Physical Review E, 80:061143, 2009.
- U. Nellen, J. Dietrich, L. Helden, S. Chodankar, K. Nygard, J.F. van der Veen and C. Bechinger: *Salt-induced changes of colloidal interactions in critical mixtures*. Soft Matter, 7:5360, 2011.

## 2 Kritische Casimirkräfte in binären Flüssigkeiten

Binäre Flüssigkeiten setzen sich aus zwei verschiedenen Komponenten zusammen, die je nach Temperatur, Komposition und Druck entweder mischen (homogener Zustand) oder separieren (inhomogener Zustand). Beim Übergang von einer ungeordneten (homogenen) zu einer geordneten (inhomogenen) Phase muss eine Energiebarriere überwunden werden. Diese verschwindet am kritischen Punkt, der daher eine Sonderstellung im Phasendiagramm einnimmt [74]. In seiner Nähe treten kritische Kompositionsfluktuationen auf, deren charakteristische Längenskala, die Korrelationslänge, bei Annäherung an den kritischen Punkt divergiert. Hier werden mikroskopische Details irrelevant und thermodynamische Größen können durch universelle Skalengesetze beschrieben werden. Daher sind alle Untersuchungen kritischer Phänomene auf andere Systeme übertragbar und von allgemeiner Relevanz [82].

Die Gegenwart einer Oberfläche bricht die räumliche Symmetrie der Flüssigkeit und bewirkt Modifikationen des Phasenverhaltens [83]. Aufgrund der Adsorptionspräferenz der Oberfläche bildet sich eine Adsorptionsschicht aus, in der die bevorzugte Flüssigkeitskomponente gegenüber der Volumenkonzentration erhöht ist. In der Nähe des kritischen Punktes wächst die Ausdehnung des Adsorptionsfilms auf die Größenordnung der Korrelationslänge an, man spricht von kritischer Adsorption [33, 86]. Die Universalität kritischer Systeme wird daher nicht mehr alleine durch die Volumen- sondern auch durch die Oberflächeneigenschaften bestimmt [82, 131]. Wird die Flüssigkeit von mehreren Grenzflächen eingeschränkt, so ändern sich kritische Phänomene erneut, falls die Längenskala des Systems von der gleichen Größenordnung wie die Korrelationslänge ist. Diese Begrenzung führt u. A. zu einer Verschiebung des kritischen Punktes [40]. Für nicht-kritische Systeme treten bei der Annäherung zweier Prewettingfilme [86], die reich an der gleichen Flüssigkeitskomponente sind, attraktive Kräfte zwischen den Grenzflächen auf. Die Prewettingfilme bilden Kapillarbrücken, die in Kontakt mit beiden Oberflächen stehen [65, 23, 51]. Solche Kapillarkondensation ist jedoch ausschließlich auf der Seite des Phasendiagramms beobachtet worden, die arm an der bevorzugt adsorbierten Flüssigkeitskomponente ist.

Bei der kritischen Komposition treten zusätzlich fluktuationsinduzierte Kräfte auf. Fisher und de Gennes erkannten 1978, dass die Einschränkung kritischer Fluktuationen kritische Casimirkräfte hervorruft [39]. Experimentell wurden diese Wechselwirkungen 2008 erstmals in binären Flüssigkeiten direkt nachgewiesen [65]. Bereits kleinste Temperaturänderungen haben große Auswirkungen auf die Stärke der kritischen Casimirkraft, die je nach Randbedingung bzw. Adsorptionspräferenz der Oberflächen attraktiv oder repulsiv ist [48]. Dadurch ist sie besonders gut geeignet, um Wechselwirkungen zwischen mikroskopischen Teilchen reversibel einzustellen [128, 90].



**Abbildung 2.1** – a) Skizze des Phasendiagramms einer binären Flüssigkeit mit oberem kritischen Punkt ( $c_C/T_C$ ). Die homogene und die inhomogene Phase sind durch die Binodale von einander separiert. Der Bereich des Phasendiagramms, der zwischen binodaler und spinodaler Linie liegt ist metastabil. b) Ausschnitt aus dem Phasendiagramm von Wasser-2,6-Lutidin, das einen unteren kritischen Punkt bei  $T \approx 34^\circ\text{C}$  aufweist (nach [55]). Spinodale Entmischung tritt beim Überschreiten des kritischen Punktes auf, entlang der restlichen Koexistenzlinie entmischt die binäre Flüssigkeit über Nukleation und Wachstum.

## 2.1 Binäre Flüssigkeiten

### 2.1.1 Phasendiagramm

Der separierte Zustand einer binären Mischung wird auch als inhomogene Phase bezeichnet, während sich eine perfekt gemischte Flüssigkeit in der homogenen Phase befindet. In welchem Zustand eine binäre Flüssigkeit vorliegt, hängt von deren Komposition und der Umgebungstemperatur ab. Im Phasendiagramm (Abb. 2.1 [55]) gibt die Koexistenzlinie (auch Binodale genannt) für verschiedene Kompositionen die Phasenübergangstemperatur an. Damit ist die Temperatur gemeint, ab der die homogene Phase energetisch günstiger ist. Beim Übergang von der ungeordneten in die geordnete Phase muss jedoch oft eine Energiebarriere überwunden werden. Die Spinodale gibt die Temperatur an, bei der diese Energiebarriere verschwindet und der Phasenübergang instantan einsetzt. Alle Zustände des Systems, die zwischen Binodaler und Spinodaler liegen, sind metastabil [74]. In diesem Bereich des Phasendiagramms bilden sich Keime, die reich an einer der beiden Flüssigkeitskomponenten sind. Diese entstehen, wachsen und zerfallen spontan. Während die freie Gibbsche Enthalpie proportional zum Volumen des Keims absinkt, muss Arbeit verrichtet werden, um die Grenzfläche zwischen Keim und umgebender Flüssigkeit auszubilden. Erst ab einem kritischen Radius  $R_C$  übertrifft der Gewinn an freier Gibbscher Enthalpie die Energie, die aufgewendet werden muss, um die Grenzfläche auszubilden [74]. Ab dieser Größe wachsen die Keime daher an, statt wieder zu zerfallen. Diesen Phasenübergang nennt man auch Phasenübergang erster Ordnung.

Völlig anderer Natur ist der Phasenübergang bei der kritischen Komposition  $c_c$ . Hier fallen binodale und spinodale Linie aufeinander, der metastabile Zustandsbereich entfällt, weil

die Oberflächenspannungen lutidinreicher und wasserreicher Phasen am kritischen Punkt identisch sind, und der Phasenübergang unmittelbar mit dem Erreichen der kritischen Temperatur stattfindet. Man spricht von einem Phasenübergang zweiter Ordnung und spinodaler Entmischung [82].

Üblicherweise sind binäre Flüssigkeiten oberhalb des kritischen Punktes homogen verteilt, und entmischen beim Abkühlen (s. Abb. 2.1a). Bei sehr hohen Temperaturen dominiert die Mischungsentropie, so dass es energetisch günstig ist, wenn die beiden Flüssigkeiten perfekt mischen. Bei niedrigeren Temperaturen führen attraktive Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeitsmolekülen der gleichen Sorte zu einer Phasenseparation. Einige binäre Flüssigkeiten, darunter viele wässrige Mischungen, besitzen jedoch ein Phasendiagramm mit einem oberen und einem unteren kritischen Punkt [144]. Wasser-2,6-Lutidin-Mischungen gehen z. B. bei niedrigen Temperaturen wieder in die homogene Phase über, weil Wasserstoffbrückenbindungen attraktive Kräfte zwischen Wasser- und Lutidinmolekülen induzieren [73]. Die folgenden Untersuchungen werden mit solchen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung durchgeführt (s. Abb. 2.1b). 2,6-Lutidin ( $C_7H_9N$ ) ist eine unpolare Flüssigkeit von öliger Konsistenz, die aus einem Pyridinring ( $C_5H_5N$ ) und zwei Methylgruppen ( $CH_3$ ) zusammengesetzt ist. Die kritische Komposition von Wasser-2,6-Lutidin-Mischungen beträgt  $c_c \approx 0.286$  Lutidin Massenprozent, was einer relativen Lutidinmolekülanzahl von ca. 6 % entspricht. Der untere kritische Punkt liegt bei  $T_C \approx 34^\circ C$ , also nahe der Raumtemperatur [55]. Dies erleichtert experimentelle Messungen und erklärt, warum die Eigenschaften von Wasser-2,6-Lutidin-Mischungen in zahlreichen Studien untersucht worden sind.

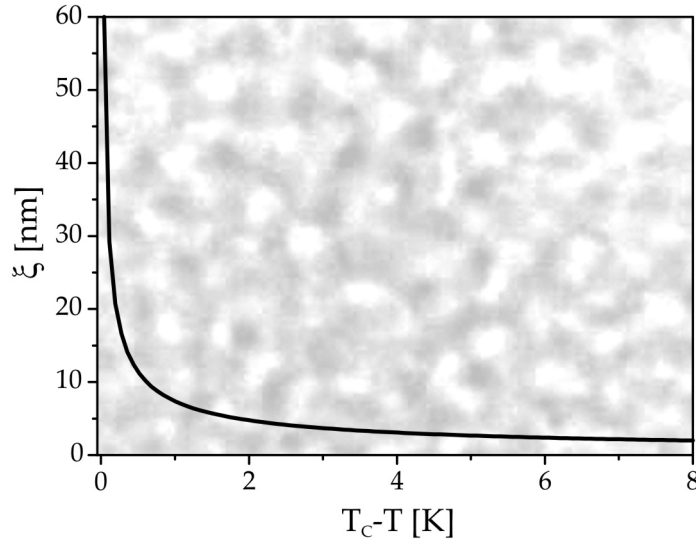
### 2.1.2 Kritische Fluktuationen

In der Nähe eines kritischen Punktes treten kritische Fluktuationen auf. Die Korrelationslänge  $\xi$  dieser Konzentrationsfluktuationen hängt vom Abstand zum kritischen Punkt ab. Betrachtet man eine binäre Mischung kritischer Komposition, so ist die Entfernung vom kritischen Punkt durch die reduzierte Temperatur  $t$  gegeben [48]. Am kritischen Punkt divergiert die Korrelationslänge

$$\xi = \xi_0 |t|^{-\nu} \quad \text{mit} \quad t = \frac{T_c - T}{T_c}. \quad (2.1)$$

In Abb. 2.2 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt. Für eine kritische Wasser-2,6-Lutidin Mischung konnte der materialspezifische Vorfaktor  $\xi_0$  in der homogenen Phase experimentell zu  $\xi_0 = 0.2 \text{ nm}$  [53] bestimmt werden. Der Wert des universellen Exponenten  $\nu$  ergab in Monte-Carlo-Simulationen  $\nu = 0.63$  [106].

Aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes von Wasser und Lutidin entstehen durch die Konzentrationsschwankungen lokale Variationen des Brechungsindex der Flüssigkeit. Der Kontrast und die Größe dieser Schwankungen nehmen bei Annäherung an den kritischen Punkt immer stärker zu. Wenn die Korrelationslänge die Größenordnung der Wellenlänge von sichtbarem Licht erreicht, werden diese kritischen Fluktuationen sichtbar (s. Abb. 2.3): Das Licht wird an ihnen gestreut und die Flüssigkeit erscheint trübe, das Streulicht schimmert bläulich. Dieser Effekt ist auch als kritische Opaleszenz [131] bekannt.



**Abbildung 2.2** – Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung (nach Gl.2.1) als Funktion der Temperatur. Für diese Mischung ergibt sich  $\xi_0 = 0.2 \text{ nm}$ . Im Hintergrund ist eine Mikroskopaufnahme kritischer Fluktuationen zu sehen.

Nicht nur die Korrelation, auch die Dynamik der kritischen Fluktuationen ist temperaturabhängig. Die Relaxationszeit  $\tau_\xi$  beschreibt die Zeit, die das System benötigt, um nach dem Auftreten einer Fluktuation in den Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Mit Hilfe der Modenkopplungs-Theorie [103] bestimmt sich die Relaxationszeit zu:

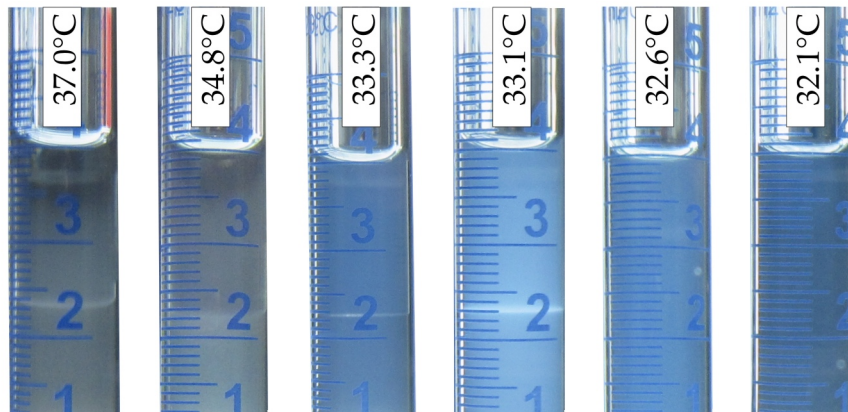
$$\tau_\xi = D_\xi^{-1} \xi(T)^2 = \frac{6\pi\eta}{k_B T} \xi(T)^3. \quad (2.2)$$

Dabei beschreibt  $D_\xi$  den Diffusionskoeffizienten der kritischen Fluktuationen,  $\eta$  die Viskosität der Flüssigkeit und  $k_B T$  ist die thermische Energie, die sich aus dem Produkt der absoluten Temperatur  $T$  und der Boltzmannkonstante  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  zusammensetzt. Bei Annäherung an den kritischen Punkt wird die Relaxationszeit immer größer, im Englischen wird dieses Phänomen „critical slowing down“ genannt [48]. In den folgenden Experimenten werden Korrelationslängen von  $2 \text{ nm} \leq \xi \leq 80 \text{ nm}$  erreicht, womit sich Relaxationszeiten zwischen  $\tau_{\xi=2 \text{ nm}} = 8 \mu\text{s}$  und  $\tau_{\xi=80 \text{ nm}} = 0.4 \text{ s}$  ergeben. Eine Reihe weiterer thermodynamischer Größen hängt nahe des kritischen Punktes ebenfalls von der reduzierten Temperatur ab. Alle diese Größen folgen Potenzgesetzen und unterscheiden sich nur durch den jeweiligen kritischen Exponenten. Diese Exponenten sind jedoch nicht voneinander unabhängig, sondern über Skalengesetze miteinander verknüpft [131].

### 2.1.3 Universalität

Ganz allgemein ist eine Phasenumwandlung ein Übergang von einem ungeordneten in einen geordneten Zustand. Im Fall der binären Mischung nimmt die Unordnung beim Übergang von der homogenen in die inhomogene Phase ab. Ein Maß für die Unordnung





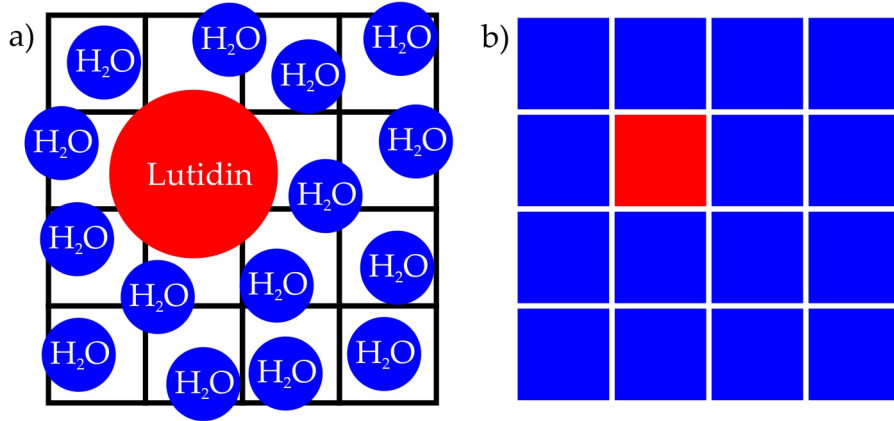
**Abbildung 2.3** – Kritische Wasser-2,6-Lutidin Mischung ( $c_C = 0.286$ ,  $T_C = 33.05^\circ$ ) in der Nähe des kritischen Punktes. Die bläuliche Einfärbung der binären Mischung ist ein Zeichen für kritische Opaleszenz, die mit zunehmender Annäherung an die kritische Temperatur zunimmt.

des Systems ist der Ordnungsparameter  $\phi$ , der in einer binären Flüssigkeit dem lokalen Konzentrationsunterschied der verschiedenen Flüssigkeitskomponenten entspricht.

In der Nähe eines kritischen Punktes werden alle mikroskopischen Details irrelevant und sehr unterschiedliche Systeme lassen sich durch universelle Skalengesetze beschreiben [82, 131]. Dabei unterscheidet man verschiedene Universalitätsklassen je nach Dimension des Ordnungsparameters. Die Entmischung einer binären Flüssigkeit besitzt genau wie der Übergang einer einkomponentigen Flüssigkeit in den gasförmigen Zustand oder die Magnetisierung eines uniaxialen Ferromagnets einen skalaren Ordnungsparameter. Daher gehören diese Systeme alle der sogenannten Ising-Universalitätsklasse an. Systeme, die einen zweidimensionalen Ordnungsparameter besitzen, gehören hingegen der XY-Universalitätsklasse an. Ein typischer Vertreter ist  $^4\text{He}$ , das von der normalen in die superfluide Phase übergehen kann [45]. Der Heisenberg-Universalitätsklasse werden Systeme zugerechnet, die dreidimensionale Ordnungsparameter besitzen. Entscheidend für das universelle Verhalten eines Systems ist neben der Dimension des Ordnungsparameters auch die räumliche Dimension des Systems selbst, die Kombination dieser beiden Größen legt die Universalitätsklasse und den Wert der kritischen Exponenten fest. In der Nähe einer Oberfläche spaltet sich jede Universalitätsklasse in zusätzliche Oberflächen-Universalitätsklassen auf [82], die von der Randbedingung bestimmt werden.

### 2.1.4 Theoretische Konzepte

Für Systeme der Ising-Universalitätsklasse wird zur Vorhersage von Phasenübergängen und zur mathematischen Beschreibung des kritischen Verhaltens u. A. ein Gittermodell verwendet. Ursprünglich wurden mit diesem sogenannten Ising-Modell ferromagnetische Phasenübergänge beschrieben, aufgrund der Universalität kritischer Systeme besitzt es jedoch auch für binäre Flüssigkeiten Gültigkeit. Abbildung 2.4 zeigt schematisch, wie eine Wasser-2,6-Lutidin-Mischung auf ein diskretes Gitter abgebildet werden kann. Dabei wird



**Abbildung 2.4** – Schematische Darstellung wie die Flüssigkeitsmoleküle einer Wasser-2,6-Lutidin Mischung auf ein kubisches Gitter abgebildet werden können. Dabei wird unterschieden, ob ein Gitterplatz von einem Lutidin- oder Wassermolekül besetzt ist. Rote Kästchen entsprechen der Position eines Lutidinmoleküls, blaue enthalten ein Wassermolekül.

unterschieden, ob der  $i$ -te Gitterplatz von einem Wasser- ( $n_i = 1$ ) oder Lutidinmolekül ( $n_i = 0$ ) besetzt ist. Die Gesamtenergie der binären Mischung wird mit der Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}$  berechnet. Sie setzt sich aus der Wechselwirkung der Teilchen untereinander, dem chemischen Potential  $\mu$  der Teilchen und dem Substratpotential  $V$  zusammen.

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} w_{ij} n_i n_j - \sum_i (V_i - \mu) n_i . \quad (2.3)$$

Die Wechselwirkung des  $i$ -ten und  $j$ -ten Teilchens wird durch die Kopplungskonstante  $w_{ij}$  beschrieben. Während die Kopplungskonstante im Volumen einen festen Wert annimmt, kann sie in der Nähe einer Oberfläche z. B. aufgrund fehlender Nachbarmoleküle ortsabhängig werden. Das Substratpotential wird typischerweise durch ein Oberflächenfeld  $h_1$  beschrieben. Aufgrund der kurzen Reichweite der molekularen Wechselwirkungen wird vereinfachend angenommen, dass das Oberflächenfeld lediglich auf die erste Flüssigkeitsmonolage wirkt, die im direkten Kontakt mit dem Substrat steht. Aus der Hamiltonfunktion kann die freie Energie berechnet werden. Für dreidimensionale Systeme existiert im Gegensatz zu  $d = 2$  keine exakte analytische Lösung des Ising-Modells. Statt dessen werden Näherungsverfahren verwendet.

Ein Ansatz besteht darin, die intermolekularen Wechselwirkungen und das externe Potential durch ein gemittelttes Feld zu ersetzen. Daher wird diese Methode auch im Deutschen als „Mean-Field“-Theorie bezeichnet. Diese Näherung berücksichtigt keine Fluktuationen. Ein anderes Näherungsverfahren, die Ginzburg-Landau-Theorie besitzt in der Nähe des kritischen Punktes Gültigkeit. Hier wird die freie Energie nach dem Ordnungsparameter  $\phi$  entwickelt, der in der Nähe des kritischen Punktes kleine Werte annimmt. Da am kritischen Punkt keine charakteristische, dominierende Längenskala existiert, treten in den Rechnungen Divergenzen auf. Mit der Renormierungstheorie können die divergierenden Größen in endliche Größen „umskaliert“ werden. Auf diese Weise kann das kritische Pha-

senverhalten unter Berücksichtigung der Fluktuationen berechnet werden. Einen weiteren theoretischen Zugang zu kritischen Phänomenen bieten Monte-Carlo-Simulationen. Mit diesen werden Größen zunächst numerisch für eine hinreichende Menge zufällig ausgewählter Zustände berechnet, aus denen anschließend ein gewichteter Mittelwert gebildet wird. Zur vertiefenden Lektüre über die verschiedenen theoretischen Konzepte sei auf [82, 131] verwiesen.

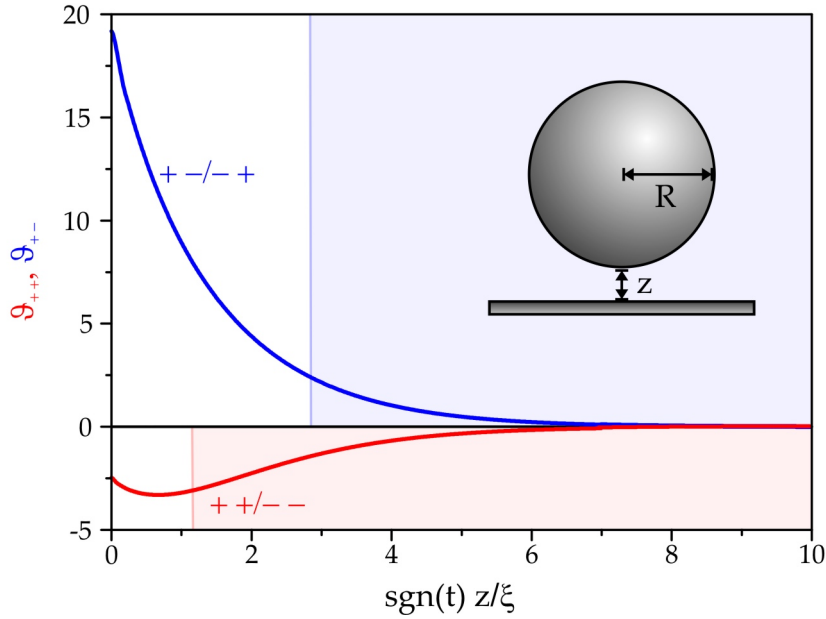
Monte-Carlo-Simulationen und die Anwendung der Renormierungstheorie liefern übereinstimmend einen kritischen Exponenten der Fluktuationskorrelationslänge von  $\nu = 0.63$ , der auch experimentell bestätigt wurde.

## 2.2 Kritische Casimirkräfte

### 2.2.1 Theorie

Hendrik Casimir erläuterte 1948, dass die räumliche Einschränkung von Fluktuationen Kräfte induziert [26]. Er bezieht sich in seiner Arbeit auf Fluktuationen elektromagnetischer Felder, die selbst im Vakuum und am absoluten Temperaturnullpunkt auftreten und daher auch Vakuumfluktuationen oder Quanten-Nullpunktfuktuationen genannt werden. Zwischen zwei perfekt leitenden metallischen Platten interferieren Vakuumfluktuationen, deren Wellenlänge keinem Vielfachen des halben Plattenabstands entspricht, destruktiv. Die Unterdrückung der Fluktuationen zwischen den Platten führt zu einer attraktiven Kraft, die auch als Casimirkraft bekannt ist. Experimentell wurde Casimirs Vorhersage erstmals nach zehn Jahren [129] und noch einmal zwanzig Jahre später mit verbesserter Technik [85] bestätigt. Heutzutage existieren zahlreiche Veröffentlichungen über den quantenelektrodynamischen Casimir-Effekt: Es wurde der Einfluss der Geometrie untersucht, Messungen wurden statt im Vakuum in Flüssigkeiten durchgeführt und die beiden Metallplatten durch verschiedene dielektrische Materialien ersetzt [94, 96]. Durch geschickte Materialwahl wurden kürzlich auch repulsive Casimirkräfte nachgewiesen [98].

Fisher und de Gennes [39] übertrugen 1978 das Konzept der Casimirkräfte auf die geometrische Einschränkung *kritischer* Fluktuationen. In Analogie zum quantenelektrodynamischen Effekt werden die resultierenden Wechselwirkungen kritische Casimirkräfte genannt. Im Gegensatz zu den Vakuumfluktuationen ist die Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen jedoch endlich und divergiert nur am kritischen Punkt. Mit wachsender Korrelation der Fluktuationen wächst auch die Reichweite kritische Casimirkraft und auch die Stärke der Wechselwirkung variiert mit der Korrelationslänge. Kritische Casimirkräfte sind also temperaturabhängig. Wie alle fluktuationsinduzierten Kräfte ist auch die kritische Casimirkraft abhängig von der Geometrie des Systems. Die meisten theoretischen Rechnungen sind für die planare (Wand-Wand) Geometrie durchgeführt worden, wohingegen die sphärische (Kugel-Wand) Geometrie in Experimenten leichter zugänglich ist. Im Rahmen der Derjaguin-Näherung wird eine Kugel in Kreisscheiben infinitesimaler Dicke zerlegt. Auf diese Weise können Berechnungen der kritischen Casimirpotentiale für die planare Symmetrie auf sphärische Symmetrie übertragen werden, falls  $z \ll R$  gilt [48]. Im Folgenden werden die experimentell relevanten Ergebnisse für die sphärische Geometrie vorgestellt.



**Abbildung 2.5** – Skalenfunktionen  $\vartheta_{++/+}$  für die Kugel-Wand-Symmetrie mit unendlich starken Oberflächenfeldern unter symmetrischen und antisymmetrischen Randbedingungen [140]. Rot und blau hinterlegte Regionen kennzeichnen den Bereich, der in den Experimenten dieser Arbeit unter symmetrischen bzw. antisymmetrischen Randbedingungen erfasst wurde.

Wird keine der beiden Flüssigkeitskomponenten von den Grenzflächen bevorzugt adsorbiert (Dirichlet-Randbedingungen), sind kritische Casimirkräfte attraktiv. Experimentell ist es jedoch noch nicht gelungen, Dirichlet-Randbedingungen in binären Flüssigkeiten zu verwirklichen. Die Stärke der Adsorptionspräferenzen und die Symmetrie der Randbedingungen beeinflussen kritische Casimirkräfte maßgeblich. Adsorbieren beide Grenzflächen bevorzugt die gleiche Komponente der binären Flüssigkeit, sind die Randbedingungen symmetrisch und die kritische Casimirkraft ist im Vergleich zu Dirichlet-Randbedingungen stärker attraktiv. Antisymmetrische Randbedingungen (die beiden Grenzflächen adsorbieren bevorzugt verschiedene Komponenten der binären Mischung) führen hingegen in aller Regel zu einer Repulsion. Nur für ausgewählte Randbedingungen kann die Repulsion unter antisymmetrischen Randbedingungen bei kurzen Kugel-Wand-Abständen in eine Attraktion umschlagen [95].

Kritische Casimirkräfte skalieren mit  $z/\xi$ , d.h. mit dem Verhältnis des Abstandes der beiden Grenzflächen  $z$  (der Abstand  $z$  ist gemäß Abb.2.5 definiert) und der Korrelationslänge. Insgesamt ergibt sich das kritische Casimirpotential  $\Phi_{\text{cas}}$  für unendlich starke Oberflächenfelder zu:

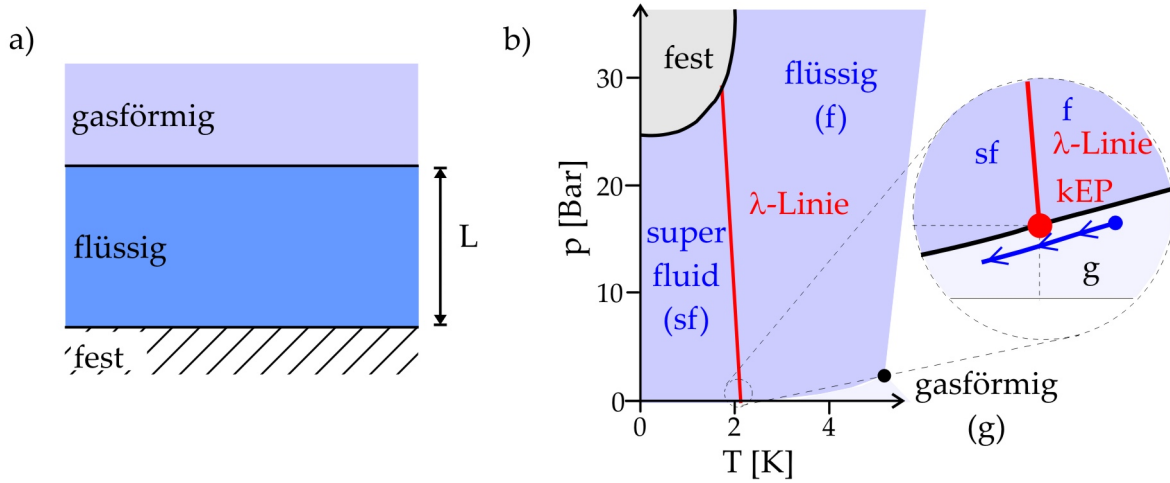
$$\Phi_{\text{cas}} = \frac{R}{z} \vartheta \left( \frac{z}{\xi} \right). \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet  $\vartheta$  die Skalenfunktion, deren Verlauf von der Symmetrie der Randbedingungen abhängt [140]. In Abb.2.5 sind die theoretischen Berechnungen der Skalenfunk-

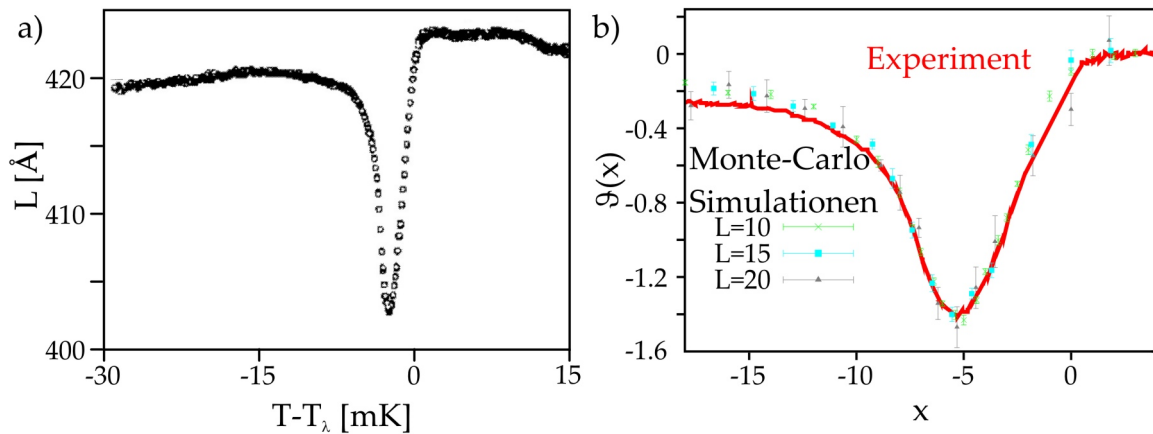
tion unter symmetrischen ( $--/+ +$ ) und antisymmetrischen ( $+ -/- +$ ) Randbedingungen für unendlich starke Oberflächenfelder zu sehen. Für große  $z/\xi$  Werte kann das Potential durch eine Exponentialfunktion angenähert werden. Bisherige Experimente wurden in  $z/\xi$ -Bereichen durchgeführt, in denen diese Näherung Gültigkeit besitzt (s. den farbig hinterlegten Bereich in Abb. 2.5). Mit abnehmenden  $z/\xi$  weicht die Skalenfunktion jedoch vom einfachen Verhalten ab und in der Nähe des kritischen Punktes ( $\xi \rightarrow \infty$ ) bilden sich Extrema aus, nach denen der Betrag der Skalenfunktion wieder abnimmt. Attraktive Casimirpotentiale erreichen ihre maximale Stärke in der homogenen Phase, repulsive Casimirpotentiale in der inhomogenen Phase. Für schwache Oberflächenfelder  $h_1$  besitzt die Skalenfunktion  $\vartheta$  ein zusätzliches Argument in Abhängigkeit von  $h_1$  [95]. Weiterführende Literatur über kritische Casimirkräfte ist z. B. in [82] zu finden.

### 2.2.2 Stand der Forschung

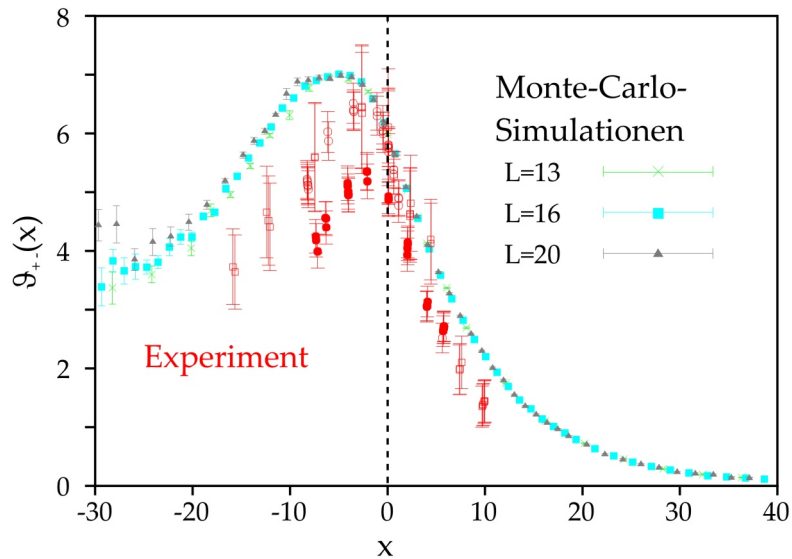
Kritische Casimirkräfte sind universell und können infolgedessen in der Nähe jedes kritischen Punktes auftreten. Der erste indirekte experimentelle Nachweis dieser fluktuationsinduzierten Kräfte ist mittels Schichtdickenmessungen von Benetzungsfilmen ein-komponentiger Flüssigkeiten durchgeführt worden. Diese Benetzungsschichten stehen im Gleichgewicht mit ihrer eigenen Gasphase, so dass der Flüssigkeitsfilm vom Substrat und dem Gas eingeschlossen wird (s. Abb. 2.6a). Befindet sich die Flüssigkeit in der Nähe des kritischen Punktes, treten kritische Fluktuationen auf. Die räumliche Begrenzung dieser Fluktuationen induziert kritische Casimirkräfte, die je nach Randbedingung zu einer Attraktion oder Repulsion von Substrat und Gasphase führen. Durch die Wechselwirkung der begrenzenden Oberflächen wird der Benetzungsfilm entweder zusammengestaucht, oder er dehnt sich aus. Um diese Situation experimentell zu realisieren, wird ein Substrat einem Gas ausgesetzt, das sich nah am Übergang zu seiner flüssigen Phase befindet. Unter diesen Umständen kondensiert ein vollständiger Benetzungsfilm auf einem geeigneten Substrat. Um kritische Fluktuationen in der Flüssigkeit hervorzurufen, muss sich diese in der Nähe eines kritischen Punktes befinden. Diese beiden Anforderungen an das Messsystem lassen sich nahe eines kritischen Endpunktes (kEP) realisieren. An diesem trifft im Phasendiagramm eine Linie kritischer Phasenübergänge auf die Koexistenzlinie von flüssigem und gasförmigem Zustand. In Abb. 2.6b ist ein solcher kritischer Endpunkt im Phasendiagramm von  $^4\text{Helium}$  ( $\text{He}^4$ ) eingezeichnet.  $^4\text{Helium}$  gehört der XY-Universalitätsklasse an und weist einen Phasenübergang von der normalen in die superfluide Phase auf. Garcia und Chan haben mit Hilfe von Kapazitätsmessungen die Dicke flüssiger  $^4\text{Helium}$ -Schichten bestimmt, die sich zwischen Kupferplatten ausgebildet haben [49]. Die Grenzflächen haben in diesem Experiment keine Adsorptionspräferenz für die normale oder superfluide Phase, es sind Dirichlet-Randbedingungen realisiert, die eine attraktive kritische Casimirkraft hervorrufen. In der Nähe der Phasenübergangstemperatur  $T_\lambda$ , unterhalb der das Helium in der superfluiden Phase vorliegt, verringert sich daher die Dicke der Schicht (s. Abb. 2.7a). In Abb. 2.7b ist die zugehörigen Skalenfunktion zu sehen, die aus den experimentellen Daten abgeleitet wurde. Sie ist in hervorragender Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen [140].



**Abbildung 2.6** – a) Geometrische Einschränkung eines kondensierten Flüssigkeitsfilms, durch seine eigene Gasphase und ein Substrat. Die Schichtdicke  $L$  des Flüssigkeitsfilms wird durch kritische Casimirkräfte modifiziert. b) Phasendiagramm von  $\text{He}^4$  in Abhängigkeit des Drucks  $p$  und der Temperatur. Die flüssige und superfluide Phase treten am kritischen Endpunkt (kEP, roter Punkt) mit der Gasphase in Koexistenz (nach [45]).



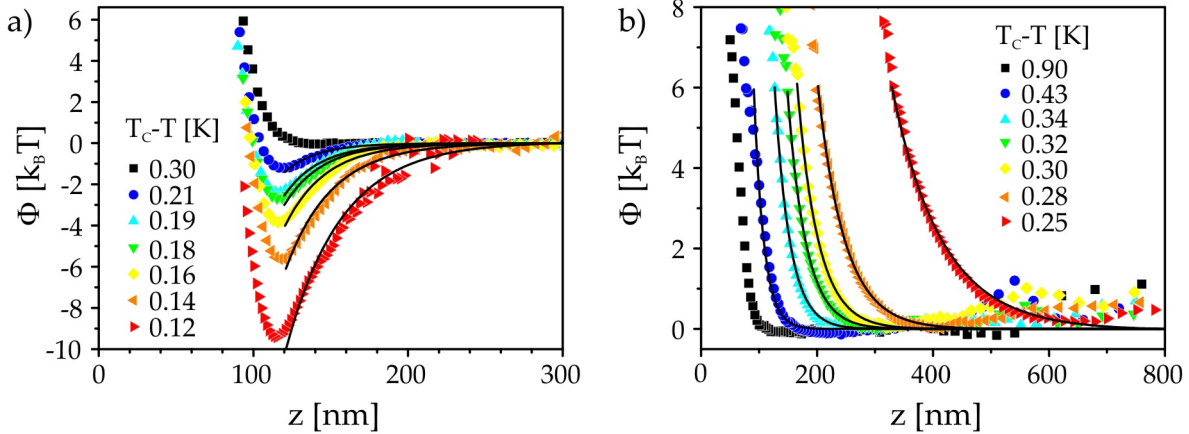
**Abbildung 2.7** – a) Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke  $L$  eines kritischen  $\text{He}^4$ -Films, der sich zwischen Kupferplatten ausbildet [49]. Die Temperaturen sind relativ zum kritischen Endpunkt  $T_\lambda$  angegeben. b) Vergleich der experimentellen Skalenfunktion  $\vartheta$  mit theoretischen Monte-Carlo-Simulationen [140]. Hier beschreibt  $x = (\xi_0 \cdot L/\xi)^{1/\nu}$  die Skalenvariable.



**Abbildung 2.8** – Theoretische [140] und experimentell ermittelte [42] Skalenfunktion  $\vartheta$  kritischer Casimirkräfte in einer binären Flüssigkeit bestehend aus Methylcyclohexan und Perfluoromethylcyclohexan für antisymmetrische Randbedingungen in Abhängigkeit der SkalenvARIABLE  $x = (\xi_0 \cdot L/\xi)^{1/\nu}$  für verschiedene Schichtdicken  $L$ .

Noch im gleichen Jahr wurden auch Schichtdickenmessungen in binären Mischungen mittels Ellipsometrie [97] und sechs Jahre später mit Röntgenstreuung [42] durchgeführt. Damit ist der indirekte Nachweis kritischer Casimirkräfte für die dreidimensionale Ising-Universalitätsklasse erbracht worden. Das Glassubstrat und die Gasphase besitzen dabei eine klare Präferenz für eine der beiden Flüssigkeitskomponenten, so dass je nach Substrateigenschaften sowohl symmetrische als auch antisymmetrische Randbedingungen realisiert werden können [113]. Abb. 2.8 zeigt, dass experimentell ermittelte [42] und mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen theoretisch [140] bestimmte Skalenfunktionen für repulsive kritischen Casimirkräfte in einer binären Flüssigkeit verhältnismäßig gut übereinstimmen. Einen anderen indirekten Hinweis auf kritische Casimirkräfte geben kolloidale Aggregationsexperimente. Reversible temperaturabhängige Aggregation kolloidaler Teilchen ist kürzlich mit konfokaler Mikroskopie in einer homogenen 3-Methyl-Pyridin-Wasser-Mischung untersucht worden [17]. Die Autoren führen die attraktive Wechselwirkung ausschließlich auf kritische Casimirkräfte zurück. Diese Interpretation der Messdaten ist jedoch umstritten [46, 19]. Theoretische Betrachtungen zeigen auf, dass kritische Casimirkräfte nicht im gesamten Messbereich dominieren [46].

Ähnliche Experimente sind in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung bereits vor längerer Zeit durchgeführt worden [9, 11]. Diese Studien weisen Aggregation kolloidaler Teilchen auch für nicht-kritische Systeme nach, in denen nicht-fluktuationsinduzierte Kräfte das Wechselwirkungspotential dominieren sollten [57]. Die Aggregation benötigt die Ausbildung einer Adsorptionsschicht oder eines Benetzungsfilms hinreichender Dicke und ist in Mischungen, die arm an der bevorzugt adsorbierten Komponente sind besonders stark ausgeprägt [139]. Als Aggregationsmechanismen werden neben kritischen Casimirkräften auch

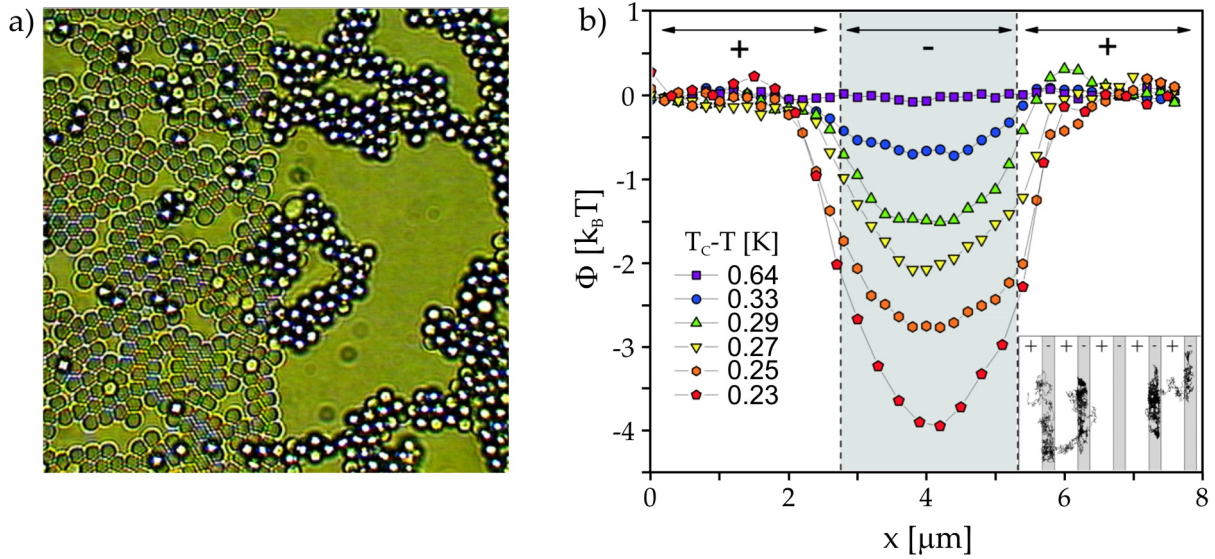


**Abbildung 2.9** – Potentiale zwischen einem hydrophilen Polystyrolteilchen mit Radius  $R = 1.2 \mu\text{m}$  und a) einem hydrophilen Glassubstrat, bzw. b) einem hydrophoben Glassubstrat [64] in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung. Das Gesamtpotential enthält einen repulsiven elektrostatischen Beitrag, der nahe der Wand dominiert, und einen kritischen Casimir-Beitrag, der unter symmetrischen Randbedingungen attraktiv, unter antisymmetrischen Randbedingungen hingegen repulsiv ist. Die schwarzen Linien entsprechen theoretischen Berechnungen der kritischen Casimirkraft, die an den Bereich der Potentiale angepasst wurden, in dem elektrostatische Wechselwirkungen vernachlässigbar sind.

Kapillarkräfte [35] und elektrostatische Abschirmeffekte [88, 107] aufgrund erhöhter Ionenanzahl in der Adsorptionsschicht diskutiert.

Der endgültige Durchbruch beim experimentellen Nachweis kritischer Casimirkräfte in binären Flüssigkeiten gelang Christopher Hertlein [64]. Er untersuchte die Wechselwirkung zwischen einem mikroskopisch kleinen Partikel und einer Glasoberfläche erstmals direkt mit Hilfe der „Totalen-Internen-Reflektions-Mikroskopie“ (TIRM) (s. Kapitel 3). Das Teilchen war dabei in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung kritischer Komposition suspendiert. Die Adsorptionspräferenz der Glasfläche kann durch chemische Behandlung der Oberfläche variiert werden. Auf diese Weise konnten sowohl symmetrische als auch antisymmetrische Randbedingungen realisiert werden. Das Gesamtpotential  $\Phi$  setzt sich aus elektrostatischen Wechselwirkungen und dem kritischen Casimirpotential zusammen. In Abb. 2.9a sind die experimentellen Daten für symmetrische Randbedingungen zu sehen. In der Nähe der kritischen Temperatur ziehen sich Teilchen und Substrat an, im Zusammenspiel mit der repulsiven Elektrostatik bildet sich ein Potentialtopf aus. Die Stärke der Attraktion wächst mit zunehmender Annäherung an die kritische Temperatur, die Potentialtöpfe werden also tiefer. Setzt man in Gleichung 2.4 die experimentellen Parameter ein, so ergeben sich die theoretischen Vorhersagen für die kritischen Casimirpotentiale (schwarze Linien), die für Abstände, bei denen die elektrostatische Wechselwirkung vernachlässigbar ist, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen sind. Für antisymmetrische Randbedingungen ist eine temperaturabhängige Repulsion zu beobachten (s. Abb. 2.9b): Der mittlere Teilchen-Wand-Abstand wächst mit steigender Temperatur. Diese Repulsion stimmt ebenfalls gut mit den theoretischen Vorhersagen für unendlich starke Oberflä-





**Abbildung 2.10** – a) Hydrophile Polystyrolteilchen ( $R = 1.2 \mu\text{m}$ ), die in einer kritischen Mischung aus Wasser-2,6-Lutidin über einem chemisch strukturiertem Substrat suspendiert sind. Die linke Seite des Substrats adsorbiert bevorzugt Wasser, die Rechte Lutidin. b) Experimentell ermitteltes kritisches Casimirpotential in Abhängigkeit der Position entlang des strukturierten Substrates für verschiedene Temperaturen [128].

chenfelder überein. Bei der Anpassung der Theorie wurden Temperatur und Abstand im Rahmen der Messungengenauigkeit angefitet.

Im gleichen Jahr sind laterale kritische Casimirkräfte auch auf chemisch strukturierten Substraten mit Videomikroskopie nachgewiesen worden [128]. Im Gegensatz zu den TIRM-Experimenten wurden diese Messungen an mehreren Teilchen gleichzeitig durchgeführt. Ansonsten unterscheiden sich die beiden Messsysteme nur in der Messmethode und der chemischen Struktur der Substrate. In Abb. 2.10a ist ein Substrat zu sehen, das auf der linken Seite hydrophil und auf der rechten Seite hydrophob beschichtet wurde. Die hydrophilen Teilchen ziehen sich nahe der kritischen Temperatur gegenseitig an. Die Wechselwirkung mit dem Substrat ist auf der linken Hälfte ebenfalls attraktiv, auf der rechten Seite jedoch repulsiv. Dies führt zu einer nahezu perfekten Monolage aus Teilchen auf der linken Substrathälfte, während sich auf der rechten Seite lokale Anhäufungen von übereinander gestapelten Teilchen bilden. Die temperaturabhängige Auswertung der Videomikroskopiebilder ergibt die lateralen kritischen Casimirkräfte zwischen Teilchen und Wand in Abhängigkeit der Position der Teilchen (s. Abb. 2.10b). Wie zu erwarten, wächst die Stärke der attraktiven und repulsiven Kräfte bei Annäherung an die kritische Temperatur. Theoretisch wäre eine stufenförmige Potentialform zu erwarten gewesen, die Abweichungen der experimentellen Ergebnisse sind auf ungenaue chemische Strukturen zurückzuführen [134].

Erst kürzlich ist ein Übersichtsartikel [47] erschienen, in dem bisherige experimentelle und theoretische Studien zu kritischen Casimirkräften zusammenfassend dargestellt werden.



## 3 Messung ultrakleiner Kräfte

Die Wechselwirkungen zwischen mikroskopischen Objekten sind schwach und können nur mit besonders sensitiven Messmethoden nachgewiesen werden. Typische Potentiale sind von der Größenordnung der thermischen Energie, angreifende Kräfte liegen im Pico- bis Femtonewtonbereich. Selbst Rasterkraftmikroskope, die als hochpräzise Messinstrumente gelten [36], stoßen hier bisweilen an ihre Auflösungsgrenze. Die Totale-Interne-Reflektions-Mikroskopie ist hingegen hervorragend geeignet, um Kräfte im Pico- bis Femtonewtonbereich zwischen einem kolloidalen Teilchen, das in einer Flüssigkeit suspendiert ist, und einem Substrat aufzulösen [110]. Charakteristisch für kolloidale Teilchen ist ihre geringe Masse, aufgrund derer sie Brownscher Bewegung [22, 149] unterliegen. Der Ursprung dieses stochastischen Phänomens ist auf die thermischen Fluktuationen der Flüssigkeits- bzw. Gasmoleküle zurückzuführen, die Impulse auf die Teilchen übertragen. In TIRM-Experimenten wird die Brownsche Bewegung eines kolloidalen Teilchens mit evaneszenter Lichtstreuung nicht-invasiv detektiert. Während andere Methoden durch thermisches Rauschen in der Auflösung begrenzt werden, entspricht das Rauschen in TIRM-Experimenten dem eigentlichen Messsignal. Dies erklärt die herausragende Sensitivität der Methode. Durch eine statistische Auswertung der Daten mit Hilfe des Boltzmann-Faktors lässt sich das Potential berechnen. Aus einer hydrodynamischen Datenanalyse erhält man die absoluten Abstände zwischen Teilchen und Wand.

TIRM wurde 1986 von Prieve et al. [111] entwickelt. Seitdem sind verschiedenste kolloidale Wechselwirkungen mit dieser Methode gemessen worden. Dazu gehören u. A. elektrostatische Doppellagenkräfte [41] und van-der-Waals-Kräfte [7], sterische Wechselwirkungen [77], Lichtkräfte [146], entropische Verarmungskräfte [63, 62, 115], sowie magnetische Wechselwirkungen [16]. Am Anfang dieses Kapitels werden die kolloidalen Kräfte eingeführt, die in den folgenden Messungen relevant sind. Für einen detaillierten Überblick über die Messmethode und ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten sei auf die Übersichtsartikel [14, 145, 110] verwiesen.

Nach der Erläuterung des Aufbaus und des Auswerteverfahrens eines typischen TIRM-Experimentes wird im mittleren Teil dieses Kapitels nachgewiesen, dass die Methode hervorragend geeignet ist, um Kräfte in kritischen binären Flüssigkeiten zu bestimmen. Lichtstreuung an den kritischen Fluktuationen macht eine optische Untersuchung der kolloidalen Wechselwirkungen nahezu unmöglich. Das evaneszente Feld, mit dessen Hilfe die Brownsche Bewegung des kolloidalen Teilchens in TIRM-Experimenten untersucht wird, wird zwar auch an den kritischen Fluktuationen gestreut, aufgrund seiner kurzen Eindringtiefe ist dieses Hintergrundsignal im Vergleich zur Streuung am Teilchen jedoch vernachlässigbar klein. Über den Nachweis der Anwendbarkeit hinaus wird in diesem Abschnitt detailliert untersucht, welchen Einfluss die verschiedenen kritischen Phänomene auf die Messmethode haben.

In dieser Arbeit wird die TIRM-Methode erstmals mit einem zusätzlichen Streuexperiment kombiniert, das am Ende dieses Kapitels vorgestellt wird. Die Intensität von Licht, das an kritischen Fluktuationen einer binären Flüssigkeit gestreut wird, ist stark temperaturabhängig und ermöglicht die Bestimmung der kritischen Temperatur. Darüberhinaus kann die Streuintensität benutzt werden, um die Temperaturstabilität nahe des kritischen Punktes zu erhöhen. Auf diese Weise wird die Bestimmung kritischer Casimirkräfte optimiert.

### 3.1 Typische kolloidale Wechselwirkungen

Die DLVO-Theorie [69], die nach Dejarguin, Landau, Verwey und Overbeek benannt ist, beschreibt kolloidale Wechselwirkungen zwischen geladenen Körpern, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind. Diese Theorie beinhaltet elektrostatische Doppellagenpotentiale und van-der-Waals-Wechselwirkungen. In typischen TIRM-Potentialen muss zusätzlich der lineare Gravitationsbeitrag zum Gesamtpotential berücksichtigt werden.

#### Elektrostatische Doppellagenpotentiale

Das elektrostatische Potential zwischen zwei suspendierten Körpern weicht stark vom Coulombverhalten ab, wenn Ionen in der Flüssigkeit vorhanden sind. Insbesondere polare Flüssigkeiten wie Wasser enthalten aufgrund der Dissoziation von Flüssigkeits- und Oberflächenmolekülen der suspendierten Körper stets Ionen. Die freien Ladungsträger ordnen sich in Doppellagenschichten an und schirmen so die Oberflächenladungen der beiden Körper ab. Das resultierende elektrostatische Wechselwirkungspotential  $\Phi_{DL}$  fällt exponentiell mit wachsendem Abstand der Körper ab [69, 24]:

$$\Phi_{DL}(z) = A \cdot e^{-\kappa z} . \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $A$  ein systemabhängiger Vorfaktor, der von den Oberflächenladungen und der Ionenkonzentration der Flüssigkeit abhängt. Die Reichweite der Wechselwirkung ist durch die Debyesche Abschirmlänge  $\kappa^{-1}$  gegeben, die in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung kritischer Komposition typischerweise  $\kappa^{-1} = 12 \text{ nm}$  ergibt. Der allgemeine Zusammenhang zwischen der inversen Abschirmlänge  $\kappa$  und der Ionenkonzentration ist [24]:

$$\kappa = \left( \frac{2e^2}{\varepsilon k_B T} \sum_i \rho_i z_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} . \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnet  $\varepsilon$  die statische relative Permittivität des Lösungsmittels (für Wasser-Lutidin-Mischungen kritischer Komposition ist  $\varepsilon = 57$  [75]),  $\rho_i$  die Ionenkonzentration der Ionensorte  $i$ ,  $z_i$  ihre Wertigkeit und  $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  die Elementarladung. Mit steigender Ionenkonzentration nimmt die Reichweite der Doppellagenkräfte daher ab. In den folgenden TIRM-Experimenten werden Kugel und Wand mit gleichnamigen Oberflächenladungen verwendet, so dass der Kontakt des Teilchens mit dem Substrat aufgrund der repulsiven Doppellagenkraft verhindert wird.

### Van-der-Waals-Potentiale

Neben den Doppellagenkräften beinhaltet die DLVO-Theorie auch van-der-Waals-Wechselwirkungen  $\Phi_{\text{vdW}}$ , die durch molekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen induziert werden. Integration über die molekularen Dipolmomente ergibt für die Kugel-Wand-Geometrie die folgende Abstandsabhängigkeit [7]:

$$\Phi_{\text{vdW}} = A(\nu) \left( \frac{R}{z} + \frac{1}{2 + \frac{z}{R}} - \ln \left( 1 + \frac{2R}{z} \right) \right). \quad (3.3)$$

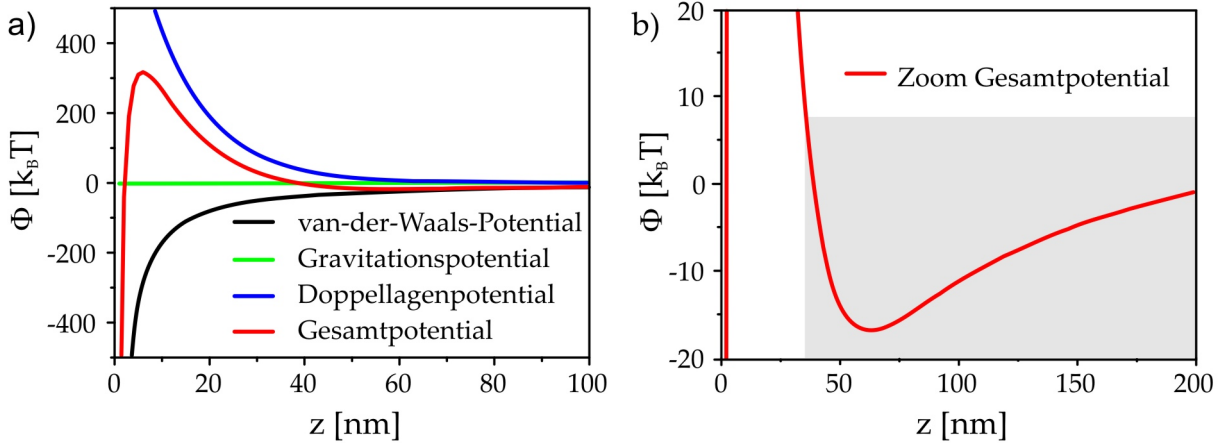
Die Hamakerkonstante  $A(\nu)$  hängt von der dielektrischen Permittivität des Partikels  $\varepsilon_1$ , des Substrats  $\varepsilon_2$  und des umgebenden Mediums  $\varepsilon_3$  wie folgt ab:

$$A(\nu) \propto \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right). \quad (3.4)$$

Sie ist frequenzabhängig, die gesamte van-der-Waals-Kraft ergibt sich durch Summation über alle relevanten Frequenzen. Die Wechselwirkung kann daher in einen statischen Anteil  $\Phi_{\text{vdW},0}$  und einen frequenzabhängigen Anteil, der auch als Dispersionskraft bezeichnet wird, zerlegt werden. Für kleine Abstände  $z \ll R$  lässt sich Gl. 3.3 näherungsweise zu  $\Phi_{\text{vdW}} \approx -\frac{A(\nu)R}{6z}$  [24, 7] vereinfachen. In aller Regel sind Van-der-Waals-Kräfte attraktiv, nur für Materialkombinationen mit  $\varepsilon_1 < \varepsilon_3 < \varepsilon_2$  wurden repulsive van-der-Waals-Kräfte beobachtet [93, 38, 98, 133], bei denen die Hamakerkonstante negative Werte annimmt. Die starke Attraktion der extrem kurzreichweitigen Kraft (die Reichweite beträgt typischerweise einige hundert Angström) führt in kolloidalen Systemen zu einer Adhäsion der suspendierten Körper, wenn die Attraktion nicht durch repulsive Kräfte kompensiert wird. Das Frequenzspektrum, das bei der Berechnung der Dispersionskraft berücksichtigt werden muss, ist diskret, es besteht aus Vielfachen der Grundfrequenz  $\nu_0 = \frac{2\pi k_B T}{\hbar}$ , die auch Matsubarafrequenzen genannt werden. In Gl. 3.4 wird in der quantenelektrodynamischen Lifshitz-Theorie daher über die Matsubarafrequenzen aufsummiert [24]. Für Abstände  $z > 5 - 10$  nm muss die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes  $c$  berücksichtigt werden. Eine Kopplung der fluktuierenden Dipolmomente kommt nur dann zustande, wenn die Dipolmomente in der Zeit  $\tau$ , die die elektromagnetische Welle benötigt, um den zweifachen Abstand der Körper zurückzulegen, nicht zerfallen. Dies ist nur für Frequenzen  $\nu < 1/\tau = c/2z$  gegeben. Je größer der Abstand zweier Dipolmomente ist, um so weniger Frequenzen tragen zur Dispersionskraft bei, der Einfluss großer Frequenzen nimmt durch diesen Retardierungseffekt immer weiter ab. Auf den statischen Anteil der van-der-Waals-Kräfte hat die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts keinen Einfluss. Dieser wird nur durch elektrostatische Abschirmung abgeschwächt [24]:

$$\Phi_{\text{vdW},0} \approx -\frac{A_0 R}{6z} \cdot T(z) \text{ mit } T(z) = (1 + 2\kappa z) e^{-2\kappa z}. \quad (3.5)$$

Die Mobilität der Ionen ist so gering, dass sie nicht in hinreichender Zeit auf Dipolfluktuationen reagieren können. Daher ist die Auswirkung der Ionen auf die Dispersionskraft vernachlässigbar. Weiterführende Literatur über van-der-Waals-Kräfte ist z. B. im Lehrbuch [105] zu finden.



**Abbildung 3.1** – Skizze der Wechselwirkung zwischen einem geladenen, runden Teilchen und einer Wand: Zusammenspiel von van-der-Waals-, Gravitations- und Doppellagenpotential. a) Darstellung aller Einzelpotentiale und des resultierenden Gesamtpotentials (rote Linie). b) Vergrößerter Ausschnitt des Gesamtpotentials. Der grau hinterlegte Bereich des Potentials ist in klassischen TIRM-Experimenten zugänglich.

### Gravitationspotential

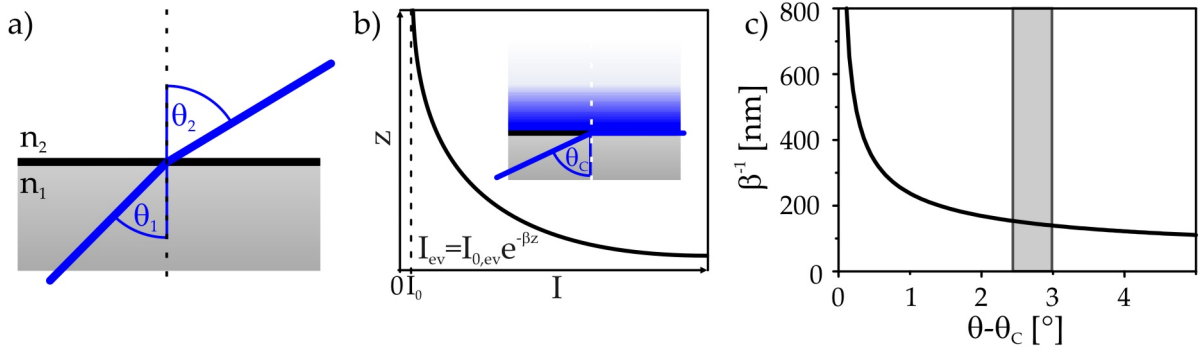
Das Gravitationspotential  $\Phi_{\text{Grav}}$  besitzt eine lineare Abstandsabhängigkeit.

$$\Phi_{\text{Grav}}(z) = (\rho_{\text{Kol}} - \rho_{\text{Lsg}}) \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 g z = F_{\text{Grav}} z. \quad (3.6)$$

Dabei beschreibt  $\rho_{\text{Kol}} - \rho_{\text{Lsg}}$  den Dichteunterschied zwischen Teilchen und Lösungsmittel und  $g = 9.81 \text{ m/s}^2$  steht für die Erdbeschleunigung. Im Folgenden wird der Lichtdruck, der z.B. in den folgenden Experimenten von einer optischen Pinzette ausgeübt wird, einer effektiven Gewichtskraft zugerechnet. Dies bietet sich an, da auch dieses Potential eine lineare Abstandsabhängigkeit aufweist.

### Zusammenspiel der Wechselwirkungen

In Abb.3.1 ist die Skizze eines typisches TIRM-Potential zu sehen, das sich aus einem attraktiven, kurzreichweitigen van-der-Waals-Potential (schwarze Linie), einem repulsiven Doppellagen-Potential (blaue Linie) und einem attraktiven, linearen Gravitationspotential (grüne Linie) zusammensetzt. Durch das Zusammenspiel der verschiedenen Potentiale ergibt sich ein Gesamtpotential (rote Linie), das bei großen Partikel-Wand-Abständen vom linearen Gravitationspotential dominiert wird. Bei einem mittleren Abstand bildet sich ein Potentialminimum aus, dessen Eigenschaften hauptsächlich durch das Zusammenspiel der repulsiven elektrostatischen Doppellagenkräften und der attraktiven Gravitation bestimmt werden. Nahe der Wand dominieren attraktive kurzreichweitige van-der-Waals-Kräfte, so dass sich für sehr kleine Partikel-Wand-Abstände ein weiteres tiefes Minimum ausbildet. Das Sondenpartikel fluktuiert in typischen TIRM-Messungen im sekundären Minimum, das sich in mittlerer Entfernung der Wand befindet.



**Abbildung 3.2** – a) Lichtbrechung beim Übergang von einem optisch dichteren Medium mit Brechungsindex  $n_1$  in ein optisch dünneres Medium mit Brechungsindex  $n_2$ . b) Intensität des evaneszenten Feldes, das bei Totalreflektion auftritt, in Abhängigkeit des Abstands zur Grenzfläche. c) Zusammenhang zwischen der Eindringtiefe des evaneszenten Feldes und dem Einfallswinkel. Die Berechnungen beziehen sich auf die Grenzfläche zwischen einem Glassubstrat ( $n_1 = 1.47$ ) und einer kritischen Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin ( $n_2 = 1.38$  [72]) an der Licht der Wellenlänge  $\lambda = 437$  nm totalreflektiert wird. Der grau hinterlegte Bereich entspricht den Einfallswinkeln, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden.

## 3.2 Totale-Interne-Reflektions-Mikroskopie

Trifft Licht auf eine Grenzfläche zweier Medien mit Brechungsindizes  $n_1$  bzw.  $n_2$ , so wird ein Teil der Strahlung reflektiert, ein anderer Teil hingegen gebrochen. Das Snelliussche Brechungsgesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen Einfallswinkel  $\theta_1$  und Ausfallswinkel  $\theta_2$ :

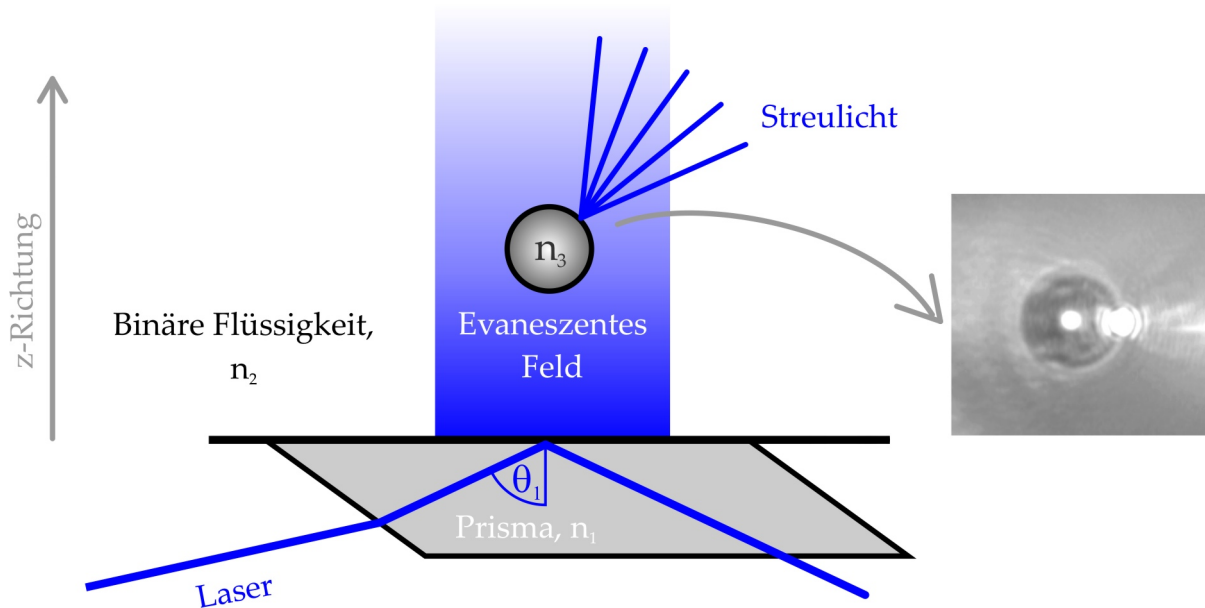
$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) . \quad (3.7)$$

Ist  $n_1 > n_2$ , so wird der Strahl vom Lot weg gebrochen (s. Abb. 3.2a). Ab einem kritischen Einfallswinkel  $\theta_C = \sin^{-1}(n_1/n_2)$  tritt Totalreflektion auf. Obwohl hinter der Grenzfläche in  $z$ -Richtung kein Energiefluss stattfindet, fällt die Amplitude der elektromagnetischen Welle aus Gründen der Stetigkeit nicht abrupt sondern exponentiell auf null ab. Man spricht daher von einer „dahinschwindenden“, evaneszenten Welle, die parallel zur Grenzfläche propagiert. Die Intensität der evaneszenten Welle berechnet sich zu (vgl. Abb. 3.2b):

$$I_{ev}(z) = I_{0, ev} e^{-\beta z} . \quad (3.8)$$

Dabei bezeichnet  $\beta^{-1}$  die Eindringtiefe, die neben den optischen Eigenschaften der Medien und der Wellenlänge des Lichtes  $\lambda$  insbesondere von dem Einfallswinkel  $\theta_1$  abhängt [118]:

$$\beta^{-1} = \frac{\lambda}{4\pi n_1 \sqrt{\sin^2(\theta_1) - \sin^2(\theta_c)}} . \quad (3.9)$$



**Abbildung 3.3** – Skizze der Totalen-Intern-Reflektions-Mikroskopie: Ein Laser wird an der Grenzfläche zwischen Prisma und Flüssigkeit totalreflektiert. Dadurch entsteht ein evaneszentes Feld, das an einem kolloidalen Partikel gestreut wird. Der Abstand zwischen Teilchen und Wand kann aus dem Streusignal ermittelt werden. Rechts: Aufsicht auf ein Teilchen ( $R = 5 \mu\text{m}$ ), an dem das evaneszente Feld gestreut wird. Das Streulicht wird aus dem Feld in Richtung Detektor ausgekoppelt.

In Abbildung 3.2c ist der Zusammenhang zwischen Eindringtiefe und Einfallswinkel für experimentell relevante Parameter dargestellt. Befindet sich nun ein Teilchen mit Brechungsindex  $n_3 > n_2$  nah an der Wand, so wird das evaneszente Feld am Teilchen gestreut. Diesen Effekt nennt man auch *frustrierte* Totalreflektion. Die Intensität des gestreuten Lichtes kann mit Hilfe der Mie-Streutheorie berechnet werden [89, 28]. Bei geeigneter Wahl der optischen Parameter ergibt sich für einkomponentige Flüssigkeiten eine exponentielle Abstandsabhängigkeit der Streuintensität  $I$  [66]:

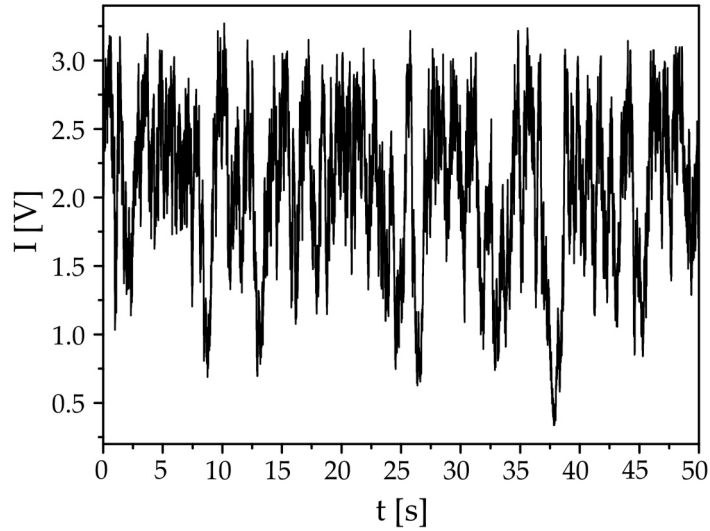
$$I(z) = I_0 e^{-\beta z}. \quad (3.10)$$

Hierbei bezeichnet  $I_0$  die Streuintensität, die durch den Kontakt von Teilchen und Wand entsteht. Durch die Detektion des Streulichtes kann die Brownsche Bewegung eines Teilchen aufgezeichnet werden. Eine Prinzipskizze von TIRM ist in Ab.3.3 zu sehen. Das Bild auf der rechten Seite zeigt ein kolloidales Teilchen mit Radius  $R = 5 \mu\text{m}$  in Aufsicht, an dem ein evaneszentes Feld gestreut wird.

### 3.3 Datenauswertung

Aus der Brownschen Bewegung eines kolloidalen Partikels kann das Potential zwischen Teilchen und Substrat ermittelt werden. Dafür müssen zunächst die Streuintensitäten





**Abbildung 3.4** – Zeitlicher Verlauf der Streuintensität während der ersten 50s einer exemplarisch ausgewählten TIRM-Messung.

in Partikel-Wand-Abstände umgerechnet werden. Die Häufigkeitsverteilung der Abstände kann durch Anwendung des Boltzmannfaktors zur Potentialbestimmung herangezogen werden. Abb. 3.4 zeigt einen typischen zeitlichen Verlauf der Streuintensität. Von dieser muss zunächst der Hintergrund, der größtenteils durch Streuung an Oberflächenrauigkeiten entsteht, abgezogen werden. Wenn die Eindringtiefe nicht zu groß gewählt wird, bewegt sich das kolloidale Teilchen innerhalb einer typischen Messdauer von 15 Minuten aus dem evanszenten Feld heraus, so dass die kleinste gemessene Intensität in guter Näherung dem Hintergrund entspricht. Dieser wird von allen Datensätzen abgezogen bevor ein Intensitätshistogramm gebildet wird (s. Abb. 3.5a). Mit Gleichung 3.10 können die einzelnen Intensitätswerte  $I$  in Abstände  $z$  umgerechnet werden:

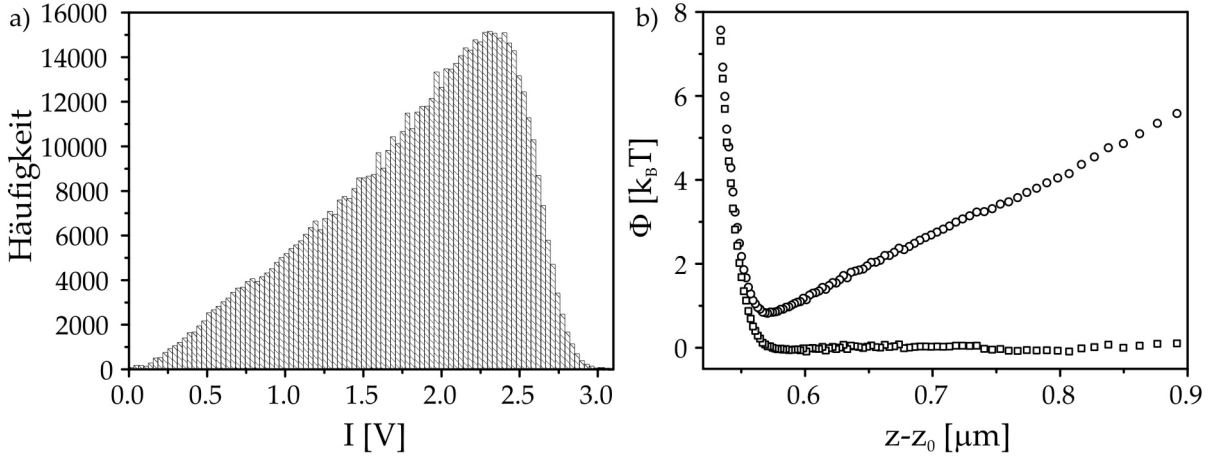
$$z = -\beta^{-1} \ln I(z) + \underbrace{\beta^{-1} \ln I_0}_{z_0}. \quad (3.11)$$

Da die Konstante  $I_0$  (s. Gleichung 3.8) nicht bekannt ist, können auf diese Weise nur relative Abstände  $z - z_0$  berechnet werden. Im folgendem Abschnitt wird eine hydrodynamische Methode zur Datenauswertung vorgestellt, die die Bestimmung absoluter Abstände erlaubt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $p(z)$  der Abstände wird aus der Häufigkeitsverteilung der Intensitäten  $N(I)$  berechnet [110]:

$$p(z) = \frac{dI}{dz} N(I) = -\beta I(z) N(I). \quad (3.12)$$

Der Boltzmann-Faktor

$$p(z) = p_0 \cdot e^{-\frac{\Phi}{k_B T}} \quad (3.13)$$



**Abbildung 3.5** – a) Intensitätshistogramm, das aus dem Datensatz berechnet wurde, der bereits in Abb.3.4 verwendet wurde. b) Zugehöriges Potential mit(○) und abzüglich des linearen gravitativen Beitrags (□).

erlaubt es schließlich, aus der Wahrscheinlichkeitsfunktion der Abstände das Potential  $\Phi(z)$  zu bestimmen:

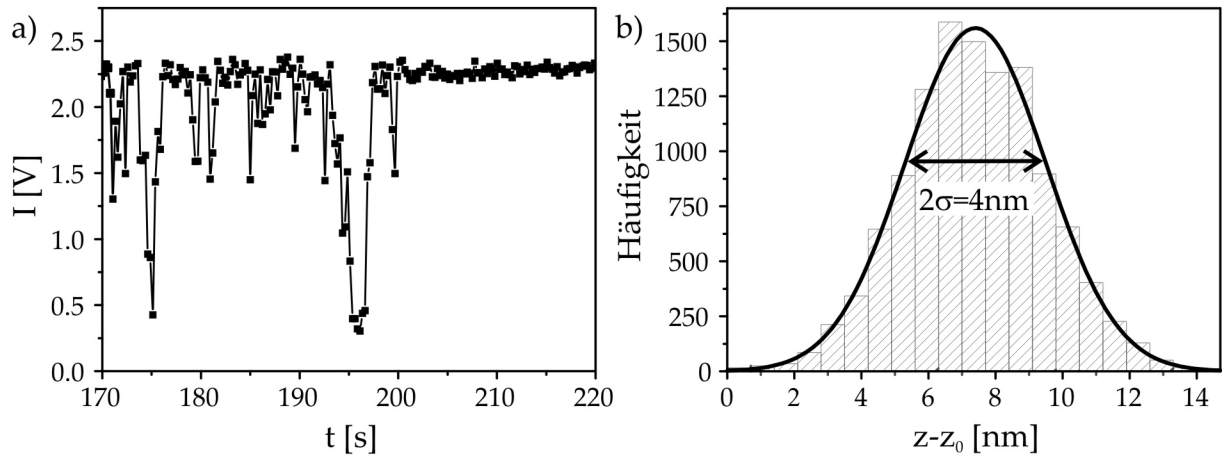
$$\frac{\Phi(z)}{k_B T} = -\ln \left( \frac{p(z)}{p_0} \right) = -\ln \left( -\beta e^{-\beta z} N(I) \right) + \underbrace{\ln \left( \frac{p_0}{I_0} \right)}_{\Phi_0}. \quad (3.14)$$

Hierbei ist  $p_0$  eine unbestimmte Konstante. Das Potential ist daher bis auf eine Konstante  $\Phi_0$  bestimmt, der Referenzpunkt des Potentials ist jedoch ohnehin frei wählbar. Abb.3.5b zeigt ein typisches TIRM-Potential, das sich aus dem Gravitations- und einem elektrostatischen Potential zusammensetzt. Van-der-Waals-Kräfte sind aufgrund des großen Abstandes zwischen Teilchen und Wand nicht detektiert worden. Das Gravitationspotential hängt linear vom Abstand ab, es wird im Folgenden vom Gesamtpotential  $\Phi$  abgezogen. Exemplarisch ist dies in Abb.3.5b durchgeführt worden.

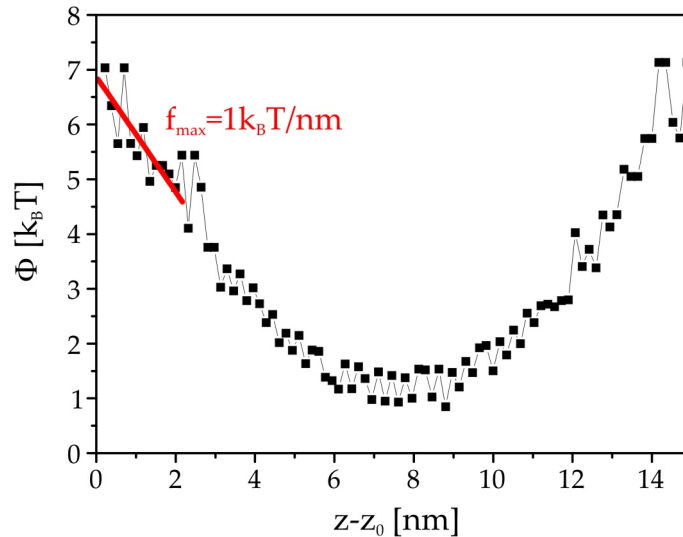
### Auflösungsgrenzen

Schlechte Statistik, Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Eindringtiefe und die Polydispersität der kolloidalen Teilchen sind mögliche Fehlerquellen bei der Potentialbestimmung [61]. Die Statistik hängt von der Dauer der Messung und der Position des Partikels ab. Der Messfehler ist z. B. für große Abstände zwischen Teilchen und Wand verhältnismäßig groß, weil sich das Teilchen an diesen Positionen selten aufhält.

Der Fehler, der sich aus der Ermittlung der Eindringtiefen ergibt, ist für die folgenden Experimente relativ klein, da mit kurzen Eindringtiefen gemessen wird ( $0.153 \mu m \geq \beta^{-1} \geq 0.141 \mu m$ ). Aus Abb.3.2c geht hervor, dass kleine Ungenauigkeiten in der Winkeleinstellung in diesem Parameterbereich einen verschwindend geringen Einfluss auf die Eindringtiefe haben.



**Abbildung 3.6** – Bestimmung der Ortsauflösung. a) Zeitlicher Verlauf der Streuintensität, gemessen an einem  $R = 0.75\ \mu\text{m}$  großen kolloidalen Teilchen in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung. Das Teilchen haftet nach einiger Zeit irreversibel an der Oberfläche. Für die weitere Auswertung wurde nur der Teil des Signals verwendet, in dem keine Kolloidbewegung mehr detektiert wurde ( $t > 205\text{ s}$ ). b) Abstandshistogramm: Es ergibt sich eine Standardabweichung von  $\pm 2\text{ nm}$  aus den normalverteilten Daten.



**Abbildung 3.7** – Bestimmung der maximalen Kraftauflösung für Messungen in unmittelbarer Nähe der Wand. Für diese Abschätzung wurde das Rauschen des Messlasers mit der Standardroutine ausgewertet.

Die Ortsauflösung einer TIRM-Messung wird maßgeblich durch das Laserrauschen bestimmt, welches die Brownsche Bewegung überlagert. Der Einfluss dieses Faktors kann durch die Messung eines „klebenden“ Teilchens abgeschätzt werden. Wenn sich ein kolloidales Partikel z. B. durch starke Salzzugabe sehr nah an der Wand befindet, werden van-der-Waals-Kräfte relevant, die das Teilchen irreversibel an der Oberfläche anhaften lassen. In Abb. 3.6a ist das Streusignal eines kolloidalen Teilchens zu sehen, das sich zunächst frei bewegt, bis es bei  $t \approx 200$  s an der Wand anhaftet. Analysiert wird der Signalbereich für  $t > 205$  s mit den üblichen Routinen zur Potentialbestimmung. Das Rauschen ist in diesem Fall ausschließlich auf Intensitätsschwankungen des Lasers und elektronisches Rauschen und nicht auf die Bewegung des Partikels zurückzuführen. Werden diese Intensitätsfluktuationen dennoch als Kolloidbewegung interpretiert, ergibt sich eine Standardabweichung von  $\sigma = \pm 2$  nm. In dieser Größenordnung liegt die örtlichen Auflösungsgrenze der TIRM-Experimente.

Da TIRM-Experimente äußerst sensitiv sind, werden die meisten Messungen durch die obere Grenze der Kraftauflösung limitiert. In der Nähe der Wand treten besonders große elektrostatische Kräfte auf, die in der Größenordnung der oberen Auflösungsgrenze liegen. Daher werden die Daten aus Abb. 3.6a mit der üblichen Routine zur Potentialbestimmung ausgewertet. Die Kraftauflösung entspricht der Steigung des aus dem Laserrauschen berechneten Potentials in Abb. 3.7. Eine obere Abschätzung der Kraftauflösung ergibt  $f_{\max} = 1 \text{ } k_B T / \text{nm} \approx 4.1 \text{ pN}$  für  $T \approx 300 \text{ K}$ .

### 3.4 Hydrodynamische Abstandsbestimmung

Die Häufigkeit der Zusammenstöße mit Flüssigkeitsmolekülen beeinflusst die Mobilität  $\mu$  und damit auch den Diffusionskoeffizienten  $D$  kolloidaler Teilchen:

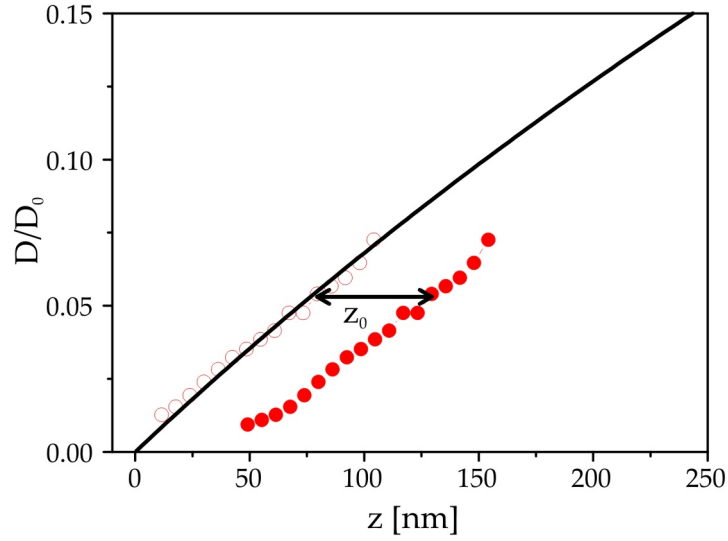
$$D = \mu \cdot k_B T. \quad (3.15)$$

Diese Gleichung ist als Stokes-Einstein-Gleichung bekannt. Setzt man die Mobilität eines Teilchens mit Radius  $R$ , das sich in einem großen Flüssigkeitsvolumen befindet, in die Stokes-Einstein-Gleichung ein, so ergibt sich der Diffusionskoeffizient zu:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}. \quad (3.16)$$

Dabei bezeichnet  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels. In der Nähe einer Wand wird die Bewegung des Teilchens erschwert. Das Strömungsfeld der Flüssigkeit ändert sich und führt zu hydrodynamischen Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Wand. Die angreifenden Kräfte sind dissipativer Natur, haben also keine Auswirkung auf das Gesamtpotential, führen jedoch zu einer Änderung der Dynamik des Teilchens. Die reduzierte Mobilität des kolloidalen Teilchens bewirkt eine Abstandsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Sind Teilchen und Wand in Kontakt, so fällt der Diffusionskoeffizient auf Null ab, während er sich in weiter Entfernung von der Wand dem Volumenwert  $D_0$  annähert.

Grundsätzlich müssen Bewegungen senkrecht und parallel zur Wand unterschieden werden [101], in dieser Arbeit werden jedoch ausschließlich Bewegungen senkrecht zur Wand



**Abbildung 3.8** – Abstandsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten eines Polystyrolpartikels mit  $R = 0.75 \mu\text{m}$ , das in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung suspendiert ist. Die schwarze Linie entspricht den Vorhersagen der Brennerformel, die offenen roten Punkte entsprechen den Datenpunkten, die bereits um  $z_0$  verschoben wurden, die geschlossenen Punkte zeigen die unverschobenen Daten.

untersucht. Für diesen Fall und unter der Voraussetzung, dass  $z \ll R$  ist, hat Brenner [20] die folgende Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Partikel-Wand-Abstand  $z$  hergeleitet [101]:

$$D(z) = D_0 \cdot \left( \frac{R}{z} + 0.2 \cdot \ln \left( \frac{R}{z} \right) + 0.9712 \right)^{-1}. \quad (3.17)$$

Experimentell wird der Diffusionskoeffizient über Messung des mittleren Verschiebungsquadrats  $\langle \Delta z - z_0 \rangle^2$  bestimmt:

$$\langle \Delta z - z_0 \rangle^2 = 2D(z) \Delta t. \quad (3.18)$$

Abb.3.8 vergleicht die theoretische Vorhersage mit der experimentell ermittelten Abstandsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Die Datenpunkte sind gegenüber der Theoriekurve um die Konstante  $z_0$  (s. Gleichung 3.11) verschoben. Mit der Bestimmung dieses Parameters können für die ermittelten Potentiale absolute Abstände angegeben werden [101]. Aus der Bewegungsgleichung des kolloidalen Teilchens, der Langevin-Gleichung [114], lässt sich herleiten, dass Gleichung 3.18 streng genommen nur dann gültig ist, wenn sowohl die Kraft als auch der Diffusionskoeffizient auf der Strecke, die das Teilchen in  $\Delta t$  zurücklegt, als konstant betrachtet werden können [101]. Es ist daher sinnvoll, die experimentellen Daten mit hoher Frequenz aufzunehmen, so dass die mittlere Verschiebung in einem Messintervall möglichst gering ausfällt. Auf der anderen Seite sollte die Distanz, die das Teilchen zwischen zwei Messschritten zurücklegt, die Abstandsaufösung der Messmetho-

de nicht unterschreiten. Die mittlere Verschiebung eines kolloidalen Teilchens vor einer Wand ist für Abstände am kleinsten, bei denen die konservativen Kräfte minimal sind und sowohl der Diffusionskoeffizient als auch sein Gradient kleine Werte annehmen. Es hat sich gezeigt, dass die Standardabweichung der mittleren Verschiebung eines kolloidalen Teilchens vor einer Wand für alle Messungen, die in dieser Arbeit präsentiert werden, während einer Messdauer von 1 ms und für Abstände  $z \leq 200$  nm die Auflösungsgrenze von ca. 2 nm nicht unterschreitet. Die Messfrequenz ist somit ausreichend klein gewählt. Der Einfluss von Kraft- oder Diffusionsgradienten auf die hydrodynamische Auswertung wächst mit sinkender Frequenz. Es wurde überprüft, dass die Halbierung der Messfrequenz keine Auswirkungen auf den experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten hat, daher ist die Messfrequenz hinreichend groß gewählt worden, um die angreifenden Kräfte und den Diffusionskoeffizient während der Aufnahme eines Messpunktes als konstant zu betrachten.

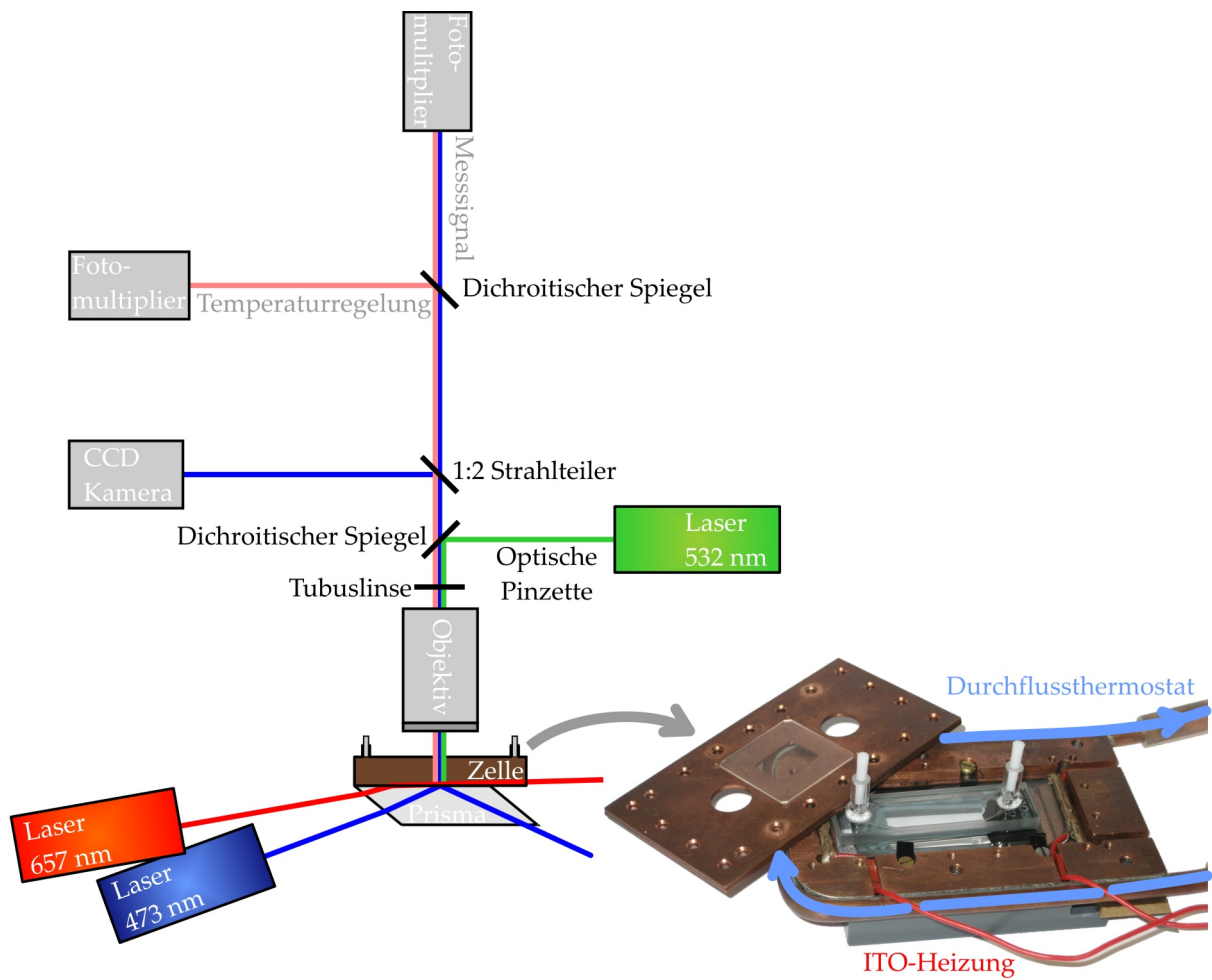
Eine im Vergleich zur vorgestellten Vorgehensweise leicht vereinfachte hydrodynamische Auswertung wurde von Bevan et al. entwickelt [8]. Statt einer zeitintensiven orts aufgelösten Berechnung des Diffusionskoeffizienten für jeden einzelnen Abstand wird hier ein gewichteter Mittelwert über alle Abstände gebildet. Dieses Verfahren wurde am Institut im Rahmen einer Diplomarbeit automatisiert [84] und in verschiedenen Dissertationen erfolgreich verwendet [61, 64]. Auch in den folgenden Experimenten ist diese Auswertoutine angewendet worden.

### 3.5 Aufbau

Ein TIRM-Experiment ist bereits mit wenigen optischen Komponenten realisierbar: Es wird ein Laser benötigt, der an der Grenzfläche eines Glassubstrates und einer Kolloid-Suspension totalreflektiert wird. Das an den kolloidalen Teilchen gestreute Licht wird über eine Mikroskopoptik mit einem Fotomultiplier detektiert. Mittels einer CCD-Kamera kann die Messposition auf der Probe ausgewählt werden. Desweiteren wird eine optische Pinzette eingekoppelt, um die Bewegung des Teilchens lateral einzuschränken. Einige zusätzliche Komponenten sind für temperaturabhängige Messungen erforderlich. Es wird ein beheizbarer Probenhalter eingesetzt, der über ein Durchflussthermostat temperiert wird. Die hochpräzise Temperaturregelung erfolgt mit einer Indium-Zinnoxid-Schicht (im Englischen indium tin oxide, ITO), die zwischen Prisma und Messzelle angebracht ist und als resistive Heizung verwendet wird. Eigentliche Regelungsgröße ist das Signal eines Widerstandsthermometers.

In kritischen Flüssigkeiten wird statt der Temperaturregelung eine Fluktuationsregelung eingesetzt, welche die Temperaturstabilität nochmals verbessert (s. Abschnitt 3.7). Dafür wird ein zweiter Laser der Wellenlänge  $\lambda = 657$  nm verwendet, der parallel zum Zellenboden propagiert und an kritischen Fluktuationen gestreut wird. Das Streulicht wird mit einem weiteren Fotomultiplier detektiert und als temperaturabhängige Regelungsgröße verwendet.

Messlaser, Regelungslaser und die optische Pinzette sind von unterschiedlicher Wellenlänge, so dass die einzelnen Strahlen mit Hilfe dichroitischer Spiegel separiert oder zusammengeführt werden können.



**Abbildung 3.9** – Links: Schematische Skizze der optischen Bauteile des verwendeten TIRM-Experimentes. Rechts: Bild der Messzelle mit temperierbarem Probenhalter.

### Messzelle

Als Messzellen werden Quarzglaszellen (Hellma 136 QS) verwendet, die Stutzen zur Befüllung eines Reservoirs ( $V = 2.6 \mu\text{l}$ ,  $h = 0.2 \text{ mm}$ ) besitzen (s. Abb. 3.9). Diese Zellen werden mit einer Wasser-Lutidin-Mischung gefüllt, in der kolloidale Partikel suspendiert sind. Die Anzahl der Teilchen ist so gering gewählt, dass sich in der Zelle maximal ein Teilchen im Blickfeld befindet. Die Zelle wird mit Teflonstutzen verschlossen, um ein Verdunsten der Flüssigkeit zu verhindern. Unterhalb der Zelle und der ITO-Schicht befindet sich ein Prisma, mit dessen Hilfe der Messlaser so eingekoppelt werden kann, dass er an der Zellenunterseite totalreflektiert wird und das evaneszente Feld am Partikel gestreut wird. Die verschiedenen Komponenten sind mit Immersionsöl optisch verbunden. Der Probenhalter besteht aus Kupfer, so dass der Wärmeaustausch mit dem Durchflussthermostat optimiert wird. Aus dem gleichen Grund ist die Zuleitung des Thermostats mit einer Kupferleitung direkt in die Zellenhalterung integriert. Verschlossen wird der Probenhalter ebenfalls mit einem Kupferdeckel, der Aussparungen für die Stutzen und ein Sichtfenster besitzt (s. Abb. 3.9).

### Messeinheit für TIRM

Ein frequenzverdoppelter, diodengepumpter Festkörperlaser (Cobolt Blues) mit einer Wellenlänge von 473 nm und einer Ausgangsleistung von maximal 20 mW dient als Messlaser. Er ist auf einem Schwenkarm befestigt, so dass der Einfallswinkel des Lasers, und damit auch die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes, variiert werden können. Eine Mikroskopeinheit bestehend aus Objektiv (Zeiss Epiplan 50x) und Tubuslinse (Brennweite  $f = 200 \text{ mm}$ ) bildet einen Teil des Streulichtes auf dem CCD-Chip der Kamera ab. Ausgekoppelt wird das Licht mit Hilfe eines 1:2 Strahlteilers. Bei Bedarf kann die Probe mit einer Schwanenhalslampe oder einer Leuchtdiode von unten beleuchtet werden, so dass neben dem Streufleck auch das kolloidale Teilchen und seine Umgebung beobachtet werden können. Die verbleibenden 66 % des Messsignals werden mit einem Fotomultiplier (Hamamatsu R928 P) detektiert, anschließend verstärkt und mit einem Multifunktions-Datenerfassungssystem (Intelligent Instrumentation UDAS 1001E-4-2) auf dem Messrechner gespeichert.

Ein frequenzverdoppelter Nd:YVO<sub>4</sub> Laser der Wellenlänge 532 nm mit einer maximalen Ausgangsleistung von 50 mW (Soliton DLSOT-50) wird zusätzlich von oben mit Hilfe eines dichroitischen Spiegels in die Zelle eingekoppelt und als zweidimensionale optische Pinzette verwendet [3, 4]. Dafür wird der Laser mit Hilfe des Objektivs in der Messebene schwach fokussiert, so dass sich lateral ein starker Gradient in der Lichtintensität ausbildet. Die Intensitätsunterschiede in Strahlrichtung sind hingegen vernachlässigbar [146]. Auf kolloidale Teilchen, die einen höheren Brechungsindex besitzen als das Lösungsmittel, in dem sie suspendiert sind, wirken optische Gradientenkräfte. Die Teilchen werden in die Richtung der höchsten Laserintensität, in diesem Fall also in die Mitte des Laserstrahls, gezogen. Auf diese Weise wird die laterale Bewegung des Partikels unterdrückt, während es in Strahlrichtung weiterhin Brownsche Bewegung vollführt.

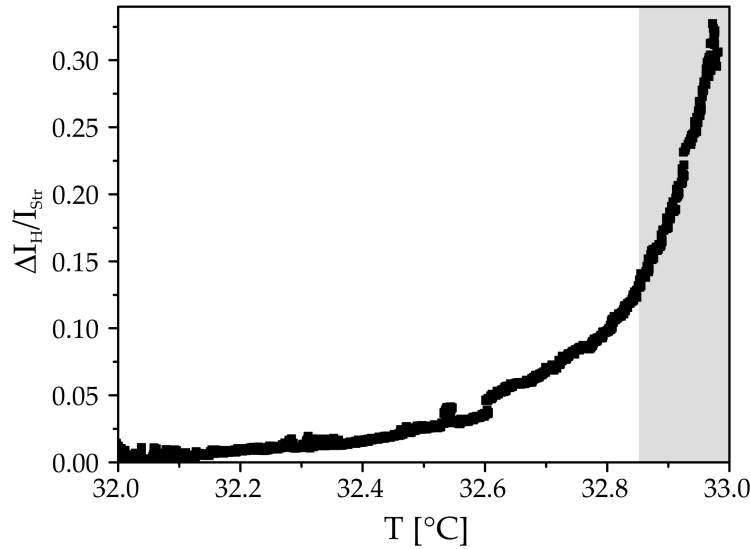


#### Temperaturregelung

Die Umgebungstemperatur der Zelle wird mit Hilfe des temperierbaren Probenhalters und des daran angeschlossenen externen Durchflussthermostats erhöht und stabilisiert. Dies vereinfacht die Temperaturregelung, die nur noch über einen kleinen Temperaturbereich (typischerweise 2 K) erfolgen muss. Eine Glasplatte, die mit Indium-Zinnoxid beschichtet ist, dient als homogene, transparente und resistive Heizung der Zelle. Die Temperatur der Probe wird mit einem Platinwiderstand von etwa 100 Ohm (PT100) gemessen, der an die Außenseite der Glaszelle angeklebt wird. Die Regelung der Temperatur wird elektronisch mit einem Proportional-Integral-Differential (PID) Regler realisiert (Fa. Eurotherm, 2704). Die Temperaturstabilität dieser Methode beträgt  $\pm 5$  mK. Der Einsatz dieser hochpräzisen Temperaturregelung hat die Messung kritischer Casimirkräfte erst möglich gemacht. Allerdings kann die hohe Temperaturstabilität nur über kurze Messdauern aufrecht erhalten werden. Schwankungen der Umgebungstemperatur, die selbst bei Einsatz der Klimaanlage des Raums innerhalb eines Zeitintervalls von 1-2 Stunden auftreten, stören die empfindliche Regelungstechnik. Außerdem wird die Temperatur zunächst außerhalb der Zelle stabilisiert. Während einer Messung muss berücksichtigt werden, dass die Temperaturstabilität an der Messposition verzögert einsetzt. Die gemessenen Temperaturen sind relative Temperaturunterschiede. Um  $T_C - T$  angeben zu können, muss die kritische Temperatur für jede Messreihe möglichst exakt bestimmt werden. Streuexperimente an kritischen Fluktuationen ermöglichen dies zuverlässig und reproduzierbar. Diese Methode kann ebenfalls zur Temperaturstabilisierung in kritischen Flüssigkeiten eingesetzt werden. Durch die später beschriebene Fluktuationsregelung wird die hohe Temperaturstabilität der Temperaturregelung vor allem bezüglich Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität noch übertroffen.

## 3.6 TIRM-Messungen in kritischen binären Flüssigkeiten

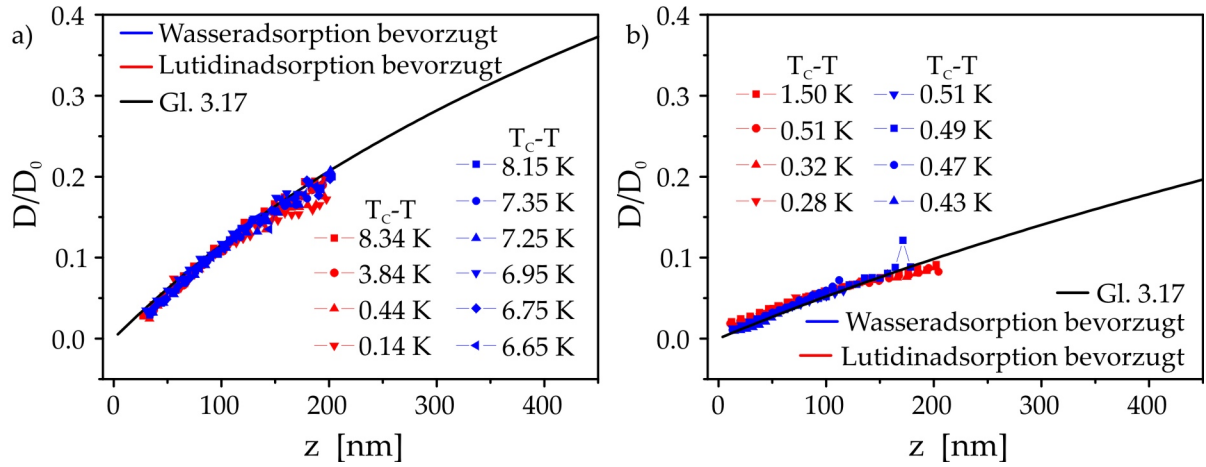
In der Nähe eines kritischen Punktes erscheint eine binäre Flüssigkeit trübe, weil Licht an den kritischen Fluktuationen gestreut wird. Dieses Phänomen der kritischen Opaleszenz erschwert die Messung kolloidaler Wechselwirkungen, die üblicherweise unter Einsatz optischer Messmethoden erfolgt. Zwar beruht auch die Totale-Interne-Reflektionsmikroskopie auf einer optischen Streutechnik, durch die Verwendung evaneszenter Felder kurzer Eindringtiefe wird die Streuung an den Fluktuationen jedoch minimiert. Im Folgenden wird untersucht, wie groß die Streuintensität an kritischen Fluktuationen im Verhältnis zur Streuung am kolloidalen Teilchen ist. In Abb. 3.10 ist zu sehen, dass die Intensität der Streustrahlung wie erwartet mit zunehmender Temperatur anwächst. In der Abbildung ist die Änderung der Streustrahlung an den Fluktuationen auf die mittlere Streuintensität eines Polystyrolteilchens mit Radius  $R = 0.75 \mu\text{m}$  normiert worden. Das Streusignal dieser Partikel ist aufgrund ihrer geringen Größe sehr niedrig. Wird der Radius der Teilchen hingegen verdoppelt, oder der Partikel-Wand-Abstand durch Salzzugabe deutlich verringert, so steigt das mittlere Streusignal ungefähr um den Faktor 3 an. Die größte relative Änderung des Hintergrundstreusignals betrug in dieser Arbeit 15 Prozent, in der Regel liegt sie



**Abbildung 3.10** – Evaneszente Felder werden an den Konzentrationsfluktuationen einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin Mischung gestreut. Die Messdaten zeigen die temperaturabhängige Änderung der Hintergrundstreuintensität  $\Delta I_H$  normiert auf die mittlere Streuintensität eines Polystyrolteilchens mit Radius  $R = 0.75 \mu\text{m}$ . Experimente sind innerhalb dieser Arbeit auf den weiß hinterlegten Temperaturbereich beschränkt worden.

jedoch im einstelligen Prozentbereich. Aufgrund der kurzen Reichweite des evaneszenten Feldes ist die Streuung an den kritischen Fluktuationen verhältnismäßig gering. Daher ist TIRM im Gegensatz zu anderen Messmethoden wie z. B. Rasterkraftmikroskopen oder Surface force apparatus (die deutsche Übersetzung Oberflächen-Kraft-Apparat wird selten verwendet), die eine höhere Eindringtiefe elektromagnetischer Strahlung voraussetzen, für Messungen in binären Flüssigkeiten hervorragend geeignet.

Obwohl TIRM die perfekte Messmethode zur Bestimmung kolloidalen Wechselwirkungen in binären Flüssigkeiten zu sein scheint, muss vor deren Anwendung gründlich untersucht werden, welchen Einfluss die verschiedenen kritischen Phänomene auf die Messung haben. Es wurde bereits gezeigt, dass die Streuung des evaneszenten Feldes im Vergleich zur Streuung am kolloidalen Teilchen vernachlässigbar klein ist, zumal die Temperaturabhängigkeit des Hintergrundsignals in der Datenauswertung stets berücksichtigt wird. Darüberhinaus ist es jedoch denkbar, dass die kritischen Fluktuationen Modifikationen der Intensitäts-Abstands-Abhängigkeit hervorrufen. Da die Kenntnis der Beziehung  $I(z)$  eine Grundvoraussetzung für die Auswertung der TIRM-Daten ist, wird im Folgenden die Intensitäts-Abstands-Abhängigkeit in binären Flüssigkeiten untersucht. Dies gelingt über die experimentelle Bestimmung des abstandsabhängigen Diffusionskoeffizienten (s. Kapitel 3.4) und den Vergleich der Daten mit den theoretischen Vorhersagen (Gl. 3.17). Die experimentell bestimmte Abstandsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D(z)$  reagiert empfindlich auf jede Abweichung von der korrekten  $I(z)$ -Abhängigkeit. Eine Übereinstimmung mit Gl. 3.17 ist daher ein sehr aussagekräftiges Kriterium für die Gültigkeit des verwendeten Streumodells [21, 142]. Die Intensität des Streulichtes hängt in einkompo-



**Abbildung 3.11** – Abstandsabhängiger Diffusionskoeffizient eines kolleidalen Teilchens. Der Diffusionskoeffizient  $D$  ist über den Volumendiffusionskoeffizienten  $D_0$  normiert. Die schwarze Linie entspricht der Vorhersage der Gleichung 3.17. a) Temperaturabhängige Messung in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung, die 10 mM KBr enthält, an einem Polystyrol-Teilchen mit Radius  $R = 0.75 \mu\text{m}$ . b) Messungen in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung, der kein Salz zugefügt wurde, der Radius des suspendierten Melamin-Teilchens beträgt  $R = 1.35 \mu\text{m}$ .

nentigen Flüssigkeiten bei geeigneter Parameterwahl exponentiell vom Abstand zur Wand ab. Komplizierte Zusammenhänge werden insbesondere für Flüssigkeiten erwartet, deren Bestandteile stark im Brechungsindex variieren. Wasser besitzt bei  $T = 33.5^\circ\text{C}$  einen Brechungsindex von  $n_{\text{Wasser}} = 1.33$ , Lutidin hingegen  $n_{\text{Lutidin}} = 1.49$  [72]. Im Folgenden wird überprüft, ob die Abstands-Abhängigkeit des Streulichtes in binären Flüssigkeiten von diesem einfachen exponentiellen Verhalten abweicht. Abb. 3.11 vergleicht experimentelle Daten mit der Theorie. In Abbildung 3.11b ist der Diffusionskoeffizient eines hydrophilen Melaminteilchen mit  $R = 1.35 \mu\text{m}$  zu sehen, das in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung suspendiert ist. Die zugehörigen TIRM-Messungen sind nahe der kritischen Temperatur durchgeführt worden. Die Daten zeigen jedoch keine Temperaturabhängigkeit, womit gezeigt ist, dass die kritischen Volumenfluktuationen einen vernachlässigbaren Einfluss auf die  $I(z)$ -Abhängigkeit haben.

Befindet sich eine binäre Flüssigkeit im Kontakt mit einer Grenzfläche, so bildet sich ein Adsorptionsfilm aus, der je nach Präferenz der Oberfläche entweder reich an Lutidin oder an Wasser ist. Dies führt zu lokalen Änderungen des Brechungsindex. In Kapitel 4.1 wird das kritische Adsorptionsverhalten detailliert erläutert. Hier sei schon einmal vorweggenommen, dass die Dicke des Adsorptionsfilms temperaturabhängig ist, so dass auch die  $I(z)$ -Beziehung modifiziert und temperaturabhängig werden kann. Dieser Effekt ist insbesondere für kleine Abstände und Temperaturen nahe  $T_c$  relevant. Abb. 3.11b zeigt Messungen des Diffusionskoeffizienten nahe der kritischen Temperatur: Die Messungen sind auf verschiedenen Substraten durchgeführt worden, deren Adsorptionsschicht entweder reich oder arm an Lutidin ist, um Brechungsindexabweichungen nach oben und

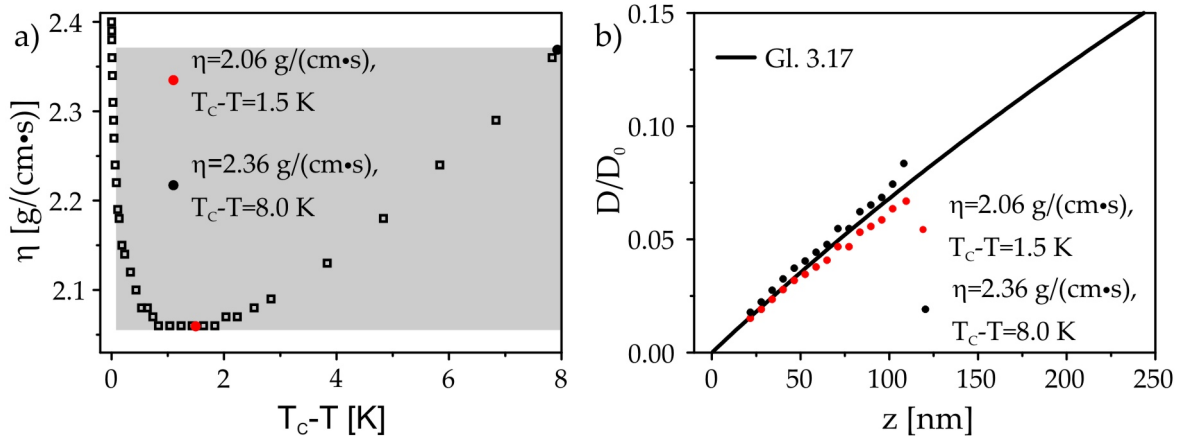
unten zu untersuchen. Es sind keine Abweichungen zwischen den theoretischen Berechnungen und den experimentellen Daten sichtbar. Auch die Messungen auf hydrophilen und hydrophoben Substraten fallen aufeinander, obwohl der Brechungsindex der zugehörigen Adsorptionsfilme variiert. Daraus lässt sich ableiten, dass der Adsorptionsfilm keine Modifikationen der Intensitäts-Abstands-Abhängigkeit des Streulichtes induziert.

Diese Messungen (Abb. 3.11b) sind mit einem kolloidalen Melamin-Teilchen des Radius  $R = 1.35 \mu\text{m}$  durchgeführt worden, während in Abb. 3.11a ein Polystyrolteilchen mit  $R = 0.75 \mu\text{m}$  verwendet wurde. Der größere Radius des Melaminteilchen erhöht den zugehörigen Volumendiffusionskoeffizienten  $D_0$ . Dies führt dazu, dass sich der Wert des abstandsabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D/D_0$  im experimentell ausgemessenen Abstandsbereich weniger stark ändert (vgl. Abb. 3.11) als bei Verwendung kleinerer Teilchen.

In Abb. 3.11a sind jedoch nicht nur kleinere Teilchen verwendet worden, der binären Flüssigkeit ist außerdem 10 mM KBr zugefügt worden. Durch die Abschirmung der Oberflächenladung reduziert sich der mittlere Partikel-Wand-Abstand. Auch für diese experimentellen Parameter stimmen Theorie und Daten unabhängig von den Randbedingungen gut miteinander überein. Es bestätigt sich also, dass die Adsorptionsschicht einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Intensitäts-Abstands-Abhängigkeit des Streulichtes besitzt. Zusammenfassend wurde gezeigt, dass das einfache exponentielle Streumodell für TIRM [142] in binären Flüssigkeiten angewendet werden kann.

Bei temperaturabhängigen Messungen in binären Flüssigkeiten muss außerdem beachtet werden, dass die Viskosität und die Dichte der Flüssigkeit stark temperaturabhängig sind. Mit der Variation der Dichte der Flüssigkeit gehen Brechungsindexänderungen einher, die wiederum Änderungen des Einfallswinkels hervorrufen. Die Viskositätswerte gehen in die hydrodynamische Abstandsbestimmung ein, weil sie antiproportional zum Volumenwert des Diffusionskoeffizienten  $D_0$  sind. Viskosität und Dichte einer einkomponentigen Flüssigkeit fallen mit zunehmender Temperatur monoton ab. In binären Flüssigkeiten folgen diese Größen in der Nähe des kritischen Punktes hingegen Potenzgesetzen, die durch kritische Exponenten charakterisiert sind [53, 132, 72]. Die Viskosität einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung kritischer Komposition fällt daher zunächst mit steigender Temperatur ab, durchläuft ein Minimum und steigt in der Nähe der kritischen Temperatur wieder an. Der genaue Zusammenhang von Temperatur und Viskosität ist in Abb. 3.12a dargestellt [132]. In der vorliegenden Arbeit werden Messungen in einem Temperaturbereich von  $0.03 \text{ K} \leq T_C - T \leq 8 \text{ K}$  präsentiert. Der größte Unterschied in der Viskosität (15 %) tritt zwischen Messungen auf, die bei  $T_C - T = 1.5 \text{ K}$  und bei  $T_C - T = 8 \text{ K}$  durchgeführt werden. Dies bewirkt Änderungen des Diffusionskoeffizienten  $D_0$  von 17 %.

Im Rahmen der Datenauswertung werden bei der hydrodynamischen Abstandsbestimmung experimentell und theoretisch ermittelte Diffusionskoeffizienten miteinander verglichen. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis der Viskosität. Abb. 3.12b zeigt die normierten abstandsabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D/D_0$ . Zur Berechnung des normierten Diffusionskoeffizienten aus den experimentellen Daten werden dabei verschiedene Viskositätswerte angenommen. Werden die Daten durch horizontale Verschiebung an die Theoriekurve angepasst, ergibt sich für zwei Viskositätswerte, die sich um 17 % unterscheiden,  $\Delta z_0 = 6 \text{ nm}$ . Um den Fehler der Abstandsbestimmung zu minimieren, wird in der Daten-



**Abbildung 3.12** – a) Temperaturabhängigkeit der Viskosität einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung nach [132]. Der grau hinterlegte Bereich markiert die Viskositätswerte, die in den folgenden Messungen erreicht wurden. Mit einem schwarzen/roten Punkt ist der größte/kleinste experimentell realisierte Viskositätswert gekennzeichnet. b) Vergleich zwischen experimentell und theoretisch ermittelten, normierten Diffusionskoeffizienten eines Teilchens mit Radius  $R = 0.75 \mu\text{m}$ , das in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung suspendiert ist. Die experimentellen Daten sind unter Verwendung der maximalen und minimalen Viskosität bestimmt worden.

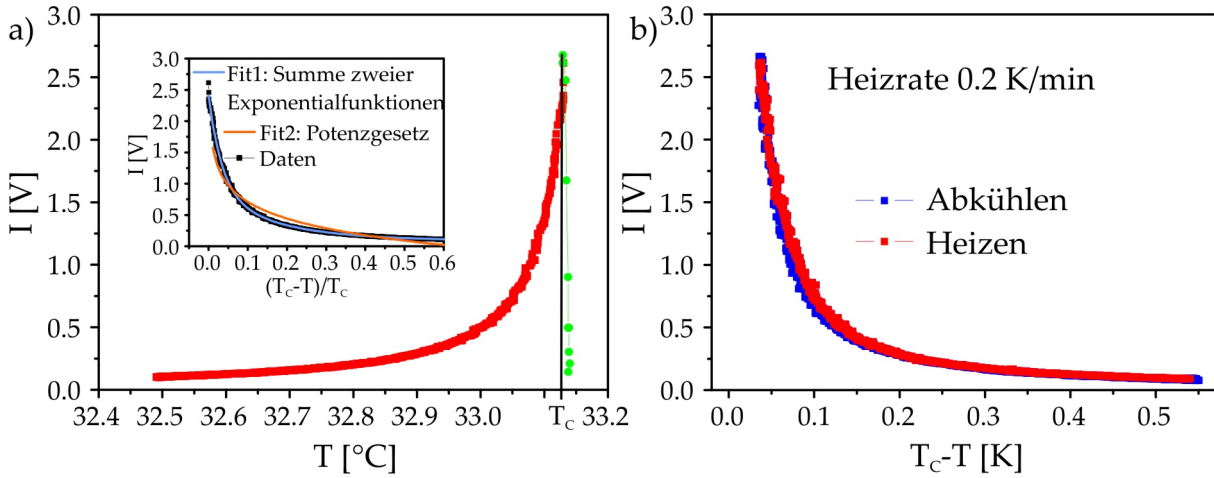
auswertung der temperaturabhängige Viskositätswert verwendet.

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte führt zu einer Anomalie des Brechungsindex einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung. In einem Temperaturbereich von  $T_c - T \leq 8 \text{ K}$  ändert sich der Brechungsindex um  $\Delta n = 2.4 \cdot 10^{-3}$  [72]. Dies führt zu einer Änderung des kritischen Winkels von  $\Delta \theta_c = 0.3^\circ$ . Wird der kritische Winkel nicht nachjustiert, so variiert die Eindringtiefe bei dieser Temperaturdifferenz im Bereich von  $134 \text{ nm} \leq \beta^{-1} \leq 141 \text{ nm}$ . Die daraus resultierenden Änderungen der Potentialform und der  $z$ -Position sind im verwendeten Parameterbereich vernachlässigbar. Diese Abschätzung ist ohnehin großzügig, da die meisten Messungen in einem deutlich kleinerem Temperaturintervall durchgeführt werden.

TIRM ist also nicht nur für die Bestimmung kolloidaler Wechselwirkungen in einkomponentigen Flüssigkeiten hervorragend geeignet, das Potential dieser Technik wird vielmehr bei der Anwendung in kritischen binären Flüssigkeiten voll ausgeschöpft.

### 3.7 Streuung an kritischen Fluktuationen

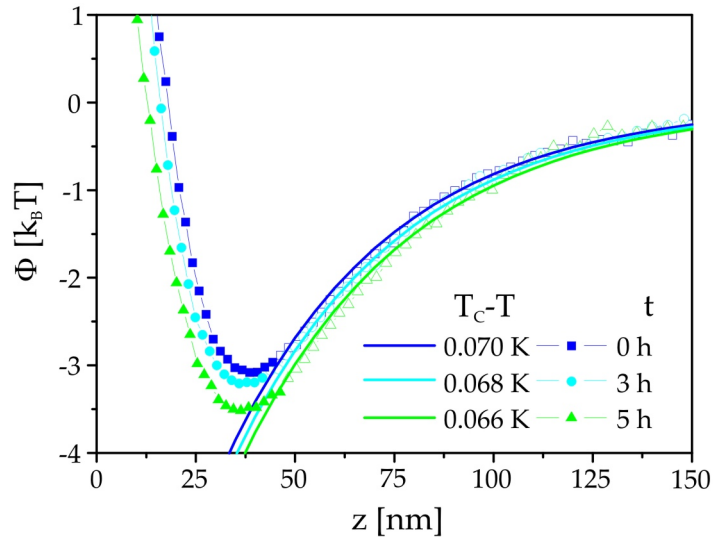
Die Streuung von Licht an kritischen Fluktuationen, die die Bestimmung kolloidaler Wechselwirkungen vereiteln würde, wird sich in einem zusätzlichen Streuexperiment zu Nutze gemacht, um die Temperatur innerhalb der Messzelle lokal zu stabilisieren und die kritische Temperatur zu bestimmen. Dafür wird ein fasergekoppeltes Laserdiodenmodul der Wellenlänge  $657 \text{ nm}$  mit einer maximalen Ausgangsleistung von  $25 \text{ mW}$  (FiberTec658) verwendet. Das Laserlicht wird so in die Zelle eingekoppelt, dass es wenige Millimeter



**Abbildung 3.13** – Die Temperatur wird über ein Experiment, bei dem transmittierendes Licht an den kritischen Fluktuationen in Richtung des Detektors gestreut wird, ermittelt. a) Eichkurve, die die gemessene Streuintensität einer Temperatur zuordnet. Im Einsatz sind verschiedene Fits an die Daten zu sehen. b) Temperaturkurven während des Aufheiz- und Abkühlungsprozess belegen die Reproduzierbarkeit der Daten.

vor dem Teilchen streifend in die Zelle eindringt und anschließend annähernd parallel zum Zellenboden in der binären Flüssigkeit propagiert. Nahe der kritischen Temperatur wird der Laserstrahl an den Konzentrationsfluktuationen aufgrund der verschiedenen Brechungsindizes von lutidinreichen und lutidinarmen Bereichen gestreut (Wasser  $n = 1.33$ , Lutidin  $n = 1.49$  [72]). Mit ansteigender Temperatur wächst sowohl die Korrelationslänge der Fluktuationen als auch der Brechungsindexunterschied zwischen lutidinreichen und lutidinarmen Bereichen. Daher wird auch die Streuintensität bei Annäherung an den kritischen Punkt immer größer (vgl. die roten Datenpunkte in Abb. 3.13a). Beim Erreichen der kritischen Temperatur separiert die Flüssigkeit und das Streusignal bricht plötzlich ein (grüne Datenpunkte). Für diese Experimente wird die im vorherigen Abschnitt beschriebene Temperaturregelung benutzt, um die Temperatur stetig zu erhöhen. Die Heizrate wird dabei so gering gewählt, dass die Probe als thermisch equilibriert betrachtet werden kann. In Abbildung 3.13b wird die Temperaturabhängigkeit der Streuintensität beim Heizen, mit derjenigen während des Abkühlungsprozesses verglichen. Die Heiz- bzw. Kühlrate beträgt  $0.2 \text{ K/min}$ . Die Daten stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein, womit die Reproduzierbarkeit gezeigt ist und Hystereseeffekte nahezu ausgeschlossen sind. Diese Messdaten werden als Eichskala benutzt, um  $T_C - T$  zu bestimmen.

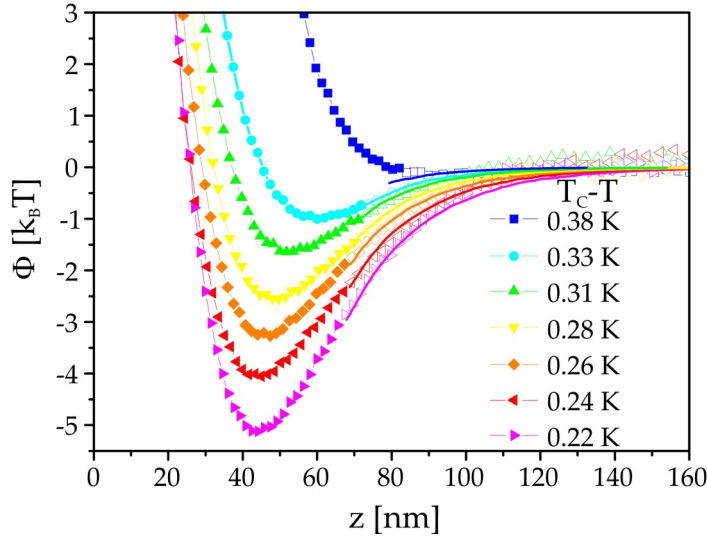
Auf ähnliche Weise ist auch schon vorher die kritische Temperatur binärer Mischungen bestimmt worden [123]. Üblicherweise wird jedoch anstelle des Streusignals das transmittierte Licht betrachtet. Die Intensität des transmittierten Lichtes fällt mit zunehmender Temperatur ab, weil Licht verstärkt an der kritischen Flüssigkeit gestreut wird. Diese Experimente werden auch Trübungsmessungen genannt. Da es sich um ein kritisches Phänomen handelt, kann die Temperaturabhängigkeit der Trübung durch ein Potenzgesetz ausgedrückt werden. Entsprechende Fits an unsere Streuexperimente führen jedoch zu



**Abbildung 3.14** – Kritische Casimirpotentiale zwischen einem  $R = 0.75 \mu\text{m}$  großen PS Teilchen und einer NaOH behandelten Glasoberfläche (- -Randbedingungen) in einer kritischen Wasser-Lutidin Mischung. Die Temperatur wurde mit Hilfe der Fluktuationsregelung über fünf Stunden konstant auf  $T_C - T = 0.07$  K gehalten. An die offenen Symbole in den Potentialkurven wurden theoretische Voraussagen für die kritischen Casimirpotentiale angepasst (durchgezogene Linien).

keinem befriedigenden Ergebnis. Unsere Eichkurve lässt sich empirisch als Summe zweier Exponentialfunktionen beschreiben (vgl. den Einsatz in Abb. 3.13a), obwohl sie auf einen kritischen Effekte zurückzuführen ist. Die Abweichungen vom kritischen Verhalten werden durch Mehrfachstreuung und die Integration des Streusignals über einen Winkelbereich von  $90^\circ \pm 20^\circ$  hervorgerufen. Die Eichkurve zeigt jedoch, dass die Streuintensität mit zunehmender Nähe an den kritischen Punkt immer schneller anwächst. Dieser Effekt wird ausgenutzt, um die Temperaturstabilität in der Nähe des kritischen Punktes, wo kritische Casimirkräfte die höchste Temperatursensitivität aufweisen, zu maximieren.

Für die Fluktuationsregelung wird analog zur Temperaturregelung ein PID-Regler sowie eine ITO-Heizung benutzt. Um die Temperaturstabilität der Regelung zu überprüfen, wurde die Streuintensität über 5 h konstant gehalten. Es liegen (- -) Randbedingungen vor,  $T_C - T = 0.07$  K und es wird ein Polystyrol-Teilchen mit  $R = 0.75 \mu\text{m}$  verwendet. Die resultierenden Potentiale sind in Abb. 3.14 zu sehen. Sie setzen sich aus einem repulsiven elektrostatischen und einem attraktiven kritischen Casimirbeitrag zusammen. Die Potentiale, die in einem Abstand von 3 h bzw. 5 h aufgenommen wurden, fallen nahezu perfekt aufeinander, nach 5 h ist die Potentialtiefe lediglich um  $0.5 k_B T$  gestiegen. Zwischen der ersten und der zweiten Messung in Abb. 3.14 wurde die Temperatur um mehrere Kelvin variiert, um Potentiale bei anderen Temperaturen zu messen. Damit ist die Reproduzierbarkeit der Temperatur mit hoher Präzision nachgewiesen. Die Bereiche der Potentiale, in denen die Elektrostatik vernachlässigt werden kann (offene Symbole), sind mit den Theoriepotentialen verglichen worden. Dabei zeigt sich, dass die Temperatur nach 3 h lediglich um 2 mK, nach 5 h um 4 mK angestiegen ist. Die Fluktuationsregelung ist also über viele



**Abbildung 3.15** – Temperaturabhängigkeit kritischer Casimirpotentiale für symmetrische (- -) Randbedingungen. Die Wechselwirkungen wurden zwischen einem  $R = 0.75 \mu\text{m}$  großen PS Teilchen und einer Plasma behandelten Glasoberfläche in einer kritischen Wasser-Lutidin Mischung gemessen. Im Bereich der offenen Symbole dominieren kritische Casimirkräfte, die in guter Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen (durchgezogene Linien) sind.

Stunden stabil. Die Temperaturdrift während einer 15 minütigen Messung kann demnach auf  $0.25 \text{ mK}$  abgeschätzt werden. Damit ist die Fluktuationsregelung der Temperaturregelung bei den gewählten experimentellen Parametern deutlich überlegen. Mit steigender Temperatur wächst die Temperaturstabilität der Fluktuationsregelung noch weiter an und erlaubt somit Messungen in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur. Damit ist sie für die Messung kritischer Casimirkräfte besonders geeignet. In Abbildung 3.15 sind die temperaturabhängigen kritischen Casimirkräfte zwischen einem hydrophilen Polystyrolteilchen und einem Plasma behandeltem, hydrophilen Glassubstrat zu sehen. Über das Streusignal wurde während dieser Messungen sowohl die Temperatur stabilisiert, als auch die kritische Temperatur bestimmt. Mit Hilfe der zusätzlichen Streuexperimente und unter Verwendung kleinerer Partikel ( $R = 0.75 \mu\text{m}$ ) konnte der experimentell zugängliche Bereich der Skalenfunktion (s. Abb.2.5) im Vergleich zu früheren Experimenten [48] deutlich erweitert werden. Durch die Kombination von TIRM und dem zusätzlichen Streuexperiment wird die reduzierte Temperatur präzise bestimmt, so dass die Korrelationslänge der Konzentrationsfluktuationen (Gl. 2.1) unter Verwendung von Literaturwerten für  $\xi_0$  und  $\nu$  berechnet werden kann. Unter Berücksichtigung dieser Werte werden die kritischen Casimirpotentiale gemäß Gleichung 2.4 temperaturabhängig bestimmt. Die Potentialformen der theoretischen Berechnungen (durchgezogene Linien in Abb.3.15) und experimentellen Messdaten (Symbole) stimmen in Bereichen, wo die elektrostatischen Wechselwirkungen vernachlässigbar sind, gut überein. Dies ist bemerkenswert, da in diesem direkten Vergleich im Gegensatz zu temperaturgeregelten Messungen [65, 48] kein einziger freier Fitparameter verwendet wurde.



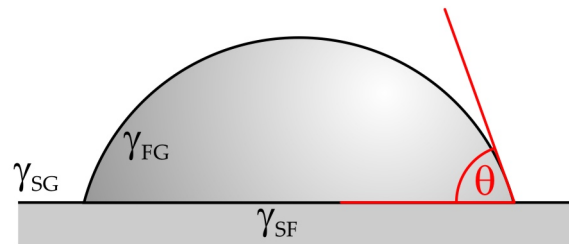
## 4 Kritische Casimirkräfte unter variablen Randbedingungen

Aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit eignen sich kritische Casimirkräfte hervorragend zur Modifikation kolloidaler Wechselwirkungen. Die chemischen Eigenschaften der begrenzenden Oberflächen legen die Randbedingungen der kritischen Casimirkräfte fest und entscheiden darüber, ob die Wechselwirkung attraktiv oder repulsiv ist. Der Zusammenhang zwischen Adsorptionspräferenz und kritischen Casimirkräften wird im Rahmen dieser Arbeit erstmalig systematisch untersucht. Um die Adsorptionspräferenz einer Oberfläche zu charakterisieren, wird sowohl ihr Benetzungsverhalten, als auch ihre Wechselwirkung mit kolloidalen Teilchen, die von einer Flüssigkeit umgeben sind, untersucht.

### 4.1 Adsorptions- und Benetzungsverhalten

Eine Oberfläche, die in Kontakt mit einer homogenen binären Flüssigkeit steht, besitzt in der Regel eine Adsorptionspräferenz für eine der beiden Flüssigkeitskomponenten. Diese Bevorzugung wird durch die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Flüssigkeits- und den Oberflächenmolekülen hervorgerufen. Die Tatsache, dass die Bedeckung der Oberfläche mit der bevorzugt adsorbierten Komponente energetisch günstiger ist, führt zu einer lokalen Konzentrationsüberhöhung und der Ausbildung eines Adsorptionsfilms. Die Komposition dieser Flüssigkeitsschicht nähert sich mit wachsendem Abstand von der Grenzfläche (typischerweise über eine Strecke von mehreren Angström) dem Volumenwert der Flüssigkeitskomposition an [86]. In theoretischen Arbeiten ist es etabliert, die Stärke der Adsorptionspräferenz durch das Oberflächenfeld  $h_1$  zu beschreiben [91, 32, 37]. Ein Substrat mit einem starken oder gesättigten Oberflächenfeld  $h_1 = \infty$  ist vollständig von der bevorzugt adsorbierten Komponente bedeckt, wohingegen schwache Oberflächenfelder beide Flüssigkeitskomponenten partiell adsorbieren. Im Folgenden werden Oberflächen, die bevorzugt Wasser adsorbieren, mit einem „-“ gekennzeichnet, während ein „+“-Symbol für Lutidin bevorzugende Oberflächen steht.

In der Nähe des kritischen Punktes wächst die Dicke des Adsorptionsfilms kontinuierlich um mehrerer Größenordnungen an, in guter Näherung entspricht sie hier der temperaturabhängigen Korrelationslänge. Diese Vergrößerung der Filmdicke ist auch als *kritische* Adsorption bekannt [33, 86]. Obwohl bereits verschiedene Methoden, wie z. B. Ellipsometrie, Röntgen- und Neutronenreflektometrie verwendet wurden, ist es in bisherigen Experimenten nicht gelungen, ein eindeutiges Adsorptionsprofil zu ermitteln. Diese Verfahren messen nur gemittelte Eigenschaften des Adsorptionsfilms und lassen je nach Auswerterroutine verschiedene Interpretationen der Daten zu. Eine kritische Betrachtung der verschiedenen experimentellen Methoden ist in [87] zu finden. Diese Probleme erschweren



**Abbildung 4.1** – Definition des Kontaktwinkels  $\Theta$  eines Flüssigkeitstropfens (F), der sich gleichzeitig in Kontakt mit einer Substratoberfläche (S) und Luft (G) befindet.

auch die Untersuchung der kritischen Casimirkräfte in Abhängigkeit der Randbedingungen. Es ist umstritten, durch welche experimentell zugänglichen physikalischen Größen das Oberflächenfeld  $h_1$  beschrieben werden kann. Neben der Verknüpfung dieser Größe mit dem chemischen Potential der beiden Flüssigkeitskomponenten [32], wurde aus ellipsometrischen Messungen ein Zusammenhang zwischen dem Oberflächenfeld und der Differenz der Oberflächenspannungen der beiden Flüssigkeitskomponenten abgeleitet [29]. Daher wird zunächst das Benetzungsverhalten untersucht.

Ob eine Flüssigkeit eine Substratoberfläche benetzt, wird durch die molekularen Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit, Substratoberfläche und der umgebenden Gasphase festgelegt. Sind die Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Festkörper verhältnismäßig schwach, so bildet die Flüssigkeit kugelförmige Tropfen aus, um den Kontakt mit der Oberfläche zu minimieren. Starke Wechselwirkungen führen hingegen zu einem benetzenden Flüssigkeitsfilm auf dem Substrat. Die Youngsche-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Wechselwirkungen und dem Kontaktwinkel  $\Theta$  der Flüssigkeit:

$$\cos\Theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SF}}{\gamma_{FG}}. \quad (4.1)$$

Hierbei steht  $\gamma_{SG}$  für die Oberflächenenergie des Substrats,  $\gamma_{SF}$  für die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Flüssigkeit und  $\gamma_{FG}$  gibt die Oberflächenspannung der Flüssigkeit in Kontakt mit der Gasphase an. Der Kontaktwinkel beschreibt den Winkel, der sich zwischen Flüssigkeit und der Substratoberfläche ausbildet (s. Abb. 4.1). Die Oberflächenenergie eines Substrates wird durch die äußere Monolage bestimmt. Mittels gezielter Oberflächenmodifikation können deren chemische Eigenschaften variiert werden. In dieser Arbeit wird ein Glassubstrat verwendet, dessen Oberflächeneigenschaften zunächst (z. B. auf Grund organischer Verunreinigungen) undefiniert sind. Durch Anwendung eines Sauerstoffplasmas werden organische Verbindungen entfernt und Hydroxygruppen (-OH) freigelegt. Das gereinigte Substrat ist polar, es wird von polaren Wassermolekülen vollständig benetzt, ist also hydrophil. Hydrophobisiert wird die Glasoberfläche durch Silanisierung. Silane sind siliziumhaltige Moleküle, deren Zentren mit Hydroxygruppen kovalente Bindungen eingehen. Die organischen Endgruppen der in dieser Arbeit verwendeten Silane sind unpolar und bewirken die Hydrophobisierung des Substrates, die mit steigendem

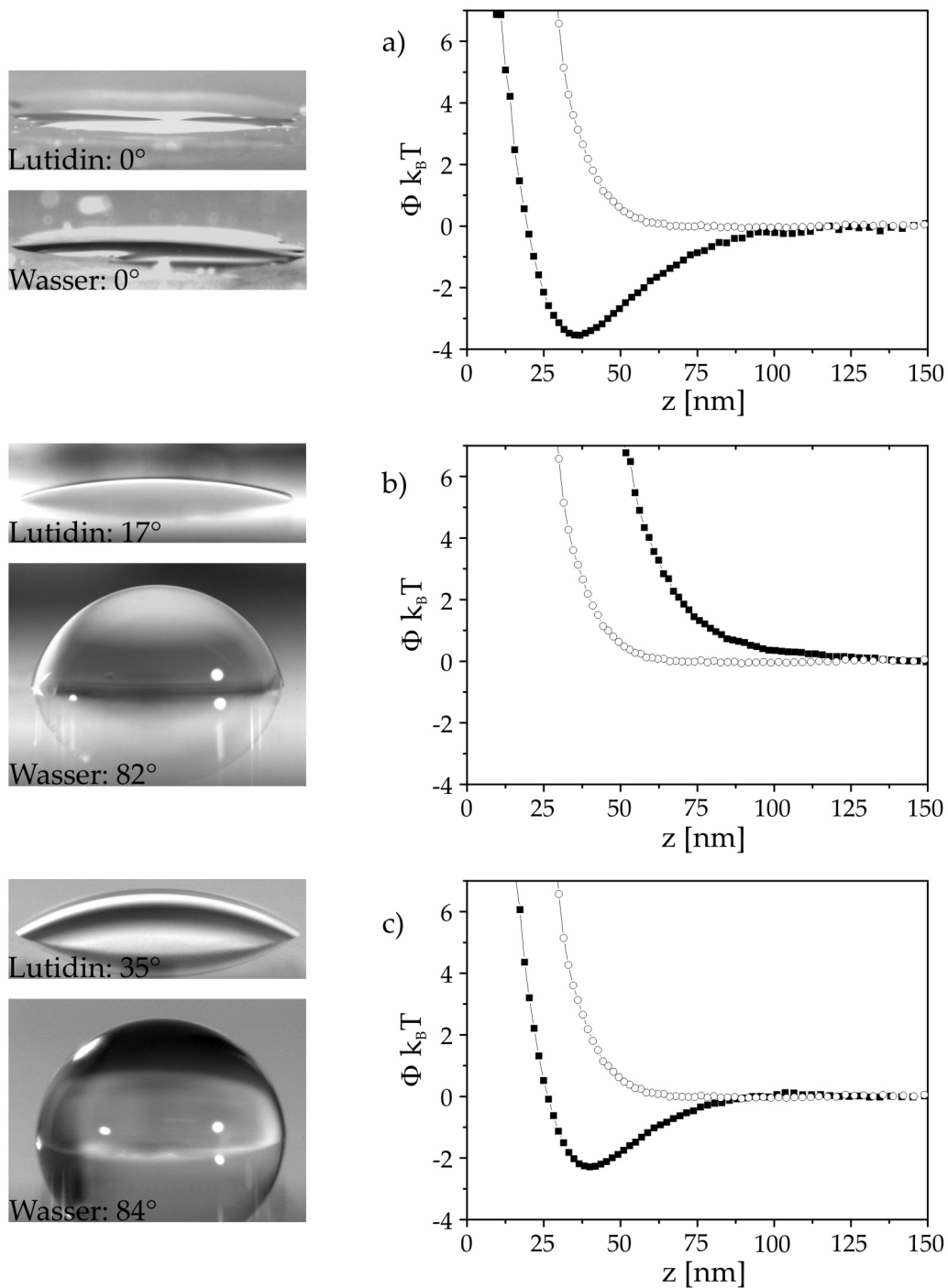
Flüssigkeit	Wasser	Lutidin	Substratbeschichtung	HMDS	OTS
$\gamma_{\text{FG}}$ [mN/m]	72.20	29.81	$\gamma_{\text{FG,c}}$ [mN/m]	18.16	20.20

**Tabelle 4.1** – Links: Oberflächenspannungen von Wasser und Lutidin [151]. Rechts: Kritische Oberflächenspannung für silanierte Glassubstrate [67]. Flüssigkeiten mit kleineren Oberflächenspannungen benetzen die Substrate vollständig.

Bedeckungsgrad an Stärke gewinnt. Für die Silanisierung wird hier entweder Hexamethyldisilazan ( $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$ , HMDS) über die Gasphase abgeschieden [37, 32], oder alternativ Octadecyltrichlorosilan ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$ , OTS) nasschemisch aufgebracht [117]. Für die letztere Beschichtungsmethode wird das Glassubstrat über 15 Minuten in eine 1:1300 Mischung aus OTS und Hexan gegeben, und anschließend mit Chloroform gespült [100]. Typische Oberflächenspannungen der beiden verwendeten Flüssigkeiten und kritische Oberflächenspannungen der Silane sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die kritische Oberflächenspannung eines Substrates gibt Aufschluss darüber, ab welcher maximalen Oberflächenspannung  $\theta = 0^\circ$  gilt (dies entspricht der vollständigen Benetzung der Substrate).

Mit Kontaktwinkelmessungen (Abb. 4.2) wird das Benetzungsverhalten verschieden präparierter Substrate durch Lutidin und Wasser verglichen. Die hydrophile Oberfläche wird von Wasser und Lutidin gleichermaßen vollständig benetzt. Die Abschwächung der polaren Wechselwirkungen zwischen Wasser und einem hydrophoben Substrat reduziert die molekularen Wechselwirkungen so stark, dass die Oberfläche nicht mehr von Wasser benetzt wird. Der Kontaktwinkel beträgt  $82^\circ$ . Der Kontaktwinkel zwischen Lutidin und einer hydrophoben Glasoberfläche ist zwar sehr klein ( $13^\circ$ ), vollständig benetzt wird die Oberfläche durch Lutidin jedoch nicht, genauso, wie es die Oberflächenspannung erwarten lässt (s. Tabelle 4.1).

Der Bedeckungsgrad der Glasoberfläche mit Silanen kann noch gesteigert werden, wenn die Oberflächenbehandlung bei niedrigen relativen Luftfeuchtigkeitswerten durchgeführt wird. Solche Verhältnisse werden oft im Winter erreicht. Reproduzierbare Ergebnisse erhält man, wenn der Silanisierungsprozess unter Schutzgasatmosphäre bei konstant niedriger relativer Luftfeuchtigkeit ( $\leq 1$  ppm) in einer Handschuhbox durchgeführt wird [147]. Die Hydrophobizität der Glassubstrate wird so kaum verändert (Änderungen liegen im Bereich des Messfehlers von ca.  $\pm 2^\circ$ ), tendenziell erhöht sich der Kontaktwinkel eines Wassertropfens leicht. Kontaktwinkelmessungen mit Lutidin ergeben auf demselben Substrat hingegen einen deutlich erhöhten Kontaktwinkel von  $35^\circ$ . Das Substrat wird mit zunehmender Hydrophobizität auch „lutidinophob“. Der Kontaktwinkel von Lutidin reagiert also deutlich sensitiver auf Änderungen der Hydrophobizität als derjenige von Wasser. Es ist schon länger bekannt, dass ein starker Silanisierungsprozess nicht nur zu hydrophoben sondern auch zu oleophoben, d. h. Öl abstoßenden, Substratoberflächen führt [117]. Diese Oberflächen werden auch als lyophob [152] bezeichnet, weil sie die meisten Flüssigkeiten abstoßen. Industriell werden Organosilane z. B. als fettabweisende Beschichtung für Handys eingesetzt, um Fingerabdrücke auf dem Display zu vermeiden. Auch Textilien erhalten durch Silanbeschichtung gleichzeitig hydrophobe und oleophobe Eigenschaften [60].

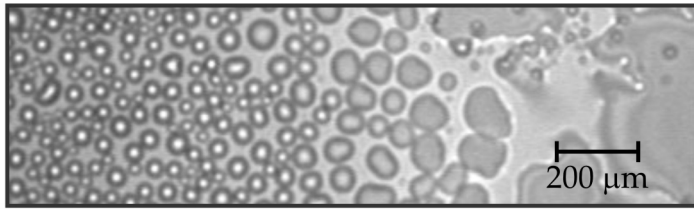


**Abbildung 4.2** – Kontaktwinkelmessungen an Glassubstraten die unterschiedliche Benetzungseigenschaften aufweisen. Das obere Bild zeigt einen Lutidintropfen, das untere Wasser. Auf der rechten Seite sind kritische Casimirpotentiale zu sehen. Sie wurden mit einem hydrophilen Polystyrol-Teilchen (-) mit Radius  $R = 0.75 \mu\text{m}$  220 mK unterhalb der kritischen Temperatur aufgenommen. Die offenen Symbole entsprechen einer Messung in weiter Entfernung der kritischen Temperatur.

Während bei Kontaktwinkelmessungen Grenzflächen zwischen Flüssigkeit, Substrat und Gasphase berücksichtigt werden müssen, steht das Substrat in den folgenden TIRM-Experimenten ausschließlich mit der binären Flüssigkeit Wasser-2,6-Lutidin in Kontakt. Es bildet sich zwangsläufig ein vollständiger Flüssigkeitsfilm aus. Die Wechselwirkung  $\gamma_{\text{SL}}$  zwischen Glassubstrat und Wasser- bzw. Lutidinmolekülen unterscheidet sich jedoch, so dass selbst in der homogenen Phase eine Adsorptionspräferenz für eine der beiden Flüssigkeitskomponenten besteht. Für die Ausbildung einer Adsorptionsschicht, deren Komposition sich von der Volumenzusammensetzung der binären Flüssigkeit unterscheidet, muss jedoch Arbeit aufgewendet werden. Die Adsorptionspräferenz hängt daher nicht nur von den Kräften zwischen Substrat und Flüssigkeitsmolekülen, sondern auch von den Wechselwirkungen der Flüssigkeitsmoleküle untereinander ab, die ihrerseits temperatur- und kompositionsabhängig sind. In der Nähe des kritischen Punktes verschwindet die Grenzflächenspannung zwischen lutidinreichen und wasserreichen Phasen. Unter diesen Umständen besteht vermutlich ein direkter Zusammenhang zwischen dem Unterschied der Oberflächenspannung von Lutidin und Wasser und der Adsorptionspräferenz einer Oberfläche. Ein experimenteller Nachweis dieses Zusammenhangs steht aber noch aus. Daher können Kontaktwinkelmessungen bis dato nur Hinweise darauf geben, welche Flüssigkeitskomponente einer kritischen binären Flüssigkeit bevorzugt adsorbiert wird.

Eine indirekte Möglichkeit, die bevorzugt adsorbierte Flüssigkeitskomponente zu bestimmen, besteht darin, die Wechselwirkungen zwischen einem Teilchen und den Substraten zu messen. Kritische Casimirkräfte reagieren mit einem Vorzeichenwechsel auf eine Umkehrung der Adsorptionspräferenz. Daher sind auf den Substraten, auf denen bereits Kontaktwinkelmessungen durchgeführt worden sind, zusätzlich kritische Casimirpotentiale bei einer Temperatur von  $T_C - T = 220 \text{ mK}$  aufgenommen worden. Ein Wasser adsorbierendes Polystyrol-Teilchen mit einem Radius von  $R = 0.75 \mu\text{m}$  führt in Kombination mit einem Wasser adsorbierendem Glassubstrat zu symmetrischen Randbedingungen und somit zu einer Attraktion, während das Teilchen von einem Lutidin adsorbierendem Substrat abgestoßen wird. In Abb. 4.2 sind Potentiale zu sehen, die auf einem Plasma gereinigtem hydrophilen Substrat (-) a), auf einem hydrophoben Substrat (+) b) und einem stark hydrophoben Substrat c) gemessen wurden. Zum Vergleich ist jeweils eine Messung in weiter Entfernung der kritischen Temperatur durchgeführt worden, die nur elektrostatische und keine kritischen Casimirbeiträge enthält. Obwohl in den Kontaktwinkelmessungen auf einem hydrophilen Substrat kein Unterschied zwischen Wasser und Lutidin festgestellt werden konnte, adsorbiert das Substrat bevorzugt Wasser, die attraktive Wechselwirkung zwischen Teilchen und Wand, beweist, dass (-) Randbedingungen vorliegen. Ein hydrophobes Substrat mittlerer Stärke besitzt hingegen eine Adsorptionspräferenz für Lutidin (+), das Wechselwirkungspotential wird attraktiv.

Dennoch ist es unzulässig, ein hydrophobes Substrat mit einer bevorzugten Adsorption von Lutidin gleich zusetzen. Ein stark hydrophobes Substrat besitzt aufgrund der abnehmenden Wechselwirkungen zwischen Substrat und Lutidin wiederum eine Adsorptionspräferenz für Wasser, das Teilchen wird von der Wand angezogen. Die Probenpräparation erfordert damit äußerste Sorgfalt. Der Bedeckungsgrad an Silanmolekülen darf weder zu klein noch zu groß sein, wenn Substrate hergestellt werden sollen, die bevorzugt Lutidin adsorbieren. Die Messungen, die im Folgenden präsentiert werden, sind entwe-

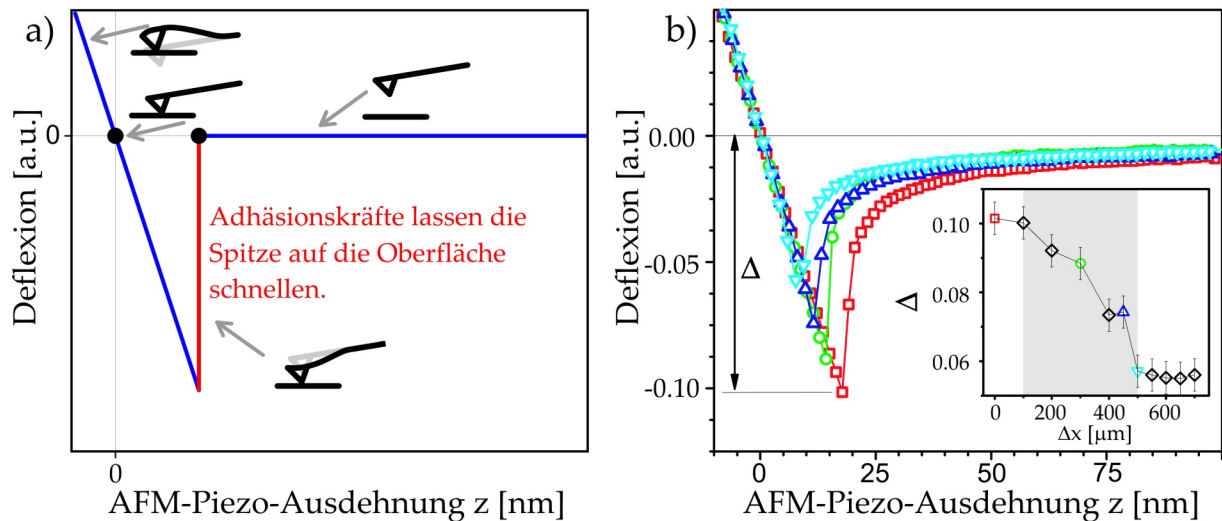


**Abbildung 4.3** – Wasser, das auf einem Glassubstrat mit einem Gradienten in den Benetzungseigenschaften kondensiert. Auf der hydrophoben linken Seite bilden sich kleine Wassertropfchen aus, deren Größe von links nach rechts mit steigender Hydrophilizität des Substrates zunimmt.

der auf hydrophilen, Wasser adsorbierenden Substraten oder auf hydrophoben, Lutidin adsorbierenden Substraten durchgeführt worden. Daher ist es im Rahmen dieser Arbeit gerechtfertigt, Benetzungseigenschaften (hydrophil/hydrophob) synonym zu der Adsorptionspräferenz für Wasser (-)/Lutidin (+) zu benutzen.

Um den Einfluss der Adsorptionspräferenz der begrenzenden Oberflächen auf kritische Casimirkräfte systematisch zu untersuchen, wird ein Glassubstrat hergestellt, dessen Benetzungseigenschaften kontinuierlich von einem hydrophoben in einen hydrophilen Charakter umschlagen. Dafür wird ein Glassubstrat zunächst silanisiert. Ein Teil der Silane wird anschließend durch die Anwendung eines Sauerstoffplasmas wieder entfernt. Bei dieser Plasmabehandlung wird das Glassubstrat zur Hälfte mit einer Messerklinge bedeckt. Der freiliegende Teil des Substrats wird innerhalb von drei Minuten vollständig hydrophil, während die Silanschicht des abgedeckten Bereichs erhalten und dieser Teil des Substrates somit hydrophob zurückbleibt. Unter dem keilförmig angeschliffenen Teil der Messerklinge entfernt das Plasma die Silane nur unvollständig. Zurück bleibt ein Gradient in den Benetzungseigenschaften mit einem kontinuierlichen Übergang von hydrophoben zu hydrophilen Eigenschaften. In Abb.4.3 ist die Mikroskopaufnahme eines solchen Glassubstrates zu sehen. Um die Benetzungseigenschaften sichtbar zu machen, wird das Substrat gekühlt, so dass Luftfeuchtigkeit auf dem Glas kondensiert. Die Tröpfchengröße auf dem Substrat variiert stark: Die linke Seite ist mit kleinen Wassertropfen bedeckt und somit hydrophob, auf der rechten Seite bilden sich hingegen größere Wasserfilme aus, dieser Probenanteil ist hydrophil. Der Gradient in den Benetzungseigenschaften erstreckt sich ungefähr über einen halben Millimeter. Eine quantitative Charakterisierung des Gradienten durch Kontaktwinkelmessungen scheidet aufgrund der geringen Größe und der zeitabhängigen Größe der Wassertropfen aus.

Statt dessen wurden die Benetzungseigenschaften mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM, engl. „Atomic Force Microscope“) durch sogenannte Abstands-Kraft-Messungen bestimmt, s. Abb. 4.4a. Dazu wird eine hydrophile Siliziumspitze mit Oxidschicht verwendet, die an einem Arm, dem sogenannten „Cantilever“ befestigt ist. Dieser kann mit Hilfe eines piezoelektrischen Elements an das Glassubstrat herangefahren werden. Sobald die Spitze mit dem Substrat wechselwirkt, verbiegt sich der Cantilever. Dessen Deflexion ist also ein Maß für die angreifenden Kräfte. Sobald die Adhäsionskräfte groß genug sind, schnellt die Spit-

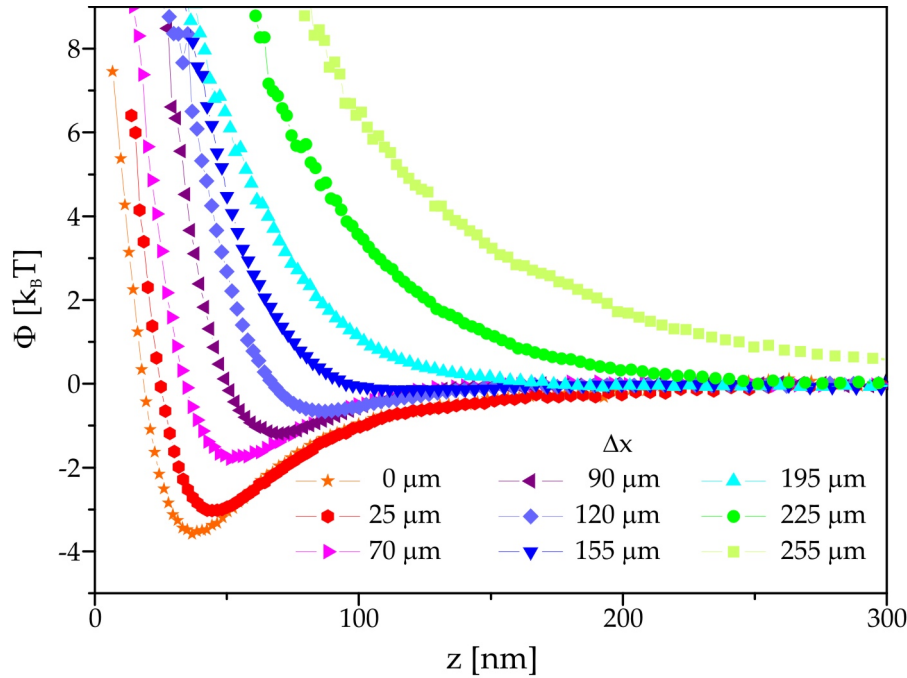


**Abbildung 4.4** – a) Prinzipskizze von Abstands-Kraft-Messungen. Eine Messspitze wird in diesen Experimenten mit Hilfe eines piezoelektrischen Bauteils einer Oberfläche angenähert. Sobald Kräfte zwischen der Spitze und der Oberfläche wirken, verbiegt sich der Arm, an der die Messspitze befestigt ist. b) Rasterkraftmessung an Probenpositionen mit unterschiedlichen Adsorptionspräferenzen. Für die Experimente wurde eine hydrophile AFM-Spitze verwendet [100].

ze auf die Probenoberfläche. Einen nicht unerheblichen Anteil an den Adhäsionskräften haben in diesem Experiment Kapillarkräfte [2]. An der hydrophilen Spitze kondensiert die Luftfeuchtigkeit, es befindet sich also ein dünner Wasserfilm auf ihrer Oberfläche. Bei der Annäherung der Messspitze an das Substrat bildet sich eine Wasserbrücke aus, die eine Attraktion bewirkt. Die Stärke dieser Kapillarkraft hängt von den Benetzungseigenschaften des Substrats ab. Solche Abstands-Kraft-Kurven werden an verschiedenen Positionen entlang des Gradienten gemessen [100] (s. Abb. 4.4b), um die Benetzungseigenschaften der Probe zu bestimmen. Es zeigt sich, dass der Übergang von hydrophoben zu hydrophilen Eigenschaften kontinuierlich verläuft. Die Ausdehnung des Gradienten beträgt ca. 400 nm (s. den grau hinterlegten Bereich des Einsatzes in Abb. 4.4b), diese Größenordnung entspricht den ersten Ergebnissen aus dem Mikroskopbild (Abb. 4.3). Da bei der Probenpräparation darauf geachtet wurde, dass die hydrophobe Seite des Substrats bevorzugt Lutidin adsorbiert, entspricht der Gradient einem kontinuierlichem Umschlag der Adsorptionspräferenz des Substrats von Wasser hin zu Lutidin.

## 4.2 Einfluss der Randbedingungen auf kritische Casimirpotentiale

In der folgenden Messreihe werden kritische Casimirkräfte zwischen einem kolloidalen Teilchen und einem Glassubstrat, das einen kontinuierlichen Übergang in den Benetzungseigenschaften aufweist, untersucht. Verwendet wird ein hydrophiles Polystyrol-Teilchen

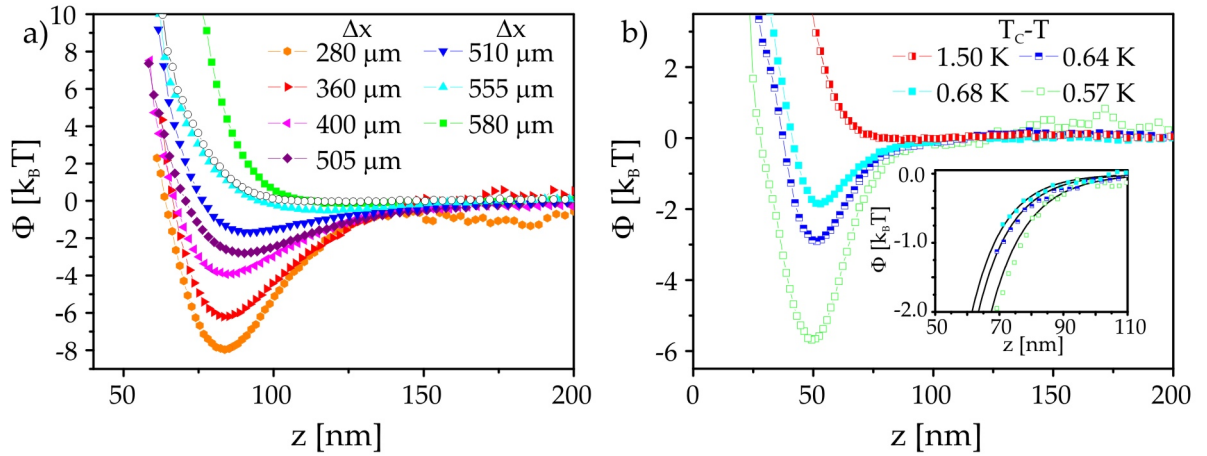


**Abbildung 4.5** – Wechselwirkungspotentiale zwischen einem einzelnen Polystyrol-Teilchen ( $R = 0.75 \mu\text{m}$ ) und einem Glassubstrat mit chemischen Gradienten. Die Potentiale wurden an verschiedenen Positionen  $\Delta x$  entlang des Gradienten aufgenommen. Die Messtemperatur beträgt  $T_C - T = 120 \text{ mK}$ , dies entspricht  $\xi = 28 \text{ nm}$ .

mit Radius  $R = 0.75 \mu\text{m}$ . Dank der Fluktuationsregelung wird die Messreihe bei konstanter Temperatur  $T_C - T = 120 \text{ mK}$  durchgeführt. Durch Variation der Position des Teilchens relativ zum Gradienten, werden verschiedene Randbedingungen realisiert. Die erste Messung (s. Abb. 4.5  $\Delta x = 0 \mu\text{m}$ ) wird auf der stark hydrophilen Seite des Glassubstrates vorgenommen. Die Randbedingungen sind symmetrisch, es treten attraktive kritische Casimirwechselwirkungen auf. Im Zusammenspiel mit der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkung ergibt sich ein Potentialtopf von  $4 k_B T$  Tiefe. Mit zunehmendem  $\Delta x$  wird die Adsorptionpräferenz des Substrates für Wasser kontinuierlich schwächer. Die Asymmetrie der Randbedingungen wird größer und die Stärke der attraktiven kritischen Casimirpotentiale nimmt bis zu der Position  $\Delta x = 195 \mu\text{m}$  ab. Auf der hydrophoben Seite des Substrates ( $\Delta x \geq 195 \mu\text{m}$ ) liegen antisymmetrische Randbedingungen vor, Teilchen und Substrat stoßen sich ab. Damit ist gezeigt, dass durch Variation der Randbedingungen ein kontinuierlicher Übergang von stark attraktiven zu repulsiven kritischen Casimirkräften möglich ist. Vorzeichen und Stärke der Kraft werden durch die äußere Monolage der Substratmoleküle festgelegt.

Für eine genauere Analyse der Abhängigkeit kritischer Casimirkräfte von den Randbedingungen werden die experimentellen Parameter optimiert. So wird im Folgenden ein hydrophiles Melaminteilchen ( $R = 1.35 \mu\text{m}$ ) verwendet. In Abb. 4.6a sind kritische Casimirpotentiale zwischen dem Melaminteilchen und einem Glassubstrat mit einem Gradienten in den Benetzungseigenschaften dargestellt. Die Temperatur beträgt hier konstant

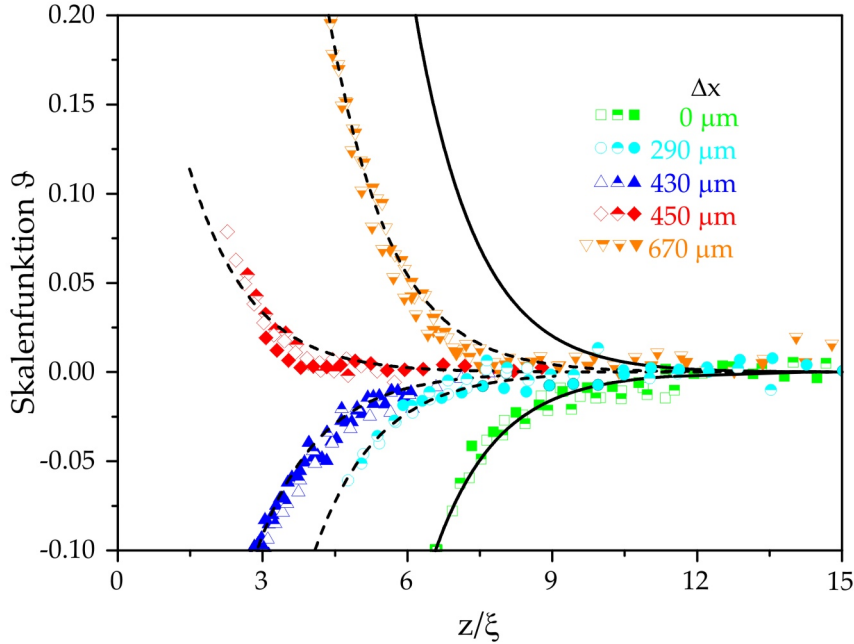




**Abbildung 4.6** – a) Kritische Casimirpotentiale zwischen einem einzelnen Melamin-Teilchen ( $R = 1.35 \mu\text{m}$ ) und einem Glassubstrat mit Gradient in den Benetzungseigenschaften. Die Position des Teilchens relativ zu diesem Gradienten wird bei konstanter Temperatur  $T_C - T = 220 \text{ mK}$  variiert. Die offenen Symbole zeigen ein rein elektrostatisches Potential zwischen Teilchen und Substrat. b) Temperaturabhängigkeit der kritischen Casimirpotentiale für symmetrische Randbedingungen [100]. Im Einsatz werden die Messergebnisse für den Potentialbereich, innerhalb dessen elektrostatische Wechselwirkungen vernachlässigbar sind, mit theoretischen Vorhersagen (durchgezogene Linien) verglichen.

$T_C - T = 220 \text{ mK}$ , die Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen ergibt sich somit zu  $\xi = 19 \text{ nm}$ . Abermals sind auf der hydrophilen Seite des Substrates ( $x \leq 555 \mu\text{m}$ ) attraktive Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Substrat zu beobachten, während sich die beiden Körper bei hydrophoben Substrateigenschaften ( $x = 580 \mu\text{m}$ ) abstoßen [100]. Die offenen Symbole sind in weiter Entfernung der kritischen Temperatur bei  $T_C - T = 1.5 \text{ K}$  aufgenommen worden. Hier sind kritische Casimirpotentiale vernachlässigbar, es greifen lediglich repulsive elektrostatische Kräfte zwischen den beiden negativ geladenen Körpern an. Diese Messung beweist, dass attraktive van-der-Waals-Kräfte für die hier verwendeten experimentellen Parameter irrelevant sind. Eine Abschätzung der Stärke von van-der-Waals-Kräfte in unserem System bestätigt die Vernachlässigbarkeit dieser Wechselwirkungen [45, 31].

Zum Nachweis, dass es sich bei den temperaturabhängigen Wechselwirkungen um kritische Casimirpotentiale handelt, werden auf der stark hydrophilen Substratseite temperaturabhängige Messungen durchgeführt (vgl. Abb. 4.6b). Mit steigender Temperatur wächst die Stärke des attraktiven Casimirpotentials, die Tiefe des gesamten Potentialtopfes nimmt zu. Im Einsatz der Abbildung 4.6b werden die experimentellen Daten mit Gleichung 2.4 verglichen. Beschränkt man die Betrachtung auf Abstände, bei denen elektrostatische Wechselwirkungen vernachlässigbar sind, ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie (durchgezogene schwarze Linien) und Experiment [100]. Im Gegensatz zu bisherigen Messungen, die ohne Fluktuationsregelung durchgeführt worden sind [65], handelt es sich hier um einen direkten Vergleich von Daten und Theorie, der auf keine Fitprozedur



**Abbildung 4.7** – Skalenfunktionen für die Kombination eines Teilchens ( $R = 1.35 \mu\text{m}$ ) mit einem Glassubstrat für verschiedene Oberflächenfelder (diese entsprechen verschiedenen Positionen entlang des Substrats). Gleichfarbige Symbole sind an derselben Stelle  $\Delta x$  bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen worden. Diese Daten fallen aufeinander und lassen sich durch eine verschobene Theoriekurve für unendlich starke Oberflächenfelder (gestrichelte Linie) beschreiben [100]. Die Vorhersage für starke Oberflächenfelder [65, 140] ist sowohl für symmetrische als auch für antisymmetrische Randbedingungen als durchgezogene Linie eingezeichnet.

zurückgreift. Anpassungen des Parameters  $\xi_0$  ergeben für alle Temperaturen die beste Übereinstimmung zwischen Messung und theoretischen Berechnungen, wenn  $\xi_0 = 0.2 \text{ nm}$ . Dies entspricht dem Literaturwert, der in unabhängigen Messungen bestätigt worden ist [53, 45].

In einer zweiten Messreihe sind kritische Casimirpotentiale an verschiedenen Positionen auf dem Glassubstrat temperaturabhängig gemessen worden. Der Wert des Oberflächenfeldes  $h_1$  geht in die kritischen Casimirpotentiale über die Skalenfunktion  $\vartheta$  ein. Die Skalenfunktion lässt sich experimentell bestimmen, indem  $\Phi$  durch  $z/R$  geteilt wird. Für unendlich starke Oberflächenfelder ist diese nur eine Funktion von  $z/\xi$ , während die Skalenfunktion schwacher Oberflächenfelder auch von  $h_1$  abhängt [82, 95]. Da  $h_1$  experimentell nicht zugänglich ist, werden im Folgenden alle Skalenfunktionen in Abhängigkeit von  $z/\xi$  dargestellt. Die Bestimmung der Skalenfunktion wird für Abstände vorgenommen, bei denen kritische Casimirwechselwirkungen dominieren. Wie zu erwarten, stimmt die experimentell ermittelte Skalenfunktion für die stark hydrophile Seite des Substrates mit der theoretisch ermittelten Skalenfunktion für unendlich starke Oberflächenfelder und symmetrische Randbedingungen überein (vgl. Abb. 4.7) [100]. Die übrigen Skalenfunktionen liegen zwischen den theoretischen Vorhersagen für symmetrische und antisymmetrische

Randbedingungen im Fall unendlich starker Oberflächenfelder [45]. Die hydrophobe Seite des Substrates entspricht daher einem schwachen Oberflächenfeld und ist nicht in Sättigung.

Bemerkenswerterweise fallen die temperaturabhängigen Messungen für jedes schwache Oberflächenfeld aufeinander. Dies ist nicht selbstverständlich, da Gl. 2.4 nur für unendlich starke Oberflächenfelder gültig ist. Die Abhängigkeit der Skalenfunktion von  $h_1$  ist für die experimentell erreichten Parameter offensichtlich vernachlässigbar klein und bewirkt nur eine Verschiebung der Funktion. Mean-Field-Berechnungen bestätigen, dass Oberflächenfelder, die zwar nicht in Sättigung sind, aber dennoch eine verhältnismäßig starke Adsorptionspräferenz besitzen, kein zusätzliches Skalenverhalten hervorrufen. Die Skalenfunktionen dieser Oberflächenfelder erhält man laut dieser Theorie aus verschobenen Skalenfunktionen für starke Oberflächenfelder [15, 95]. Diese Voraussage trifft auf die meisten experimentellen Daten zu (vgl. die gestrichelten Linien in Abb. 4.7). Lediglich für  $x = 450 \mu\text{m}$  weicht die Form der experimentell ermittelten Skalenfunktion von den theoretischen Vorhersagen für unendlich starke Oberflächenfelder ab, die Daten skalieren aber noch mit  $z/\xi$ .

Der Bereich deutlich abgeschwächter Oberflächenfelder ist erstaunlich klein und experimentell nur schwer zugänglich. Obwohl sich der Gradient der Randbedingungen in dieser Messreihe über  $300 \mu\text{m}$  erstreckt, weicht die Form der Skalenfunktion lediglich zwischen  $450 \mu\text{m} \geq x \geq 430 \mu\text{m}$  von dem Skalenverhalten unendlich starker Oberflächenfelder ab. Auf dieser kurzen Längenskala erfolgt der Übergang von einer + zu einer - Randbedingung. Zwischen dem Bereich der starken Oberflächenfelder liegen schwache Oberflächenfelder und Dirichlet-Randbedingung vor. Die Messung zeigt jedoch, dass Dirichlet-Randbedingungen experimentell nur schwer zu realisieren sind.

Ein quantitativer Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist nicht möglich, da kein direkter Zusammenhang zwischen dem Oberflächenfeld  $h_1$  und einem experimentellen Parameter bekannt ist. Der Bereich der Skalenfunktionen, der in dieser Messreihe ausgemessen wurde, ist gegenüber alten Messungen [65] deutlich vergrößert. Dennoch sind die experimentell realisierten  $z/\xi$ -Werte nicht klein genug gewesen, um eine Abschwächung der attraktiven Casimirpotentiale durch Annäherung der Temperatur an die kritische Temperatur zu beobachten (vgl. Abb. 2.5). Es wurden auch keine Potentiale gemessen, die bei großen  $z/\xi$ -Werten repulsiv und für sehr kleine Werte attraktiv sind. Ein solches Verhalten ist für schwache Oberflächenfelder vorhergesagt worden [95]. Vermutlich sind die experimentell realisierten Oberflächenfelder insbesondere auf dem Sondenpartikel immer noch zu stark für einen solchen Vorzeichenwechsel.

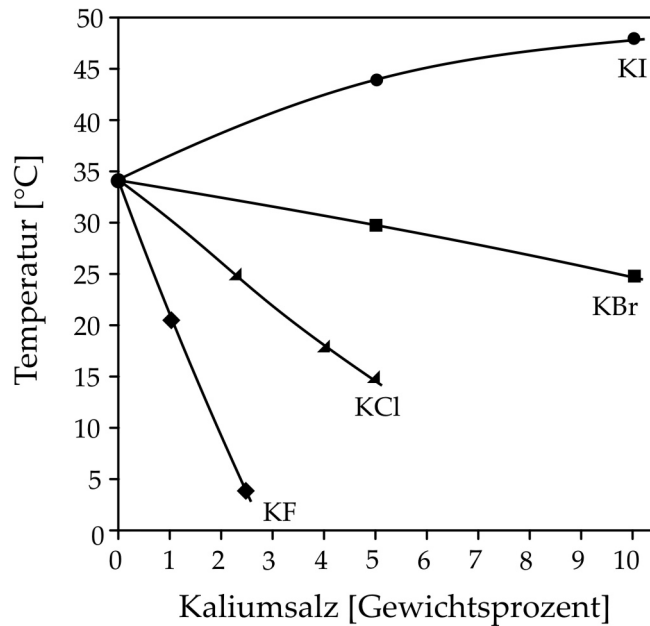
Es wurde jedoch gezeigt, dass die Variation der Randbedingungen einen kontinuierlichen Übergang von attraktiven zu repulsiven kritischen Casimirpotentialen hervorrufen kann [100]. Festgelegt werden die Randbedingungen über die chemischen Eigenschaften der begrenzenden Oberflächen. In Kombination mit der ausgeprägten Temperatursensitivität der Wechselwirkung ergibt sich eine Vielzahl von Optionen, Potentiallandschaften zu gestalten. Auf chemisch strukturierten Substraten können ortsabhängige attraktive und repulsive Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und kolloidalen Teilchen durch kleinste Temperaturänderungen reversibel „eingeschaltet“ und in ihrer Stärke variiert werden. Videomikroskopie-Messungen wurden bereits auf einfachen chemischen Strukturen wie

z.B. Streifen realisiert [128, 135]. Es ist jedoch auch denkbar, kompliziertere Strukturen auf Substrate zu schreiben, um mit deren Hilfe kolloidale Kristalle [90] oder Quasikristalle [92] zu bilden. Darüber hinaus können kolloidale Teilchen ihren Benetzungseigenschaften entsprechend sortiert werden. Hydrophile Teilchen bewegen sich über einem Substrat mit einem Gradienten in den Benetzungseigenschaften in Richtung der hydrophilen Substratseite, während auf hydrophobe Teilchen eine Kraft in die entgegengesetzte Richtung wirkt. Insgesamt eröffnen die neuen Erkenntnisse verschiedene Möglichkeiten chemische Strukturen auf kolloidale Systeme zu übertragen.

# 5 Kolloidale Wechselwirkungen in salzhaltigen kritischen binären Flüssigkeiten

Die Möglichkeit, kritische Casimirkräfte mit kleinsten Temperaturvariationen zu verstärken oder abzuschwächen wurde ebenso wie die Empfindlichkeit der Wechselwirkung gegenüber der Adsorptionspräferenz der Oberflächen ausführlich nachgewiesen. Für die reversible Einstellung dieser Kräfte ist eine äußerst präzise Temperaturregelung zwingend erforderlich, da die kritischen Casimirpotentiale nur in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur auf die Größenordnung der thermischen Energie anwachsen. Kolloidale Aggregationsexperimente [17, 9, 11] geben jedoch Hinweise darauf, dass die Kräfte in salzhaltigen binären Mischungen bereits einige Kelvin unterhalb der kritischen Temperatur einsetzen. Dies würde die technischen Anforderungen an kritische Casimirexperimente deutlich verringern und neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnen.

Oberflächenladungen ändern das Adsorptionsverhalten der Grenzflächen und beeinflussen so die kritischen Casimirkräfte aufgrund der veränderten Randbedingungen. Die Vermutung liegt nahe, dass die Zugabe von Ionen zu einer binären Flüssigkeit ebenfalls Änderungen kritischer Casimirkräfte hervorruft, da diese zur Abschirmung (engl. screening) der Oberflächenladungen mit exponentiell abklingender elektrischer Feldstärke führen. Je höher die Ionenkonzentration ist, um so kürzer wird die Abschirmlänge. Die Ionen können also als Quellen elektrischer Feldgradienten betrachtet werden. Es wurde bereits gezeigt, dass externe inhomogene elektrische Felder den kritischen Punkt einer binären Flüssigkeit verschieben [137]. Der kritische Punkt sollte also vom Salzgehalt abhängen, was experimentell bereits vor längerer Zeit bestätigt wurde [124, 5]. Daher wird zunächst untersucht, welchen Einfluss Salzionen auf das kritische Verhalten einer Wasser-2,6-Lutidin Mischung im Volumen haben. Anschließend werden Wechselwirkungspotentiale in einer salzhaltigen kritischen binären Flüssigkeit analysiert. Für antisymmetrische Randbedingungen ergibt sich ein Übergang von einem attraktiven Potential, das in der Nähe des kritischen Punktes in ein repulsives Potential umschlägt [99]. Es wird gezeigt, dass die Modifikationen teilweise auf veränderte Adsorptionsprofile zurückgeführt werden können [99]. Neben den kritischen Casimirkräften muss jedoch eine weitere temperaturabhängige, kritische Wechselwirkung für die Messergebnisse verantwortlich sein. Diese Schlussfolgerung hat verschiedene experimentelle Arbeiten angestoßen [13, 136, 30]. Abschließend wird eine Theorie [13] vorgestellt, mit der sich die Daten qualitativ erklären lassen.



**Abbildung 5.1** – Kritische Temperatur einer Wasser-2,6-Lutidin Mischung mit  $c_L = 0.3$  Massenprozent Lutidin in Abhängigkeit der Konzentration verschiedener Kaliumsalze (aus [124]).

## 5.1 Salzhaltige binäre Flüssigkeiten

### 5.1.1 Phasendiagramm und Löslichkeit

In wässrigen Lösungen sind aufgrund der Protonierung der Lutidinmoleküle ( $C_7H_9N + H_2O \rightleftharpoons OH^- + C_7H_{10}N^+$ ) und der Autoprotolyse des Wassers ( $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ ) stets Ionen vorhanden. Die Protonierung der Lutidinmoleküle ergibt  $[OH^-] = [C_7H_{10}N^+] \simeq 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  [44]. Somit müsste die Debyesche-Abschirmlänge ungefähr  $\kappa^{-1} = 10 \text{ nm}$  betragen, was durch Experimente bestätigt wurde [44].

Durch Salzzugabe von 10 mM Kaliumbromid (KBr) wird die Ionenkonzentration um einen Faktor 21 erhöht, so dass sich die Abschirmlänge auf  $\kappa^{-1} = 2.6 \text{ nm}$  verkürzt [99]. Dies hat Auswirkungen auf die Orientierung und die Wechselwirkung der Flüssigkeitsmoleküle. Makroskopisch ergibt sich ein geändertes Phasenverhalten der binären Flüssigkeit [124, 5]: In Abb. 5.1 ist die kritische Temperatur als Funktion der Salzkonzentration einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin Mischung ( $c = 0.3\%$  Massenanteil Lutidin) aufgetragen. Im Vergleich mit anderen Kaliumsalzen hat Kaliumbromid die geringste Auswirkung auf den Wert der kritischen Temperatur. Eine 10 mM KBr-Lösung enthält gerade einmal 0.1 Gewichtsprozent des Salzes, so dass keine Abweichungen des kritischen Punktes in den folgenden Experimenten zu erwarten sind [124].

In unabhängigen Experimenten wurde im Rahmen dieser Arbeit die Verschiebung des kritischen Punktes in Abhängigkeit der Salzkonzentration für Kaliumbromid, Kaliumchlorid (KCl) und Magnesiumnitrat (MN) nachgemessen. Einwertige Salze wie Kaliumbromid und Kaliumchlorid besitzen in dieser Messreihe eine Salzkonzentration von 10 mM/1.6 mM, die

Salz	kein Salz	1.6 mM KCl	10 mM KCl	0.4 mM MN	2.5 mM MN
$T_C$ [°C]	33.05	33.05	32.65	33.25	33.45

**Tabelle 5.1** – Kritische Temperatur einer Wasser-2,6-Lutidin Mischung in Abhängigkeit der Kaliumchlorid- und Magnesiumnitratkonzentration.

Salzkonzentration des zweiwertigen Magnesiumnitrats wird zu 2.5 mM/0.4 mM gewählt, so dass die Debyesche Abschirmlänge den gleichen Wert 2.6 nm/6.5 nm annimmt. Das Phasendiagramm von Wasser-2,6-Lutidin ist in der Nähe des kritischen Punktes annähernd symmetrisch, daher entmischt die binäre Flüssigkeit kritischer Komposition dort in eine lutidinreiche und eine wasserreiche Phase gleichen Volumens. Dies wird als Kriterium verwendet, um die kritische Komposition zu bestimmen [138]. Im Rahmen der Messungenauigkeit wurde für keine Salzart eine Abweichung der kritischen Komposition  $c_C = 0.286 \pm 0.05$  beobachtet.

Zur Bestimmung der kritischen Temperatur werden die Proben in ein Wasserbad gegeben, dessen Temperatur über ein Thermostat mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.05$  K eingestellt werden kann. Die Proben werden zunächst so temperiert, dass die Flüssigkeit entmischt. Anschließend wird die Temperatur schrittweise erniedrigt, bis die beiden Flüssigkeitskomponenten wieder vollständig mischen. Die kritische Temperatur hat sich durch Kaliumbromidzugabe im untersuchten Konzentrationsbereich nicht geändert. Für Kaliumchlorid wurde eine geringfügige Erniedrigung der kritischen Temperatur, für Magnesiumnitrat eine leichte Erhöhung festgestellt (s. Tabelle 5.1). Diese Ergebnisse legen nahe, dass sich das gesamte Phasendiagramm durch die Salzzugabe nur leicht ändert [5]. Diese Vermutung wurde durch stichprobenartigen Messungen der Phasenübergangstemperatur nicht-kritischer Wasser-2.6-Lutidin-Mischungen bestätigt. In den folgenden TIRM-Experimenten ist die Verschiebung der kritische Temperatur bereits berücksichtigt. Diese wird vor jeder Messung bestimmt, so dass  $T_C - T$  die Temperaturdifferenz in Bezug auf die verschobene kritische Temperatur angibt.

Aufgrund des Unterschieds der dielektrischen Konstanten von Wasser  $\epsilon_W = 79.4$  und Lutidin  $\epsilon_L = 6.9$  (Werte wurden bei  $T = 298.15$  K aufgenommen [150]) unterscheidet sich die Löslichkeit der Salzionen in den Flüssigkeiten deutlich. Die Löslichkeit von KBr beträgt in Wasser 39.39% (Massenanteil bei 298 K [148]), wohingegen die Löslichkeit des Salzes in Lutidin verschwindend klein ist. Um diesen Wert zu bestimmen, wurde eine übersättigte Lösung von KBr in Lutidin angesetzt. Nachdem das System equilibriert und das überschüssige Salz absedimentiert ist, wurde ein Teil der Flüssigkeit entnommen. Nach dem Verdampfen des Lutidins konnte innerhalb der Messungenauigkeit kein KBr nachgewiesen werden. Die Löslichkeit von KBr in Lutidin liegt daher unter 0.03 Gewichtsprozent. Auch für die anderen verwendeten Salze liegt die Löslichkeit in Lutidin unterhalb unserer Messauflösung. Man kann daher annehmen, dass das Salz nahezu vollständig in der wasserreichen Phase gelöst ist. Obwohl die Wasser-2,6-Lutidin-Mischung eine dritte Komponente enthält, ist es daher möglich, das System als „quasibinäres“ System zu behandeln, das sich von einer salzfreien binären Flüssigkeit nur durch die erhöhte Ionenkonzentration in der wasserreichen Phase unterscheidet.

## 5.1.2 Kritisches Verhalten

Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit der Ionen in Wasser und Lutidin kann eine Kopplung zwischen kritischen Fluktuationen und Salzionen entstehen [104], die eine Änderung des kritischen Verhaltens bewirkt. Mit Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl. Small-angle X-Ray scattering, SAXS) wurde daher am Paul-Scherrer-Institut (PSI) untersucht, ob die Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen vom Ising-Verhalten (s. Abschnitt 2.1.4) abweicht [99].

Dafür wird monochromatische Röntgenstrahlung an einem Flüssigkeitsvolumen gestreut. Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit den Flüssigkeitsmolekülen führt zur Emission von Sekundärstrahlung. Quantenmechanisch lässt sich den ein- und ausgehenden Photonen ein Impuls  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  zuordnen. Dabei beschreibt  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $\vec{k}$  den Wellenvektor der Photonen. Der Betrag des Wellenvektors ergibt  $|\vec{k}| = k = 2\pi/\lambda$ . Beim Streuprozess ändert sich die Richtung des Wellenvektors aufgrund des Impulsübertrags, der Betrag des Wellenvektors und die Wellenlänge der Strahlung bleiben wegen des geringen Energieübertrags hingegen erhalten. Betrachtet man eine Flüssigkeit die Teilchen enthält oder allgemein eine Struktur besitzt, an der die Röntgenstrahlung bevorzugt gestreut wird, so kommt es zur Interferenz verschiedener Streustrahlen. Die Intensität der Strahlung variiert mit dem Winkel  $\theta$  relativ zur Einfallsrichtung. Üblicherweise wird die Streuintensität in Abhängigkeit des sogenannten Impulsübertrags  $\vec{q} = \vec{k}_e - \vec{k}_a$  angegeben. Dieser ergibt sich aus der Differenz der Wellenvektoren von eingehender Strahlung (e) und ausgehender Strahlung (a). Da die Flüssigkeit radial-symmetrisch ist, genügt es, den Betrag  $q = 4\pi \cdot \sin\theta/2/\lambda$  des Impulsübertrags zu betrachten. Für die Auflösung von Strukturen, die deutlich größer als  $\lambda$  sind, müssen im reziproken Raum kleine Impulsüberträge aufgelöst werden, daher wird für die folgenden Messungen Kleinwinkel-Röntgenstreuung verwendet. Die Intensitätsverteilung im reziproken Raum wird durch die Struktur der Flüssigkeit im Realraum bestimmt, daher ist die Verteilung proportional zum Strukturfaktor. Der Strukturfaktor ist wiederum proportional zur örtlichen Fouriertransformierten der Dichtekorrelationsfunktion der Flüssigkeit [58]. Unter der Annahme, dass die Dichtefluktuationen isotrop sind, ist deren Korrelationsfunktion im Rahmen der Ornstein-Zernike-Näherung [131] durch

$$G(r) \propto \frac{1}{r} e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (5.1)$$

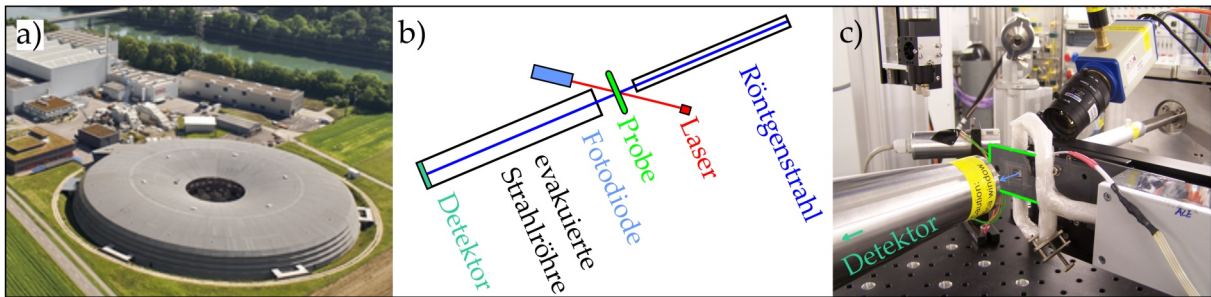
gegeben. Mittels Fouriertransformation ergibt sich:

$$I(q) \propto \frac{1}{1 + \xi^2 q^2} \quad (5.2)$$

Aus den Röntgenstreuendaten lässt sich so die Korrelationslänge der Fluktuationen ermitteln.

Da der Streukontrast der Konzentrationsfluktuationen sehr klein ist, wird für die folgenden Experimente hochenergetische, monochromatische Röntgenstrahlung benötigt. Diese liefert die Synchrotronstrahlquelle des Paul-Scherrer-Instituts in Villigen. In Abb. 5.2a ist



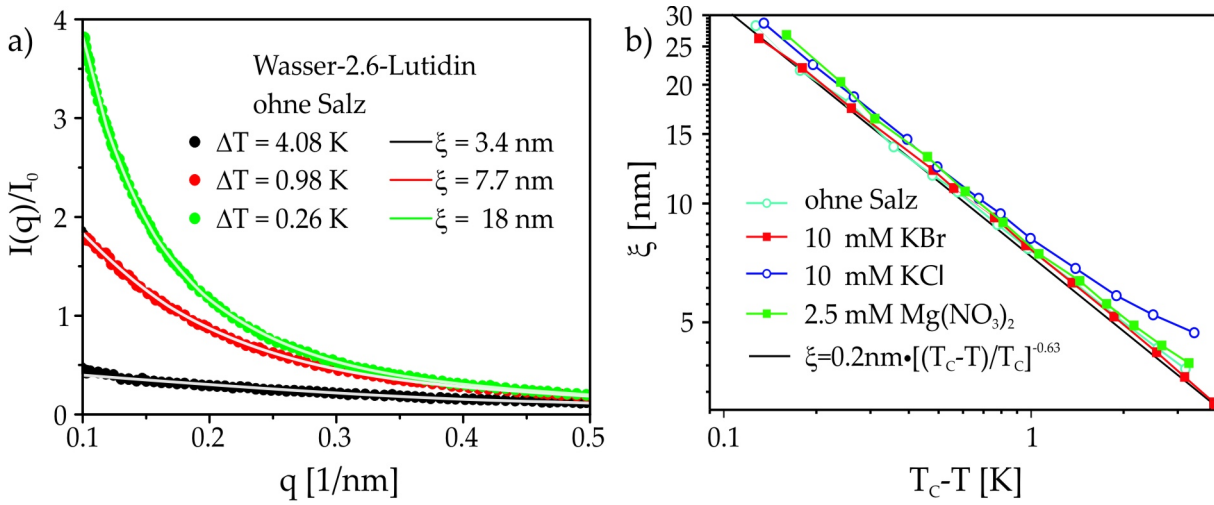


**Abbildung 5.2** – a) Speicherring der Synchrotron-Strahlquelle des Paul-Scherrer-Instituts (aus [141]). b) Aufbauskitze des Streuexperimentes und der optischen Komponenten der Fluktuationsregelung. c) Foto des Aufbaus.

der 2.4 GeV-Speicherring der Anlage zu sehen, der einen Umfang von 288 m besitzt. Die Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda = 0.1$  nm trifft senkrecht auf die Achse der zylinderförmigen Probenzellen (s. Abb. 5.2b). Die gestreute Strahlung wird von einem 7 m entfernten Detektor (PILATUS 2M, 1461 · 1560 Pixel der Größe  $172 \cdot 172 \mu\text{m}^2$  [81]) aufgezeichnet. Glaskapillare mit einem Durchmesser von  $\varnothing = 2$  mm werden als Probenbehälter benutzt. Nach dem Befüllen mit der binären Mischung werden die Glasröhrchen verschweißt, um ein Verdunsten der Flüssigkeit zu verhindern. Für die temperaturabhängige Untersuchung der kritischen Fluktuationen ist ein temperierbarer Probenhalter (in Abb. 5.2c grün umrandet) entworfen worden, in dessen Kanälen die Glaskapillare mit warmer Luft umspült wird. Die Erwärmung eines abgeschlossenen Luftvolumens wird mit einer resistiven Heizung realisiert, ein PT100 ermöglicht die Bestimmung der Proben temperatur. Statt einer Temperaturregelung wird eine Fluktuationsregelung eingesetzt, die im untersuchten Temperaturbereich eine höhere Stabilität besitzt (s. Kapitel 3.7). Das Streulicht des hierfür eingesetzten Lasers wird außerdem verwendet, um die kritische Temperatur zu ermitteln.

In Abb. 5.3a sind exemplarisch die Streudaten einer Röntgenmessung nach Abzug des temperaturunabhängigen Hintergrunds zu sehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur jeder 24. Datenpunkt eingezeichnet. Der niedrige Kontrast zwischen Wasser und Lutidin und die Hintergrundstreuung limitieren die Auswertung auf Korrelationslängen zwischen 3 – 30 nm. Mit zunehmender Entfernung vom kritischen Punkt nimmt der Messfehler aufgrund des schlechteren Signal-zu-Hintergrund-Verhältnisses zu. Die Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung wächst mit steigender Temperatur, dadurch steigt die Streuintensität insbesondere für kleine  $q$ -Werte an. Die durchgezogenen Linien entsprechen der jeweils besten Anpassung an die Ornstein-Zernike-Gleichung 5.2. Obwohl der einzige Fitparameter die Korrelationslänge  $\xi$  war, sind Experiment und Theorie in guter Übereinstimmung.

Abb. 5.3b zeigt die Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge die aus verschiedenen Streuexperimenten ermittelt wurde. In den Messungen wurde der kritischen Mischung KBr, KCl und MN in solchen Mengen zugefügt, dass die Debyesche-Abschirmlänge einen Wert von  $\kappa = 2.6$  nm annimmt. Für alle Daten wurde eine gute Übereinstimmung mit dem Ising-Verhalten (schwarze Linie,  $\xi_0 = 0.2$  nm und  $\nu = 0.63$ ) beobachtet. Nur für Magnesi-



**Abbildung 5.3** – a) Intensität von Röntgenstrahlung, die an den kritischen Fluktuationen einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung kritischer Komposition gestreut wurde, in Abhängigkeit der Temperatur. Der binären Mischung wurde 10 mM KBr zugefügt. Die durchgezogenen Linien geben Fits der Ornstein-Zernike Gleichung wieder. b) Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge der Dichtefluktuationen einer kritische Wasser-2,6-Lutidin-Mischung in der verschiedene Salzarten gelöst sind. Die schwarze Linie entspricht der theoretischen Vorhersage des Ising-Modells für  $\xi_0 = 0.2$  nm und  $\nu = 0.63$ .

Salz	$\xi_0$ [nm]	$\nu$
kein Salz	0.20	0.63
10 mM KBr	0.24	0.61
10 mM KCl	0.25	0.61
2.5 mM $Mg(NO_3)_2$	0.18	0.66

**Tabelle 5.2** – Optimale Fitparameter bei der Anpassung des Isingmodells an die Messdaten in Abb. 5.3.

umnitrat konnten in weiter Entfernung der kritischen Temperatur leichte Abweichungen vom vorhergesagten Ising-Verhalten beobachtet werden, diese liegen jedoch im Bereich der Messungenauigkeit, die bei diesen Temperaturen besonders hoch ist.

Die Tatsache, dass die Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge über den gesamten Messbereich konstant ist, erlaubt den Rückschluss, dass das System bei diesen Temperaturen universell (s. Kapitel 2.1.3) ist. Dies ist mehrere Kelvin unterhalb der kritischen Temperatur keineswegs selbstverständlich, da die Korrelationslänge in diesem Temperaturbereich sehr kleine Werte annimmt und selbst noch im mikroskopischen Bereich liegt. Auf Grundlage dieser Ergebnisse ist es sehr wahrscheinlich, dass auch kritische Casimirkräfte in weiter Entfernung der kritischen Temperatur auftreten. Eine Bestätigung dieser Vermutung würde die Bedeutung kritischer Casimirkräfte in Forschung und Anwendung erhöhen.

Passt man Gleichung 2.1 an die Messdaten an und lässt  $\xi_0$  und  $\nu$  als Fitparameter offen, so ergeben sich die in Tabelle 5.2 aufgelisteten Werte. Diese stimmen unabhängig vom Salzgehalt innerhalb der Messungenauigkeit mit anderen Messungen ( $\xi_0 = 0.2 \text{ nm}$  und  $\nu = 0.63$  [53]) überein. Die kritischen Fluktuationen werden durch die hier verwendeten Salzmengen nicht modifiziert, es existiert also keine Kopplung zwischen den kritischen Fluktuationen und den Ionen [99].

Die einzigen Messungen, die bisher unzweifelhaft eine salzabhängige Änderung der Flüssigkeitsstruktur nachweisen konnten, sind mit amphiphilen Salzen durchgeführt worden [116]. Deren Kationen und Anionen lösen sich in verschiedenen Komponenten einer binären Flüssigkeit und führen somit zu einer mesoskopischen Ladungstrennung, die für die hier verwendeten Salze wenn überhaupt nur sehr schwach ausgeprägt ist.

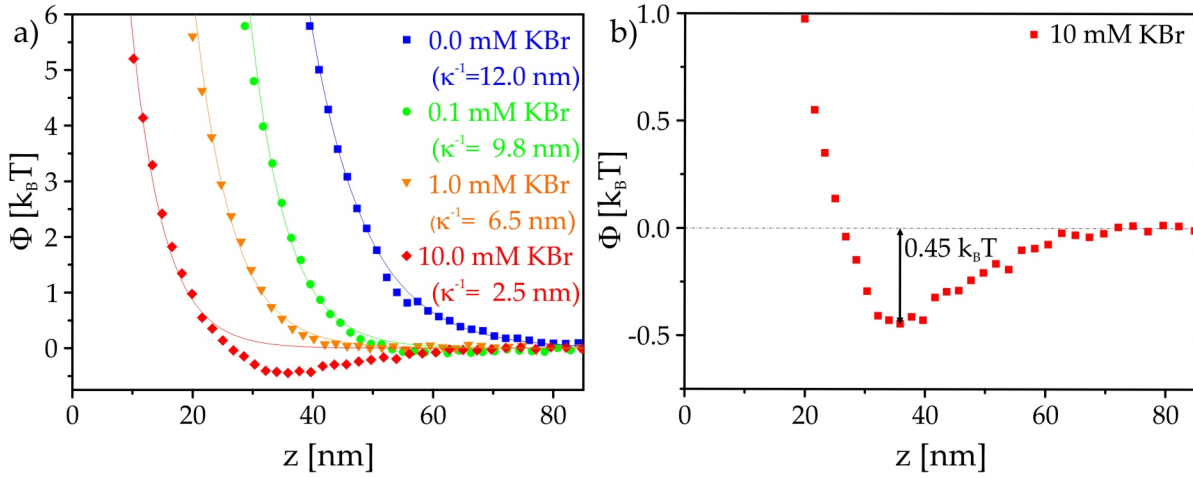
## 5.2 Kolloidale Wechselwirkungen

Nachdem der Einfluss der Salzzugabe auf die binäre Flüssigkeit selbst charakterisiert ist, werden nun kolloidale Wechselwirkungen in salzhaltigen binären Flüssigkeiten kritischer Komposition untersucht. Vor einer Betrachtung der kritischen Casimirkräfte muss zunächst der Einfluss von Salz auf elektrostatische und van-der-Waals-Wechselwirkungen analysiert werden. Nur so können Änderungen des Gesamtpotentials eindeutig kritischen Casimirkräften zugerechnet werden.

Es wird ein Messsystem mit symmetrischen (--) Randbedingungen verwendet, das aus einem hydrophilen Polystyrol-Teilchen mit Radius  $R = 0.75 \mu\text{m}$  und einem Glassubstrat besteht, welches durch eine einminütige Sauerstoff-Plasma-Behandlung hydrophilisiert wurde. Das kolloidale Teilchen ist in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung kritischer Komposition suspendiert. Die Messtemperatur wird so niedrig gewählt, dass keine temperaturabhängigen kritischen Casimirwechselwirkungen zwischen Teilchen und Substratboden zu beobachten sind. Um dies zu garantieren, wurde für jedes der folgenden Potentiale überprüft, dass die Potentialform bei tieferen Temperaturen erhalten bleibt.

In Abb. 5.4a sind die elektrostatischen Wechselwirkungspotentiale in Abhängigkeit der Kaliumbromidkonzentration zu sehen. Die Debyesche Abschirmlänge nimmt mit zunehmender Salzkonzentration immer kleinere Werte an, so dass die repulsiven elektrostatischen Kräfte auf immer kürzeren Strecken abgeschirmt werden, gleichzeitig wird der Teilchen-Wand-Abstand reduziert. Die durchgezogenen Linien ergeben sich, wenn die Messdaten mit einer abfallenden Exponentialfunktion angefitet werden:  $\Phi_{\text{el}} \propto e^{-\kappa z}$  (s. auch Kapitel 3.1). Für kleine Abstände können die repulsiven elektrostatischen Kräfte auflösungsbedingt nicht mehr zuverlässig bestimmt werden (sie liegen in der Größenordnung der Auflösungsgrenze von  $f_{\text{max}} = 1 \text{ k}_B T / \text{nm}$ ). Die tatsächliche Steigung der Potentiale kann in diesem Bereich daher von den Messergebnissen nach oben abweichen.

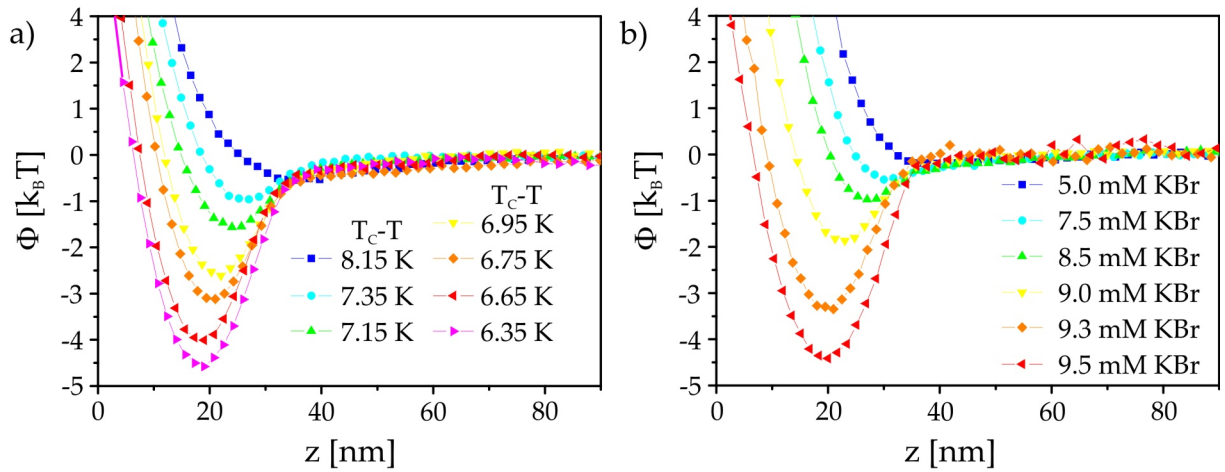
Mit zunehmender Salzkonzentration weichen die Messdaten auch bei mittleren Abständen ( $z \approx 25 - 55 \text{ nm}$ ) immer stärker von den Fitfunktionen ab, bei der 10 mM KBr-Lösung bildet sich sogar ein Potentialtopf von  $0.45 \text{ k}_B T$  Tiefe aus, der nicht durch die exponentiell abfallende Fitfunktion beschrieben werden kann, s. Abb. 5.4b. Hierbei ist noch einmal zu betonen, dass eine Erniedrigung der Temperatur keinen Einfluss auf das Wechselwirkungspotential besitzt, die Attraktion kann also nicht auf kritische Casimirkräfte zurückgeführt



**Abbildung 5.4** – a) Wechselwirkungspotentiale zwischen einem hydrophilen kolloidalen Teilchen  $R = 0.75 \mu\text{m}$  und einem hydrophilen Substrat in Abhängigkeit der Kaliumbromidkonzentration einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung. b) Detailansicht des Wechselwirkungspotentials in einer Mischung mit 10 mM KBr.

werden. Vielmehr ist diese Kraft, die bei der höchsten Salzkonzentration besonders stark ausgeprägt ist, konsistent mit Erwartungen an van-der-Waals-Kräfte (s. Abschnitt 3.1). Aufgrund der verringerten Teilchen-Wand-Abstände in salzhaltigen Lösungen, verlieren Retardierungseffekte an Stärke und die Dispersionskräfte werden im Vergleich zu einer salzfreien Flüssigkeit verstärkt. Zwar wird der statische Anteil der van-der-Waals-Kräfte durch die Ionen abgeschwächt, insgesamt dominieren in den salzhaltigen binären Flüssigkeiten jedoch Dispersionskräfte gegenüber statischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Während für salzfreie kritische Wasser-2,6-Lutidin-Mischungen gezeigt wurde, dass kritische Casimirkräfte und elektrostatische Wechselwirkungen die van-der-Waals-Kräfte im experimentell relevanten Abstandsbereich dominieren [48, 31], gilt diese Abschätzung für salzhaltige Flüssigkeiten nicht mehr. Aufgrund des kleineren Partikel-Wand-Abstandes vervielfacht sich die Anzahl der Matsubara-Frequenzen, die signifikant zu dem Dispersionspotential beitragen. Dies ist damit nicht mehr vernachlässigbar. In den experimentell ermittelten Wechselwirkungspotentialen bestätigt sich die theoretische Abschätzung, dass dispersive van-der-Waals-Potentiale mit zunehmender Salzkonzentration an Bedeutung gewinnen und zumindest für Debyesche Abschirmmlängen von der Größenordnung weniger Nanometer nicht mehr vernachlässigt werden können.

Näher an der kritischen Temperatur treten neben Dispersions- und elektrostatischen Kräften zusätzlich auch kritische Casimirkräfte auf. Diese Wechselwirkungen beginnen gegenüber anderen Kräften zu dominieren, wenn der Abstand zwischen Teilchen und Wand in der Größenordnung der Korrelationslänge liegt. Im Vergleich zu salzfreien binären Flüssigkeiten [65] sollten kritische Casimirkräfte wegen der kleinen Partikel-Wand-Abstände in salzhaltigen kritischen Mischungen bereits bei niedrigeren Temperaturen als  $T_C - T < 0.5 \text{ K}$  auftreten (s. Gleichung 2.4). Um diese Vermutung zu bestätigen, wird in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung mit 10 mM KBr temperaturabhängig das

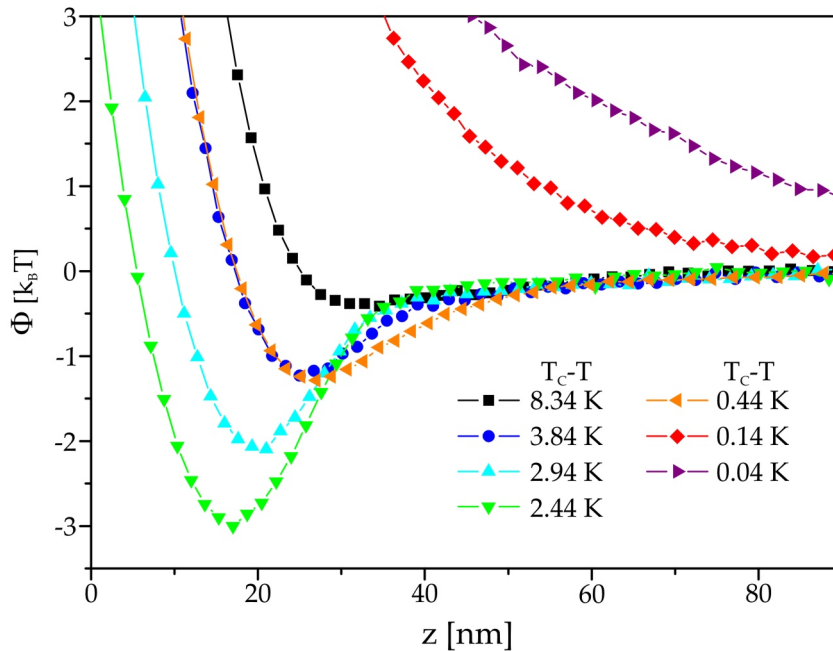


**Abbildung 5.5** – a) Temperaturabhängige Wechselwirkungspotentiale zwischen einem Polystyrolteilchen ( $R = 0.75 \mu\text{m}$ ), das in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung mit 10 mM KBr suspendiert ist, und einer Wand für symmetrische (--) Randbedingungen. b) Wechselwirkungspotentiale, die im gleichen Messsystem bei konstanter Temperatur  $T_C - T = 6$  K in Abhängigkeit der Kaliumbromidkonzentration gemessen wurden.

Wechselwirkungspotential zwischen dem Polystyrolteilchen und dem hydrophilen Glassubstrat bestimmt. Für die vorliegenden symmetrischen Randbedingungen werden attraktive kritische Casimirkräfte erwartet.

In Abb. 5.5a sind die Messdaten zu sehen. Für  $T_C - T > 8$  K sind keine kritischen Casimirkräfte detektierbar. Mit steigender Temperatur setzt jedoch ein attraktives Potential ein, dessen Stärke mit der Temperatur anwächst. Im Zusammenspiel mit der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkung ergeben sich Potentialtöpfe mit einer Tiefe von einigen  $k_B T$ . Dabei ist zu beachten, dass die temperaturabhängige Kraft eine andere Reichweite besitzt, als die temperaturunabhängigen Dispersionskräfte. Zur Kalibrierung der TIRM-Potentiale relativ zueinander, wird das Gravitationspotential, das in weiter Entfernung der kritischen Temperatur dominiert, herangezogen. Mit zunehmender Tiefe der Potentialtöpfe, wird es immer unwahrscheinlicher, das Teilchen in weitem Abstand der Wand zu finden. Ab einer Tiefe von ca.  $8 k_B T$  ist das Teilchen praktisch während der gesamten Messdauer im Potentialtopf lokalisiert. Der zugehörige Potentialtopf wird zwar noch ausgemessen, die Tiefe dieses Topfes bleibt jedoch unbestimmt. Daher werden in Abb. 5.5a nur Potentiale für  $T_C - T \leq 6.35$  K gezeigt. Wie beschrieben wurde jedoch überprüft, dass das Potential bis zum Erreichen der kritischen Temperatur attraktiv bleibt.

Analoge Messungen wurden mit Natriumchlorid-, Kaliumchlorid- und Magnesiumnitratlösungen durchgeführt, die die gleiche Debyesche-Abschirmlänge von  $\kappa^{-1} \approx 2.6$  nm aufweisen. Es ergibt sich kein qualitativer Unterschied zwischen den Messungen mit verschiedenen Salzionen, lediglich die Temperatur, bei der die zusätzliche attraktive Kraft einsetzt, variiert um 1 – 2 K. Dieser Unterschied kann jedoch nicht eindeutig auf die Eigenart der Salzionen zurückgeführt werden, da die Substratpräparation zwischen den einzelnen Messungen Schwankungen unterliegt. Qualitativ stimmen die temperaturabhängigen Messreihen mit theoretischen Vorhersagen für kleine Partikel-Wand-Abstände überein [99].



**Abbildung 5.6** – Wechselwirkungspotential zwischen einem hydrophilen PS-Teilchen mit Radius  $R = 0.75 \mu\text{m}$ , das in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung mit 10 mM KBr suspendiert ist, und einer hydrophoben Glasoberfläche (antisymmetrische Randbedingungen) in Abhängigkeit der Temperatur.

In Abb. 5.5b ist eine Messung (unter den selben experimentellen Bedingungen) in Abhängigkeit der Kaliumbromidkonzentration für  $T_C - T = 6$  K zu sehen. Während das Potential einer 5 mM KBr Lösung aus elektrostatischen und dispersiven Beiträgen besteht, tritt bei höheren Salzgehalten ein zusätzliches attraktives Potential hervor, dessen Stärke mit zunehmender Salzkonzentration kontinuierlich wächst. Auch für diese Beobachtung liefern kritische Casimirpotentiale eine qualitative Erklärung: Mit steigender Salzkonzentration wird die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung reduziert, dadurch wird der Einfluss der kritischen Casimirkräfte bei konstanter Temperatur verstärkt [13, 17].

Für antisymmetrische Randbedingungen sind in salzfreien binären Flüssigkeiten repulsive kritische Casimirkräfte gemessen und auch von der Theorie vorhergesagt worden [65]. Für kleinere Debye-Längen setzt die Repulsion laut Theorie [13] bereits bei niedrigeren Temperaturen ein. Um antisymmetrische Randbedingungen experimentell zu realisieren, wird ein Glassubstrat mit HMDS so silanisiert, dass die hydrophobe Oberfläche eine Adsorptionspräferenz für Lutidin aufweist. In Kombination mit einem hydrophilen kolloidalen Teilchen, das in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung mit 10 mM KBr suspendiert ist, ergeben sich (- +) Randbedingungen. Die temperaturabhängigen Partikel-Wand-Wechselwirkungspotentiale sind in Abb. 5.6 zu sehen. Wie erwartet setzt die Temperaturabhängigkeit der Potentiale im Gegensatz zu salzfreien Systemen bereits einige Kelvin unterhalb der kritischen Temperatur ein. Wider Erwarten ist die temperaturabhängige Wechselwirkung jedoch zunächst attraktiv und nicht repulsiv. Mit steigender Temperatur

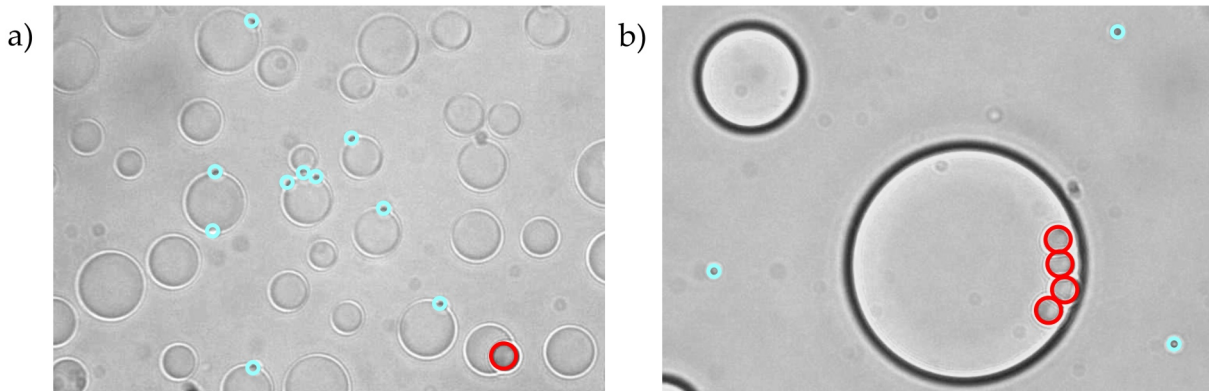
wächst die Stärke des attraktiven Potentials zunächst an. In Kombination mit dem repulsiven elektrostatischen Potential ergeben sich Potentialtöpfe, die einige  $k_B T$  tief sind. Für  $T_C - T < 2.44 \text{ K}$  bleibt das kolloidale Partikel im Potentialtopf lokalisiert, dessen Tiefe nicht mehr bestimmt werden kann. Die zugehörigen Messungen sind daher nicht in Abb.5.6 aufgetragen. Erst in unmittelbarer Nähe der kritischen Temperatur wird die attraktive Wechselwirkung zunächst schwächer (vgl.  $T_C - T = 0.44 \text{ K}$ ) und bei noch höheren Temperaturen ( $T_C - T = 0.14 \text{ K}$  und  $T_C - T = 0.04 \text{ K}$ ) repulsiv. Das Auftreten einer Attraktion steht im Widerspruch zu allen experimentellen und theoretischen Erwartungen an kritische Casimirkräfte. Es genügt offensichtlich nicht, die Salzzugabe durch eine Abschirmung der elektrostatischen Wechselwirkung und einer daraus resultierenden Verkleinerung des Partikel-Wand-Abstands zu berücksichtigen [99].

Es ist zunächst denkbar, dass das temperaturabhängige Potential von einer unbekanntem salzinduzierten Kraft hervorgerufen wird. Alternativ könnte auch eine der vorherrschenden Kräfte (kritische Casimir-, van-der-Waals- und Doppellagenkraft) durch die Salzzugabe stark verändert werden. Wenn beispielsweise eine der beiden Oberflächen in der Gegenwart von Salzionen in einem Temperaturintervall die Adsorptionspräferenz wechselt, würde dies z. B. das Vorzeichen der kritischen Casimirkräfte umdrehen. Eine solche temperaturabhängige Umkehr der Adsorptionspräferenz würde eine Erklärung für die Messergebnisse unter antisymmetrischen Randbedingungen liefern.

## 5.3 Adsorptionsverhalten

Da kritische Casimirkräfte durch die Adsorptionspräferenzen der begrenzenden Oberflächen charakterisiert werden, wird im Folgenden überprüft, ob das Adsorptionsverhalten durch Salz modifiziert wird. Weil die Zugabe von Salzionen zu einer Erhöhung der Oberflächenspannung von Wasser führt [1, 102], erstaunt es nicht, dass das Adsorptionsverhalten wasserhaltiger binärer Mischung durch Salzzugabe verändert werden kann [86]. Messungen der Steighöhe einer entmischten Wasser-2,6-Lutidin-Mischung in einer Glaskapillare belegen salzinduzierte Änderungen der Oberflächenspannung [127]. In Lichtstreuexperimenten wurde des Weiteren nachgewiesen, dass hydrophobe Silikateilchen, die in einer Wasser-Lutidin-Mischung suspendiert sind, durch Zugabe von Magnesiumnitrat hydrophile Eigenschaften annehmen [139]. Kürzlich wurde theoretisch aufgezeigt, dass eine solche Änderung der Adsorptionspräferenz des kolloidalen Teilchens möglich ist und eine plausible Erklärung für die Ergebnisse aus dem vorherigen Unterkapitel liefern würde [109].

In unabhängigen Messungen konnte bestätigt werden, dass sich die Adsorptionspräferenz von Silikapartikeln durch Zugabe von Magnesiumnitrat umdreht. Dafür wurden dünne Zellen hergestellt, die Polystyrolteilchen des Radius  $R = 10 \mu\text{m}$  als Abstandhalter enthalten. Diese Zellen sind analog zu den Experimenten aus [139] mit einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung der nicht-kritischen Komposition  $c_L = 0.2$  befüllt. In der binären Flüssigkeit sind Silikateilchen ( $R = 0.9 \mu\text{m}$ ) und Polystyrolteilchen ( $R = 1.85 \mu\text{m}$ ) suspendiert. Oberhalb der kritischen Temperatur entmischen die Zellen (s. Abb. 5.7). In einer wasserreichen Phase bilden sich lutidinreiche Bläschen aus, die unter dem Mikroskop aufgrund des Brechungsindexunterschiedes gut sichtbar sind. Die geringe Höhe der Zelle verringert den Temperaturgradienten und minimiert Konvektion. In Abbildung 5.7 sind Mikroskopauf-



**Abbildung 5.7** – Mikroskopaufnahmen einer phasen-separierten Wasser-Lutidin-Mischung der Komposition  $c_L = 0.2$ , in der Polystyrolteilchen (rot markiert) mit  $R = 1.85 \mu\text{m}$  und Silikateilchen (blau markiert) mit  $R = 0.9 \mu\text{m}$  suspendiert sind. Der Mischung a) wurde kein Salz zugegeben, bei der Flüssigkeit b) handelt es sich um eine  $0.039 \text{ mM}$  Magnesiumnitratlösung.

nahmen der phasen-separierten Flüssigkeit zu sehen. Abbildung 5.7a zeigt eine salzfreie Mischung, Polystyrol- (rot) und Silikateilchen (blau) befinden sich am Rand der Blasen innerhalb der lutidinreichen Phase. Durch die Zugabe von  $0.039 \text{ mM}$  Magnesiumnitrat (s. Abb. 5.7b) ändert sich die Adsorptionspräferenz der Silikateilchen. Diese sind nun in der wasserreichen Phase suspendiert. Die Änderung der bevorzugt adsorbierten Flüssigkeitskomponente ist jedoch ausschließlich für Silikateilchen beobachtet worden, hydrophile Polystyrol- ( $R = 0.75 \mu\text{m}$ ) und Melaminteilchen ( $R = 1.35 \mu\text{m}$ ) behalten ihre hydrophilen Eigenschaften auch bei Zugabe verschiedener Salze. In kritischen Wasser-2,6-Lutidin Mischungen bleiben auch die Silikateilchen in Gegenwart von Magnesiumnitrat- oder Kaliumbromidionen hydrophob. Die Adsorptionspräferenz der kolloidalen Teilchen ist in den Experimenten aus Kapitel 5.2 daher konstant und liefert keine schlüssige Erklärung für die Ergebnisse der TIRM-Experimente.

Die Randbedingungen können natürlich auch mit einer Änderung der Adsorptionspräferenz der Glassubstrate variieren. Diese wird mit Hilfe von Oberflächenplasmonenresonanz-Experimenten (engl. „Surface Plasmon Resonance“, SPR) analysiert [99]. Die Experimente werden im Einphasengebiet, unterhalb der kritischen Temperatur durchgeführt. Sie ermöglichen neben der Bestimmung der bevorzugt adsorbierten Flüssigkeitskomponente auch Aussagen über die Stärke der Adsorptionspräferenz.

Unter Plasmonen versteht man kollektive oszillatorische Bewegungen der freien Leitungselektronen eines Metalls relativ zu den positiv geladenen, ortsfesten Atomrümpfen. Die Quanten der Ladungsdichteschwankungen an der Oberfläche werden dementsprechend Oberflächenplasmonen genannt. Deren Eigenschaften werden maßgeblich durch die dielektrischen Eigenschaften der beiden angrenzenden Medien bestimmt. Die Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen, die den Zusammenhang zwischen Wellenvektor  $k_{\text{Plasmon}}$



und Kreisfrequenz  $\omega$  beschreibt, ergibt sich zu [112]:

$$k_{\text{Plasmon}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{Au}} \varepsilon_{\text{WL}}}{\varepsilon_{\text{Au}} + \varepsilon_{\text{WL}}}} . \quad (5.3)$$

Hierbei beziehen sich die Indizes „Au“ und „WL“ auf eine Gold/Wasser-Lutidin Grenzfläche.  $c$  steht für die Lichtgeschwindigkeit und  $\varepsilon$  beschreibt die relative dielektrische Konstante. Aus dieser lässt sich der Brechungsindex des Materials bestimmen:  $n = \sqrt{\varepsilon}$ . Da Wasser ( $n=1.33$ ) und Lutidin ( $n=1.49$ ) [72] sehr unterschiedliche Brechungsindizes besitzen, führen kleine Änderung des Adsorptionsprofils der binären Flüssigkeit zu einem anderen Wellenvektor der Plasmonen. Diese breiten sich entlang der Oberfläche aus, mit wachsendem Abstand zur Grenzfläche fällt ihre Intensität exponentiell ab. In einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung beträgt die Abklingkonstante ungefähr 200 nm. Damit ist die Ausdehnung der untersuchten Adsorptionsfilme stets kleiner als die Ausdehnung des evaneszenten Feldes der Plasmonen. Somit sind SPR-Experimente hervorragend geeignet, um Änderungen der Randbedingungen zu bestimmen. In einem solchen Experiment müssen zunächst die Oberflächenplasmonen angeregt werden. Prinzipiell ist dies mit sichtbarem Licht möglich, wenn  $|k_{\text{Photon}}| \geq |k_{\text{Plasmon}}|$  gilt. Die Dispersionsrelation sichtbaren Lichts ist durch

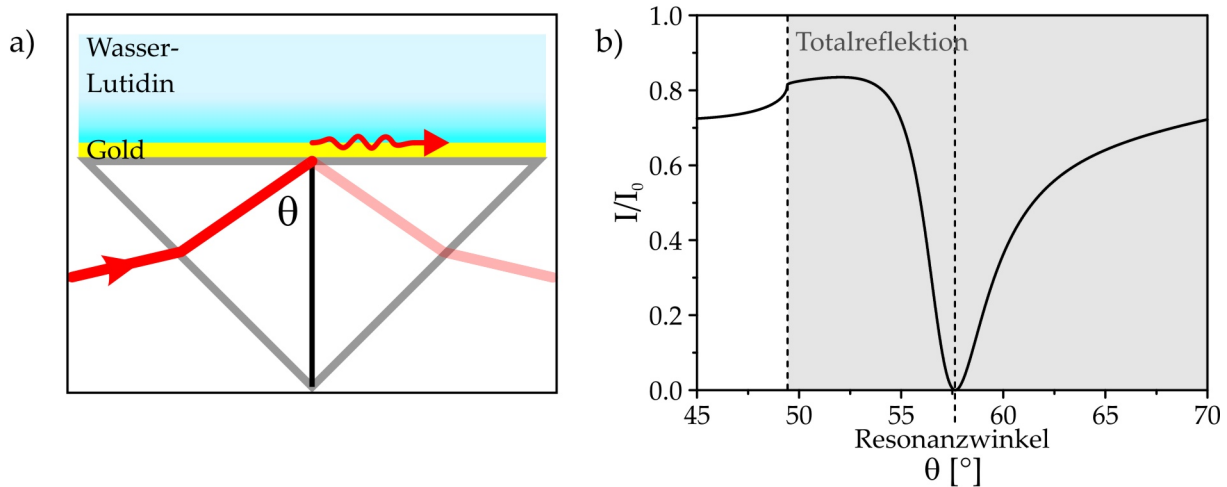
$$k_{\text{Photon}} = \frac{\omega}{c} \cdot n_{\text{Medium}} \quad (5.4)$$

gegeben. In Vakuum oder an Luft, ist der Betrag des Wellenvektors der Photonen für jede Kreisfrequenz kleiner als  $|k_{\text{Plasmon}}|$ . Die Plasmonen lassen sich daher nicht durch Licht anregen, das sich in Luft ausbreitet. Erst ein hochbrechendes Glasprisma (Schott N-LASF9), auf dem ein 50 nm dünner Goldfilm aufgedampft wurde, ermöglicht die SPR-Messungen.

In Abb. 5.8a ist eine schematische Skizze des Aufbaus zu sehen. Diese Geometrie ist in der Literatur als Kretschmann-Konfiguration bekannt [112]. Der Winkel  $\theta$  der eingehenden Strahlung wird so gewählt, dass Totalreflektion auftritt. Lediglich ein evaneszentes Feld dringt in den Goldfilm ein und propagiert parallel zur Grenzfläche. Da das evaneszente Feld keine Energie transportiert, entspricht die Intensität der totalreflektierten Strahlung der Intensität der Eingangsstrahlung. Dies ändert sich, wenn das evaneszente Feld mit der Metallschicht wechselwirkt und die Totalreflektion verhindert wird. Durch Anregung von Oberflächenplasmonen wird Energie übertragen und nur ein Teil der eingehenden Strahlung totalreflektiert. Nur der Anteil, dessen Wellenvektor parallel zur Grenzfläche ausgerichtet ist, trägt zur Anregung bei:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \cdot n_{\text{Medium}} \cdot \sin\theta . \quad (5.5)$$

Durch Änderung des Einfallswinkels wird dieser Beitrag der elektromagnetischen Strahlung bei konstanter Kreisfrequenz variiert. Der Energieübertrag auf die Plasmonen ist im Resonanzfall maximal. Dieser tritt auf, wenn der Wellenvektor der anregenden Strahlung gerade demjenigen der Oberflächenplasmonen entspricht. Durch die Bestimmung des Einfallswinkels, bei dem Resonanz auftritt, kann daher der Wellenvektor und der effektive

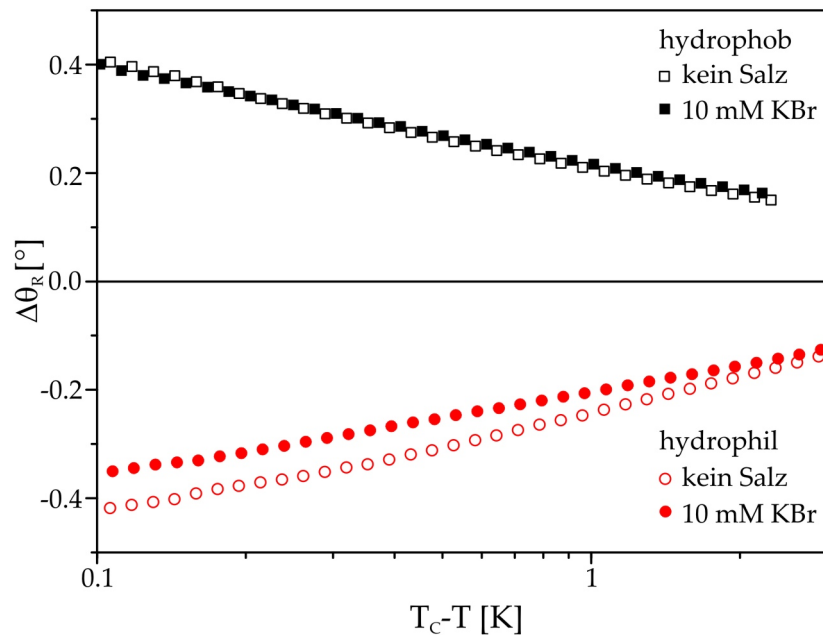


**Abbildung 5.8** – a) Schematischer Aufbau eines SPR-Experimentes in der Kretschmann-Konfiguration. b) Theoretischer Zusammenhang zwischen der reflektierten Intensität und dem Einfallswinkel. Im grau hinterlegten Winkelbereich findet Totalreflektion statt. Beim Resonanzwinkel fällt die reflektierte Intensität auf null ab.

Brechungsindex des Adsorptionsfilms ermittelt werden [112, 78]. Dafür muss lediglich die Intensität der reflektierten Strahlung in Abhängigkeit des Einfallswinkels gemessen werden. Im Resonanzfall fällt diese idealerweise auf null ab (s. Abb. 5.8b).

Die Messung der Änderung des Resonanzwinkels ist in den folgenden Experimenten temperaturabhängig erfolgt [99]. Die Oberfläche des Goldfilms ist mit Hilfe von geeigneten Thiolen entweder hydrophob (1-octadecanethiol) oder hydrophil (11-Mercaptoundecanoic acid) beschichtet worden. Der lutidinreiche Adsorptionsfilm einer hydrophoben Oberfläche besitzt einen Brechungsindex, der gegenüber dem binären Flüssigkeitsvolumen erhöht ist. Mit zunehmender Temperatur steigt die Lutidinkonzentration vor der Oberfläche und damit auch der effektive Brechungsindex der Adsorptionsschicht. In den Messdaten (Abb. 5.9) steigt der Resonanzwinkel daher bei Annäherung an die kritische Temperatur. Offene Symbole repräsentieren dabei Messungen in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung kritischer Komposition ohne Salz, während geschlossene Symbole in der Gegenwart von 10 mM KBr aufgenommen wurden. Die Messung an der hydrophoben Grenzfläche weist mit und ohne Salz die gleiche Temperaturabhängigkeit des Resonanzwinkels auf [99]. Der effektive Brechungsindex des Adsorptionsfilms ist unter diesen Umständen salzunabhängig.

Ein wasserreicher Adsorptionsfilm vor einer hydrophilen Goldoberfläche besitzt einen erniedrigten Brechungsindex, der bei Annäherung an die kritische Temperatur aufgrund der erhöhten Wasserkonzentration immer kleinere Werte annimmt. Dementsprechend sinkt auch der Resonanzwinkel in den Messungen mit steigender Temperatur. Die Zugabe von 10 mM KBr verringert die temperaturabhängige Änderung des Resonanzwinkels leicht [99]. Dies entspricht einer Erniedrigung der Wasserkonzentration im Adsorptionsfilm. Die Oberfläche ist in der Gegenwart von Salzionen schwächer hydrophil. Die gute Löslichkeit der Ionen im Wasser und die dadurch erhöhte Ionenkonzentration im Adsorptionsfilm



**Abbildung 5.9** – Resonanzwinkel einer SPR-Messung in Abhängigkeit der Temperatur. Gemessen wurde auf hydrophoben (schwarze Quadrate) und hydrophilen (rote Punkte) Goldsubstraten. Die offenen Symbole sind in kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischungen ohne Salz, die Geschlossenen in 10 mM-KBr-Lösungen aufgenommen worden [99].

bewirken diesen Effekt. Die Salzionen schirmen die attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und dem Substrat ab und schwächen so die Adsorptionspräferenz.

Insgesamt wurde durch die beiden Messungen nachgewiesen, dass die Adsorptionspräferenz der begrenzenden Oberfläche für die gewählten experimentellen Parameter abgeschwächt werden kann, die bevorzugt adsorbierte Flüssigkeitskomponente ist jedoch unabhängig von der Salzzugabe [99]. Eine temperaturabhängige Umkehrung der Randbedingungen kann ausgeschlossen werden, die Erklärung für den Vorzeichenwechsel im Potential aus Abb. 5.6 bleibt weiterhin offen.

## 5.4 Kopplungseffekte

Für den beobachteten Vorzeichenwechsel des kolloidalen Potentials in einer salzhaltigen kritischen binären Flüssigkeit sind nicht alleine kritische Casimirkräfte, sondern deren Zusammenspiel mit anderen kolloidalen Wechselwirkungen verantwortlich. Dies ist in Anbetracht der starken Temperaturabhängigkeit der beobachteten Potentiale, die einen kritischen Effekt vermuten lässt, erstaunlich. Durch die Röntgenmessungen ist ausgeschlossen worden, dass es sich bei den Wechselwirkungen um Verarmungskräfte handelt. Diese Kräfte treten nur in Gegenwart kleinster Strukturen innerhalb der Flüssigkeit auf, die z. B. aufgrund von Mizellenbildung entstehen. In der Literatur wird die Existenz von mikroskopisch kleinen Inhomogenitäten in salzhaltigen binären Flüssigkeiten zwar widersprüchlich

diskutiert [70, 143, 126, 80], in Kapitel 5.1.2 wurde jedoch eindeutig nachgewiesen, dass im verwendeten Messsystem keine Mizellen vorhanden sind.

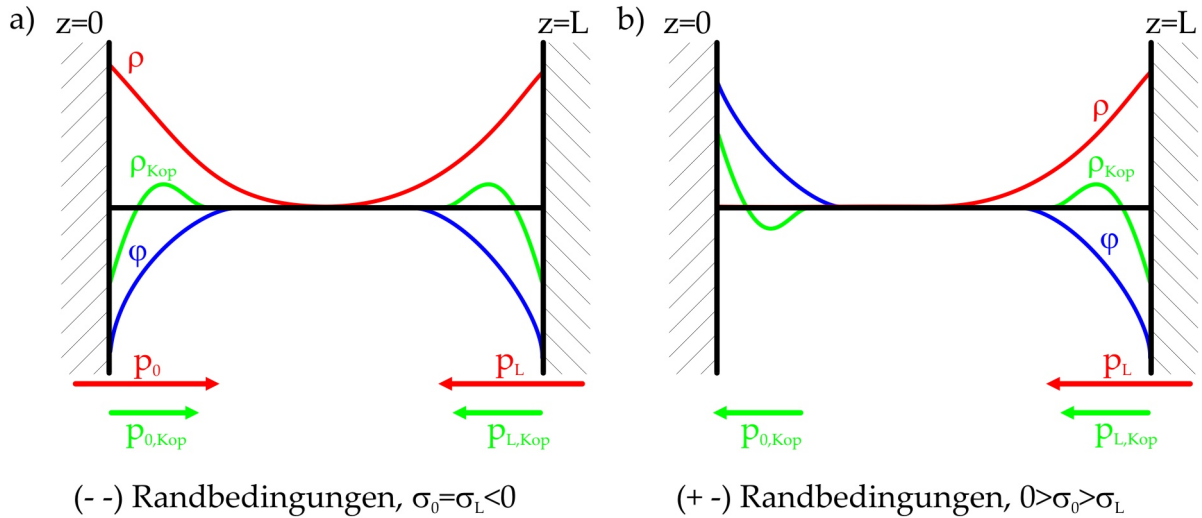
Auch van-der-Waals-Kräfte können nicht für die salzinduzierte Attraktion unter antisymmetrischen Randbedingungen verantwortlich sein, da die dominierenden dispersiven Anteile der Kraft aufgrund der niedrigen Mobilität der Ionen unabhängig von der Salzzugabe sind. Selbst die beobachteten Änderungen des Adsorptionsprofils (und die damit einhergehenden Brechungsindexänderungen) sind zu gering, um messbare Modifikationen der van-der-Waals-Kräfte zu induzieren. Darüberhinaus stimmt die Reichweite der unbekannt attraktiven Wechselwirkung nicht mit derjenigen der van-der-Waals-Kräfte überein.

Die elektrostatischen Wechselwirkungen werden durch die Salzzugabe auf kürzeren Strecken abgeschirmt. Zwischen Körpern gleicher Ladung bleiben diese Kräfte gemäß der DLVO-Theorie trotz erhöhter Ionenkonzentration repulsiv. Wenn lokale Konzentrationsänderungen, die durch kritische Phänomene hervorgerufen werden, jedoch mit der Ionenverteilung koppeln, würde sich die Natur der elektrostatischen Wechselwirkung grundlegend ändern.

Zwar ist in Kapitel 5.1.2 ausgeführt, dass im Volumen einer binären Flüssigkeit keine Kopplung zwischen kritischen Fluktuationen und der Ionenverteilung auftritt, in der Nähe einer geladenen Oberfläche kann sich dies jedoch ändern. Aufgrund der Oberflächenladung erhöht sich die Konzentration der Gegenionen vor der Grenzfläche, es kommt zu einer lokalen Ladungstrennung. Die hervorragende Löslichkeit der Salzionen in Wasser (und die schlechte Löslichkeit in Lutidin) führt zu einer Kopplung der Ionenverteilung mit den Adsorptionsprofilen [30, 104]. Während der Einfluss von Salzionen auf das Adsorptionsprofil zu den besprochenen Abschwächungen der kritischen Casimirkräfte führt, modifiziert die Ionenumverteilung die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Teilchen und Wand. In [120] wird berechnet, dass in ionenhaltigen binären Flüssigkeiten attraktive, temperaturabhängige, elektrostatische Wechselwirkungen auftreten. Dieser Effekt wird auf die Absenkung des osmotischen Drucks bei kurzen Partikel-Wand-Abständen zurückgeführt. Allerdings berücksichtigt diese Theorie keine kritischen Effekte und ist nur für hydrophile Grenzflächen ausgearbeitet.

Ein aktuell entwickeltes Modell [13], welches auch durch die oben gezeigten Messungen motiviert wurde, bietet hingegen eine schlüssige Erklärung für die in einem Temperaturintervall auftretende Attraktion unter antisymmetrische Randbedingungen. Dieser Erklärungsansatz berücksichtigt die unterschiedliche Löslichkeit von Kationen und Anionen in Wasser und Lutidin. Da Lutidin eine schwache Lewis-Base und damit ein Elektronenpaardonator ist, ist die Löslichkeit von Kationen gegenüber der von Anionen in Lutidin erhöht [13]. Vor einer negativ geladenen Oberfläche bildet sich eine positiv geladene Doppellagenschicht aus, die reicher an Lutidin ist als dies ohne Salz der Fall wäre. Die Hydrophobizität einer negativ geladenen Oberfläche wird daher verstärkt, die Hydrophilizität hingegen abgeschwächt [13]. Dieses Verhalten wurde experimentell in Oberflächenplasmonenresonanz-Experimenten bestätigt (s. Kapitel 5.3). Die Verstärkung hydrophober Oberflächenfelder verstärkt auch die auftretenden kritischen Casimirkräfte, während die abnehmende Hydrophilizität eine leichte Abschwächung kritischer Casimirkräfte hervorruft.

Eine wasserreiche Adsorptionsschicht enthält wiederum (im Vergleich zu einer salzfreien binären Flüssigkeit) eine erhöhte Anionenkonzentration, eine lutidinreiche Schicht beson-



**Abbildung 5.10** – Skizze (nach [12]) des Adsorptionsprofils  $\varphi$ , der Ladungsverteilung  $\rho$  ohne Berücksichtigung von Kopplungseffekten und der Änderung der Ladungsverteilung  $\rho_{\text{ex}}$  aufgrund von Kopplungseffekten zwischen zwei parallelen Wänden [13]. Unter symmetrischen Randbedingungen (a) entstehen durch die Kopplung in der Nähe der Wand zusätzliche Dipolmomente, die antiparallel ausgerichtet sind und repulsive Kräfte induzieren. Für antisymmetrische Randbedingungen (b) sind die kopplungsinduzierten Dipole parallel ausgerichtet, was attraktive Wechselwirkungen der beiden Wände zur Folge hat.

ders viele Kationen. Aufgrund der Ladungsneutralität schließt sich an eine positiv geladene Region eine negative Raumladungszone an und umgekehrt. So entstehen zusätzliche Dipolmomente. In Abbildung 5.10 wird die Änderung der Ionenverteilung aufgrund der Kopplungseffekte mit der Verteilung gemäß der DLVO-Theorie (ohne Kopplung) verglichen (nach [12]). Vor einer hydrophilen Oberfläche bildet sich ein zusätzliches Dipolmoment aus, das von der Wand weg zeigt, während das Dipolmoment einer hydrophoben Oberfläche zur Wand hingehichtet ist. Die Dipolmomente zweier gegenüberliegenden, hydrophilen Grenzflächen sind antiparallel ausgerichtet und bewirken eine Abstoßung der beiden Oberflächen. Allerdings dominieren in diesem Fall wegen der hohen Oberflächenladungen ohnehin die repulsiven Doppellagenkräfte, attraktive Wechselwirkungen (s. Abb. 5.5) sind unter diesen Randbedingungen auf kritische Casimirkräfte zurückzuführen. Für antisymmetrische Randbedingungen sind die Dipole parallel ausgerichtet, es wirken attraktive Wechselwirkungen. Bei geeigneter Wahl der experimentellen Parameter (z. B.  $\kappa \cdot \xi \approx 1$  und unter der Voraussetzung, dass eine Oberfläche sehr schwach geladen ist) dominieren diese attraktiven Dipol-Dipol-Wechselwirkungen gegenüber kritischen Casimirkräften und elektrostatischen Doppellagenkräften [13]. Bei tiefen Temperaturen sind die Wechselwirkungen aufgrund der elektrostatischen Doppellagenkräfte repulsiv, bei mittleren Temperaturen dominieren attraktive Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, während nahe  $T_C$  repulsive kritische Casimirkräfte einsetzen. Dieses Verhalten liefert eine plausible Erklärung für den temperaturabhängigen Vorzeichenwechsel der Potentiale in Abb. 5.6.

Im Rahmen des beschriebenen Modells können alle bisherigen Messergebnisse erklärt werden. Leider ist es experimentell bisher noch nicht gelungen, die Löslichkeitsdifferenz der verwendeten Kationen und Anionen in Lutidin zu bestimmen und auf diese Weise die theoretischen Annahmen zu verifizieren. An der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten, die Ionen enthalten, kann der Ionenaustausch u. A. mittels potentiometrischen oder voltammetrischen Messmethoden bestimmt werden. An der Grenzfläche zwischen Wasser und einer organischen ölartigen Flüssigkeit wie Lutidin können keine Elektronen in die Volumenphase des Lutidins transportiert werden [79]. Statt dessen treten Redoxreaktionen und Adsorption an der Grenzfläche auf [79]. Dies erschwert die Bestimmung der Löslichkeitsdifferenz von Kationen und Anionen. Die Grenzen verschiedener experimenteller Messmethoden werden in dem Übersichtsartikel [119] diskutiert. Aufgrund dieser fehlenden Information ist nur ein qualitativer Vergleich zwischen Theorie und Experiment möglich. Dennoch lassen sich einige Vorhersagen, die sich aus der theoretischen Beschreibung ergeben, durch weitere Messungen überprüfen. Für  $(++)$  Randbedingungen, sollte die kopplungsinduzierte Wechselwirkung im Gegensatz zu den kritischen Casimirkräften repulsiv sein, was sich durch weitere TIRM-Messungen verifizieren lässt.

Während experimentell für negativ geladene hydrophile Oberflächen eine Abschwächung der Adsorptionspräferenz beobachtet wurde, sollte die Präferenz einer positiv geladenen hydrophilen Oberfläche durch Salz entweder keine Modifikation oder sogar eine Verstärkung erfahren [13]. Diese These soll schon bald mit Hilfe von Oberflächenplasmonenresonanz-Experimenten überprüft werden.

Aufschlussreich wären auch Messungen mit Salzen, deren Kationen und Anionen höhere Löslichkeitsunterschiede in Wasser und Lutidin aufweisen als die bisher verwendeten Salze. In Zukunft könnten daher z. B. säurehaltige binäre Mischungen untersucht werden. Die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Kationen geeigneter Säuren reagieren mit den Lutidinmolekülen zu  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}^+$ -Kationen, die mit sehr starker Präferenz in der lutidinreichen Phase gelöst sein sollten.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ein temperaturabhängiger Vorzeichenwechsel der kolloidalen Wechselwirkungen in einer salzhaltigen, kritischen binären Flüssigkeit experimentell nachgewiesen werden konnte [99]. Entgegen ursprünglicher Vermutungen scheint das Zusammenspiel von kritischen Phänomenen und elektrostatischen Wechselwirkungen die kritischen Casimirkräfte nur schwach zu modifizieren. Die beobachteten Änderungen der Wechselwirkungspotentiale können statt dessen vermutlich auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückgeführt werden, die durch die Kopplung der Ionenverteilung und der Adsorptionspräferenz hervorgerufen werden [13].

Die vielversprechenden experimentellen Ergebnisse können in Zukunft für verschiedenste Experimente in binären Flüssigkeiten von Relevanz sein. Besonders interessant ist dabei der Aspekt, dass in salzhaltigen binären Flüssigkeiten nicht nur die Stärke kolloidaler Wechselwirkungen, sondern auch das Vorzeichen der Kräfte durch kleinste Temperaturänderungen eingestellt werden kann.

# 6 Kolloidale Wechselwirkungen in nicht-kritischen binären Flüssigkeiten

Nachdem kolloidale Wechselwirkungen in kritischen binären Flüssigkeiten in den vorherigen Kapiteln detailliert untersucht worden sind, werden in diesem Kapitel binären Flüssigkeiten nicht-kritischer Komposition betrachtet. Obwohl bereits zahlreiche Studien zu kolloidaler Aggregation in diesen Mischungen durchgeführt worden sind [9, 44, 71, 17], wird die Interpretation dieser Experimente bis heute kontrovers diskutiert. Konsens herrscht lediglich darüber, dass eine temperaturabhängige Kraft die reversible Aggregation kolloidaler Teilchen hervorruft.

Im ersten Unterkapitel werden verschiedene adsorptionsinduzierte Kräfte vorgestellt, die als mögliche Ursache der Aggregation kolloidaler Dispersionen diskutiert werden. Zur Vereinfachung beschränkt sich die folgende Betrachtung auf symmetrische Randbedingungen und hydrophile Oberflächen. Unter diesen Umständen sind Kopplungseffekte zwischen den Adsorptionsschichten und der Ionenverteilung in der Flüssigkeit vernachlässigbar [13] (s. Kapitel 5).

Nach einem Überblick über die bisherigen experimentellen Untersuchungen werden neue TIRM-Messungen vorgestellt. Im Gegensatz zu den bereits erwähnten Aggregationsexperimenten kann mit TIRM die abstands- und temperaturabhängige Potentialform ausgemessen werden. Diese zusätzliche Information ermöglicht Rückschlüsse auf die wirkenden Kräfte. Im Ausblick wird abschließend die Frage diskutiert, welche Verbesserungen eine eindeutige Beantwortung der Frage nach dem Ursprung der kolloidalen Aggregation ermöglichen könnten.

## 6.1 Adsorptionsinduzierte Kräfte

Der kritische Punkt einer binären Flüssigkeit zeichnet sich nicht alleine dadurch aus, dass die Korrelationslänge kritischer Fluktuationen divergiert, auch die Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeitsbereichen unterschiedlicher Komposition verschwindet. Während für die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten in anderen Bereichen des Phasendiagramms freie Energie aufgebracht werden muss, strebt dieser Beitrag bei Annäherung an den kritischen Punkt gegen Null. Der Gewinn an freier Energie, der aus dem Überlapp zweier Adsorptionsfilme und der Minimierung der Grenzfläche resultiert, ist daher ausschließlich in nicht-kritischen binären Flüssigkeiten vorhanden. Für symmetrische Randbedingungen ist ein solcher Überlapp energetisch besonders vorteilhaft, wenn die bevorzugt adsorbierte Flüssigkeitskomponente im Flüssigkeitsvolumen gegenüber der

kritischen Konzentration erniedrigt ist.

Die Reichweite der resultierenden Kräfte ist von der Größenordnung der Filmdicke, die typischerweise einige Angström beträgt. Erst in der Nähe eines Phasenübergangs des Flüssigkeitsvolumens wächst die Flüssigkeitsschicht im Kontakt mit einer Grenzfläche auf mikroskopische Größe an. Nahe des kritischen Punktes ist dies ein kontinuierlicher Prozess, der auf die Zunahme der Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen zurückgeführt werden kann und als kritische Adsorption bekannt ist [33, 86]. Die resultierenden Kräfte werden kritische Casimirkräfte genannt und sind streng genommen fluktuationsinduzierte Wechselwirkungen. Sie setzen sich aus dem gerade besprochenen adsorptionsinduzierten Anteil und einem rein fluktuationsinduziertem Beitrag zusammen. Letzterer ist stets attraktiv und auch zwischen zwei Körpern zu beobachten, die keine Adsorptionspräferenz aufweisen. Da Konzentrationsfluktuationen auch in binären Flüssigkeiten nicht-kritischer Komposition auftreten, wirken auch in diesem Bereich des Phasendiagramms kritische Casimirkräfte.

In der Nähe eines Volumen-Phasenübergangs erster Ordnung kann unter Umständen auch ein Grenzflächen-Phasenübergang beobachtet werden. Die Dicke des Adsorptionsfilms wächst dort plötzlich auf mikroskopische Größe an. Ein solches Verhalten wird *Pre-wetting* genannt (die deutsche Übersetzung "Vorbenetzung" wird selten verwendet). Die resultierenden benetzungsinduzierten Kräfte sind nicht mehr kritischer Natur, die Wechselwirkung wird als Kapillarkraft bezeichnet [2, 35].

### 6.1.1 Kritische Casimirkräfte in nicht-kritischen binären Flüssigkeiten

Kritische Casimirkräfte werden häufig auf Grundlage des Ising-Modells (s. Kapitel 2.1.4) berechnet. Mit diesem Gitter-Modell sind zunächst ferromagnetische Systeme beschrieben worden, bevor es auf kritische binäre Flüssigkeiten übertragen wurde. Die Beschreibung völlig unterschiedlicher Modelle wird durch die Universalität der Systeme in der Nähe eines Phasenübergangs zweiter Ordnung gerechtfertigt. Der Änderung der Komposition wird im Modell durch ein sogenanntes Volumenfeld  $h$  Rechnung getragen. Dieser Begriff hat sich bei der Betrachtung von Ferromagneten in Anwesenheit externer Magnetfelder etabliert und ist später auch auf binäre Flüssigkeiten angewendet worden. In diesen Mischungen ist das Volumenfeld proportional zur Differenz der chemischen Potentiale  $\mu$  der beiden Flüssigkeitskomponenten A und B relativ zur kritischen Mischung  $(\mu_A - \mu_B) - (\mu_{A,c} - \mu_{B,c})$  [122]. Für eine ideale binäre Flüssigkeit ergibt sich das chemische Potential der Komponente A unter Anwendung des Raoult'schen Gesetzes [6] zu:

$$\mu_A = \mu_{A,0} + k_B T \cdot \ln(c_A^*) . \quad (6.1)$$

Dabei beschreibt  $\mu_{A,0}$  das chemische Potential der reinen Flüssigkeitskomponente A und  $c_A^*$  deren Molenbruch. Das chemische Potential hängt also neben der Komposition der Flüssigkeit auch von der Temperatur ab. Die Ausweitung des Ising-Modells auf binäre Flüssigkeiten nicht-kritischer Konzentration erlaubt die Berechnung kritischer Casimirkräfte in diesen Systemen.



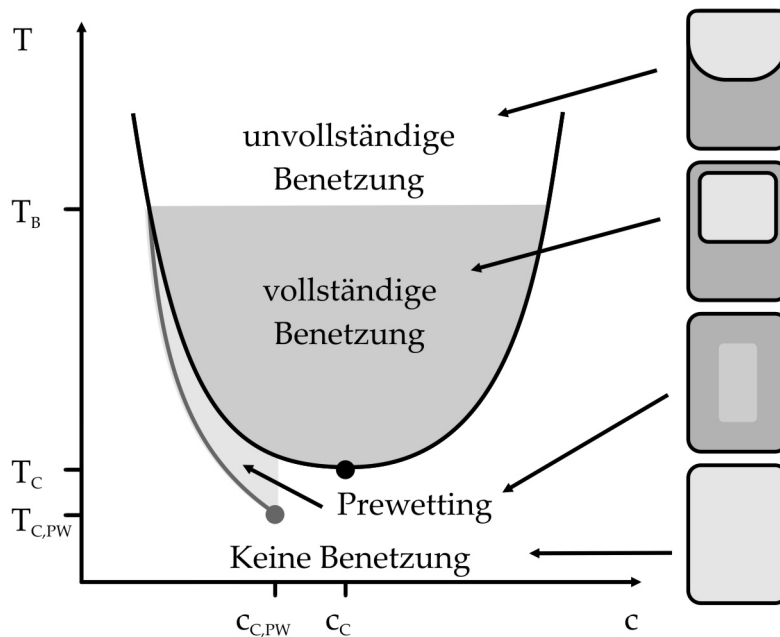
Weil diese Wechselwirkungen fluktuationsinduziert sind, werden sie mit zunehmendem Abstand vom kritischen Punkt schwächer. (Dies gilt nur für rein fluktuationsinduzierte Kräfte, d. h. für Dirichlet-Randbedingungen. Wenn die Grenzflächen eine Adsorptionspräferenz besitzen, werden kritische Casimir Wechselwirkungen, wie in der Einleitung besprochen, auf der Seite des Phasendiagramms maximal, die arm an der bevorzugt adsorbierten Komponente ist.) Ein Maß für die Entfernung vom kritischen Punkt ist die Korrelationslänge der Konzentrationsfluktuationen. Diese Längenskala wird durch die reduzierte Temperatur und die chemischen Potentiale der beiden Flüssigkeitskomponenten bestimmt. Nur für die kritische Komposition vereinfacht sich der Zusammenhang zu Gleichung 2.1. Für diesen Sonderfall konnten kritische Casimirkräfte auch in weitem Abstand zur kritischen Temperatur bei Korrelationslängen der Größenordnung  $\xi = 2 \text{ nm}$  nachgewiesen werden (s. Kapitel 5) [99]. Dieses Ergebnis legt nahe, dass kritische Casimirkräfte insbesondere für kleine Partikel-Wand-Abstände auch in binären Flüssigkeiten nicht-kritischer Komposition eine wichtige Rolle spielen.

Der experimentelle Nachweis, dass es sich bei beobachteten Wechselwirkungen um kritische Casimirkräfte handelt, gestaltet sich jenseits der kritischen Komposition jedoch schwierig. Ein eindeutiger Hinweis auf diese Wechselwirkung ist ihr Skalenverhalten: Die Potentiale skalieren, wie in Kapitel 4 gezeigt, mit  $z/\xi$ . Während die Korrelationslänge in kritischen Mischungen alleine durch die Messtemperatur festgelegt wird, variiert sie in nicht-kritischen Mischungen sowohl mit der Temperatur als auch mit dem chemischen Potential, das gemäß Gl. 6.1 ebenfalls temperaturabhängig ist. Es ist somit unmöglich, die Skalenfunktion in nicht-kritischen Flüssigkeiten lediglich durch eine Messung bei konstanter Komposition zu bestimmen. Ein Austausch der binären Flüssigkeit während einer Messung ist jedoch technisch anspruchsvoll und führt zu stark fehlerbehafteten Messparametern (z. B. der Komposition, des absoluten Abstands und der Eindringtiefe). An Stelle eines experimentellen Belegs des Skalenverhaltens könnte ein Vergleich der Messdaten mit der Theorie Auskunft darüber liefern, ob es sich bei den kolloidalen Wechselwirkungen um kritische Casimirkräfte handelt. Bisher sind diese Kräfte in nicht-kritischen binären Flüssigkeiten jedoch nur für die Kugel-Kugel und die Wand-Wand-Geometrie berechnet worden [48].

### 6.1.2 Kapillarkräfte

Neben dem Phasenübergang des gesamten Flüssigkeitsvolumens (s. die schwarze Linie in Abbildung 6.1), der für die kritischen Casimirkräfte verantwortlich ist, kann in der Gegenwart einer Grenzfläche zusätzlich ein Grenzflächen-Phasenübergang beobachtet werden. In einer binären Flüssigkeit mit einem unteren kritischen Punkt wird die Grenzfläche im Zweiphasengebiet unterhalb der Benetzungstemperatur vollständig von einer der beiden Flüssigkeitskomponenten benetzt, während sie oberhalb der Benetzungstemperatur nur unvollständig benetzt wird [33]. Beim Abkühlen der entmischten Flüssigkeit divergiert die Dicke des Benetzungsfilms bei der Benetzungstemperatur entweder stetig ("kritisches Benetzen") oder unstetig ("Benetzungsübergang 1. Ordnung").

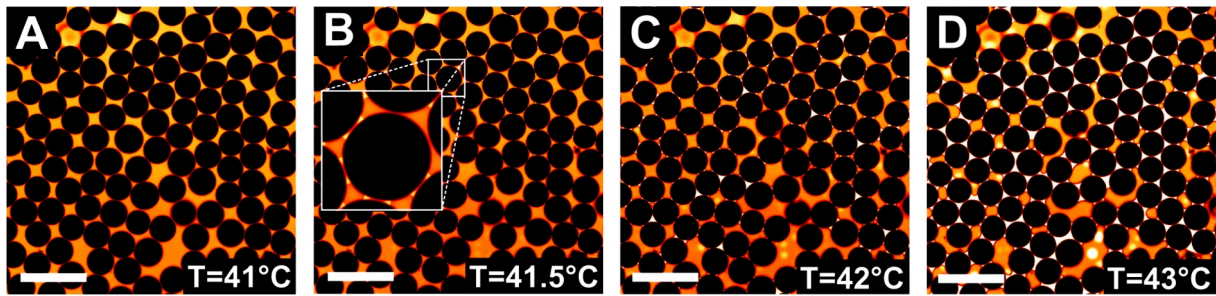
Im Einphasengebiet, das in dieser Arbeit näher betrachtet wird, existiert für Benetzungsübergänge 1. Ordnung ein weiterer Grenzflächen-Phasenübergang, der in Abbil-



**Abbildung 6.1** – Verschiedene Benetzungszustände im Phasendiagramm einer Wasser-Lutidin-Mischung mit unterem kritischem Punkt (in Anlehnung an [9]). Die schwarze Linie zeigt die Koexistenzlinie des Volumen-Phasenübergangs der binären Flüssigkeit, die graue Linie markiert die Prewettinglinie. Prewetting kann für hydrophobe Glasoberflächen bei Kompositionen auftreten, die weniger Lutidin enthalten als eine kritische Mischung.

Abbildung 6.1 genau wie der Benetzungsübergang in grau eingezeichnet ist. Eine Prewettinglinie, welche in einem kritischen Punkt endet, trennt Benetzungsfilme unterschiedlicher Ausdehnung. Beim Überschreiten der Prewettinglinie wächst die Dicke des Prewettingfilms sprunghaft auf einen größeren, endlichen Wert an [33]. Hierbei handelt es sich also um einen Grenzflächen-Phasenübergang erster Ordnung. Typisch für solche Phasenübergänge ist das Hystereseverhalten. Nach der Ausbildung des Prewettingfilms bleibt dieser auch bei tieferen Temperaturen erhalten. Die Komposition eines solchen Films entspricht derjenigen Flüssigkeitskomponente, die im entmischten Zustand bevorzugt adsorbiert wird. Nur im unmittelbaren Kontakt mit der Grenzfläche variiert die Zusammensetzung des Prewettingfilms noch auf der Längenskala der Korrelationslänge [122, 108]. Prewetting tritt jedoch nur in Flüssigkeiten auf, die im Vergleich zur kritischen Komposition arm an der Flüssigkeitskomponente sind, die von der Grenzfläche bevorzugt adsorbiert wird. Übersichtsartikel über das Phänomen der Benetzung und des Prewetting sind in [18, 86, 68] zu finden.

Obwohl der Zustand des Prewetting theoretisch schon seit längerem vorausgesagt wurde [25], ist dieser Effekt in binären Flüssigkeiten erst vor 18 Jahren experimentell bestätigt worden [76]. Gescheitert sind Messungen oftmals an der Nähe der Prewettinglinie zur Koexistenztemperatur [125]. In einer Mischung aus Cyclohexan und Methanol beträgt dieser Unterschied maximal 0.8 K [76].



**Abbildung 6.2** – Konfokale Mikroskopieaufnahmen einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung ( $c_L = 0.58$ ), in der hydrophile Glas-Teilchen mit Radius  $R = 35 \mu\text{m}$  suspendiert sind. Der Mischung ist der Farbstoff Fluorescein zugegeben worden, der sich bevorzugt in Wasser löst. In wasserreichen Kapillarbrücken ist die Farbstoffkonzentration erhöht, diese Bereiche sind also besonders hell [51].

Wenn die Filmdicken zweier Grenzflächen gleicher Adsorptionspräferenz nach dem Sprung hinreichend groß sind, bilden sich zwischen den Oberflächen Kapillarbrücken aus, die aus den beiden überlappenden Prewettingfilmen gebildet werden. Diese Kapillarbrücken induzieren attraktive Kräfte, sogenannte Kapillarkräfte, zwischen den beiden Grenzflächen. Der Begriff der Kapillarbrücke betont die Analogie zu Experimenten, bei denen Wasser an einer Oberfläche aus der Gasphase kondensiert. Bei der Annäherung zweier hydrophiler Oberflächen bilden die beiden überlappenden Wasserfilme eine Brücke. Solche Kapillarbrücken treten z. B. in Rasterkraftmikroskopie-Experimenten zwischen hydrophilen Messspitzen und hydrophilen Proben auf [2, 35, 130]. Dieser Effekt wurde in Kapitel 4.1 bei der Charakterisierung der Benetzungseigenschaften eines Glassubstrats ausgenutzt. Auch aus dem Alltag sind Kapillarbrücken bekannt: Feuchter Sand wird z. B. durch Wasserbrücken zusammengehalten [121]. Erst kürzlich sind Mikroskopieaufnahmen von Kapillarbrücken in entmischten binären Flüssigkeiten publiziert worden (s. Abb. 6.2 [51]). Unterhalb der Binodalen konnten keine Kapillarbrücken beobachtet werden. Dies schließt die Existenz von Kapillarbrücken im Einphasengebiet jedoch nicht aus, sondern ist mit hoher Wahrscheinlichkeit dem geringen optischen Kontrast zwischen Kapillarbrücken und umgebender Flüssigkeit sowie der Nähe zur Koexistenzlinie geschuldet [50].

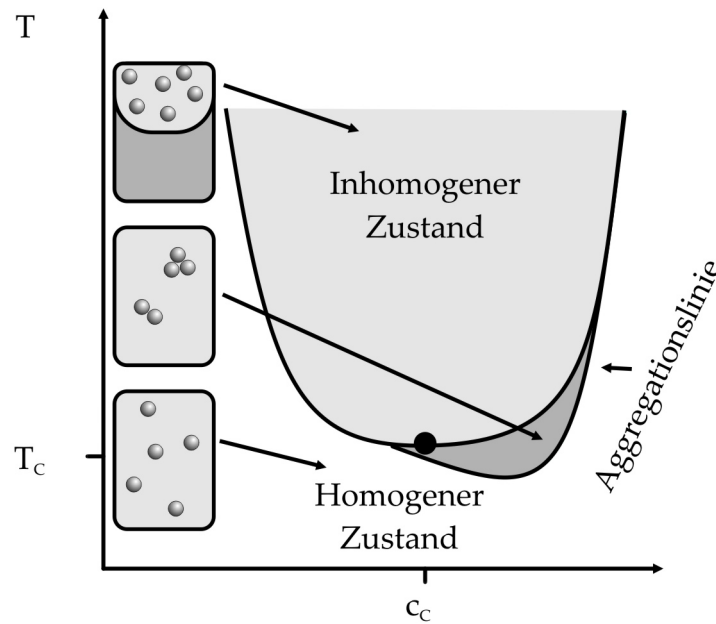
Im Gegensatz zu kritischen Casimirkräften sind Kapillarkräfte stets attraktiv und nur für symmetrische Randbedingungen beobachtet worden. Aufgrund der Hysterese in der Ausbildung eines Prewettingfilms, weisen Kapillarkräfte im Gegensatz zu kritischen Casimirkräften eine temperaturabhängige Hysterese auf. Wenn sich eine Kapillarbrücke bei einer hohen Temperatur ausgebildet hat, so bleibt sie auch bei niedrigeren Temperaturen erhalten. Die Voraussagen eines solchen Hystereseverhaltens resultieren bereits aus einfachen theoretischen Modellen, in denen die Grenzfläche zwischen der Kapillarbrücke und der umgebenden binären Flüssigkeit als scharf angenommen wird [2]. Tatsächlich ist die Grenzfläche nicht scharf, die Komposition variiert vielmehr auf der Längenskala der Korrelationslänge. Auch unter Berücksichtigung dieser korrekten „fließenden“ Grenzfläche sind bereits Mean-Field-Rechnungen durchgeführt worden, die das Hystereseverhalten bestätigen [2].

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen kritischen Casimir- und Kapillarkräften ist das Skalenverhalten, das lediglich bei den fluktuationsinduzierten kritischen Kräften zu beobachten ist. Trotz dieser Unterschiede ähneln sich die beiden Kräfte, die gleichermaßen auf den Überlapp zweier Kompositionsgradienten zurückgeführt werden können. Eine scharfe Trennung zwischen den beiden Wechselwirkungen ist experimentell gar nicht möglich, da beide gleichzeitig auftreten können. Hervorzuheben ist dabei, dass kritische Casimirkräfte bei hinreichend kleinen Abständen in einem großen Bereich des Phasendiagramms auftreten sollten und bereits mehrere Kelvin unterhalb der kritischen Temperatur nachgewiesen werden konnten [99]. Im Gegensatz dazu sind Prewettingfilme bisher nur in unmittelbarer Nähe der Binodalen  $T_{\text{Koex}} - T \leq 0.8\text{K}$  beobachtet worden [76]. Daher ist der Bereich des Phasendiagramms, in dem Kapillarkräfte auftreten können, verhältnismäßig klein. Auf der Grundlage des Ising-Modells kann eine vereinheitlichte Theorie gebildet werden, die sowohl kritische Casimir- als auch Kapillarkräfte beinhaltet. Eine solche Theorie ist bereits für verschiedene Geometrien ausgearbeitet worden [122], die Übertragung auf die Kugel-Wand-Geometrie steht jedoch noch aus.

## 6.2 Stand der Forschung

Obwohl bereits zahlreiche experimentelle Studien zu kolloidalen Wechselwirkungen in nicht-kritischen binären Flüssigkeiten durchgeführt worden sind, herrscht bis heute Uneinigkeit in der Interpretation der Ergebnisse. Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass sich die meisten Studien auf Aggregationsexperimente stützen. Dabei werden kolloidale Teilchen beobachtet, die in einer binären Flüssigkeit suspendiert sind, wodurch statt einer Untersuchung der Kräfte, die Wirkung derselbigen analysiert wird. Auf der Seite des Phasendiagramms, die arm an der bevorzugt adsorbierten Komponente ist, aggregieren die Teilchen in der Nähe der Koexistenzlinie. Es wirken also attraktive Kräfte. 1985 haben Beysens et al. erstmals den Bereich des Phasendiagramms bestimmt, in dem kolloidale Aggregation zu beobachten ist [9, 43]. Schematisch ist die resultierende Aggregationslinie in Abbildung 6.3 dargestellt. Obwohl solche Aggregationsexperimente die Existenz attraktiver kolloidaler Wechselwirkungen belegen, erlauben sie keinen Rückschluss darauf, welche Kraft für die Aggregation verantwortlich ist. Mit Lichtstreuexperimenten konnte jedoch nachgewiesen werden, dass die Aggregation zeitgleich mit einer Vergrößerung des Adsorptionsfilms einsetzt [9].

Vermutlich induzieren verschiedene Kräfte die kolloidale Aggregation. In der Nähe des kritischen Punktes werden z. B. für symmetrische Randbedingungen attraktive kritische Casimirkräfte erwartet. Deren Stärke ist auf der Seite des Phasendiagramms maximal, die arm an der bevorzugt adsorbierten Komponente ist, während sie auf der anderen Seite des Phasendiagramms abgeschwächt werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen [9]. Andererseits erinnert die Aggregationslinie an die Prewettinglinie, die in einer Mischung aus Cyclohexan und Methanol einen ähnlichen Verlauf aufweist [76]. Für Wasser-2,6-Lutidin-Mischungen, in denen die Aggregationsexperimente durchgeführt worden sind, ist die Prewettinglinie experimentell noch nicht ermittelt, ein quantitativer Vergleich ist daher nicht möglich. Dennoch legen der ähnliche Verlauf und die Nähe zur Koexistenzlinie die Vermutung nahe, dass nicht nur kritische Casimirkräfte,



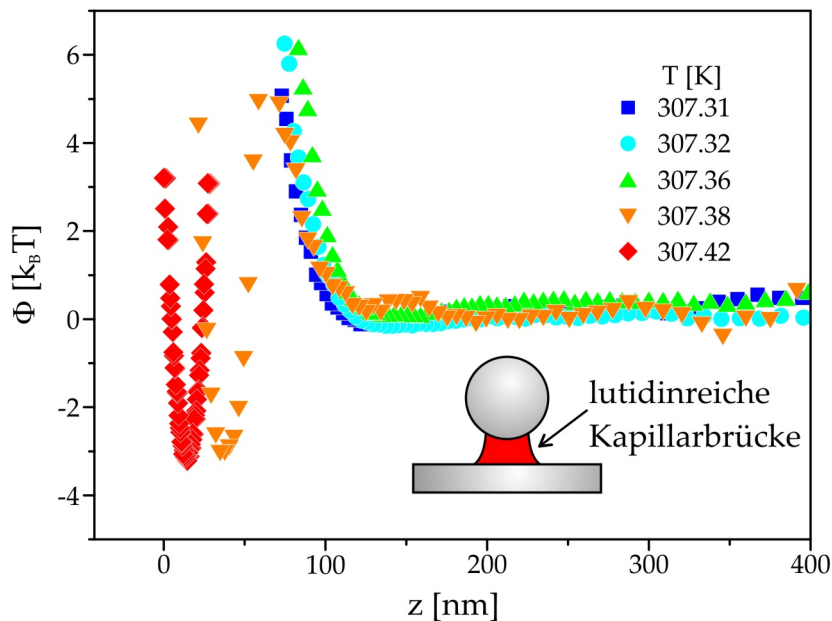
**Abbildung 6.3** – Skizze der Aggregationslinie hydrophiler kolloidaler Teilchen, die in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung suspendiert sind (nach [10]).

sondern bei einigen Kompositionen auch Kapillarkräfte für die Aggregation verantwortlich sein könnten.

Darüberhinaus sind u. A. auch Änderungen der elektrostatischen Wechselwirkungen innerhalb der Adsorptionsfilme als Ursache der Attraktion diskutiert worden [88]. Dieser Ansatz wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiterverfolgt, weil die TIRM-Experimente im folgenden Unterkapitel für hydrophile Randbedingungen durchgeführt worden sind, unter denen Änderungen der Elektrostatik vernachlässigbar sein sollten [13] (s. Kapitel 5.4).

Kürzlich ist kolloidale Aggregation in einer salzhaltigen nicht-kritischen binären Flüssigkeit sogar bis zu 15 K unterhalb der kritischen Temperatur nachgewiesen worden [17]. In diesem Bereich des Phasendiagramms werden keine Kapillarbrücken erwartet, die Daten sind dementsprechend auf kritische Casimirkräfte zurückgeführt worden. Dies ist sinnvoll, weil die Salzzugabe repulsive elektrostatische Kräfte abschirmt, der mittlere Teilchenabstand reduziert wird und kritische Casimirkräfte bereits bei niedrigen Temperaturen erwartet werden (s. Kapitel 5). Der Vergleich der Messdaten mit der Theorie ist jedoch umstritten [46].

Die Unsicherheit bei der Interpretation der Aggregationsexperimente verlangt nach einer verbesserten Messmethode. Hier bietet sich die Verwendung von TIRM-Experimenten an. Mit dieser Technik sind bereits kleinste Kräfte nachweisbar, außerdem ermöglicht sie die Bestimmung der temperaturabhängigen Potentialform. In Abb. 6.4 sind solche TIRM-Potentiale in einer nicht-kritischen binären Flüssigkeit zu sehen [65]. In dieser Messreihe wird ein hydrophobes Teilchen betrachtet, das in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung suspendiert ist, die arm an Lutidin ist ( $c_L = 0.2$ ). Für Temperaturen  $T \leq 307.36$  K wirken zwischen diesem Teilchen und einem hydrophoben Glassubstrat repulsive Doppellagen-



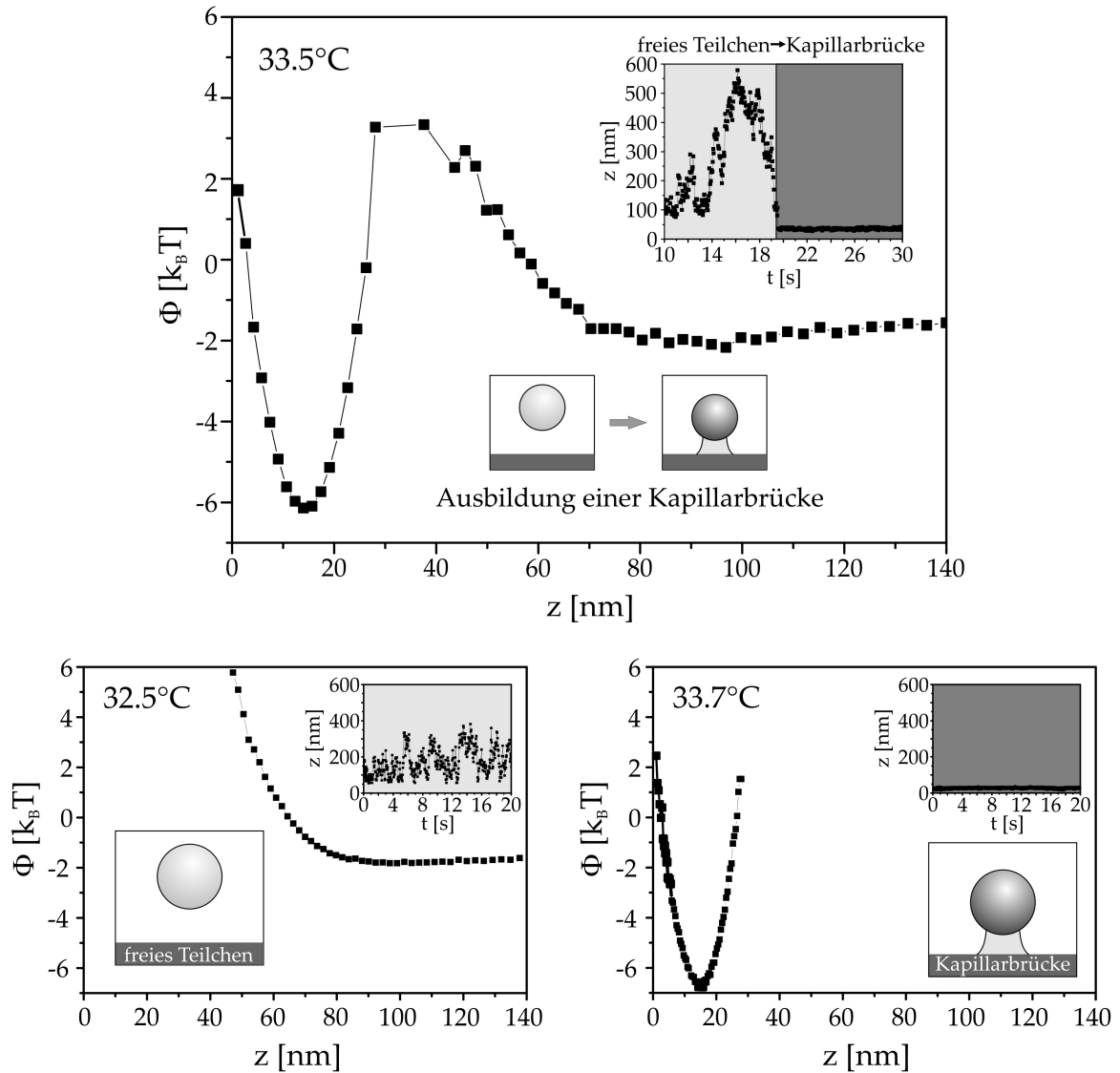
**Abbildung 6.4** – Wechselwirkungspotential zwischen einem kolloidalen hydrophoben Polystyrol-Teilchen mit  $R = 1.85 \mu\text{m}$  und einer HMDS-beschichteten Glasoberfläche, es liegen also  $(++)$ -Randbedingungen vor. Das Teilchen ist in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung suspendiert, die arm an Lutidin ist ( $c_L = 0.2$ ) (aus [65]).

kräfte. Bei einer Temperaturerhöhung wird das kolloidale Teilchen durch eine zusätzlich angreifende, attraktive Kraft abrupt näher an die Wand gezogen. Dieser Sprung an die Wand wurde durch die Ausbildung einer lutidinreichen Kapillarbrücke erklärt. Ein hinreichender Beweis dafür, dass es sich bei dieser Wechselwirkung um Kapillarkräfte handelt, konnte in dieser ersten Messreihe jedoch noch nicht erbracht werden.

### 6.3 Experimentelle Ergebnisse

Die ungeklärte Frage nach dem Ursprung kolloidaler Aggregation hat die folgenden Messungen motiviert, in denen kolloidale Wechselwirkungen in nicht-kritischen binären Flüssigkeiten genauer untersucht werden. Dafür werden ein hydrophiles Glassubstrat und ein hydrophiles Polystyrolteilchen ( $R = 0.75 \mu\text{m}$ ) verwendet, das in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung suspendiert ist. Die ersten Untersuchungen erfolgen auf der Seite des Phasendiagramms, die arm an der bevorzugt adsorbierten Komponente ist ( $c_L = 0.4$ ), hier sollten adsorptionsinduzierte Kräfte besonders stark sein.

In Abbildung 6.5 sind die zugehörigen temperaturabhängigen Wechselwirkungspotentiale zu sehen. Bei der Temperatur  $T = 32.5^\circ\text{C}$  wirken repulsive Doppellagenkräfte und die attraktive Gravitationskraft, die in dieser Abbildung nicht abgezogen wurde. Bis zu einer Temperatur von  $T = 33.5^\circ\text{C}$  bleibt die Potentialform erhalten. Beim Erreichen dieser Temperatur bewegt sich das Teilchen zunächst weiterhin frei (vgl. den Ausschnitt der



**Abbildung 6.5** – Temperaturabhängige Wechselwirkungspotentiale zwischen einem hydrophilen Glassubstrat und einem hydrophilen Polystyrolteilchen ( $R = 0.75 \mu\text{m}$ ), das in einer nicht-kritischen ( $c_L = 0.4$ ) Wasser-2,6-Lutidin Mischung suspendiert ist. In den Einsätzen sind Ausschnitte der Rohdaten zu sehen. Für  $T < 33.5^\circ\text{C}$  befindet sich das Teilchen in einem freien, temperaturunabhängigen Zustand. Bei  $T = 33.5^\circ\text{C}$  „springt“ das Teilchen nach den ersten Sekunden der Messzeit abrupt nahe an die Wand und bleibt dort lokalisiert. Dieser lokalisierte Zustand, der auch bei  $T > 33.5^\circ\text{C}$  erhalten bleibt, kann möglicherweise durch die Ausbildung einer Kapillarbrücke erklärt werden.

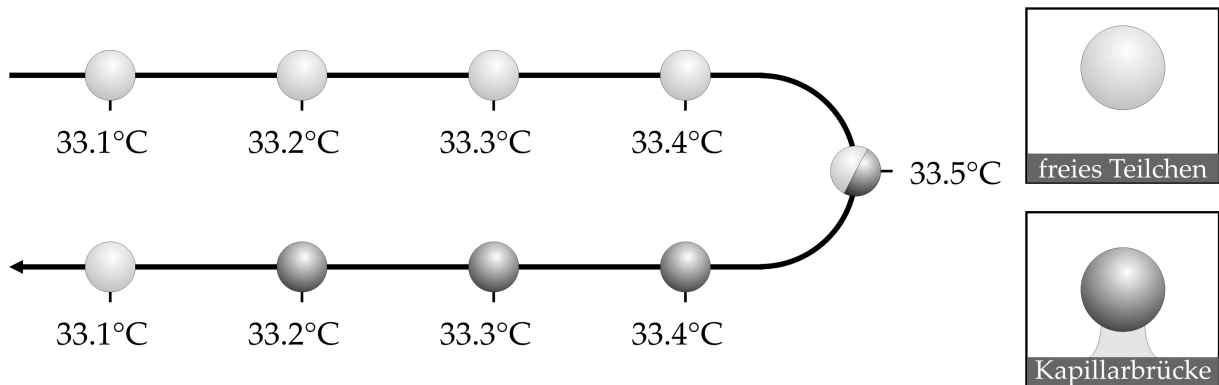
Rohdaten in Abb. 6.5), nach 19.5 s wird es jedoch nahe an die Wand gezogen und bleibt dort während der verbleibenden Messzeit lokalisiert. Der Übergang zwischen dem freien und dem lokalisierten Zustand besitzt eine äußerst schlechte Statistik, die Potentialform kann in diesem Bereich nicht exakt bestimmt werden. Der freie Zustand ähnelt dem Doppellagenpotential, das auch bei niedrigeren Temperaturen gemessen wurde (vgl. Messung bei 32.5 °C in Abb. 6.5). Die Statistik dieser Daten ist jedoch ebenfalls nicht sehr hoch, weil sich das Teilchen nur während der ersten 19.5 s der Messung in diesem Zustand befand. Nach dieser Zeit ist das Teilchen für den Rest der Messdauer in einem tiefen Potentialtopf nahe der Wand lokalisiert. Der Topf ist mindestens  $10 k_B T$  tief und die thermische Energie des Teilchens typischerweise zu klein, um diesen Topf zu verlassen.

Während die Rohdaten bereits belegen, dass das Teilchen plötzlich näher an die Wand springt, ist bei der weiteren Interpretation der Potentialform Vorsicht geboten. Die Bestimmung des Potentials eines Teilchens, welches sich im lokalisierten Zustand vor der Wand befindet, ist nicht ohne Weiteres möglich. Aufgrund der Tiefe des Potentialtopfes und der schlechten Statistik des Sprungs an die Wand kann die Tiefe des Potentialtopfes nicht eindeutig bestimmt werden. Der Topf ist darüberhinaus sehr steil, es wirken starke Kräfte, die die hydrodynamische Abstandsbestimmung verfälschen. In der vorgenommenen Auswertung ist die gesamte Potentialkurve um das gleiche  $z_0$  verschoben worden wie das Doppellagenpotential im freien Zustand. Hierbei wird (ungeprüft) vorausgesetzt, dass sich die Flüssigkeitskomposition zwischen Teilchen und Wand entweder nicht ändert, oder dass die Änderung vernachlässigt werden kann.

Bei höheren Temperaturen (z. B.  $T = 33.7^\circ\text{C}$  in Abb. 6.5) bleibt das Teilchen nahe der Wand lokalisiert. Eine solche plötzlich einsetzende temperaturabhängige attraktive Kraft ist auch schon früher in nicht-kritischen binären Flüssigkeiten beobachtet und als Kapillarkraft interpretiert worden [65]. Diese Vermutung stützt sich auf die Tatsache, dass das Potential bei sehr hohen Temperaturen und somit in der Nähe der Koexistenzlinie gemessen wurde. Damit ist wahrscheinlich, dass sich das System oberhalb der Prewettingtemperatur befindet. Da Prewetting ein Phasenübergang erster Ordnung ist [33], bildet sich die wasserreiche Kapillarbrücke plötzlich aus, genauso wie es experimentell beobachtet wurde. Charakteristisch für Kapillarkräfte ist darüber hinaus die Hysterese. Nachdem die wasserreiche Kapillarbrücke einmal ausgebildet wurde, sollte sie auch bei niedrigeren Temperaturen erhalten bleiben. Nachdem das Teilchen nahe der Wand lokalisiert war, ist die Temperatur daher wieder erniedrigt worden. In Abb. 6.6 ist in einem Diagramm aufgetragen, bei welchen Temperaturen sich das Teilchen beim Erwärmen und beim Abkühlen der Flüssigkeit im freien bzw. im lokalisierten Zustand befunden hat. Während des Aufheizens bildet sich die Kapillarbrücke bei  $T = 33.5^\circ\text{C}$  aus. Beim Abkühlen bleibt das Teilchen bis zu einer Temperatur von  $T = 33.15^\circ\text{C}$  in diesem lokalisierten Zustand. Es liegt also eine temperaturabhängige Hysterese, und damit ein klares Indiz für das Auftreten von Kapillarkräften vor.

Auf der anderen Seite des Phasendiagramms bei einer Lutidinkonzentration von  $c_L = 0.2$  wurde, wie theoretisch erwartet, keine temperaturabhängige Änderung der Potentialform beobachtet. Leider können die Daten trotz der starken Indizien nicht einwandfrei belegen, dass Kapillarkräfte wirken. Gemessen wird stets das Gesamtpotential, die beobachtete Hysterese entsteht also im Zusammenspiel der verschiedenen Kräfte und kann nicht ein-





**Abbildung 6.6** – Temperaturabhängige Hysterese in der Ausbildung von Kapillarbrücken. Die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Messungen ist durch einen Pfeil gekennzeichnet. Die Daten beziehen sich auf ein Polystyrolteilchen mit Radius  $R = 0.75 \mu\text{m}$ , das in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung der Komposition  $c_L = 0.4$  suspendiert ist, und ein Glassubstrat. Teilchen und Substrat besitzen eine Adsorptionspräferenz für Wasser.

deutig auf Kapillarkräfte zurückgeführt werden. Die Ursache für dieses Hystereseverhalten kann auch ein Doppelmuldenpotential sein, das sich aus einem repulsiven elektrostatischen Doppellagenpotential und einem weiteren attraktiven Potential zusammensetzt. Wenn die Potentialbarriere zwischen den beiden Minima ausreichend hoch ist, reicht die thermische Energie des kolloidalen Teilchens nicht aus, um diese zu überwinden. Wird die Temperatur jedoch erhöht, und die Potentialbarriere dabei ausreichend erniedrigt, geht das Teilchen in den energetisch günstigeren Zustand über und verbleibt dort auch bei niedrigeren Temperaturen.

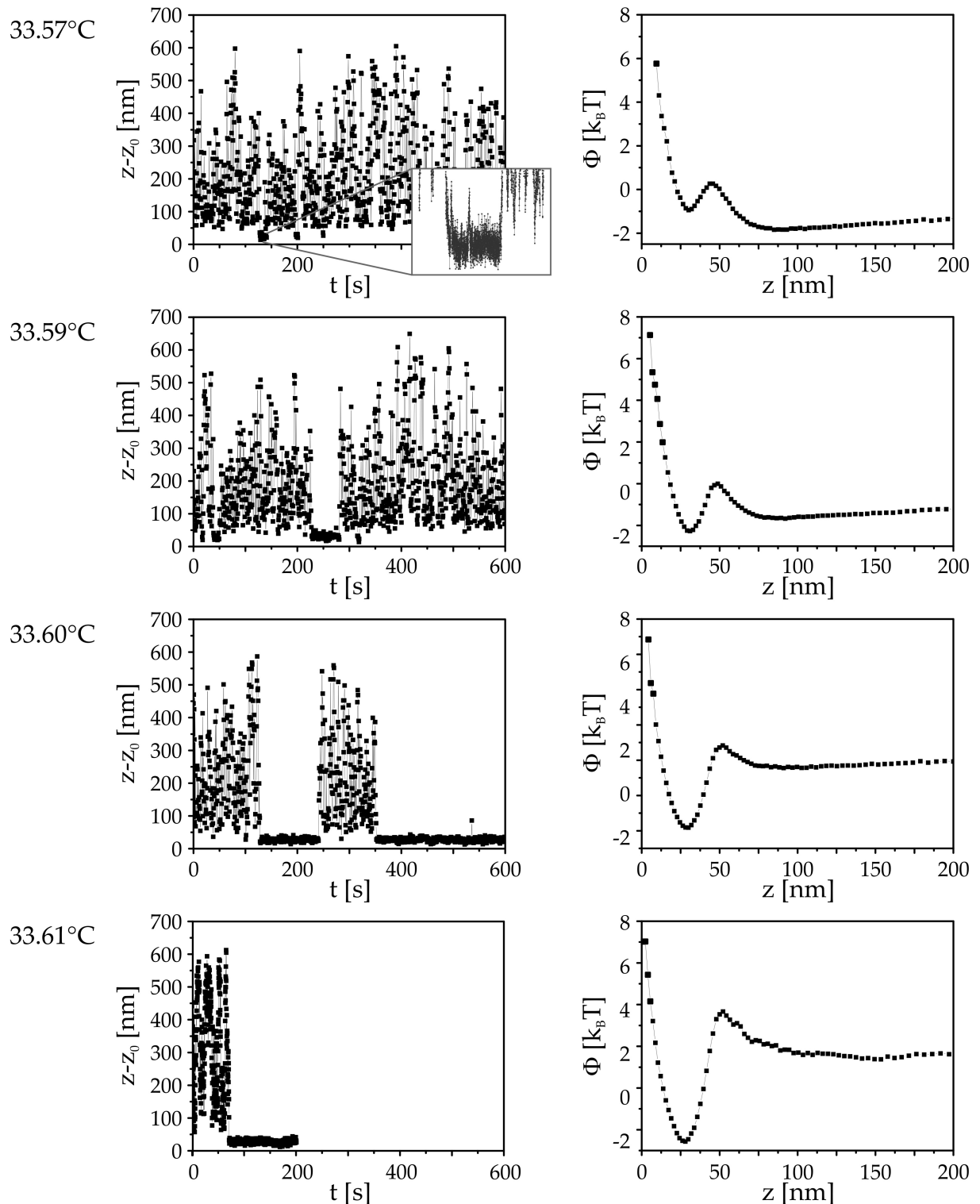
Um die Herkunft der Hysterese zu klären, werden die elektrostatischen Wechselwirkungen schwach modifiziert. Später wird gezeigt, dass eine starke Abschirmung der Wechselwirkung den Partikel-Wand-Abstand so stark verkleinert, dass attraktive kritische Casimirkräfte bereits in weiter Entfernung der Koexistenzlinie dominieren und die Beobachtung der Kapillarkräfte verhindern. Eine einfache Möglichkeit, die elektrostatischen Wechselwirkungen minimal zu modifizieren, ist das Altern der Probe.

Nach einem Tag ist die Messreihe an derselben Position der Zelle mit demselben kolloidalen Teilchen wiederholt worden. Der mittlere Teilchen-Wand-Abstand ist leicht reduziert, was auf eine Erhöhung der Ionenkonzentration oder niedrigere Oberflächenladungen zurückgeführt werden kann. Da sich die Debyesche Abschirmlänge nicht merklich verändert, ist es wahrscheinlicher, dass die Oberflächenladung von Partikel und/oder Glassubstrat über Nacht verringert wurde. Die Rohdaten und die resultierenden Potentiale sind in Abbildung 6.7 inklusive der Gravitation zu sehen. Die Potentiale besitzen erneut eine Doppelmuldenform, allerdings ist die Potentialbarriere bei  $T = 33.57^\circ\text{C}$  deutlich niedriger als am Tag zuvor. Die Rohdaten zeigen, dass das Partikel von Zeit zu Zeit in den Potentialtopf nahe der Wand springt, diesen nach kurzer Zeit jedoch wieder verlässt. Interessant ist auch, dass es Abstände gibt, die das Partikel sowohl im lokalisierten als auch im freien Zustand einnimmt (s. den vergrößerten Ausschnitt der Rohdaten). Für eine genauere Analyse reicht die Statistik der Sprungereignisse leider nicht aus.

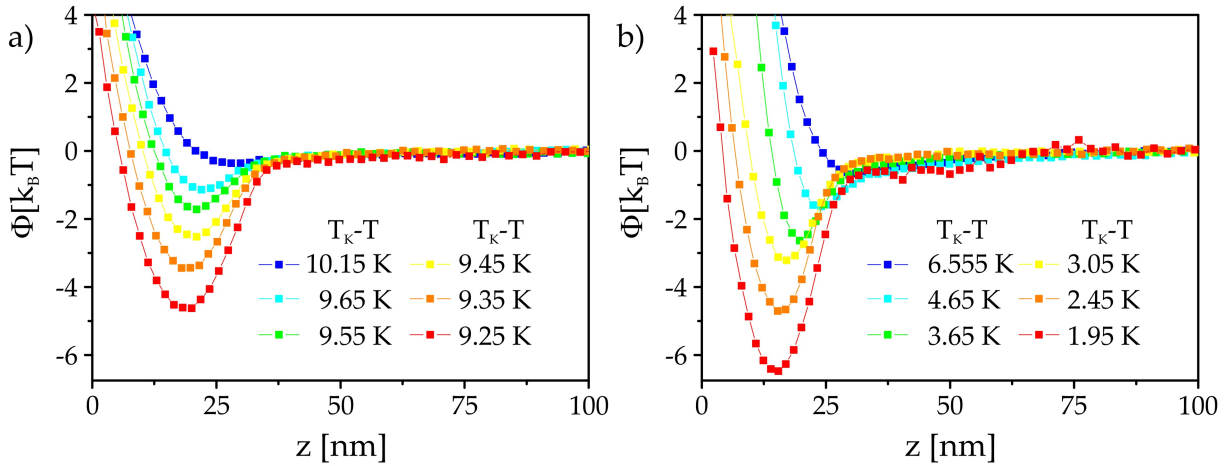
Mit zunehmender Temperatur steigt die Tiefe des Potentialtopfes nahe der Wand immer weiter an. Zeitgleich steigt die Aufenthaltsdauer des Teilchens im lokalisierten Zustand und die Häufigkeit der Sprungereignisse nimmt ab. Bei  $T = 33.61\text{ °C}$  ist das Potential tiefer als  $6k_B T$ , innerhalb einer typischen Messdauer verlässt das Teilchen den lokalisierten Zustand nicht mehr (daher wurde die Messung früher abgebrochen). Bei einer anschließenden Abkühlung auf  $33.57\text{ °C}$  konnte keine temperaturabhängige Hysterese beobachtet werden.

Die Temperaturen in dieser Messung und der Messung des Vortages können gut miteinander verglichen werden, da die gleiche Position relativ zum Temperatursensor gewählt worden ist. In der frischen Zelle setzte die Attraktion bei  $33.5\text{ °C}$  ein, und auch in der gealterten Zelle sind erste attraktive Kräfte ungefähr bei der gleichen Temperatur ( $33.57\text{ °C}$ ) beobachtet worden. Falls diese Temperatur oberhalb der Prewettingtemperatur liegt, müssten daher in beiden Fällen Kapillarkräfte und ein Hystereseverhalten auftreten. Dass nur bei der frischen Zelle eine temperaturabhängige Hysterese beobachtet wurde, spricht dafür, dass diese nicht durch die Nähe zum Phasenübergang erster Ordnung, sondern durch die Potentialform hervorgerufen wurde. Möglicherweise ist der Temperaturschritt beim Abkühlen der gealterten Zelle aber auch zu groß gewählt worden. Aus den Messdaten lässt sich also nicht eindeutig schließen, ob es sich um kritische Casimirkräfte oder Kapillarkräfte handelt. Im Ausblick dieser Arbeit wird daher diskutiert, mit welchen Verbesserungen der Messtechnik und welchen zusätzlichen Experimenten ein eindeutiger Beweis für oder gegen Kapillarkräfte erbracht werden könnte.

Die letzten beiden Messreihen sind in Wasser-2,6-Lutidin-Mischungen aufgenommen worden, die jeweils 10 mM KBr enthalten. Die Potentiale, die für symmetrische (--) Randbedingungen in einer Mischung mit 40 Massenprozent Lutidin gemessen wurden, sind in Abbildung 6.8a zu sehen. Die Koexistenztemperatur dieser Mischung kann aufgrund von Volumenmessungen des Phasendiagramms auf  $T_K = 34.15 \pm 1\text{ °C}$  abgeschätzt werden. Dabei ist zu beachten, dass diese Zelle ebenfalls einen Tag alt ist, da die Tiefe der Potentialtöpfe in einer frischen Zelle bei Raumtemperatur mehr als  $6k_B T$  beträgt. In der gealterten Zelle treten erste attraktive Kräfte immer noch weit unterhalb der Koexistenztemperatur bei  $T_K - T = 9.65\text{ K}$  auf. Die Potentiale besitzten nur noch ein Minimum nahe der Wand. Mit steigender Temperatur nimmt die Tiefe des Potentialtopfes kontinuierlich zu und übersteigt bei  $T_K - T \leq 9.25\text{ °C}$  die obere Auflösungsgrenze der Messmethode. Die Potentiale bleiben auch bei höheren Temperaturen attraktiv. Bei den niedrigen Temperaturen, die in 6.8a zu sehen sind, können keine Kapillarkräfte wirken, die beobachteten Wechselwirkungen müssen also kritische Casimirkräfte sein. Auf der anderen Seite des Phasendiagramms bei  $c_L = 0.2$  sind in salzhaltigen Mischungen ebenfalls attraktive Potentiale gemessen worden (s. Abb. 6.8b). In dieser Mischung beträgt die Koexistenztemperatur näherungsweise  $T_K - T = 33.55 \pm 1\text{ °C}$ . Mit zunehmender Temperatur nimmt die Stärke der Attraktion zu. Eine temperaturabhängige Attraktion setzt hier im Vergleich zur kritischen Komposition und zu  $c_L = 0.4$  erst deutlich näher an der Binodalen ein. Potentialform und Temperaturabhängigkeit ähneln den Potentialen, die bei  $c_L = 0.4$  aufgenommen wurden.



**Abbildung 6.7** – Trajektorien eines Polystyrolteilchens mit Radius  $R = 0.75 \mu\text{m}$  und temperaturabhängige Wechselwirkungspotentiale zwischen dem Teilchen und einem Glassubstrat (--- Randbedingungen). Die Messzelle ist bereits einen Tag alt und enthält eine Wasser-2,6-Lutidin-Mischung mit 40 Massenprozent Lutidin.



**Abbildung 6.8** – Temperaturabhängige Wechselwirkungspotentiale zwischen einem hydrophilen Glassubstrat und einem hydrophilen Polystyrolteilchen mit Radius  $R = 0.75 \mu\text{m}$ . Die binären Mischungen aus Wasser und 2,6-Lutidin enthalten jeweils 10 mM KBr. Die binäre Flüssigkeit in a) enthält 40 Massenprozent Lutidin, die in b) hingegen nur 20 Massenprozent Lutidin. Als Temperatur ist näherungsweise die Entfernung von der Binodalen  $T_K - T$  angegeben.

Ein direkter Vergleich der Wechselwirkungspotentiale, die in binären Flüssigkeiten unterschiedlicher Komposition aufgenommen wurde, ist möglich, weil die elektrostatischen Wechselwirkungen in verschiedenen Mischungen trotz kompositionsabhängiger Ionenkonzentration nahezu konstant sind. Schon in salzfreien Mischungen unterschiedlicher Komposition liegt die Differenz des mittleren Partikel-Wand-Abstandes im Bereich der Auflösungsgrenze von TIRM. Bei Zugabe von 10 mM KBr ist dieser Unterschied also erst recht vernachlässigbar, da die zugefügte Salzmenge die ursprüngliche Ionenkonzentration der Mischung bei weitem übersteigt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Messergebnisse den Erwartungen an kritische Casimirkräfte entsprechen, welche für kleine Partikel-Wand-Abstände in einem großen Bereich des Phasendiagramms zugänglich sein sollten. Bestätigt wurde außerdem, dass diese Wechselwirkung für Kompositionen, die arm an der bevorzugt adsorbierten Flüssigkeitskomponente sind, stärker sind als für Kompositionen auf der gegenüberliegenden Seite des Phasendiagramms. Somit ist nachgewiesen, dass kritische Casimirkräfte in einem erstaunlich großen Bereich des Phasendiagramms auftreten. Dies vereinfacht die Anwendung kritischer Casimirkräfte enorm: Es ist nicht nötig, eine binäre Flüssigkeit kritischer Komposition zu verwenden. Auch das schmale Temperaturfenster, innerhalb dessen kritische Casimirkräfte bisher beobachtet wurden [65], kann durch eine Verringerung des Partikel-Wand-Abstands (z. B. durch Salzzugabe) deutlich vergrößert werden (s. Kapitel 5). Dadurch vereinfacht sich die Präparation des Messsystems und die Anwendung kritischer Casimirkräfte zur Einstellung kolloidaler Paarwechselwirkungen gewinnt an Attraktivität. Da kolloidale Teilchen häufig als Modellsysteme für atomare Prozesse verwendet werden, besteht ein reges Interesse an Mechanismen, mit denen die Wechselwirkungen der Partikel möglichst variabel und reversibel eingestellt werden können.

# 7 Zusammenfassung und Ausblick

## 7.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass das reichhaltige Phasenverhalten binärer Flüssigkeiten vielfältige kolloidale Wechselwirkungen vermittelt. Die Kräfte sind unterschiedlichen Ursprungs und können durch verschiedene äußere Parameter wie z. B. Temperatur, Oberflächeneigenschaften, Komposition oder Salzkonzentration der Flüssigkeit eingestellt werden. Für die Untersuchung kolloidaler Wechselwirkungen in binären Flüssigkeiten ist mit Hilfe der Totalen-Internen-Reflektionsmikroskopie das Wechselwirkungspotential zwischen einem Glassubstrat und einem kolloidalen Teilchen, das in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung suspendiert ist, ausgemessen worden. Diese Technik ist wegen der kurzen Eindringtiefe des evaneszenten Feldes hervorragend für die Anwendung in binären Flüssigkeiten geeignet, während viele andere optische Messmethoden in trüben kritischen Flüssigkeiten aufgrund der starken Hintergrundstreuung versagen. Neben dem Nachweis, dass TIRM in binären Flüssigkeiten eingesetzt werden kann, wurde die Technik für die spezielle Anwendung weiter optimiert und mit einem zusätzlichem Lichtstreuexperiment kombiniert. Um die Temperatur lokal hochpräzise zu stabilisieren, wird ein Laser an den kritischen Fluktuationen gestreut.

Mit der verbesserten Messtechnik wurde gezeigt, dass sowohl das Vorzeichen als auch die Stärke kritischer Casimirkräfte über die Randbedingungen kontinuierlich eingestellt werden können. Die Randbedingungen werden dabei durch die Adsorptionspräferenzen des kolloidalen Teilchens und des Substrates festgelegt. Die Oberfläche des Glassubstrates ist chemisch modifiziert und weist einen kontinuierlichen Gradienten in den Benetzungseigenschaften auf. Dabei hat sich herausgestellt, dass relativ kleine Änderungen der Benetzungseigenschaften einer Oberfläche die Stärke eines Oberflächenfeldes massiv beeinflussen. Wird das kritische Casimirpotential zwischen Teilchen und Substrat bei konstanter Temperatur an verschiedenen Stellen des Gradienten gemessen, so ist ein kontinuierlicher Übergang von einer Attraktion zu einer Repulsion zu beobachten. Durch Temperaturvariationen konnten außerdem die Skalenfunktionen an verschiedenen Positionen des Gradienten experimentell ausgemessen werden. Insgesamt belegt diese Messreihe die theoretische Vorhersage, dass kritische Casimirkräfte nicht nur auf kleinste Temperaturänderungen reagieren, sondern auch empfindlich von den chemischen Oberflächeneigenschaften abhängen.

In einer zweiten Studie wurden kolloidale Wechselwirkungen in salzhaltigen binären Flüssigkeiten untersucht. Durch die erhöhte Ionenkonzentration werden Oberflächenladungen abgeschirmt und der mittlere Partikel-Wand-Abstand reduziert. Der verkürzte Abstand vergrößert den Temperaturbereich, in dem kritische Casimirkräfte nachgewiesen werden

können. So wurde eine fluktuationsinduzierte Attraktion unter symmetrischen Randbedingungen mehrere Kelvin unterhalb der kritischen Temperatur beobachtet. Für antisymmetrische Randbedingungen setzt eine attraktive Kraft in einem vergleichbaren Temperaturbereich ein. Erst in unmittelbarer Nähe zum kritischen Punkt schlägt diese Anziehung in eine Repulsion um. In salzfreien binären Flüssigkeiten wurde für diese Randbedingungen hingegen stets eine Repulsion beobachtet. Mit Röntgenstreuexperimenten konnte nachgewiesen werden, dass das kritische Verhalten der binären Flüssigkeit im Volumen nicht durch die Salzzugabe modifiziert worden ist. Die einzig mögliche Erklärung für die Messergebnisse liefert daher eine zusätzliche Kraft, die in salzhaltigen binären Flüssigkeiten wirkt. Ein theoretischer Ansatz für die Erklärung der Messdaten berücksichtigt die anisotrope Ionenverteilung vor einer geladenen Oberfläche. Aufgrund der Löslichkeitsunterschiede von Kationen und Anionen in den beiden Flüssigkeitskomponenten koppelt die Verteilung der Ionen an den Konzentrationsgradienten, der sich vor einer Oberfläche ausbildet, wodurch wiederum Kräfte zwischen Teilchen und Substrat induziert werden [13].

Neben dem Salzgehalt ist die Komposition der binären Mischungen selbst ein weiterer interessanter Parameter, dessen Variation weitere kolloidale Wechselwirkungen erschließt. Deshalb wurden kolloidale Wechselwirkungen in nicht-kritischen binären Flüssigkeiten untersucht. Für symmetrische Randbedingungen wurde auf der Seite des Phasendiagramms, die arm an der bevorzugt adsorbierten Flüssigkeitskomponente ist, eine starke Attraktion beobachtet. Während des Heizens und Abkühlens der Flüssigkeit setzte die Attraktion bei verschiedenen Temperaturen ein. Dieses Hystereseverhalten ist ein Anzeichen für das Wirken von Kapillarkräften, ein eindeutiger Nachweis erfordert jedoch zusätzliche Messungen inklusive der Bestimmung einer Referenztemperatur z. B. der Binodalen. In der Gegenwart von Salzionen konnten attraktive Kräfte auf beiden Seiten des kritischen Punktes im Phasendiagramm bereits in weiter Entfernung der kritischen Temperatur nachgewiesen werden. Diese Wechselwirkungen können eindeutig als kritische Casimirkräfte identifiziert werden, da Kapillarkräfte nur in unmittelbarer Nähe der Binodalen auftreten. Damit ist aufgezeigt worden, dass kritische Casimirkräfte bei hinreichend kleinen Partikel-Wand-Abständen in einem erstaunlich großen Bereich des Phasendiagramms existieren.

Durch den Nachweis des robusten Charakters kritischer Casimirkräfte dürfte das ohnehin schon große Interesse an der fluktuationsinduzierten Wechselwirkung eine weitere Steigerung erfahren. Binäre Flüssigkeiten besitzen dadurch ein großes Anwendungspotential bei der reversiblen Regelung kolloidaler Wechselwirkungen. Der experimentelle Nachweis einer bislang unbekanntes salzinduzierten Kraft unterstreicht die Vielfalt der Kräfte, die in binären Flüssigkeiten auftreten können und hat bereits weitere Arbeiten über Wechselwirkungen in binären Flüssigkeiten angestoßen.

## 7.2 Ausblick

Aus den experimentellen Ergebnissen ergeben sich weitere spannende Fragestellungen, deren Beantwortung in zukünftigen Forschungsprojekten angestrebt werden sollten. Großes Potential besitzt dabei insbesondere eine detaillierte Untersuchung kolloider Wechselwirkungen in nicht-kritischen binären Flüssigkeiten. Die Frage nach dem Ursprung der attraktiven Wechselwirkung, die zur Aggregation kolloider Teilchen in binären Flüssigkeiten führt, ist seit vielen Jahren offen. Die in Kapitel 6 vorgestellten Messreihen geben bereits Hinweise darauf, dass neben kritischen Casimirkräften auch Kapillarkräfte für die Aggregation verantwortlich sein könnten. Für eine genauere Interpretation der Messdaten und einen Vergleich mit theoretischen Vorhersagen ist es jedoch unumgänglich, die Entfernung vom kritischen Punkt oder der Binodale zu kennen.

In nicht-kritischen binären Flüssigkeiten ist die Bestimmung einer solchen Referenztemperatur allerdings grundsätzlich schwierig. So versagt das neu entwickelte Lichtstreuverfahren, mit dessen Hilfe die kritische Temperatur bestimmt werden kann (s. Kapitel 3.7), hier aufgrund der kurzen Korrelationslänge der Fluktuationen. Außerdem ist die Entmischungstemperatur bei einem Phasenübergang erster Ordnung keine wohldefinierte Größe, weil der Bereich des Phasendiagramms zwischen binodaler und spinodaler Linie metastabil ist. Obwohl der entmischte Zustand bereits beim Erreichen der Binodale energetisch günstiger ist, kann die Flüssigkeit überhitzt werden und im gesamten Bereich zwischen spinodaler und binodaler Linie entmischen.

Eine mögliche Lösung dieses messtechnischen Problems könnte in der Verwendung eines rauen Glassubstrates liegen. Die Unebenheiten bilden Nukleationskeime, welche die Entmischung begünstigen. Auf diese Weise könnte die Phasenseparation in unmittelbarer Nähe der Binodale erzwungen werden. Allerdings muss diese Messung in hinreichendem Abstand zur Messposition durchgeführt werden, da TIRM nicht auf rauen Substraten angewendet werden kann. Eine andere Möglichkeit bestünde darin, die binäre Flüssigkeit im Anschluss an eine Messreihe durch eine kritische Wasser-2,6-Lutidin-Mischung zu ersetzen und in dieser die kritische Temperatur zu bestimmen. Mit Hilfe des Phasendiagramms könnten mit beiden Methoden Rückschlüsse auf den Abstand zur kritischen Temperatur, zur Binodale und zur Spinodale gezogen werden.

In diesem Zusammenhang wäre es außerdem spannend, die Messung der Korrelationslänge (s. Kapitel 5.2) in nicht-kritischen binären Flüssigkeiten zu wiederholen. Durch die unabhängige Bestimmung dieser Messgröße kann überprüft werden, welche theoretischen Konzepte nicht-kritische binäre Flüssigkeiten am besten beschreiben.

Für die Charakterisierung, welche Kräfte in einer binären Flüssigkeit wirken, sind neben der Angabe einer Referenztemperatur weitere Informationen nötig. So belegen die bisherigen Messungen bereits, wie schwierig es ist, alleine aus der Potentialform Rückschlüsse auf die angreifenden Kräfte zu ziehen. Zusätzliche Angaben über die Prewettinglinie würden die Interpretation der Daten erheblich vereinfachen. Wenn bekannt ist, bei welchen Temperaturen Prewettingfilme vorliegen, kann auch der Bereich, in dem Kapillarkräfte auftreten, stark eingegrenzt werden. Für Wasser-2,6-Lutidin-Mischungen ist dieser Bereich experimentell noch nicht bestimmt worden. Einzig in [52] ist ein kleiner Bereich dieser Prewettinglinie ausgemessen worden. Der gesamte Bereich könnte mit Ellipsometrie,

Röntgenstreuexperimenten oder Oberflächenplasmonenresonanz-Experimenten analysiert werden. Am Institut sind bereits erste Testmessungen mit Oberflächenplasmonen durchgeführt worden, bisher hat sich jedoch noch kein Hinweis auf einen sprunghaften Anstieg der Adsorptionsschicht ergeben.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass weitere experimentelle Messungen nötig sind, um die Aggregations- und TIRM-Experimente in nicht-kritischen binären Flüssigkeiten eindeutig zu erklären. Die Durchführung der vorgeschlagenen zusätzlichen Messungen erscheint jedoch allemal lohnenswert in Anbetracht der Tatsache, dass diese die Lösung einer jahrzehntealten Fragestellung ermöglichen.

Erfolgsversprechend erscheint es außerdem, die neu entwickelte Theorie [13] über kolloidale Wechselwirkungen in salzhaltigen binären Flüssigkeiten (s. Kapitel 5.4) mit weiteren Experimenten zu überprüfen.

Diese Theorie beschreibt in Übereinstimmung mit experimentellen Daten, dass die Dicke der Adsorptionsschicht einer negativ geladenen Oberfläche aufgrund der Kopplung zwischen der inhomogenen Ionenverteilung und dem Adsorptionsprofil in Gegenwart von Salz abnimmt. Bisher ungeprüft ist hingegen die Vorhersage, dass die Adsorptionsschicht einer positiv geladenen, hydrophilen Oberfläche entweder unabhängig von der Salzkonzentration ist oder mit zunehmender Salzzufuhr anwächst. Anhand dieser Vorhersage ist eine Falsifikation der Theorie möglich. Die dafür nötigen Oberflächenplasmonen-Resonanzexperimente sind bereits in Planung.

Eine weitere Möglichkeit, die theoretischen Voraussagen zu überprüfen, ist die Variation der Löslichkeitsdifferenz zwischen Kationen und Anionen. In Zukunft könnten daher z. B. säurehaltige binäre Mischungen untersucht werden. Die Kationen geeigneter Säuren reagieren mit den Lutidinmolekülen, so dass bei niedrigen Säurekonzentrationen nahezu alle Kationen in der lutidinreichen Phase gelöst sind. Durch den hohen Löslichkeitsunterschied sollte die kopplungsinduzierte Kraft verstärkt werden. Zur Vorbereitung weiterer Experimente wird daher gerade das Phasendiagramm einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung ausgemessen, die Bromwasserstoffsäure enthält. Die Bestätigung der theoretischen Voraussagen mit unabhängigen experimentellen Messungen, würde einen großen Durchbruch für die Interpretation der Daten darstellen.

Neben diesen beiden Projekten ergeben sich weitere Anknüpfungspunkte an die bisherige Arbeit. So sind an diesem Institut bereits Video-Mikroskopie-Messungen an kolloidalen Teilchen durchgeführt worden, die sich entlang eines Gradienten in der Adsorptionspräferenz bewegen. Auf diese Art können beispielsweise Teilchen mit unterschiedlichen Adsorptionspräferenzen voneinander getrennt werden.

Neben dem Einsatz von strukturierten Substraten versprechen auch chemisch strukturierte Teilchen interessante physikalische Effekte. Beispielsweise können Janusteilchen hergestellt werden, deren Oberfläche in zwei Hälften unterteilt ist, die verschiedene Flüssigkeitskomponenten bevorzugen, wodurch anisotrope Kräfte hervorgerufen werden. Unter der Voraussetzung, dass die beiden Hälften unterschiedliche Brechungsindizes besitzen, kann mit TIRM das Drehmoment eines Janus-Teilchens aufgezeichnet und der Einfluss kritischer Casimirkräfte auf die Rotation der Teilchen ermittelt werden.



# Literaturverzeichnis

- [1] K. Ali, A. U. H. A. Shah, S. Bilal und A. U. H. A. Shah: *Surface tensions and thermodynamic parameters of surface formation of aqueous salt solutions: III. Aqueous solution of KCl, KBr and KI*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 337(1-3):194–199, 2009.
- [2] D. Andrienko, P. Patricio und O. I. Vinogradova: *Capillary bridging and long-range attractive forces in a mean-field approach*. Journal of Chemical Physics, 121(9):4414–4423, 2004.
- [3] A. Ashkin: *Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure*. Physical Review Letters, 24(4):156, 1970.
- [4] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm und S. Chu: *Observation of a Single-Beam Gradient Force Optical Trap for Dielectric Particles*. Optics Letters, 11(5):288–290, 1986.
- [5] V. Balevicius und H. Fuess: *Effect of ions on phase diagrams of binary systems*. Physical Chemistry Chemical Physics, 1(7):1507–1510, 1999.
- [6] W. D. Bancroft und H. L. Davis: *Raoult's law*. Journal of Physical Chemistry, 33(3):361–370, 1929.
- [7] M. A. Bevan und D. C. Prieve: *Direct measurement of retarded van der Waals attraction*. Langmuir, 15(23):7925–7936, 1999.
- [8] M. A. Bevan und D. C. Prieve: *Hindered diffusion of colloidal particles very near to a wall: Revisited*. Journal of Chemical Physics, 113(3):1228–1236, 2000.
- [9] 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.
- [10] D. Beysens und T. Narayanan: *Wetting-induced aggregation of colloids*. Journal of Statistical Physics, 95(5-6):997–1008, 1999.
- [11] D. Beysens, J. M. Petit, T. Narayanan, A. Kumar und M. L. Broide: *Adsorption and Wetting Phenomena for Colloids in Liquid-Mixtures*. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics, 98(3):382–388, 1994.
- [12] M. Bier: *Persönliche Mitteilung*. MPI Stuttgart.
- [13] M. Bier, A. Gambassi, M. Oettel und S. Dietrich: *Electrostatic interactions in critical solvents*. arXiv:1104.5703v1, 2011.

- [14] S. G. Bie: *Measuring colloidal forces using evanescent wave scattering*. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 5(1-2):144–150, 2000.
- [15] K. Binder: *Critical behaviour at surfaces*. In: C. Domb und J. L. Lebowitz (Herausgeber): *Phase Transitions and critical Phenomena*, Band 8. Academic, London, 1983.
- [16] V. Blickle, D. Babic und C. Bechinger: *Evanescent light scattering with magnetic colloids*. Applied Physics Letters, 87(10):101102, 2005.
- [17] D. Bonn, J. Otwinowski, S. Sacanna, H. Guo, G. Wegdam und P. Schall: *Direct Observation of Colloidal Aggregation by Critical Casimir Forces*. Physical Review Letters, 103(15):156101, 2009.
- [18] D. Bonn und D. Ross: *Wetting transitions*. Reports on Progress in Physics, 64(9):1085–1163, 2001.
- [19] D. Bonn, G. Wegdam und P. Schall: *Reply*. Physical Review Letters, 105(5):059602, 2010.
- [20] H. Brenner: *The Slow Motion of a Sphere through a Viscous Fluid Towards a Plane Surface*. Chemical Engineering Science, 16(3-4):242–251, 1961.
- [21] T. Brettschneider: *Untersuchung neuer Konzepte zur Kraftmessung mit evaneszenter Lichtstreuung*. Diplomarbeit, 2010.
- [22] R. Brown: *Microscopical Observations*. Edinb. New Philos., J 5:358–371, 1828.
- [23] H. J. Butt und M. Kappl: *Normal capillary forces*. Advances in Colloid and Interface Science, 146(1-2):48–60, 2009.
- [24] H. J. Butt und M. Kappl: *Surface and Interfacial forces*. Wiley-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA, 2010.
- [25] J. W. Cahn: *Critical-Point Wetting*. Journal of Chemical Physics, 66(8):3667–3672, 1977.
- [26] H. B. G. Casimir: *On the attraction between two perfectly conducting plates (Reprinted from Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, vol 51, pg 793-795, 1948)*. Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie Van Wetenschappen, 100(3-4):61–63, 1997.
- [27] M. E. Cates und P. S. Clegg: *Bijels: a new class of soft materials*. Soft Matter, 4(11):2132–2138, 2008.
- [28] H. Chew, D. S. Wang und M. Kerker: *Elastic-Scattering of Evanescent Electromagnetic-Waves*. Applied Optics, 18(15):2679–2687, 1979.
- [29] J. H. J. Cho und B. M. Law: *Ellipsometric study of undersaturated critical adsorption*. Physical Review E, 65(1):011601, 2002.

- 
- [30] A. Ciach und A. Maciolek: *Distribution of ions near a charged selective surface in critical binary solvents*. Physical Review E, 81(4):041127, 2010.
- [31] D. Dantchev, F. Schlesener und S. Dietrich: *Interplay of critical Casimir and dispersion forces*. Physical Review E, 76(1):011121, 2007.
- [32] N. S. Desai, S. Peach und C. Franck: *Critical Adsorption in the Undersaturated Regime*. Physical Review E, 52(4):4129–4133, 1995.
- [33] S. Dietrich: *Wetting phenomena*. In: C. Domb und J. L. Lebowitz (Herausgeber): *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Band 12. Academic Press, London, 1988.
- [34] S. Dietrich: *Structures in fluids induced by interfaces*. Journal of Physics-Condensed Matter, 8(47):9127–9141, 1996.
- [35] H. T. Dobbs, G. A. Darbellay und J. M. Yeomans: *Capillary Condensation between Spheres*. Europhysics Letters, 18(5):439–444, 1992.
- [36] W. A. Ducker, T. J. Senden und R. M. Pashley: *Measurement of Forces in Liquids Using a Force Microscope*. Langmuir, 8(7):1831–1836, 1992.
- [37] D. J. Durian und C. Franck: *Wetting Phenomena of Binary-Liquid Mixtures on Chemically Altered Substrates*. Physical Review Letters, 59(5):555–558, 1987.
- [38] A. A. Feiler, L. Bergstrom und M. W. Rutland: *Superlubricity using repulsive van der Waals forces*. Langmuir, 24(6):2274–2276, 2008.
- [39] 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.
- [40] M. E. Fisher und H. Nakanishi: *Scaling Theory for the Criticality of Fluids between Plates*. Journal of Chemical Physics, 75(12):5857–5863, 1981.
- [41] S. G. Flicker und S. G. Biko: *Measuring Double-Layer Repulsion Using Total Internal-Reflection Microscopy*. Langmuir, 9(1):257–262, 1993.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 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.

- [45] A. Gambassi: *The Casimir effect: from quantum to critical fluctuations*. Journal of Physics: Conference Series, 161(1):012037, 2009.
- [46] A. Gambassi und S. Dietich: *Colloidal Aggregation and Critical Casimir Forces*. Physical Review Letters, 105(5):059601, 2010.
- [47] A. Gambassi und S. Dietrich: *Critical Casimir forces steered by patterned substrates*. Soft Matter, 7(4):1247–1253, 2011.
- [48] A. Gambassi, A. Maciołek, C. Hertlein, U. Nellen, L. Helden, C. Bechinger und S. Dietrich: *Critical Casimir effect in classical binary liquid mixtures*. Physical Review E, 80(6):061143, 2009.
- [49] 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.
- [50] C. Gögelein: *Persönliche Mitteilung*, 2010.
- [51] C. Gögelein, M. Brinkmann, M. Schröter und S. Herminghaus: *Controlling the Formation of Capillary Bridges in Binary Liquid Mixtures*. Langmuir, 26(22):17184–17189, 2010.
- [52] L. Ghaicha, M. Privat, L. Tenebre, R. Bennes, E. Tronelpeyroz und J. M. Douillard: *Phase-Transitions at the Silica Water-2,6-Lutidine Mixture Interface*. Langmuir, 4(6):1326–1331, 1988.
- [53] E. Güleri, 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.
- [54] M. C. Goh, W. I. Goldberg und C. M. Knobler: *Phase-Separation of a Binary-Liquid Mixture in a Porous-Medium*. Physical Review Letters, 58(10):1008–1011, 1987.
- [55] C. A. Grattoni, R. A. Dawe, C. Y. Seah und J. D. Gray: *Lower Critical Solution Coexistence Curve and Physical-Properties (Density, Viscosity, Surface-Tension, and Interfacial-Tension) of 2,6-Lutidine Plus Water*. Journal of Chemical and Engineering Data, 38(4):516–519, 1993.
- [56] H. H. von Grunberg, L. Helden, P. Leiderer und C. Bechinger: *Measurement of surface charge densities on Brownian particles using total internal reflection microscopy*. Journal of Chemical Physics, 114(22):10094–10104, 2001.
- [57] 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.
- [58] J. P. Hansen und I. R. McDonald: *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, 3rd Auflage, 2006.

- 
- [59] J.P. Hansen, G. Stell und C. Caccamo: *New Approaches to Problems in Liquid State Theory*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1999.
- [60] R. A. Hayn, J. R. Owens, S. A. Boyer, R. S. McDonald und H. J. Lee: *Preparation of highly hydrophobic and oleophobic textile surfaces using microwave-promoted silane coupling*. Journal of Materials Science, 46(8):2503–2509, 2011.
- [61] L. Helden: *Untersuchung von Partikel-Wand-Wechselwirkungen mit evaneszenter Lichtstreuung*. Dissertation, Seite 129, 2002.
- [62] L. Helden, G. H. Koenderink, P. Leiderer und C. Bechinger: *Depletion potentials induced by charged colloidal rods*. Langmuir, 20(14):5662–5665, 2004.
- [63] 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(4):048301, 2003.
- [64] C. Hertlein: *Messung kritischer Casimir-Kräfte mit TIRM*. Dissertation, Seite 114, 2008.
- [65] C. Hertlein, L. Helden, A. Gambassi, S. Dietrich und C. Bechinger: *Direct measurement of critical Casimir forces*. Nature, 451(7175):172–175, 2008.
- [66] 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.
- [67] Firma Gelest Inc.: *Technische Informationen*.
- [68] J. O. Indekeu: *Wetting phase transitions and critical phenomena in condensed matter*. Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications, 389(20):4332–4359, 2010.
- [69] J. N. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1991.
- [70] J. Jacob, A. Kumar, S. Asokan, D. Sen, R. Chitra und S. Mazumder: *Evidence of clustering in an aqueous electrolyte solution: a small-angle X-ray scattering study*. Chemical Physics Letters, 304(3-4):180–186, 1999.
- [71] Y. Jayalakshmi und E. W. Kaler: *Phase behavior of colloids in binary liquid mixtures*. Physical Review Letters, 78(7):1379–1382, 1997.
- [72] 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.
- [73] R. G. Johnston, N. A. Clark, P. Wiltzius und D. S. Cannell: *Critical-Behavior near a Vanishing Miscibility Gap*. Physical Review Letters, 54(1):49–52, 1985.
- [74] R. A. L. Jones: *Soft Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. Oxford University Press, Oxford, 2002.

- [75] U. Kaatzte und D. Woermann: *Dielectric Study of a Binary Aqueous Mixture with a Lower Critical-Point*. Journal of Physical Chemistry, 88(2):284–288, 1984.
- [76] H. Kellay, D. Bonn und J. Meunier: *Prewetting in a Binary-Liquid Mixture*. Physical Review Letters, 71(16):2607–2610, 1993.
- [77] D. Kleshchanok und P. R. Lang: *Steric repulsion by adsorbed polymer layers studied with total internal reflection microscopy*. Langmuir, 23(8):4332–4339, 2007.
- [78] W. Knoll: *Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves*. Annual Review of Physical Chemistry, 49:569–638, 1998.
- [79] J. Koryta: *Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions-II. Progress since 1978*. Electrochimica Acta, 29(4):445–452, 1984.
- [80] A. F. Kostko, M. A. Anisimov und J. V. Sengers: *Criticality in aqueous solutions of 3-methylpyridine and sodium bromide*. Physical Review E, 70(2), 2004.
- [81] P. Kraft, A. Bergamaschi, C. Broennimann, R. Dinapoli, E. F. Eikenberry, B. Henrich, I. Johnson, A. Mozzanica, C. M. Schlepütz, P. R. Willmott und B. Schmitt: *Performance of single-photon-counting PILATUS detector modules*. Journal of Synchrotron Radiation, 16:368–375, 2009.
- [82] M. Krech: *The Casimir Effect in Critical Systems*. World Scientific Publishing Company, 1994.
- [83] M. Krech: *Casimir forces in binary liquid mixtures*. Physical Review E, 56(2):1642–1659, 1997.
- [84] A. Kränzl: *Evaneszente Lichtstreuung mit kolloidalen Suspensionen*. Diplomarbeit, Universität Konstanz, Konstanz, 2002.
- [85] S. K. Lamoreaux: *Demonstration of the casimir force in the 0.6 to 6  $\mu$  m range*. Physical Review Letters, 78(1):5–8, 1997.
- [86] B. M. Law: *Wetting, adsorption and surface critical phenomena*. Progress in Surface Science, 66(6-8):159–216, 2001.
- [87] B. M. Law, M. D. Brown, L. Marchand, L. B. Lurio, W. A. Hamilton, I. Kuzmenko, T. Gog, S. Satija, E. Watkins und J. Majewski: *Adsorption at liquid interfaces: A comparison of multiple experimental techniques*. European Physical Journal-Special Topics, 167:127–132, 2009.
- [88] B. M. Law, J. M. Petit und D. Beysens: *Adsorption-induced reversible colloidal aggregation*. Physical Review E, 57(5):5782–5794, 1998.
- [89] C. Liu, T. Kaiser, S. Lange und G. Schweiger: *Structural Resonances in a Dielectric Sphere Illuminated by an Evanescent-Wave*. Optics Communications, 117(5-6):521–531, 1995.

- 
- [90] X. H. Lu, S. G. J. Mochrie, S. Narayanan, A. R. Sandy und M. Sprung: *Temperature-dependent structural arrest of silica colloids in a water-lutidine binary mixture*. *Soft Matter*, 6(24):6160–6177, 2010.
- [91] A. Maciołek, R. Evans und N. B. Wilding: *Effects of weak surface fields on the density profiles and adsorption of a confined fluid near bulk criticality*. *Journal of Chemical Physics*, 119(16):8663–8675, 2003.
- [92] J. Mikhael, J. Roth, L. Helden und C. Bechinger: *Archimedean-like tiling on decagonal quasicrystalline surfaces*. *Nature*, 454(7203):501–504, 2008.
- [93] A. Milling, P. Mulvaney und I. Larson: *Direct measurement of repulsive van der Waals interactions using an atomic force microscope*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 180(2):460–465, 1996.
- [94] K. A. Milton: *The Casimir Effect*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2001.
- [95] T. F. Mohry, A. Maciołek und S. Dietrich: *Crossover of critical Casimir forces between different surface universality classes*. *Physical Review E*, 81(6):061117, 2010.
- [96] V. Mostepanenko und N. N. Trunov: *The Casimir Effect and its Applications*. Oxford University Press, 1997.
- [97] A. Mukhopadhyay und B. M. Law: *Critical Casimir effect in binary liquid wetting films*. *Physical Review Letters*, 83(4):772–775, 1999.
- [98] J. N. Munday, F. Capasso und V. A. Parsegian: *Measured long-range repulsive Casimir-Lifshitz forces*. *Nature*, 457(7226):170–173, 2009.
- [99] U. Nellen, J. Dietrich, L. Helden, S. Chodankar, K. Nygard, J. F. van der Veen und C. Bechinger: *Salt-induced changes of colloidal interactions in critical mixtures*. *Soft Matter*, 7(11):5360–5364, 2011.
- [100] U. Nellen, L. Helden und C. Bechinger: *Tunability of critical Casimir interactions by boundary conditions*. *Epl*, 88(2):26001, 2009.
- [101] R. J. Oetama und J. Y. Walz: *A new approach for analyzing particle motion near an interface using total internal reflection microscopy*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(1):323–331, 2005.
- [102] L. Onsager und N. N. T. Samaras: *The Surface Tension of Debye-Hückel Electrolytes*. *Journal of Chemical Physics*, 2:528, 1934.
- [103] A. Onuki: *Phase Transition Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2002.

- [104] A. Onuki und H. Kitamura: *Solvation effects in near-critical binary mixtures*. Journal of Chemical Physics, 121(7):3143–3151, 2004.
- [105] V. A. Parsegian: *Van der Waals Forces*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [106] A. Pelissetto und E. Vicari: *Critical phenomena and renormalization-group theory*. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 368(6):549–727, 2002.
- [107] J. M. Petit, B. M. Law und D. Beysens: *Adsorption-induced aggregation of colloidal particles in binary mixtures: Modeling the pair free energy*. Journal of Colloid and Interface Science, 202(2):441–449, 1998.
- [108] A. Plech, U. Klemradt, M. Huber und J. Peisl: *Wetting transition of a binary liquid mixture at a solid boundary*. Europhysics Letters, 49(5):583–589, 2000.
- [109] F. Pousaneh und A. Ciach: *Origin of attraction between likely charged hydrophobic and hydrophilic walls confining near-critical binary aqueous mixture with ions*. arXiv:11052489v1, 2011.
- [110] D. C. Prieve: *Measurement of colloidal forces with TIRM*. Advances in Colloid and Interface Science, 82(1-3):93–125, 1999.
- [111] D. C. Prieve und B. M. Alexander: *Hydrodynamic Measurement of Double-Layer Repulsion between Colloidal Particle and Flat-Plate*. Science, 231(4743):1269–1270, 1986.
- [112] H. Raether: *Surface-Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer Tracts in Modern Physics, 111:1–133, 1988.
- [113] S. Rafaï, D. Bonn und J. Meunier: *Repulsive and attractive critical Casimir forces*. Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications, 386(1):31–35, 2007.
- [114] H. Risken: *The Fokker-Planck Equation: Methods of Solutions and Applications*. Springer, 3rd Auflage, 1996.
- [115] S. Sacanna, W. T. M. Irvine, P. M. Chaikin und D. J. Pine: *Lock and key colloids*. Nature, 464(7288):575–578, 2010.
- [116] K. Sadakane, A. Onuki, K. Nishida, S. Koizumi und H. Seto: *Multilamellar Structures Induced by Hydrophilic and Hydrophobic Ions Added to a Binary Mixture of D<sub>2</sub>O and 3-Methylpyridine*. Physical Review Letters, 103(16):167803, 2009.
- [117] J. Sagiv: *Organized Monolayers by Adsorption .1. Formation and Structure of Oleophobic Mixed Monolayers on Solid-Surfaces*. Journal of the American Chemical Society, 102(1):92–98, 1980.
- [118] Teich M. C. Saleh B. E. A.: *Fundamentals of photonics*. Wiley, New York, 1991.



- 
- [119] Z. Samec: *Electrochemistry at the interface between two immiscible electrolyte solutions*. Pure and Applied Chemistry, 76(12):2147–2180, 2004.
- [120] S. Samin und Y. Tsori: *Attraction Between Like-Charge Surfaces in Polar Mixtures*. arXiv:1103.0544v, 2011.
- [121] M. Scheel, R. Seemann, M. Brinkmann, M. Di Michiel, A. Sheppard, B. Breidenbach und S. Herminghaus: *Morphological clues to wet granular pile stability*. Nature Materials, 7(3):189–193, 2008.
- [122] F. Schlesener, A. Hanke und S. Dietrich: *Critical Casimir forces in colloidal suspensions*. Journal of Statistical Physics, 110(3-6):981–1013, 2003.
- [123] S. Schrödle, R. Buchner und W. Kunz: *Automated apparatus for the rapid determination of liquid-liquid and solid-liquid phase transitions*. Fluid Phase Equilibria, 216(1):175–182, 2004.
- [124] C. Y. Seah, C. A. Grattoni und R. A. Dawe: *The Effect of Halides on the Lower Critical Solution Temperature of the 2,6-Lutidine Water-System*. Fluid Phase Equilibria, 89(2):345–350, 1993.
- [125] A. K. Sen und C. Ebner: *Elusiveness of the Prewetting Transition*. Physical Review B, 33(7):5076–5079, 1986.
- [126] H. Seto, K. Sadakane und M. Nagao: *Long-range periodic structure induced by coupling of the solvation effect and concentration fluctuation in water and 3-methylpyridine with salts*. Chemical Physics Letters, 426(1-3):61–65, 2006.
- [127] L. Sigl und W. Fenzl: *Order-Parameter Exponent Beta-1 of a Binary-Liquid Mixture at a Boundary*. Physical Review Letters, 57(17):2191–2194, 1986.
- [128] F. Soyka, O. Zvyagolskaya, C. Hertlein, L. Helden und C. Bechinger: *Critical Casimir Forces in Colloidal Suspensions on Chemically Patterned Surfaces*. Physical Review Letters, 101(20):208301, 2008.
- [129] M. J. Sparnaay: *Measurements of Attractive Forces between Flat Plates*. Physica, 24(9):751–764, 1958.
- [130] 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.
- [131] H. E. Stanley: *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. International Series of Monographs on Physics. Oxford University Press, New York - Oxford, 1987.
- [132] A. Stein, S. J. Davidson, G. F. Allen und J. C. Allegra: *Tracer Diffusion and Shear Viscosity for System 2,6-Lutidine-Water near Lower Critical-Point*. Journal of Chemical Physics, 56(12):6164, 1972.

- [133] R. F. Tabor, R. Manica, D. Y. C. Chan, F. Grieser und R. R. Dagastine: *Repulsive van der Waals Forces in Soft Matter: Why Bubbles Do Not Stick to Walls*. Physical Review Letters, 106(6):064501, 2011.
- [134] M. Tröndle, S. Kondrat, A. Gambassi, L. Harnau und S. Dietrich: *Normal and lateral critical Casimir forces between colloids and patterned substrates*. Epl, 88(4):40004, 2009.
- [135] M. Tröndle, S. Kondrat, A. Gambassi, L. Harnau und S. Dietrich: *Critical Casimir effect for colloids close to chemically patterned substrates*. Journal of Chemical Physics, 133(7):074702, 2010.
- [136] Samin S. Tsori, Y.: *Persönliche Mitteilung*, 2010.
- [137] Y. Tsori, F. Tournilhac und L. Leibler: *Demixing in simple fluids induced by electric field gradients*. Nature, 430(6999):544–547, 2004.
- [138] V. R. Vale, B. Rathke, S. Will und W. Schroer: *Liquid-Liquid Phase Behavior of Solutions of 1-Dodecyl-3-methylimidazolium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (C(12)mimNTf(2)) in n-Alkyl Alcohols*. Journal of Chemical and Engineering Data, 55(10):4195–4205, 2010.
- [139] J. S. Vanduijneveldt und D. Beysens: *Adsorption on Colloids and Flocculation - the Influence of Salt*. Journal of Chemical Physics, 94(7):5222–5225, 1991.
- [140] O. Vasilyev, A. Gambassi, A. Maciołek und S. Dietrich: *Monte Carlo simulation results for critical Casimir forces*. Epl, 80(6):60009, 2007.
- [141] PSI Villingen: *Die Synchrotron Lichtquelle Schweiz SLS*, 2011. <http://www.psi.ch/media/synchrotronquelle-sls>.
- [142] G. Volpe, T. Brettschneider, L. Helden und C. Bechinger: *Novel perspectives for the application of total internal reflection microscopy*. Optics Express, 17(26):23975–23985, 2009.
- [143] M. Wagner, O. Stanga und W. Schroer: *Tricriticality in the ternary system 3-methylpyridine/water/NaBr? The light-scattering intensity*. Physical Chemistry Chemical Physics, 6(3):580–589, 2004.
- [144] J. S. Walker und C. A. Vause: *Theory of Closed-Loop Phase-Diagrams in Binary Fluid Mixtures*. Physics Letters A, 79(5-6):421–424, 1980.
- [145] J. Y. Walz: *Measuring particle interactions with total internal reflection microscopy*. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2(6):600–606, 1997.
- [146] J. Y. Walz und D. C. Prieve: *Prediction and Measurement of the Optical Trapping Forces on a Microscopic Dielectric Sphere*. Langmuir, 8(12):3073–3082, 1992.

- [147] M. J. Wang, K. M. Liechti, Q. Wang und J. M. White: *Self-assembled silane monolayers: Fabrication with nanoscale uniformity*. Langmuir, 21(5):1848–1857, 2005.
- [148] Y. S. Wang, Z. L. Sha, Y. F. Wang und Q. Q. Zheng: *Solubility of KBr in Binary Solvents Formed by Acetone and Water in the Temperature Range between (288.15 and 313.15) K*. Journal of Chemical and Engineering Data, 53(11):2547–2549, 2008.
- [149] C. Wiener: *Erklärung des atomistischen Wesens des tropfbaren flüssigen Körperzustandes und Bestätigung desselben durch die sogenannten Molekularbewegungen*. Poggendorffs Annalen, 118:79–94, 1863.
- [150] C. Wohlfarth: *Landolt-Börnstein IV/17: Static Dielectric constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2008.
- [151] Ch. Wohlfarth: *Landolt-Börnstein IV/24: Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*, Band 2011 der Reihe Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
- [152] A. Zeira, D. Chowdhury, S. Hoepfner, S. T. Liu, J. Berson, S. R. Cohen, R. Maoz und J. Sagiv: *Patterned Organosilane Monolayers as Lyophobic-Lyophilic Guiding Templates in Surface Self-Assembly: Monolayer Self-Assembly versus Wetting-Driven Self-Assembly*. Langmuir, 25(24):13984–14001, 2009.



# Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Professor Bechinger, der es mir ermöglicht hat, meine Doktorarbeit an seinem Institut zu schreiben. Vielen Dank, für das Vertrauen, das Sie mir entgegen gebracht haben, für den Freiraum und dafür, dass Ihre Türe stets offen stand, wann immer ich Fragen hatte.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Laurent Helden, der jederzeit ein offenes Ohr für meine Fragen hatten und mich durch gute Ratschläge, neue Denkanstöße und die Durchführung der AFM-Experimente in Konstanz stets unterstützt hat.

Professor Dietrich danke ich für die Bereitschaft, das Zweitgutachten dieser Arbeit zu übernehmen, für die Einladungen zu Konferenzen und anregende Diskussionen.

Julian Dietrich hat mich bei den Röntgenstreuexperimenten am PSI unterstützt und zusätzliche Plasmonenmessungen durchgeführt. Danke für die gute Zusammenarbeit. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch unseren Kollegen vom PSI Shirish Chodankar, Kim Nygard und Professor F. van der Veen für die gute Kooperation. Ihre Expertise hat die Röntgenstreuexperimente überhaupt erst ermöglicht. Und auch die Phasendiagramme verschiedener salzhaltiger Flüssigkeiten, die Max Meister mit großer Geduld aufgenommen hat, haben zum Erfolg dieses Projektes beigetragen.

Markus Bier danke ich für zahlreiche Diskussionen und das Interesse an meinen Experimenten. Geduldig hat er seine theoretischen Modelle immer wieder anschaulich erklärt. Auch Thomas Mohry hat mir geholfen, die theoretischen Aspekte kritischer Casimirkräfte besser zu verstehen. Und auch die Gespräche mit Ania Maciolek, Andrea Gambassi, Christoph Gögelein, Sela Samin und Yoav Tsori haben immer wieder Früchte getragen.

Mein Dank gilt Hans-Jürgen Kümmerer, Uwe Rau und Dennis Kobasevic, die mich in technischen Fragen unterstützt haben. Christa Mayer danke ich für die tatkräftige Hilfe bei allen chemischen und Ulrike Offenbeck für die Unterstützung bei allen bürokratischen Fragen.

Zu guter Letzt richte ich meinen Dank an alle fleißigen Korrekturleser, die sich die Mühe gemacht haben, in meiner Arbeit auf Fehlersuche zu gehen.



# Erklärung

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

Stuttgart, 01. August 2011

Ursula Nellen