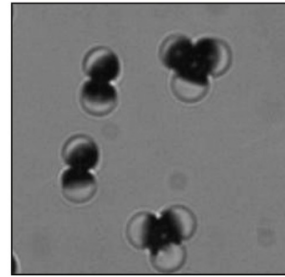
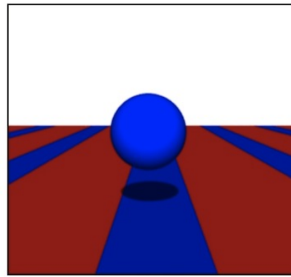
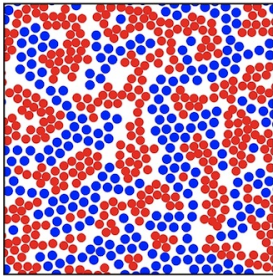


# Kritischer Casimir-Effekt in kolloidalen Modellsystemen



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

Olga Valerevna Zvyagolskaya  
aus  
Leningrad j. Sankt Petersburg

Hauptberichter: Prof. Dr. Clemens Bechinger  
Mitberichter: Prof. Dr. Wolfgang Bolse

Tag der mündlichen Prüfung: 15.03.2012

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart  
2012



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen zu kolloidalen Systemen</b>	<b>17</b>
2.1	Fluktuationsinduzierte Kräfte	17
2.1.1	QED Casimir-Effekt	18
2.1.2	Analogie in der Thermodynamik	19
2.2	Kritischer Casimir-Effekt - theoretische Vorhersagen	19
2.3	Kritische Casimir-Kräfte in experimentellen Systemen	22
2.3.1	Indirekte Beobachtung der Kraft	22
2.3.2	Direkte Messungen in kolloidalen Systemen	23
2.4	Weitere Wechselwirkungen in kolloidalen Systemen	25
2.4.1	Modell harter Kugeln	25
2.4.2	Van der Waals-Wechselwirkung	26
2.4.3	Elektrostatische Wechselwirkung	27
2.4.4	DLVO-Theorie	28
2.4.5	Gravitationskräfte	29
2.5	Dynamik kolloidaler Teilchen	29
2.5.1	Potentialbestimmung in einem statischen Gleichgewicht	31
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>33</b>
3.1	Binäre Wasser-2,6-Lutidin-Mischung	33
3.2	Oberflächenadsorptionspräferenz	35
3.3	Probenzelle	36
3.4	Thermozelle	37
3.5	Messaufbau	41
3.6	Videomikroskopie	42
3.7	Fluoreszenzmikroskopie	42
<b>4</b>	<b>Kolloidale Teilchen auf chemisch strukturierten Substraten</b>	<b>45</b>
4.1	Makroskopisch strukturierte Substrate	45
4.1.1	Aggregation kolloidaler Teilchen über einer chemischen Stufe	45
4.1.2	Aggregation kolloidaler Teilchen über einem chemischen Gradienten	47
4.2	Kolloidsysteme auf mikroskopisch strukturierten Substraten	50
4.2.1	Lokalisierung einzelner kolloidaler Teilchen auf quadratischen Strukturen	50
4.2.2	Potentialbestimmung einzelner kolloidaler Teilchen auf linienförmigen Strukturen	52

4.2.3	Laterale Wechselwirkungspotentiale kolloidaler Teilchen auf FIB-Strukturen	53
4.2.4	Strukturierung mittels Micro Contact Printing ( $\mu$ CP)	56
4.2.5	Laterale Wechselwirkungspotentiale bei einer variierenden Linienbreite	59
4.2.6	Variation des Oberflächenfeldes	63
<b>5</b>	<b>Kritisches Verhalten und Phasenseparation eines kolloidalen binären Systems</b>	<b>67</b>
5.1	Experimentelle Details	67
5.2	Messergebnisse	72
5.3	Vergleich mit Simulationsergebnissen	75
5.3.1	Phasenverhalten	76
5.3.2	Dynamische Entwicklung	77
<b>6</b>	<b>Kritische Casimir-Kräfte in Kolloidsuspensionen mit Janus-Geometrie</b>	<b>81</b>
6.1	Präparation von Janus-Teilchen	82
6.2	Funktionalisierung der metallischen Kappen	82
6.3	Ausrichtung der Teilchen vor einer Wand	85
6.4	PDMS-Stempel-Methode	86
6.5	Aggregation der Janus-Teilchen	88
6.6	Paraffinmethode	91
6.7	Anordnung der kolloidalen Vielteilchensysteme mit Janus-Geometrie - Ausblick	92
6.8	Hydrophobe Wechselwirkung	93
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>97</b>
<b>8</b>	<b>Ausblick</b>	<b>99</b>

# Liste der Symbole

$\Phi_i$	Wechselwirkungspotential eines kolloidalen Teilchens
$\omega$	Frequenz einer elektromagnetischen Welle
$L$	Abstand zwischen zwei Oberflächen
$k_i$	i-te Komponente des Wellenvektors
$S$	Fläche
$F_c$	(kritische) Casimir-Kraft
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum, $\hbar = 4.14 \cdot 10^{-15}$ eVs
$c$	Lichtgeschwindigkeit, $c = 3 \cdot 10^8$ m/s
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\phi$	Ordnungsparameter
$\xi$	Korrelationslänge der kritischen Fluktuationen einer binären Mischung
$\xi_0$	materialabhängige Amplitude der Korrelationslänge
$T$	absolute Temperatur
$T_c$	kritische Temperatur einer binären Mischung
$\Delta T$	$\Delta T = T_c - T$ , Temperaturdifferenz zum kritischen Punkt
$\nu$	kritischer Exponent, $\nu = 0.63$
–	starke Adsorptionspräferenz für Wasser
+	starke Adsorptionspräferenz für Lutidin
$\vartheta$	Skalenfunktion
$\tau$	reduzierte Temperaturabweichung von der kritischen Temperatur, $\tau = (T_c - T)/T_c$
$k_B$	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K
$k_B T$	thermische Energie
$R$	Radius eines kolloidalen Teilchens
$z$	Abstand zwischen der Oberfläche eines kolloidalen Teilchens und einem Substrat bzw. zwischen den Oberflächen zweier kolloidaler Teilchen
$r$	Abstand zwischen den Teilchenmitten
$\sigma$	Durchmesser eines kolloidalen Teilchens
$A_H$	Hamaker-Konstante
$\kappa^{-1}$	Debyesche Abschirmlänge
$e$	Elementarladung, $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C
$\rho_i^l$	Ionenkonzentration
$z_i$	Ionenwertigkeit
$\varrho_i$	Dichte des Mediums
$m_e$	effektive Masse
$g$	Erdbeschleunigung, $g = 9.81$ m/s <sup>2</sup>
$\varphi$	Volumenanteil der kolloidalen Teilchen über dem Boden

---

$L_g$	Gravitationslänge
$m$	Masse eines kolloidalen Teilchens
$\gamma$	Reibungskoeffizient
$f(t)$	stochastische Kräfte
$t$	Zeit
$D$	Diffusionskoeffizient
$\mu$	Beweglichkeit eines Teilchens
$\eta$	Viskositätskoeffizient einer Flüssigkeit
$\tau_B$	Brownsche Zeit
$D_0$	Diffusionskoeffizient eines kolloidalen Teilchens weit entfernt von einer Wand
$D(z)$	Diffusionskoeffizient eines kolloidalen Teilchens vor einer Wand
$\rho(x)$	Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung eines kolloidalen Teilchens
$x_i$	Komposition einer binären Mischung
$x_i^c$	kritische Komposition einer binären Mischung
$n$	Brechungsindex
$\lambda$	Wellenlänge
$P$	Periodizität der Streifen
$L_-$	Breite eines Streifens mit (-) Randbedingungen
$L_+$	Breite eines Streifens mit (+) Randbedingungen
$N_i$	Teilchenzahl der Sorte $i$
$\rho\sigma_i^2$	Teilchenzahldichte für Teilchen der Sorte $i$
$\rho$	(2D) Oberflächenteilchenzahldichte
$g(r)$	Paarkorrelationsfunktion
$\sigma_{eff}$	effektiver Teilchendurchmesser

# Liste der Abkürzungen

TIRM	engl. <b>T</b> otal <b>I</b> nternal <b>R</b> eflection <b>M</b> icroscopy
QED	<b>Q</b> uantenelektrodynamik
BC	Randbedingungen (engl. <b>B</b> oundary <b>C</b> onditions)
2D	2-dimensional
3D	3-dimensional
HS	harte Kugeln (engl. <b>H</b> ard <b>S</b> pheres)
DLVO	Theorie nach <b>D</b> erjaguin, <b>L</b> andau, <b>V</b> erwey und <b>O</b> verbeek
WL	<b>W</b> asser-2,6- <b>L</b> utidin-Mischung
–OH	Hydroxylgruppen
–CH <sub>3</sub>	Methylgruppen
HMDS	<b>H</b> examethyl <b>d</b> isilazan
UV	<b>U</b> ltraviolett Strahlung
PID	engl. <b>P</b> roportional <b>I</b> ntegral <b>D</b> erivative Controller
ITO	Indiumzinnoxid (engl. <b>I</b> ndium <b>T</b> in <b>O</b> xide)
BCECF	2',7',- <b>b</b> is-(2- <b>c</b> arboxy <b>e</b> thyl)-5-(and-6)- <b>c</b> arboxy <b>f</b> luorescein
CCD	engl. <b>C</b> harge <b>C</b> oupled <b>D</b> evice
OTS	<b>O</b> ctadecyl <b>t</b> richlorosilan
NaOH	Natriumhydroxid
PS	Polystyrol
SiO <sub>2</sub>	Silica
FIB	fokussierter Ionenstrahl (engl. <b>F</b> ocused <b>I</b> on <b>B</b> eam)
μCP	Mikrokontakt Stempeln (engl. <b>M</b> icro <b>C</b> ontact <b>P</b> rinting)
SAM	engl. <b>S</b> elf <b>A</b> ssembled <b>M</b> onolayer
PDMS	<b>P</b> oly <b>d</b> imethylsiloxane
CLCL	Entmischung einer kolloidalen Suspension (engl. <b>C</b> olloidal- <b>L</b> iquid- <b>C</b> olloidal- <b>L</b> iquid)
HD	harte Scheiben (engl. <b>H</b> ard <b>D</b> iscs)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. <b>D</b> ensity <b>F</b> unctional <b>T</b> heory)
DDFT	Dynamische Dichtefunktionaltheorie (engl. <b>D</b> ynamical <b>D</b> ensity <b>F</b> unctional <b>T</b> heory)
SEM	engl. <b>S</b> canning <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscope
FITC	Fluoreszenzfarbstoff Fluoreszin (engl. <b>F</b> luorescein <b>I</b> sothiocyanate)
RITC	Fluoreszenzfarbstoff Rhodamin (engl. <b>R</b> hodamine <b>I</b> sothiocyanate)
APS	engl. (3- <b>a</b> minopropyl)triethoxysilane



# Abstract

The state and the physical properties of matter are governed by the forces acting between their elements. In Soft Matter systems such as colloidal suspensions various types of interactions occur. Most of these interactions are easily tunable, which allows to influence the structure and the phase behaviour of the investigated system (Yet07). For this reason colloidal suspensions are often used in order to model processes which occur on the atomic length scale, such as melting or crystallization. Micron-sized colloidal particles are large enough to be observed by means of optical techniques, which makes the observations more easily accessible than in atomic systems.

In this work the employment of critical Casimir forces as a novel interaction in colloidal model systems has been studied. 1978 Fisher and de Gennes predicted an attractive interaction, which can be induced between interfaces immersed in a critical binary mixture (FG78). Only few years ago this interactions could be measured directly (HHG<sup>+</sup>08; GMH<sup>+</sup>09). The interaction potential of a colloidal particle suspended in a critical mixture of water and 2,6-lutidin in front of a wall was measured for various temperatures close to the demixing point of the mixture. These measurements enable one to apply critical Casimir interactions in colloidal systems in a controllable way and hence provide a basis for the following work.

Critical Casimir interactions induced in a critical binary mixture depend in an extremely sensitive way both on the state of the solvent and on the properties of the interacting surfaces. Lateral confinement of thermal fluctuations of the solvent close to its continuous phase transition leads to induction of forces. This brings a considerable change in the effective pair potential of the colloidal particles suspended in such a solvent. Critical Casimir forces can cause a flocculation of the suspension induced by minute changes in the temperature of the sample. Both the amplitude and the sign of the forces can be controlled in a flexible way.

The nature of critical Casimir forces makes them extremely interesting to be exploited in colloidal model systems as a tunable interaction. The interparticle interactions can be tuned reversibly and in situ, and varied over a wide range. This can be done by small changes of the sample temperature, an experimentally easy accessible parameter. The sign of critical Casimir interactions depends only on the adsorption properties of the interacting surfaces, which can be adjusted by means of simple chemical modification techniques. Thereby it is rather irrelevant of which material the colloidal particles are made. The critical Casimir effect belongs to the realm of critical phenomena which are characterized by their universality. It allows systematic and quantitative studies of the interaction by means of simplified theoretical models (SHD03; VGMD07). Supplemented by theoretical predictions the interaction can be efficiently applied in experimental systems. Direct experimental measurements of the particle wall potentials by means of TIRM technique provide thereby essential information for understanding of the critical Casimir interactions (HHG<sup>+</sup>08; NHB09; NDH<sup>+</sup>11).

Other colloidal interactions, e.g. the electrostatic interaction between charged particles

---

([WOGM95](#)), or the depletion interaction ([HRK<sup>+</sup>03](#)), are tunable as well. However, the flexibility of changing the pair potential is often limited. In order to tune these interactions one has to vary parameters, which can not be changed experimentally in an easy way. In the first case one has to change the ion concentration of the solvent ([LCH<sup>+</sup>05](#)). In order to tune the entropic forces either the concentration or the size of the depletion agent have to be changed ([BH03](#)). Particularly, it is not easy to change these parameters reversibly, thus a preparation of new sample cells is likely required. Dipolar forces, which are a further example of tunable colloidal interactions, can easily be tuned in a reversible way by varying the external fields ([HEL<sup>+</sup>06](#); [LNV<sup>+</sup>10](#)). However, one relies on the use of additional complex equipment in order to induce this interaction ([SRBM08](#)). In comparison to the examples mentioned above critical Casimir interactions feature considerable advantages.

The aim of this work is to study the application of critical Casimir interactions in colloidal model systems. The work can thereby be divided in three main parts.

In chapter [4](#) chemical structuring of the substrates is implemented in order to influence colloidal suspensions. Adjusting the adsorption properties of the substrate one can influence the aggregation behavior of colloidal particles. Experimental results demonstrate a controlled aggregation of colloidal particles by means of critical Casimir forces. Chemical structuring of the substrate on the length scale comparable to the size of colloidal particles creates a laterally varying potential for particles which are dispersed above. These potentials are used in order to localize colloidal particles on defined places, similar to the way it could be done by means of optical tweezers ([Ash92](#)).

In chapter [5](#) a model for a binary fluid is implemented by means of a two dimensional binary colloidal system. The crucial interactions in the system are the critical Casimir forces, which induce a phase separation in an initially homogeneous mixture of two colloidal components with an opposite adsorption preference. The phase behavior of the system according to the composition of the colloidal mixture is controlled by minute variations of the sample temperature. Experimental results showing the phase behavior of the system are confirmed by theoretical predictions gained by means of simple theoretical models.

In chapter [6](#) the processes of the colloidal self assembly by means of critical Casimir forces becomes more complicated by structuring the surfaces of the colloidal particles. Colloidal particles exhibiting regions with different properties on their surfaces are called Janus particles ([Gen92](#)). By means of critical Casimir forces it is possible to induce directional interactions between these particles. This implies systems with a rich phase behavior and interesting structures appearing during self assembly processes. Different methods for structuring colloidal particles which can be employed in a critical water-2,6-lutidine system are described. Furthermore primarily experimental results demonstrating the aggregation of Janus particles due to anisotropic critical Casimir forces are presented.

The results shown in this work demonstrate the versatile applicability of critical Casimir forces in colloidal systems. Colloidal systems can be effectively manipulated employing the critical Casimir effect. Both model systems for basic research as well as applications for fabrication of colloidal structures with given geometry can be implemented.

---

Parts of this work have been published elsewhere:

1. F.Soyka, O.Zvyagolskaya, C.Hertlein, L.Helden, C.Bechinger, Critical Casimir forces in colloidal suspensions on chemically patterned surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 101, 208301 (2008)
2. M.Tröndle, O.Zvyagolskaya, A.Gambassi, D.Vogt, L.Harnau, C.Bechinger, S.Dietrich, Trapping colloids near stripes via critical Casimir forces, *Molecular Physics*, Volume 109, Issue 7, 1169 (2011)
3. O.Zvyagolskaya, A.Archer, C.Bechinger, Criticality and phase separation in a two-dimensional binary colloidal fluid induced by the solvent critical behaviour, *EPL*, 96, 28005 (2011)



# 1 Einleitung

Sowohl der Zustand als auch die physikalischen Eigenschaften der Materie hängen unmittelbar von der Art und Weise ab, in der ihre Bausteine miteinander interagieren. Im Bereich der weichen Materie, zu dem auch kolloidale Suspensionen zählen, existieren diverse Wechselwirkungen. Viele dieser Wechselwirkungen lassen sich bis zu einem gewissen Grad steuern ([Yet07](#)). Damit ist es möglich, die Struktur und das Phasenverhalten kolloidaler Systeme zu beeinflussen. Vorgänge, die auf der atomaren Längenskala stattfinden, beispielsweise das Schmelzen bzw. das Erstarren von Kristallen, können auf diese Weise mithilfe kolloidaler Suspensionen modelliert werden.

In dieser Arbeit wird eine neuartige, in kolloidalen Systemen existierende Wechselwirkung, die kritische Casimir-Wechselwirkung ([GMH<sup>+</sup>09](#)), untersucht. 1978 wurde von Fisher und de Gennes eine attraktive fluktuationsinduzierte Wechselwirkung zwischen den in binären kritischen Flüssigkeiten suspendierten Oberflächen vorhergesagt ([FG78](#)). Erst vor kurzem konnte diese Wechselwirkung erstmalig an einem kolloidalen System experimentell direkt nachgewiesen werden ([HHG<sup>+</sup>08](#)). In einem kritischen Wasser-2,6-Lutidin-System wurde das Wechselwirkungspotential von einem kolloidalen Teilchen, das sich vor einem Substrat befindet, in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe ermittelt. Diese Messungen ermöglichen eine kontrollierte Anwendung der kritischen Casimir-Wechselwirkungen in kolloidalen Systemen und stellen somit die Basis für die vorliegende Arbeit dar.

Die kritische Casimir-Wechselwirkung ist eine Wechselwirkung, die in binären kritischen Mischungen induziert werden kann und extrem sensitiv sowohl von der Temperatur der Probe als auch von der Beschaffenheit der wechselwirkenden Oberflächen abhängt. Kritische Casimir-Kräfte werden in der Nähe des kontinuierlichen Phasenübergangs durch das Eingrenzen der thermischen Fluktuationen des Lösungsmittels induziert. Dadurch wird eine erhebliche Änderung des effektiven Paarpotentials zwischen den kolloidalen Teilchen hervorgerufen. Die kritischen Casimir-Kräfte können durch minimale Temperaturänderungen eine kolloidale Suspension zur Flokkulation bringen. Sowohl die Amplitude als auch das Vorzeichen der induzierten Kräfte lassen sich dabei flexibel anpassen.

Der Charakter der kritischen Casimir-Kräfte macht diese Wechselwirkung äußerst interessant, um sie in kolloidalen Modellsystemen als steuerbare Wechselwirkung einzusetzen. Die Wechselwirkungen zwischen den kolloidalen Teilchen können in-situ beliebig und reversibel über einen großen Bereich variiert werden. Dies geschieht über kleinste Änderungen der Temperatur, eines experimentell leicht zugänglichen Parameters. Zur Erzeugung der Wechselwirkung ist es nicht von Bedeutung, aus welchem Material die kolloidalen Teilchen bzw. das Lösungsmittel bestehen. Es ist lediglich erforderlich, die Oberfläche der Teilchen in geeigneter Weise chemisch zu modifizieren, was relativ einfach ist. Kritische Phänomene, zu denen auch der kritische Casimir-Effekt zählt, zeichnen sich durch ihre Universalität aus. Dies erlaubt systematische quantitative Untersuchungen der Wechselwirkung mithilfe geeigneter charakteristischer theoretischer Modelle ([SHD03](#); [VGMD07](#)). Unterstützt durch theoretische Vorhersagen können die

---

Wechselwirkungen in experimentellen Systemen effizient eingesetzt werden. Dabei liefern die direkten experimentellen Messungen der Partikel-Wand-Potentiale mittels der TIRM-Methode essentielle Informationen, die zum Verstehen der kritischen Casimir-Wechselwirkungen wesentlich beitragen ([HHG<sup>+</sup>08](#); [NHB09](#); [NDH<sup>+</sup>11](#)).

Andere kolloidale Wechselwirkungen, wie die Coulomb-Wechselwirkung zwischen elektrisch geladenen Teilchen ([WOGM95](#)) oder die entropische Wechselwirkung ([HRK<sup>+</sup>03](#)), im engl. *Depletion Interaction* genannt, lassen sich ebenfalls steuern. Die Flexibilität bei der Veränderung des Paarpotentials ist dabei jedoch oft eingeschränkt. Die Ionenkonzentration bzw. die Konzentration des Depletion-Agents sind Parameter, die die oben genannten Wechselwirkungen beeinflussen ([LCH<sup>+</sup>05](#); [BH03](#)). Sie können nicht ohne weiteres im Laufe eines Experiments reversibel variiert werden. Hierfür ist es oft notwendig neue Probenzellen zu präparieren. Bei induzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die als ein weiteres Beispiel für steuerbare Wechselwirkungen genannt werden können, können zwar die zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte über die Stärke der äußeren Felder reversibel variiert werden ([HEL<sup>+</sup>06](#); [LNV<sup>+</sup>10](#)). Zum Induzieren dieser Wechselwirkung ist man jedoch auf die Verwendung von zusätzlichen aufwendigen Anordnungen angewiesen ([SRBM08](#)). Im Vergleich dazu weist die kritische Casimir-Wechselwirkung bedeutende Vorteile auf.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Anwendung der kritischen Casimir-Kräfte in kolloidalen Modellsystemen zu untersuchen. In Kapitel 2 werden dazu die theoretischen Grundlagen des kritischen Casimir-Effekts erklärt und die wesentlichen Experimente diskutiert, die zur Untersuchung der kritischen Casimir-Wechselwirkungen bereits durchgeführt wurden. Außerdem werden weitere, für das verwendete experimentelle System relevante kolloidale Wechselwirkungen erläutert.

Kapitel 3 befasst sich mit den experimentellen Aufbauten, die zur Generierung der kritischen Casimir-Wechselwirkungen in kolloidalen Systemen erforderlich sind. Die Experimente werden in einer kritischen binären Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin durchgeführt. Einer der beiden wichtigsten Faktoren bei der Erzeugung der kritischen Casimir-Kräfte ist die chemische Modifizierung der Oberflächen, durch welche in erster Linie das Vorzeichen der Kräfte bestimmt wird. Der zweite essentielle Faktor ist die Regulierung der Temperatur, welche die Stärke der Wechselwirkung vorgibt. Temperaturstabilisierung ist dabei besonders bei den Messungen, die über einen längeren Zeitabschnitt stattfinden, wichtig. Es werden ebenfalls die Methoden der Videomikroskopie beschrieben, die zur Untersuchung des experimentellen Systems eingesetzt werden.

In Kapitel 4 werden experimentelle Ergebnisse präsentiert, welche eine kontrollierte Aggregation in kolloidalen Systemen mittels der kritischen Casimir-Wechselwirkung demonstrieren. Weil das Vorzeichen der kritischen Casimir-Wechselwirkung von Adsorptionseigenschaften der wechselwirkenden Oberflächen abhängt, bietet sich die Möglichkeit, die laterale Bewegung der kolloidalen Teilchen auf chemisch strukturierten Substraten lokal einzuschränken. Auf diese Weise können kolloidale Systeme manipuliert werden, indem sowohl einzelne kolloidale Teilchen festgehalten als auch mehrere kolloidale Teilchen kontrolliert angeordnet werden.

In Kapitel 5 wird ein Modell einer binären Flüssigkeit mithilfe eines zweidimensionalen zweikomponentigen kolloidalen Systems realisiert. Die ausschlaggebenden Wechselwirkungen im System sind dabei die kritischen Casimir-Wechselwirkungen, die in einer homogenen Mischung aus zwei Kolloidsorten, die jeweils einen Unterschied in der Oberflächenadsorptionspräferenz aufweisen,

eine Phasenseparation erzwingen können. Das Phasenverhalten des Systems wird durch eine minimale Variation der Temperatur, die eine Änderung der effektiven Wechselwirkungen zwischen den kolloidalen Teilchen hervorruft, sowie durch eine Variation der Zusammensetzung der kolloidalen Mischung untersucht. Dabei kann das mithilfe einfacher Modelle theoretisch vorhergesagte Phasenverhalten des Systems durch experimentelle Ergebnisse bestätigt werden. In Kapitel 6 werden die Mechanismen der Selbstorganisation der kolloidalen Teilchen mithilfe der kritischen Casimir-Kräfte um einen Schritt erweitert, indem auch eine chemische Strukturierung der Kolloidoberflächen vorgenommen wird. Kolloidale Teilchen, die auf ihrer Oberfläche Bereiche mit unterschiedlichen Eigenschaften aufweisen, werden als Janus-Teilchen bezeichnet ([Gen92](#)). Zwischen solchen kolloidalen Teilchen können richtungsabhängige Wechselwirkungen induziert werden, die ein reiches Phasenverhalten bei der Selbstorganisation der kolloidalen Teilchen versprechen. Es werden Methoden zur Strukturierung der kolloidalen Teilchen beschrieben, die in einem Wasser-2,6-Lutidin-System verwendet werden können. Des Weiteren werden die ersten experimentellen Ergebnisse bei der Aggregation der Janus-Teilchen aufgrund der anisotrop wirkenden kritischen Casimir-Kräfte demonstriert.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse zeigen anhand mehrerer Beispiele die vielseitige Anwendbarkeit des kritischen Casimir-Effekts in kolloidalen Systemen. Unter Ausnutzung des Effekts können kolloidale Systeme effizient manipuliert werden. Dabei können sowohl kolloidale Modellsysteme im Bereich der Grundlagenforschung als auch praktische Anwendungen zur Herstellung kolloidaler Strukturen mit einer vorgegebenen Geometrie kreiert werden.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

1. F.Soyka, O.Zvyagolskaya, C.Hertlein, L.Helden, C.Bechinger, Critical Casimir forces in colloidal suspensions on chemically patterned surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 101, 208301 (2008)
2. M.Tröndle, O.Zvyagolskaya, A.Gambassi, D.Vogt, L.Harnau, C.Bechinger, S.Dietrich, Trapping colloids near chemical stripes via critical Casimir forces, *Molecular Physics*, Volume 109, Issue 7, 1169 (2011)
3. O.Zvyagolskaya, A.Archer, C.Bechinger, Criticality and phase separation in a two-dimensional binary colloidal fluid induced by the solvent critical behaviour, *EPL*, 96, 28005 (2011)



## 2 Grundlagen zu kolloidalen Systemen

Als kolloidale Teilchen werden mesoskopische, zwischen einigen 10 nm und einigen  $\mu\text{m}$  große Partikel oder Flüssigkeitströpfchen bezeichnet, die in einem anderen Medium – einer Flüssigkeit oder einem Gas – dispergiert sind. Je nach Aggregatzustand der Komponenten wird zwischen Emulsionen (flüssige Tröpfchen in einer anderen Flüssigkeit), Aerosolen (feste oder flüssige Teilchen in einem Gas) oder Suspensionen (Feststoffteilchen in einer Flüssigkeit) unterschieden (DW99). Im Bereich der Grundlagenforschung verwendete Suspensionen bestehen aus Kolloidteilchen, deren physikalische Eigenschaften äußerst mannigfaltig sein können. Je nach Substanz können die Kolloidteilchen mit äußeren Feldern, beispielsweise mit Licht, beeinflusst werden. Ihre Oberflächen können unterschiedlich behandelt sein, was charakteristische Wechselwirkungen zwischen den Teilchen erlaubt. Wegen der vielen Beeinflussungsmöglichkeiten von außen sowie wegen der Flexibilität bei der Anpassung der Paarwechselwirkungen zwischen den Teilchen, werden kolloidale Suspensionen gerne als Modell für molekulare oder atomare Systeme verwendet.

Ein weiterer Grund für die Verwendung der kolloidalen Teilchen als Modellsysteme ist ihre mesoskopische Größe. Die Größen- und Zeitskala ihrer Bewegung erlaubt es, die Dynamik des Systems mittels der einfachen optischen Mikroskopie zu erfassen. Kolloidale Teilchen führen in der flüssigen Umgebung eine Zitterbewegung aus, die als Brownsche Bewegung bekannt ist. Unter Verwendung der Boltzmann-Statistik lassen sich daraus die Wechselwirkungspotentiale der kolloidalen Teilchen bestimmen.

In dieser Arbeit stellen in erster Linie die kritische Casimir-Wechselwirkung und deren Auswirkungen auf kolloidale Systeme den Gegenstand der Untersuchungen dar. Diese temperaturabhängigen fluktuationsinduzierten Kräfte können mit wenig Aufwand generiert werden, wobei sich sowohl das Vorzeichen als auch die Amplitude dieser Kräfte flexibel steuern lassen. In kolloidalen Suspensionen sind stets auch andere Wechselwirkungen vorhanden. Diese sind im Gegensatz zu den kritischen Casimir-Kräften kaum temperaturabhängig und können im verwendeten System als konstante Hintergrundkräfte betrachtet werden. Das gesamte Wechselwirkungspotential eines kolloidalen Teilchens  $\Phi_{tot}$  setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

$$\Phi_{tot} = \Phi_{cas} + \Phi_{el} + \Phi_{grav} + (\Phi_{vdW}) \quad (2.1)$$

Neben der kritischen Casimir-Kraft  $\Phi_{cas}$ , die auftritt, wenn das kolloidale Teilchen sich in einer nahe-kritischen binären Mischung befindet, wirken die elektrostatischen Kräfte  $\Phi_{el}$  und die Gravitationskräfte  $\Phi_{grav}$ . Auf sehr kleinen Abständen zwischen den Körpern sind auch die van der Waals-Kräfte vorhanden, die in der Regel jedoch vernachlässigt werden können.

### 2.1 Fluktuationsinduzierte Kräfte

Eine räumliche Einschränkung von Fluktuationen durch die Einführung von Randbedingungen im System führt allgemein zu einer Änderung der Grundzustandsenergie des Systems und damit zu

## 2.1. FLUKTUATIONSINDUZIerte KRÄFTE

einer Wechselwirkung zwischen den einschränkenden Oberflächen. Zu den fluktuationsinduzierten Kräften zählt sowohl der in dieser Arbeit verwendete *kritische* Casimir-Effekt (FG78), als auch die in der Quantenelektrodynamik auftretende Casimir-Kraft, die 1948 vom niederländischen Physiker Hendik Casimir vorhergesagt und nach ihm benannt wurde.

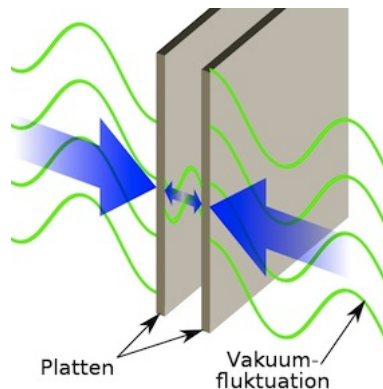
### 2.1.1 QED Casimir-Effekt

H. Casimir sagte voraus, dass eine Einschränkung von Vakuumfluktuationen durch zwei parallele metallische Platten zu attraktiven Kräften zwischen den Platten führt (Cas48). 1958 konnte dieser Effekt erstmals experimentell nachgewiesen werden (Spa58).

Anschaulich kann das Auftreten der Casimir-Wechselwirkung folgendermaßen erklärt werden. In der Quantenfeldtheorie ist das elektromagnetische Feld quantisiert. Es ist aus Eigenschwingungen mit einer Frequenz  $\omega$ , so genannten Moden, aufgebaut. Sind diese Moden im Vakuum von zwei leitenden Platten eingegrenzt, so muss die Komponente des elektrischen Feldes, welche parallel zu den Oberflächen verläuft, an den Oberflächen der Platten verschwinden. Zwischen den Platten kann nur eine begrenzte Anzahl an Moden existieren. Parallel zur  $x$ -Richtung sind es nur solche, deren Wellenlänge das Vielfache des Abstandes  $L$  zwischen den Platten ausmacht, für die also gilt:  $k_x = n\pi/L$ . Dem Modenspektrum entspricht ein Energiespektrum, das außerhalb der Platten unbegrenzt und kontinuierlich, zwischen den Platten aber begrenzt und diskret ist. Die Energie des Systems, die sich durch das Aufsummieren aller erlaubten Moden ergibt, wird minimiert, wenn die Platten sich gegenseitig annähern. Dies resultiert in einer attraktiven Kraft, die auf die Platten wirkt. Für die Casimir-Kraft zwischen zwei Platten der Fläche  $S$ , die sich im Abstand  $L$  voneinander befinden, gilt folgender Ausdruck:

$$\frac{F_c}{S} = -\frac{\pi^2}{240} \frac{\hbar c}{L^4} \quad (2.2)$$

Dabei ist  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Die obige Formel ist nur einer der Grenzfälle der allgemeineren Lifshitz-Formel (Lif56; LP80), die auch für dielektrische Platten und ein dielektrisches Medium zwischen den Platten anstelle von Vakuum gültig ist. Die retardierte sowie die nicht-retardierte van der Waals-Wechselwirkung, die



**Abbildung 2.1:** Skizze zur Veranschaulichung des quantenelektrodynamischen Casimir-Effekts. Vakuumfluktuationen werden durch leitende Platten eingeschränkt. Die Randbedingungen führen zu einem höheren äußeren Strahlungsdruck und damit zu anziehenden Kräften zwischen den Platten. Abb. aus (QED).

jeweils für große bzw. kleine Abstände gelten, stellen ebenfalls Grenzfälle dieser ausgedehnten Betrachtungsweise dar (vgl. Kap. 2.4.2). Neben den materialabhängigen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon(\omega)$  spielt auch die Geometrie der einschränkenden Oberflächen eine entscheidende Rolle für das Vorzeichen und die Amplitude der Lifshitz-Kräfte.

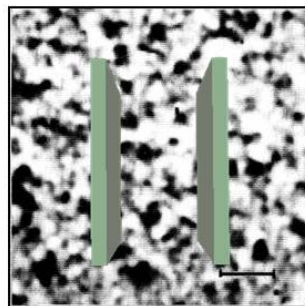
### 2.1.2 Analogie in der Thermodynamik

1978 wurde von Fisher und de Gennes ein Effekt vorhergesagt, der aus Analogiegründen *kritischer Casimir-Effekt* genannt wurde (FG78). Beim kritischen Casimir-Effekt besteht eine Ähnlichkeit mit dem ursprünglichen quantenelektrodynamischen Casimir-Effekt. Allerdings werden in diesem Fall nicht die elektromagnetischen Feldfluktuationen, sondern die durch thermodynamische Effekte hervorgerufenen *kritischen* Fluktuationen des Ordnungsparameters  $\phi$  eines Fluids eingeschränkt. Eine räumliche Begrenzung kann beispielsweise durch zwei Oberflächen, die in eine binäre Mischung eingeführt werden, realisiert werden (vgl. Abb. 2.2). Die Oberflächen wechselwirken auf unterschiedliche Weise mit den beiden Flüssigkeitskomponenten und schränken dadurch die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten für die Fluktuationen ein. Dies resultiert in einer Kraft, deren Reichweite und Amplitude von der Stärke der Fluktuationen abhängt.

In der Nähe eines kritischen Punktes werden alle mikroskopischen Details eines Systems irrelevant, das Verhalten eines kritischen Systems lässt sich dabei durch universelle Skalengesetze beschreiben. Der kritische Casimir-Effekt besitzt somit einen universellen Charakter und gilt nicht nur in den bereits von den Entdeckern genannten Kolloidsystemen in binären Flüssigkeiten. Es gibt eine ganze Reihe anderer Systeme, in welchen eine Eingrenzung von Fluktuationen zu Kräften führt. Dazu zählen beispielsweise  $^4\text{He}$ -Systeme vor dem Phasenübergang zum suprafluiden Zustand (GC99) oder dünne Benetzungsfilme einer binären Mischung in der Nähe der Flüssig-Gas-Koexistenzlinie (FYP05).

## 2.2 Kritischer Casimir-Effekt - theoretische Vorhersagen

In kritischen Systemen treten kurz vor dem Phasenübergang kritische Fluktuationen auf. Es handelt sich um Fluktuationen des sogenannten Ordnungsparameters, der vom einzelnen System abhängt. In einer kritischen binären Mischung ist der Ordnungsparameter durch den Unterschied



**Abbildung 2.2:** Skizze zur Veranschaulichung des kritischen Casimir-Effekts. Kritische Konzentrationsfluktuationen werden durch zwei Oberflächen eingeschränkt. Der Balken zeigt die typische Größenskala der Fluktuationen, die Korrelationslänge  $\xi$ .

zwischen der lokalen und der mittleren Konzentration einer der beiden Mischungskomponenten gegeben. Die Fluktuationen werden in der Nähe des kritischen Punktes verstärkt, was sie dadurch langreichweitig werden lässt. Die Längenskala der Fluktuationen, die als Korrelationslänge  $\xi$  bezeichnet wird, wächst mit der Annäherung der Temperatur  $T$  an den kritischen Punkt  $T_c$  und divergiert nach einem Potenzgesetz

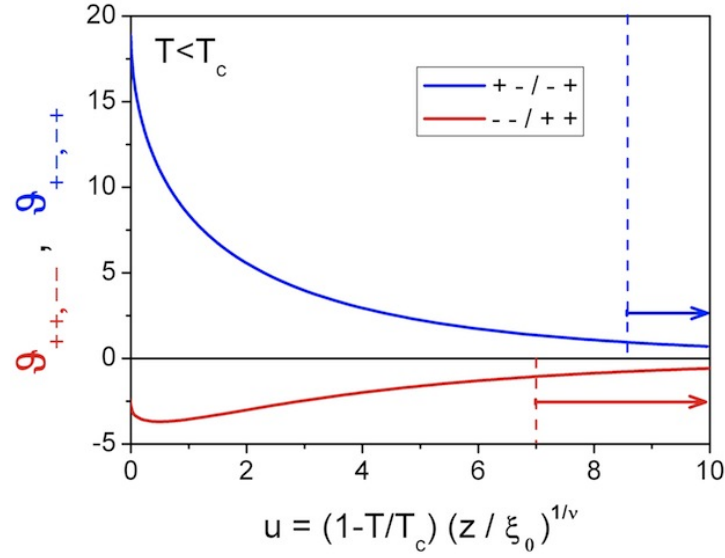
$$\xi = \xi_0 \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^{-\nu} \quad (2.3)$$

Dabei ist  $\xi_0$  die mikroskopische Längenskala des Systems, die ungefähr der Reichweite der molekularen Wechselwirkungen in der Flüssigkeit entspricht. Im für die folgende Arbeit relevanten experimentellen System, einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung (vgl. Kap. 3.1), wurde die Amplitude der Korrelationslänge mittels Lichtstreuexperimenten zu  $\xi_0 \approx 0.2 \text{ nm} \pm 0.02 \text{ nm}$  bestimmt (GCSP72; NDH<sup>+</sup>11).

$\nu$  ist der für eine Universalitätsklasse des Phasenübergangs spezifische kritische Exponent. Eine Universalitätsklasse beinhaltet unterschiedliche physikalische Systeme, bei welchen sich das Verhalten der kritischen Kräfte unabhängig von der Art und mikroskopischen Gegebenheiten des Systems mittels einer universellen Funktion beschreiben lässt. Eine kritische binäre Mischung, wie das Wasser-2,6-Lutidin-Gemisch, gehört zu der dreidimensionalen Ising-Universalitätsklasse, für die der Exponent  $\nu = 0.63$  beträgt. Weitere Systeme, die ebenfalls zur Ising-Universalitätsklasse gehören und demnach gleichen Gesetzmäßigkeiten folgen, wären eine einkomponentige Flüssigkeit in der Nähe des kritischen Punktes des Phasenübergangs zwischen flüssig und gasförmig oder ein uniaxialer Ferromagnet, dessen magnetische Spins zwei Zustände (up, down) einnehmen können. Der große Unterschied in den mikroskopischen Gegebenheiten der genannten Systeme zeigt den universellen Charakter der kritischen Casimir-Kräfte auf. Als weitere Universalitätsklassen wären die XY- und die Heisenberg-Universalitätsklasse zu nennen. Zur XY-Universalitätsklasse gehört beispielsweise  $^4\text{He}$  am  $\lambda$ -Übergang (VGMD07).

Neben der Oberflächengeometrie sind die Oberflächenuniversalitätsklassen, oder die *Randbedingungen*, ein weiterer wichtiger Parameter, der die kritischen Casimir-Kräfte bestimmt. Es sind die chemischen Adsorptionseigenschaften der Oberflächen, die das Fluktuationsspektrum begrenzen. Geometrien wie eine Kugel-Wand-, Kugel-Kugel- oder Film-Geometrie sind für diese Arbeit relevant und werden später noch erläutert. Im Folgenden werden die Randbedingungen oft mit *BC*, engl. *boundary conditions*, abgekürzt. Durch die Adsorptionspräferenz der Oberfläche wird ein symmetriebrechendes Oberflächenfeld aufgebaut. Man spricht von einer (+) bzw. (−) Randbedingung, je nachdem, welche Komponente der binären Mischung bevorzugt wird. Im aktuellen System ist mit + immer eine Präferenz für 2,6-Lutidin und mit − eine Präferenz für Wasser gemeint. Die Kombination der begrenzenden Oberflächen wird für das Vorzeichen der Kraft ausschlaggebend sein. Man unterscheidet dabei zwischen symmetrischen Randbedingungen, (++) oder (−−) BC, wenn zwei Oberflächen jeweils gleicher Präferenz gegenüberstehen, und den antisymmetrischen Randbedingungen, (+−) oder (−+) BC, wenn jeweils unterschiedliche Oberflächen die Fluktuationen eingrenzen.

Für eine gegebene Universalitätsklasse, gegebene Randbedingungen, und eine gegebene Geometrie lässt sich nun für die kritische Casimir-Kraft eine universelle Skalenfunktion  $\vartheta(x)$  aufstellen. Für die Wechselwirkung sind dabei die einzelnen molekularen Details der eventuell unterschiedlichen Systeme ohne Bedeutung, solange der Abstand zwischen den Oberflächen  $L$  und die



**Abbildung 2.3:** Skalenfunktionen  $\vartheta$  für symmetrische ( $++$ ,  $--$ ) und antisymmetrische ( $+-$ ,  $-+$ ) Randbedingungen für eine Kugel-Wand-Geometrie, berechnet mittels der Derjaguin-Näherung aus den Skalenfunktionen für eine Film-Geometrie (VGMD07). Vertikale gestrichelte Linien und Pfeile zeigen ungefähr den experimentell zugänglichen Parameterbereich. Die Abbildung wurde aus (HHG<sup>+</sup>08) übernommen. Es wird nur der für diese Arbeit relevante Teil der Skalenfunktionen für die Temperaturen  $T < T_c$  gezeigt.

Korrelationslänge der Fluktuationen  $\xi$  die molekulare Längenskala  $\xi_0$  vielfach übersteigen. Die meisten theoretischen Untersuchungen befassen sich mit einer Film-Geometrie zwischen zwei planaren Oberflächen. Sowohl für symmetrische als auch für antisymmetrische Randbedingungen existieren dazu Skalenfunktionen  $\vartheta_{+,+}(x)$  und  $\vartheta_{+,-}(x)$ , die mithilfe von Monte Carlo-Simulationen ermittelt wurden (VGMD07; VGMD09). Demnach skalieren die kritischen Casimir-Kräfte nach folgendem Ausdruck:

$$\frac{F_c(T, L)}{S} = \vartheta(\tau(L/\xi_0)^{1/\nu}) \frac{k_B T}{L^3}, \quad (2.4)$$

wobei  $S$  die Fläche der wechselwirkenden Oberflächen und  $\tau = (T_c - T)/T_c$  die reduzierte Temperaturabweichung des Systems von der kritischen Temperatur  $T_c$  darstellen.

Diese Geometrie kann gut bei Benetzungsfilmen realisiert werden, wenn Flüssigkeiten beim Übergang von der Zweiphasenkoexistenz zu einer Phase in der Nähe ihrer kritischen Endpunkte untersucht werden (GC99; FYP05). Für eine Kugel-Wand- bzw. eine Kugel-Kugel-Geometrie, die in den kolloidalen Systemen vorkommen, existieren die Ergebnisse für die Skalenfunktionen nur innerhalb der Molekularfeldtheorie (SHD03). Sie gelten für beliebige Parameter, unter anderem für große Teilchenentfernungen und kleine Krümmungsradien. Leider existiert kein analytischer Ausdruck für die Skalenfunktion in der 3D-Ising-Universalitätsklasse. Es können jedoch die Ergebnisse der Monte Carlo-Simulationen für die Skalenfunktionen in der Film-Geometrie verwendet werden, unter der Bedingung, dass die Abstände  $z$  zwischen den Objekten mit Radius  $R$  klein sind bzw. wenn  $R/z \ll 1$  gilt, und die Derjaguin-Näherung angewendet werden kann. Ihr zufolge wird die gekrümmte Oberfläche eines kolloidalen Teilchens in parallel zur Wand (bzw. zum anderen kolloidalen Teilchen) liegende Ringe mit einer infinitesimal kleinen Fläche  $dS$  aufgeteilt. Vorausgesetzt, dass für die kritischen Casimir-Kräfte Additivität gilt, können dann die für die

einzelnen Ringpaare in der Film-Geometrie berechneten Beiträge  $dF_c$  zur Gesamtkraft  $F_c$  integriert werden.

Die damit gewonnenen Skalenfunktionen  $\vartheta$  für eine Kugel-Wand-Geometrie sind in Abb. 2.3 zu sehen. Die Abszissenvariable  $u = (1 - T/T_c)(z/\xi_0)^{1/\nu}$  beinhaltet gleich zwei experimentell zugängliche Parameter, den kürzesten Abstand zwischen den Oberflächen  $z$  sowie den wichtigsten Kontrollparameter, die Temperaturdifferenz bis zum kritischen Punkt  $\Delta T = T_c - T$ . Das Skalenverhalten der kritischen Casimir-Kräfte ist so, dass durch die Verringerung der beiden Parameter die Amplitude der Wechselwirkung ansteigt. Ein weiterer außerordentlich wichtiger Punkt ist die Richtungsänderung der Kraft, die beim Wechsel der Randbedingungen stattfindet. Bei symmetrischen Randbedingung  $((++, --) \text{ BC})$  sind die kritischen Casimir-Kräfte attraktiv, bei antisymmetrischen Randbedingungen  $((+-, -+) \text{ BC})$  drehen die Kräfte ihr Vorzeichen um und werden repulsiv.

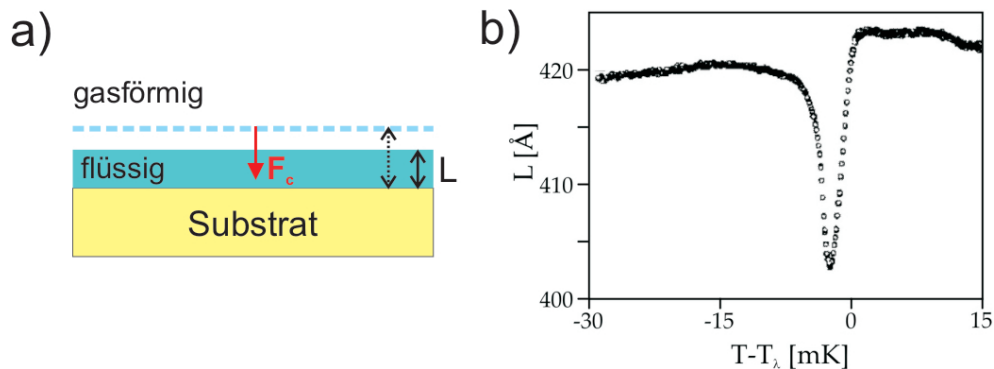
Wie man der Abb. 2.3 entnehmen kann, ist bei der Messung der Kräfte in einem kolloidalen System nicht der ganze Parameterbereich zugänglich. Wegen einem endlichen minimalen Abstand  $z$  zwischen den Objekten, der aufgrund der elektrostatischen Abstoßung gegeben ist (vgl. Kap. 2.4.3), sowie wegen einer experimentell begrenzt möglichen Annäherung der Temperatur an den kritischen Punkt, treten nur größere Werte für den Parameter  $u$  auf.

Mithilfe der Skalenfunktionen  $\vartheta$  aus Abb. 2.3 können sowohl kritische Casimir-Wechselwirkungspotentiale in einer Kugel-Wand-, als auch in einer Kugel-Kugel-Geometrie ermittelt werden. In folgender Arbeit kommen beide Arten von Geometrien vor. Im letzteren Fall sollte lediglich beachtet werden, dass das Potential  $\Phi$  bei gleichem kürzesten Abstand  $z$  zwischen den wechselwirkenden Oberflächen um den Faktor 2 kleiner wird (SHD03). Dies resultiert aus dem größeren Abstand zwischen den parallelen Ringen bei der Durchführung der Derjaguin-Näherung in der Kugel-Kugel-Geometrie.

## 2.3 Kritische Casimir-Kräfte in experimentellen Systemen

### 2.3.1 Indirekte Beobachtung der Kraft

Nach der theoretischen Vorhersage der kritischen Casimir-Kräfte 1978 (FG78), gelang die erste indirekte Beobachtung der Wechselwirkung erstmals 1999 (GC99). Dies erfolgte bei der Untersuchung des  $\lambda$ -Übergangs in einem  $^4\text{He}$ -Film. Die kritischen Fluktuationen in einem kondensierten  $^4\text{He}$ -Film werden dabei zwischen der Gasphase und einem Substrat eingegrenzt (vgl. Abb. 2.4.a). Durch die Messung einer sich reduzierenden  $^4\text{He}$ -Filmdicke in der Nähe des kritischen Punktes beim Übergang des  $^4\text{He}$  zum suprafluiden Zustand wurde auf die Präsenz der attraktiven kritischen Casimir-Kräfte geschlossen (vgl. Abb. 2.4.b). In einem weiteren Experiment in einer binären Mischung aus  $^3\text{He}/^4\text{He}$  konnte mit der gleichen Methode der Filmdickenmessung auf die repulsiven kritischen Casimir-Kräfte in der Nähe des Tripelpunktes geschlossen werden. Die Vorzeichenänderung der Kraft wird dabei mit der Änderung der Randbedingungen erklärt (GC02; GC03). Als weitere Experimente zur indirekten Bestimmung der kritischen Casimir-Kräfte mittels Schichtdickenmessung in dünnen Flüssigkeitsfilmen, die sich an einem Phasenübergang befinden, werden folgende Arbeiten genannt (FYP05; ML99; ML00; RBM07). Dabei wurden unterschiedliche Systeme - Substrate und u.a. binäre Flüssigkeiten - verwendet, in



**Abbildung 2.4:** (a) Kondensierter He-Film, eingeschränkt durch das Substrat bzw. die Gasphase. Die Schichtdicke  $L$  des Films wird durch kritische Casimir-Kräfte modifiziert. (b) Temperaturabhängige Schichtdickenmessung eines He-Films in der Nähe des kritischen Punktes. Aus (GC99).

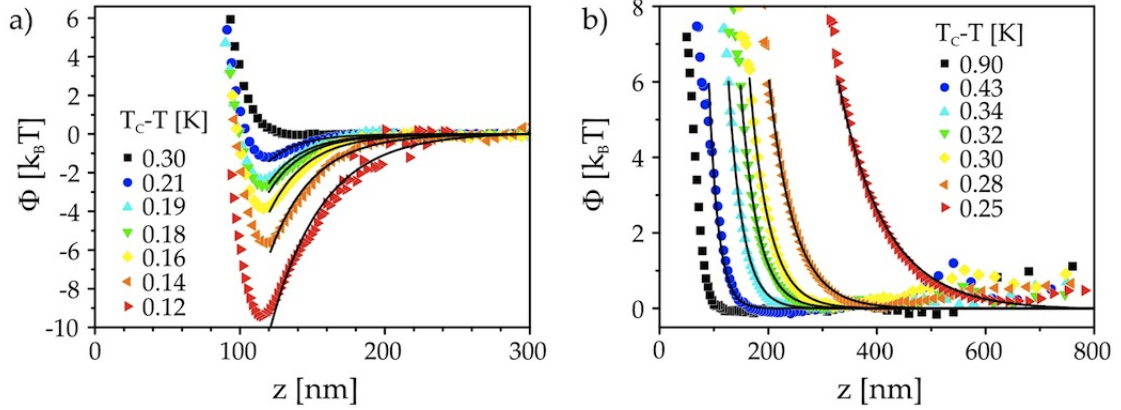
welchen jeweils symmetrische und antisymmetrische Randbedingungen ( $++$  BC und  $+-$  BC) sowie das Skalenverhalten der gemessenen Kräfte getestet wurden. Zur Schichtdickenbestimmung der Filme wurden Kapazitätsmessungen (Garcia et.al), Röntgenstrahl-Reflektivitätsmessungen (Fukuto et.al) oder Ellipsometrie (Mukhopadhyay et.al, Rafaï et.al) verwendet.

In kritischen kolloidalen Systemen ist eine Aggregation der Partikel bereits in der theoretischen Originalarbeit von Fisher und de Gennes genannt worden. Experimentell wurde dieses Verhalten in binären Mischungen nahe eines Phasenübergangs vielfach beobachtet, z. B. in (BE85; LPB98; BN99). Dabei ist der Mechanismus der Aggregation jedoch nicht auf die fluktuationsinduzierten kritischen Casimir-Kräfte zurückzuführen, solange es sich um Mischungen mit einer nicht-kritischen Komposition handelt. Es sind vielmehr die Benetzungseffekte, die die Bildung eines Flüssigkeitsfilms auf der Teilchenoberfläche verursachen (BD98). Diejenige Komponente, die beim gegebenen Mischungsverhältnis im Mangel ist, kondensiert auf den Teilchen, falls sie diese Komponente bevorzugen. Eine Minimierung der Oberflächenenergie durch die Vereinigung dieser Kondensationsfilme bei Kontakt führt zur Aggregation.

### 2.3.2 Direkte Messungen in kolloidalen Systemen

Die Schwierigkeit, die mit der direkten quantitativen Bestimmung der kritischen Casimir-Kräfte verbunden ist, ist auf relativ kleine Amplituden und Reichweiten dieser Wechselwirkung zurückzuführen. Typische Wechselwirkungspotentiale der mikroskopischen Objekte sind von der Größenordnung der thermischen Energie. Die dabei auftretenden Kräfte liegen im Pico- bis Femtonewtonbereich und erfordern besonders sensitive Messmethoden. TIRM (*Total Internal Reflection Microscopy*) ist eine äußerst sensitive Messmethode, die auf der evaneszenten Lichtstreuung basiert und in flüssigen kolloidalen Systemen angewendet wird. Sie wurde 1987 von Prieve et.al eingeführt und besitzt die nötige Auflösung im  $fN$ -Bereich (PF90).

Im Experiment von Hertlein et al. (HHG<sup>+</sup>08) konnten die kritischen Casimir-Kräfte erstmalig mittels der TIRM-Methode direkt gemessen werden. Es wurde das abstandsabhängige Wechselwirkungspotential zwischen einem kolloidalen Teilchen und einem Glassubstrat, die in einer kritischen Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin suspendiert waren, bestimmt. Mittels der TIRM-Methode kann die Höhe  $z$  des fluktuierenden Teilchens über dem Substrat aufgezeichnet werden.



**Abbildung 2.5:** Mittels der TIRM-Methode gemessene abstandsabhängige Wechselwirkungspotentiale zwischen einem kolloidalen Teilchen und einer Wand für unterschiedliche Temperaturen nahe  $T_c$ . (a) Symmetrische Randbedingungen, ein hydrophiles  $2.4\ \mu\text{m}$  großes Teilchen über einem hydrophilen Substrat. (b) Antisymmetrische Randbedingungen, ein  $3.7\ \mu\text{m}$  großes Teilchen mit einer Präferenz für Lutidin über einem hydrophilen Substrat. Schwarze durchgezogene Linien stellen die theoretischen Fits dar. Aus (HHG+08).

Über die Boltzmann-Statistik (vgl. Kap. 2.5.1) wird daraus das Wechselwirkungspotential  $\Phi(z)$  bzw. die Kraft  $F = -\frac{\partial\Phi(z)}{\partial z}$  zwischen dem Teilchen und dem Substrat ermittelt. Die aufgezeichneten Potentiale sind in der Abb. 2.5 zu sehen. Die Unterschiede in den Randbedingungen (symmetrische BC in Abb. 2.5.a bzw. antisymmetrische BC in Abb. 2.5.b) lassen sich durch eine relativ einfache chemische Modulation der Substratoberfläche bzw. durch die Wahl der Teilchen einstellen. Weit von der kritischen Temperatur ( $\Delta T = 0.3\ \text{K}$  bzw.  $0.9\ \text{K}$ ) tritt im Potential in beiden Fällen nur der Anteil auf, der durch die elektrostatische Coulomb-Abstoßung bedingt ist. Bei einer Annäherung an  $T_c$  erzeugen die steigenden attraktiven kritischen Casimir-Kräfte bei symmetrischen Randbedingungen (Abb. 2.5.a) eine sich immer weiter vertiefende Potentialmulde, bei antisymmetrischen Randbedingungen (Abb. 2.5.b) wird das Teilchen mit steigenden repulsiven Kräften immer höher über der Substratoberfläche angehoben. Das Skalenverhalten der gemessenen Potentiale  $\Phi_{ij}$  stimmt mit den theoretischen Vorhersagen überein, die unter Verwendung der Skalenfunktionen  $\vartheta_{ij}$  nach

$$\frac{\Phi_{ij}}{k_B T} = \frac{R}{z} \vartheta_{ij} \left( \frac{z}{\xi} \right) \quad (2.5)$$

ermittelt werden (HHG+08). Dabei ist  $R$  der Teilchenradius,  $z$  der Abstand zwischen den Oberflächen und  $\xi$  die temperaturabhängige Korrelationslänge, die mit Gl. 2.3 beschrieben wird.

In darauf folgenden Experimenten konnten unter Verwendung gleicher Messmethoden weitere Eigenschaften der kritischen Casimir-Kräfte untersucht werden. In (NHB09) wird experimentell gezeigt, dass die Amplitude der Wechselwirkungen sich nicht nur durch die Temperatur in der Nähe des kritischen Punktes, sondern auch durch die graduelle Änderung der Randbedingungen steuern lässt. In einer weiteren Arbeit (NDH+11) werden Effekte untersucht, die durch eine Zugabe von Ionen zu einer kritischen Mischung verursacht werden. Wie bereits in (BOS+09) gezeigt wurde, kann eine Variation der elektrostatischen Wechselwirkungen enorme Änderungen in einem kritischen binären System verursachen und unter anderem zu einer vielfachen Verstärkung der Amplitude der Wechselwirkung führen.

Unter Ausnutzung der kritischen Casimir-Kräfte können unterschiedlichste Systeme untersucht werden. Neben den Experimenten, die einen Teil dieser Arbeit darstellen und noch ausführlich erläutert werden, können auch andere neuere Arbeiten genannt werden. So wurden beispielsweise in (LMN<sup>+</sup>10; ZYHY11) die steuerbaren attraktiven Wechselwirkungen eingesetzt, um Glaseigenschaften von dichten kolloidalen Suspensionen zu erforschen.

## 2.4 Weitere Wechselwirkungen in kolloidalen Systemen

Kolloidale Systeme weisen einige typische Wechselwirkungen auf, die in den meisten Suspensionen vorliegen. Im Folgenden sollen Wechselwirkungen beschrieben werden, die auch in kritischen Wasser-2,6-Lutidin Systemen auftreten und einen temperaturunabhängigen Beitrag zum effektiven Potential liefern. Es sind die attraktive kurzreichweitige van der Waals-Wechselwirkung und die abgeschirmte elektrostatische Abstoßung, die auf die geladenen kolloidalen Teilchen in einem Elektrolyt einwirken. Die DLVO-Theorie beschreibt das Wechselspiel der beiden Wechselwirkungen und charakterisiert damit die Stabilität der kolloidalen Systeme. Sind die oben genannten Wechselwirkungen nicht zu stark ausgeprägt, so kann ein kolloidales System alleine mit dem einfachen Modell der *harten Kugeln* beschrieben werden. Außerdem wirkt auf alle kolloidale Teilchen die vertikal ausgerichtete Gravitationskraft.

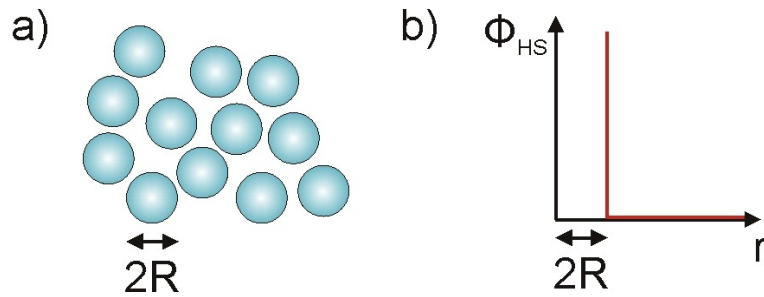
### 2.4.1 Modell harter Kugeln

Die einfachste mögliche Wechselwirkung zwischen den kolloidalen Teilchen ist die Abstoßung harter Kugeln. Die spiegelt den Umstand wider, dass harte Kolloidteilchen sich bei fehlender gegenseitiger Abstoßung unendlich nahe kommen können, sich jedoch beim Zusammenstoß nicht gegenseitig verformen oder durchdringen können. Ein Harte-Kugel-System ist in Abb. 2.6.a schematisch skizziert. Das Potential  $\Phi_{HS}$  (HS = hard sphere, engl.) für Teilchen mit dem Radius  $R$  im Abstand  $r$  der Teilchenmitten voneinander ist in Abb. 2.6.b gezeigt. Es ist unendlich für Abstände, die kleiner als der Partikeldurchmesser  $\sigma = 2R$  sind, und sonst gleich null:

$$\Phi_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & r \leq 2R \\ 0 & r > 2R, \end{cases} \quad (2.6)$$

Dieses Modell, in dem sonst keine anderen Wechselwirkungen berücksichtigt werden, erscheint trivial, ist jedoch eines der Wichtigsten in der statistischen Physik (Mul08). Damit lässt sich das Phasenverhalten von kolloidalen Systemen, amorphen Festkörper und Gläser, Flüssigkristallen oder granularer Materie bestimmen. Trotz der scheinbar einfachen Wechselwirkungen werden in solchen Systemen Phasenübergänge, metastabile Zustände und Entmischungen beobachtet. Es können sowohl einkomponentige Systeme als auch Mischungen untersucht werden. Verwandte Systeme mit anderen Formen oder Dimensionen, beispielsweise harte Stäbchen oder harte Scheiben, lassen sich mit dem gleichen Modell beschreiben.

In vielen kolloidalen Systemen gibt es zwischen den Teilchen in der Regel noch andere, sowohl attraktive als auch repulsive Wechselwirkungen. Für kolloidale Teilchen, deren repulsive Kräfte vernachlässigbar klein sind, die aber gleichzeitig auch bei kleinen Entfernungen nicht miteinander verkleben, kann für die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen das Harte-Kugel-Modell als



**Abbildung 2.6:** (a) Kolloidale Teilchen in einem Harte-Kugel-System. (b) Wechselwirkungspotential der harten Kugeln.

eine geeignete Näherung verwendet werden (PM86; YB03). In dieser Arbeit werden Kolloidsuspensionen in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung verwendet. Da in einem solchen System die elektrostatische Repulsion weitgehend abgeschirmt ist, kann auch hier bei der Modulation der Wechselwirkungen das Harte-Kugel-Modell angewendet werden.

### 2.4.2 Van der Waals-Wechselwirkung

Zwischen zwei polarisierbaren Atomen oder Molekülen können aufgrund der Asymmetrie, die in der Ladungsverteilung durch temporär fluktuierende induzierte Dipole entsteht, kurzreichweitige attraktive Kräfte verursacht werden. Sie sind als van der Waals- oder Dispersionskräfte bekannt (Par05; Isr06). Um die Kraft zwischen zwei ausgedehnten Körpern zu erhalten, können die Beiträge der Kräfte, die zwischen den einzelnen Molekülen wirken, paarweise aufsummiert werden. Das van der Waals-Potential zwischen zwei Molekülen hat eine  $1/r^6$ -Abhängigkeit. Abhängig von der Geometrie der wechselwirkenden Körper lässt sich das jeweilige Potential errechnen. Für das Potential zwischen zwei sphärischen kolloidalen Teilchen mit den Radien  $R_1$  bzw.  $R_2$ , deren Oberflächen sich im Abstand  $z$  voneinander befinden, erhält man nach der Integration in der Derjaguin-Näherung für  $z \ll R_i$ :

$$\Phi_{vdW}(z) = -\frac{A_H}{6z} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}, \quad \text{Teilchen – Teilchen} \quad (2.7)$$

wenn  $A_H$  die Hamaker-Konstante ist. Befindet sich ein sphärisches Teilchen mit dem Radius  $R$  im Abstand  $z$  vor einer planaren Oberfläche, so errechnet sich das van der Waals-Potential zu

$$\Phi_{vdW}(z) = -\frac{A_H R}{6z}, \quad \text{Teilchen – Wand} \quad (2.8)$$

Die Hamaker-Konstante  $A_H$  ist eine materialabhängige Konstante, die die effektive Stärke der van der Waals-Kraft angibt. Sie ist von der Polarisierbarkeit der beteiligten Medien abhängig und liegt für zwei im Wasser miteinander wechselwirkende Festkörper bei Werten im Bereich von  $10^{-19}$  J (Isr06). Dabei sind die Werte von  $A_H$  für Metalle etwa um den Faktor 20 größer als für Dielektrika. Deshalb ist die Anziehung zwischen den metallischen kolloidalen Teilchen in der Regel stärker, als zwischen den Partikeln aus Silica oder Polystyrol. Durch die van der Waals-Kräfte kann die Koagulation einer Suspension verursacht werden. Attraktive Kräfte können minimiert werden, wenn der Unterschied der Brechungsindizes der wechselwirkenden Körper und des umgebenden Mediums möglichst klein gehalten wird. Normalerweise trägt

zusätzlich die Ladung auf der Teilchenoberfläche und die dadurch verursachte elektrostatische Abstoßung zwischen den kolloidalen Teilchen dazu bei, die Suspension am Ausflocken zu hindern (vgl. Kap. 2.4.3).

### 2.4.3 Elektrostatische Wechselwirkung

Befinden sich kolloidale Teilchen oder Glassubstrate in einer wässrigen Umgebung, so erhalten diese durch Dissoziation der Oberflächengruppen eine elektrische Ladung. Die sauren Silanol-Gruppen beispielsweise, verleihen der Oberfläche eine negative Ladung ( $\text{SiOH} \rightleftharpoons \text{SiO}^- + \text{H}^+$ ), (BG01). Die Ionen, die entweder durch diese Dissoziationsprozesse in die Lösung gelangen, oder aus der Selbstdissoziation des Wassers stammen, oder als zusätzlicher Elektrolyt der Suspension zugegeben werden können, verteilen sich um die Partikel und schirmen deren Ladung ab. Dabei bilden sie sogenannte Doppellagen - die erste feste Schicht besteht aus Gegenionen der Kolloidladung, die zweite Schicht ist eine lose diffuse Schicht aus beiden Ionensorten, vgl. Abb. 2.7.a. Diese Schicht endet dort, wo die Ladungsneutralität in der Suspension erreicht wird. Nähern sich zwei solche geladenen Oberflächen, so wirken abstoßende Kräfte zwischen ihnen.

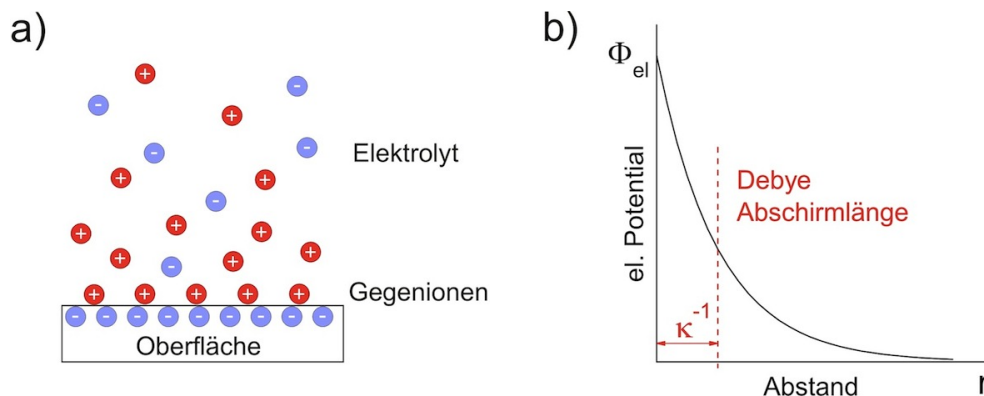
Das elektrostatische Potential zwischen einem kolloidalen Teilchen und einer Wand lässt sich durch das repulsive Coulomb-Potential, s. Abb. 2.7.b, beschreiben (GHLB01):

$$\Phi_{el}(r) = B_1 \exp(-\kappa r). \quad (2.9)$$

Dabei ist  $r$  der Abstand zwischen dem Teilchen und der Wand,  $\kappa$  die inverse Debye'sche Abschirmlänge und der Vorfaktor  $B_1$  hängt u. a., außer von den Ladungsdichten der beteiligten Oberflächen, selbst von  $\kappa$  ab. Die inverse Abschirmlänge  $\kappa$ ,

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon k_B T} \sum_i \rho_i^l z_i}, \quad (2.10)$$

hängt vor allem von der Ionenkonzentration  $\rho_i^l$  der Sorte  $i$  und von deren Wertigkeit  $z_i$  ab;  $e$  ist die Elementarladung und  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Eine Ionenzugabe zu der



**Abbildung 2.7:** (a) Aus Elektrolytionen bestehende Doppelschicht vor einer negativ geladenen Oberfläche. (b) Variation des elektrostatischen Potentials  $\Phi_{el}$  zwischen einem kolloidalen Teilchen und einer Wand in Abhängigkeit von seinem Abstand zur Oberfläche  $r$ .

## 2.4. WEITERE WECHSELWIRKUNGEN IN KOLLOIDALEN SYSTEMEN

Lösung trägt also zur Abschwächung der elektrostatischen Repulsion bei. Außerdem hängt die Ladung einer Oberfläche neben der Art ihrer Oberflächengruppen vom pH-Wert der Bulk-Lösung ab, denn dieser bestimmt, wie stark die Oberflächengruppen dissoziieren können.

Das abgeschirmte elektrostatische Potential zweier kolloidaler Teilchen hat nach der Debye-Hückel-Theorie die Form eines Yukawa-Potentials:

$$\Phi_{el}(r) = B_2 \frac{\exp(-\kappa r)}{r}. \quad (2.11)$$

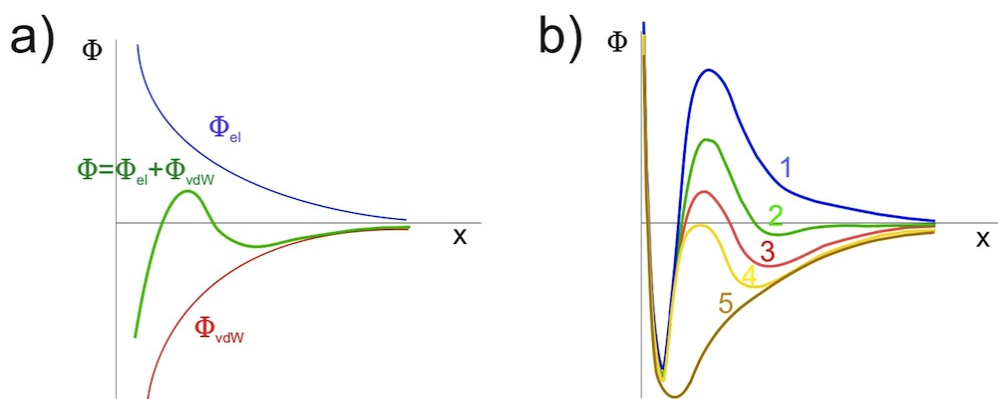
Dabei ist  $r$  der Teilchen-Teilchen-Abstand und der Vorfaktor  $B_2$  hängt u. a. von der Kolloidladungszahl  $Z$  und von der inversen Abschirmlänge  $\kappa$  ab.

In deionisierten wässrigen Suspensionen beträgt die Debye'sche Abschirmlänge je nach Deionisierungsgrad bis zu  $\kappa^{-1} = 800 \text{ nm}$ . Durch die Zugabe von Salz oder durch die Änderung des pH-Wertes der Lösung (wie im Fall einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung) kann die Abschirmlänge um 1 bis 2 Größenordnungen reduziert werden. Jedoch wird bei Werten unter  $\kappa^{-1} < 5 \text{ nm}$  die elektrostatische Abschirmung in der Regel viel zu schwach, um die anziehenden van der Waals-Wechselwirkungen zu kompensieren.

### 2.4.4 DLVO-Theorie

Damit eine Suspension stabil bleibt, d. h. damit die kolloidalen Teilchen miteinander nicht verklumpen und die Suspension nicht ausflockt, müssen zwischen den kolloidalen Teilchen auf kurzen Längenskalen die repulsiven Kräfte überwiegen. Eine verbreitete Möglichkeit, dies zu realisieren, beruht auf der elektrostatischen Wechselwirkung (vgl. Kap. 2.4.3).

Die DLVO-Theorie, benannt nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DL41; VO48) beschreibt, wie die geladenen kolloidalen Teilchen in einer Suspension miteinander wechselwirken. Die Wechselwirkung kann man als eine Kombination der kurzreichweitigen anziehenden van der Waals- und der langreichweitigen abstoßenden Coulomb-Kräfte beschreiben, vgl. Abb. 2.8.a. Das Gegenspiel dieser beiden Anteile bestimmt die Stabilität der kolloidalen Suspension. In Abb. 2.8.b



**Abbildung 2.8:** (a) Das DLVO-Potential (grün) als Kombination der attraktiven van der Waals- (rot) und der repulsiven elektrostatischen Wechselwirkung (blau),  $\Phi_{DLVO} = \Phi_{vdW} + \Phi_{el}$ . (b) Das DLVO-Potential als Funktion der Elektrolytkonzentration in der Kolloidsuspension. Die Ionenkonzentration steigt, gleichzeitig sinkt der Beitrag der elektrostatischen Abstoßung von 1  $\rightarrow$  5. Aus (Isr06).

sind einige mögliche resultierende DLVO-Potentiale skizziert. In Abhängigkeit von der Ionenkonzentration und damit von dem relativen Einfluss der einzelnen Komponenten ändert die Suspension ihre Eigenschaften. Bei einem geringen Salzgehalt (1) ist die Suspension stabil, bei einem etwas erhöhten Salzgehalt (2) kann sie durch die Bewegung der Partikel *kinetisch* stabilisiert werden. Bei einer immer kleiner werdenden Potentialbarriere (3, 4) fangen die kolloidalen Teilchen an, irreversibel miteinander zu koagulieren. Bei sehr hohen Salzkonzentrationen (5) tritt das Ausflocken der Suspension nach der kürzesten Zeit ein.

## 2.4.5 Gravitationskräfte

Im Schwerfeld der Erde sedimentieren die kolloidalen Teilchen in einer Suspension, da ihre Dichte normalerweise größer als die des Lösungsmittels ist ( $\rho_K > \rho_L$ ). Das Gravitationspotential ergibt sich zu

$$\Phi_G = m_e g z = \frac{4\pi}{3} R^3 (\rho_K - \rho_L) g z, \quad (2.12)$$

wenn  $m_e$  die effektive Masse des Teilchens im Lösungsmittel,  $R$  der Teilchenradius,  $g$  die Erdbeschleunigung und  $z$  die Position des Teilchens über dem Boden ist. Die Gewichtskraft des Partikels im Lösungsmittel bestimmt somit die Steigung des Potentials.

In einer verdünnten Suspension führt das Wechselspiel zwischen den Gravitationskräften, die die Partikel nach unten zwingen und der Entropie, die eine Gleichverteilung der Teilchen verursacht, zum Gleichgewicht, das in einem barometrischen Sedimentationsprofil resultiert. Der Volumenanteil der kolloidalen Teilchen  $\varphi$  ändert sich mit der Höhe  $z$  gemäß:  $\varphi(z) = \varphi_0 \exp(-z/L)$ . Dabei sind  $\varphi_0$  der Volumenanteil der kolloidalen Teilchen direkt über dem Boden und  $L$  die sogenannte Gravitationslänge  $L_g$ :

$$L_g = \frac{k_B T}{m_e g}. \quad (2.13)$$

Die Gravitationslänge gibt an, wie stark die Teilchen entlang der vertikalen Achse fluktuieren können. Unter Betrachtung dieser Größe lässt sich eine verdünnte, in einer Monolage sedimentierte kolloidale Suspension als ein drei- oder ein zweidimensionales System beschreiben.

## 2.5 Dynamik kolloidaler Teilchen

Die unregelmäßige Bewegung kolloidaler Teilchen, die bereits 1828 vom schottischen Botaniker Robert Brown beobachtet wurde, beruht auf der thermischen molekularen Bewegung des Lösungsmittels. Dies konnte 1905 von Albert Einstein ([Ein05](#)) gezeigt werden. Die Bewegung eines freien Brownschen Teilchens wird durch die Langevingleichung - hier in einer Dimension - beschrieben:

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} = f(t). \quad (2.14)$$

Auf der linken Seite repräsentiert der erste Term die Trägheit des Systems und der zweite die viskosen Reibungskräfte des umgebenden Mediums. Dabei ist  $m$  die Masse des Teilchens,  $\gamma$  der Reibungskoeffizient und  $\dot{x}$  und  $\ddot{x}$  die erste bzw. die zweite Ableitung des Ortes nach der Zeit. Auf der rechten Seite bezeichnet  $f(t)$  die stochastischen Kräfte, die das Teilchen aus seiner

## 2.5. DYNAMIK KOLLOIDALER TEILCHEN

Umgebung erfährt. Diese zufälligen Stöße sind zeitlich nicht korreliert und werden als *weißes Rauschen* bezeichnet. Im zeitlichen Mittel kompensieren sich diese Kräfte gegenseitig:

$$\langle f(t)f(t') \rangle = 2\gamma k_B T \delta(t - t'), \quad \langle f(t) \rangle = 0. \quad (2.15)$$

$\langle \dots \rangle$  bezeichnet hier das Ensemblemittel und  $k_B T$  ist die thermische Energie. Befindet sich das Teilchen in einem äußeren Potential  $\Phi(x, t)$ , so muss die Gl. 2.14 um einen zusätzlichen Term  $F(x, t) = -\partial\Phi(x, t)/\partial x$  erweitert werden.

Bei einer überdämpften Bewegung kann man den ersten Term in der Gl. 2.14 vernachlässigen und erhält für das mittlere Verschiebungsquadrat der Koordinate  $x$ :

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\gamma} t = 2Dt. \quad (2.16)$$

Das mittlere Verschiebungsquadrat wächst linear mit der Zeit. Dies gilt für Zeiten, die die Zeitskala, auf der die Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen stattfinden, deutlich übersteigen. Für ein typisches Brownsches Teilchen ist es für  $\tau_D \gg m/\gamma \approx 10^{-9} \text{ s}$  erfüllt. Der Proportionalitätsfaktor  $D$  ist der Diffusionskoeffizient, der als

$$D := \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle}{2t} \quad (2.17)$$

definiert ist. Durch den Vergleich der Gl. 2.16 mit der Gl. 2.17 ergibt sich die Einstein-Relation:

$$D = \frac{k_B T}{\gamma}. \quad (2.18)$$

Es ist eine bemerkenswert einfache lineare Beziehung zwischen der Diffusion und der Beweglichkeit  $\mu := \gamma^{-1}$  des Teilchens und ein Beispiel für eine sogenannte Fluktuations-Dissipations-Relation. Die mikroskopische Bewegung der Moleküle des Lösungsmittels trägt sowohl zur diffusen Bewegung des Kolloidteilchens als auch zu der Reibung im System bei.

Für ein sphärisches Teilchen mit dem Radius  $R$ , das im Bulk einer Flüssigkeit mit einem Viskositätskoeffizienten  $\eta$  suspendiert ist, errechnet sich nach Stokes der Diffusionskoeffizient zu

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}. \quad (2.19)$$

Die diffusive Bewegung ist der Teilchengröße umgekehrt proportional.

An dieser Stelle soll auch die charakteristische Zeitskala einer diffusen Bewegung definiert werden. Das ist die sogenannte Brownsche Zeit,  $\tau_B = (2R)^2/D$ , in der das Teilchen im Mittel eine Strecke diffundiert, die seinem Durchmesser entspricht. Die typischen Teilchengrößen, die in den Experimenten dieser Arbeit verwendet wurden, liegen zwischen  $R = 0,5 \mu\text{m}$  und  $1,7 \mu\text{m}$ . Die Viskosität einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung liegt bei  $\eta = 2 - 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (MBH<sup>+</sup>06) und die thermische Energie beträgt bei Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes  $k_B T = 4,24 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ . Damit erhält man einen typischen Diffusionskoeffizienten von  $D_0 = 0,06 - 0,22 \mu\text{m}^2/\text{s}$  und eine charakteristische Diffusionszeit von  $\tau_B = 5 - 50 \text{ s}$ . Befindet sich das Teilchen jedoch in der Nähe einer Wand oder ist es von anderen Teilchen umgeben, so reduziert sich sein Diffusionskoeffizient  $D(z)$  aufgrund der Wechselwirkungen mit diesen zusätzlichen Hindernissen.

### 2.5.1 Potentialbestimmung in einem statischen Gleichgewicht

Die Geschwindigkeiten  $v$  der Lösungsmittelmoleküle, deren thermische Stöße die Brownsche Bewegung der Kolloidteilchen verursachen, sind nach der Boltzmann-Statistik verteilt. Dasselbe gilt auch für die Verteilung ihrer kinetischen Energien  $E_{kin}$ :

$$p(v) \propto e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad p(E_{kin}) \propto e^{-\frac{E_{kin}}{k_B T}} \quad (2.20)$$

Durch den permanenten Energieaustausch wird die Energieverteilung der Lösungsmittelmoleküle auf die kinetische Energie eines kolloidalen Teilchens übertragen. Im thermodynamischen Gleichgewicht wird die räumliche Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $p(x)$  eines Teilchens in einem externen Potential  $\Phi(x)$  ebenfalls durch den Boltzmann-Faktor wiedergegeben:

$$p(x) \propto e^{-\frac{\Phi(x)}{k_B T}} \quad (2.21)$$

Bei der experimentellen Bestimmung eines äußeren Potentials  $\Phi(x)$  lässt sich aus den aufgenommenen Teilcentrajektorien  $x$  ein Histogramm  $p(x)$  erstellen. Mit der invertierten Gl. 2.21 lässt sich damit das Potential bis auf eine additive Konstante  $c$  angeben:

$$\Phi(x) = -k_B T \ln(p(x)) + c \quad (2.22)$$

Mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden lassen sich Potentiale mit einer Tiefe bis zu ca.  $5...8 k_B T$  bestimmen. Bei tieferen Potentialen reicht die thermische Energie des Teilchens nicht mehr aus, während einer endlichen Messdauer den Potentialtopf zu verlassen. Damit lässt sich die relative Potentialtiefe  $\Delta\Phi = \Phi_{max} - \Phi_{min}$  nicht bestimmen.

Das Potential eines Teilchens  $\Phi(x, y, z)$  hängt in der Regel von drei Koordinaten ab. Sind aus experimentellen Gründen einige Koordinaten für die Messung nicht zugänglich oder bietet es die Geometrie des Potentials an, so kann auch eine Projektion des Potentials auf eine einzige Koordinate bestimmt werden, beispielsweise  $\hat{\Phi}(x)$ . Mehr dazu findet man in Kap. 4.2.2.



## 3 Experimentelle Methoden

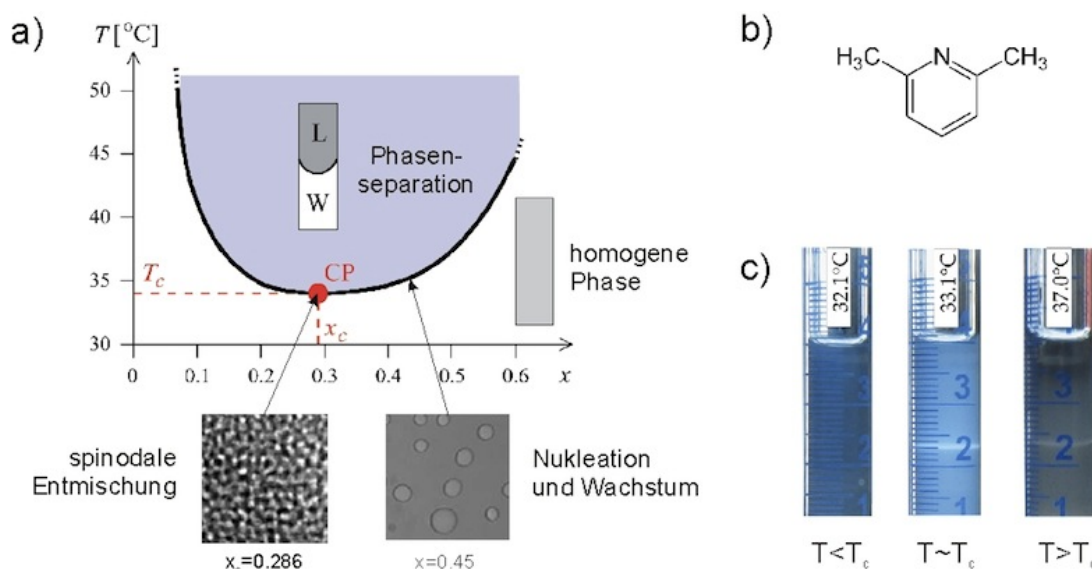
In diesem Kapitel werden die wesentlichen experimentellen Methoden vorgestellt, die in vorliegender Arbeit zur Induzierung und Kontrolle der kritischen Casimir Kräfte in kolloidalen Systemen eingesetzt werden. Allgemein bestehen verwendete experimentelle Systeme, die sich im Detail etwas unterscheiden können, aus kolloidalen Teilchen, die in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischungen über einem Substrat suspendiert sind. Zu den essentiellen experimentellen Methoden zählen neben einer präzisen Temperatursteuering der Messprobe diverse chemische Modifikationsmethoden. Die Letzteren werden im Vorfeld der Experimente zur Einstellung der Adsorptionspräferenz der beteiligten Oberflächen durchgeführt. Darüber hinaus werden bei den Experimenten die für kolloidale Systeme üblichen Methoden der Teilchenerkennung bzw. der Teilchenmanipulation angewendet.

### 3.1 Binäre Wasser-2,6-Lutidin-Mischung

In der vorliegenden Arbeit wird zur Erzeugung der temperaturabhängigen kritischen Casimir Wechselwirkungen in kolloidalen Systemen eine binäre Wasser-2,6-Lutidin-Mischung als Lösungsmittel verwendet. Ein in diesem Zusammenhang relevanter Ausschnitt aus dem Phasendiagramm von Wasser-2,6-Lutidin ist in Abb. 3.1.a zu sehen (GDSG93). Bei Temperaturen unterhalb der eingezeichneten binodalen Linie liegt das System in einem homogenen Zustand vor, bei Temperaturen oberhalb der Linie trennt sich das Gemisch in eine wasserreiche und eine lutidinreiche Phase auf. Der kritische Punkt von Wasser-2,6-Lutidin liegt bei einer Komposition mit einem Massenanteil von Lutidin von  $x_c \cong 0.286$  und bei einer Temperatur von ca.  $T_c = 34^\circ\text{C}$ . Die Art des Phasenübergangs von der homogenen zu der gemischten Phase hängt vom Mischungsverhältnis der beiden Komponenten im System ab. Bei einer nicht-kritischen Komposition der Mischung bilden sich beim Phasenübergang erster Ordnung metastabile Keime, die aus der Minoritätsphase bestehen und zu Tröpfchen anwachsen. Bei der kritischen Komposition  $x_c$  findet der Phasenübergang zweiter Ordnung statt, der durch eine spinodale Entmischung gekennzeichnet ist. Beide Entmischungsarten sind in Abb. 3.1.a anhand von Mikroskopaufnahmen gezeigt. Sowohl Wasser als auch Lutidin sind durchsichtig, dennoch können die getrennten Phasen wegen unterschiedlicher Brechungsindizes der beiden Substanzen ( $n_W = 1.33$ ,  $n_L = 1.48$ ) als hellere bzw. dunklere Bereiche voneinander unterschieden werden.

Eine makroskopisch sichtbare Phasentrennung einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung ist in der Abb. 3.1.c gezeigt. Die Mischung ist bei Temperaturen unterhalb ( $T < T_c$ ), in der Nähe ( $T \simeq T_c$ ) und oberhalb ( $T > T_c$ ) der kritischen Temperatur zu sehen. Im ersten Bild kann man einen homogenen und im letzten Bild einen separierten Zustand mit einer horizontalen Grenzlinie zwischen den beiden Phasen erkennen. Bei Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes kann im mittleren Bild ein milchiges bläuliches Schimmern beobachtet werden, das als kritische

### 3.1. BINÄRE WASSER-2,6-LUTIDIN-MISCHUNG



**Abbildung 3.1:** (a) Phasendiagramm von Wasser-2,6-Lutidin. Die thermodynamischen Variablen sind die Temperatur  $T$  und der Massenanteil  $x$  von Lutidin. Der kritische Punkt liegt bei  $T_c \cong 34^{\circ}\text{C}$  und  $x_c \cong 0.286$ . (b) Strukturformel von 2,6-Lutidin (2,6-Dimethylpyridin),  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ . (c) Kritische Wasser-2,6-Lutidin-Mischung bei Temperaturen um den kritischen Punkt bei  $T \sim 34^{\circ}\text{C}$ .

Opaleszenz bezeichnet wird (Sta87). In der kritischen Mischung entstehen Dichtefluktuationen, deren Größenordnung unterhalb oder vergleichbar<sup>1</sup> mit der Wellenlänge des sichtbaren Lichts sind. An den damit verbundenen lokalen Inhomogenitäten des Brechungsindex der beiden Flüssigkeiten wird das Licht gestreut. Die Mischung erscheint dadurch weiß und wird undurchsichtig, das gestreute Licht enthält dabei aufgrund der wellenlängenabhängigen Rayleigh-Streuung einen höheren Blauanteil.

Das Zustandekommen des Phasendiagramms einer binären Mischung lässt sich anhand der energetischen Verhältnisse im System erklären. Die meisten binären Systeme sind bei höheren Temperaturen  $T$  gemischt, weil dann die freie Energie  $F = U - TS$  durch Erhöhung der Entropie  $S$  minimiert wird. Bei niedrigeren Temperaturen ist es dagegen günstiger, die freie Energie  $F$  über eine Verringerung der Energie  $U$  zu minimieren. Dies geschieht, wenn die Phasen separieren und die meisten Moleküle ähnliche Nachbarn aufgrund einer starken Anziehung zwischen den Teilchen von jeweils gleicher Art besitzen. Solche binäre Systeme weisen einen oberen kritischen Punkt auf. Das Phasendiagramm von Wasser-2,6-Lutidin besitzt jedoch zusätzlich auch einen unteren kritischen Punkt, der in der Abb. 3.1.a gezeigt ist. Dieses System bildet bei weiterem Abkühlen wieder ein homogenes Gemisch. 2,6-Lutidin ( $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ ) ist eine organische Verbindung, die aus einem Pyridinring ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) besteht, der mit zwei Methylgruppen ( $\text{CH}_3$ ) substituiert ist. Die Strukturformel von 2,6-Lutidin ist in der Abb. 3.1.b zu sehen. Wegen eines Stickstoffatoms, das im Benzolring substituiert ist, hat das Lutidin keinen rein unpolaren, sondern einen schwach polaren Charakter. Zwischen den Wasserstoff- und Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen der beteiligten Moleküle können sich Wasserstoffbrücken bilden. Diese schwache elektrostatische Anziehung bewirkt, dass die leicht ölige Flüssigkeit sich schon bei Raumtemperatur mit Wasser mischen kann.

<sup>1</sup>In den folgenden Experimenten liegt die Korrelationslänge  $\xi$  temperaturabhängig zwischen  $8\text{ nm} < \xi < 80\text{ nm}$ .

Dieser Umstand hat Vorteile bei der Durchführung der Experimente. Die Probe kann im Vorfeld des Experiments im homogenen Zustand der Mischung präpariert werden. Die kritischen Fluktuationen, die bei der Annäherung an die kritische Temperatur entstehen, werden dann durch eine Erwärmung der Probe um einige Grad von unten erreicht. Aus diesem Grund ist das Wasser-2,6-Lutidin-Gemisch ein beliebtes und gut erforschtes System bei den Untersuchungen der kritischen Phänomene.

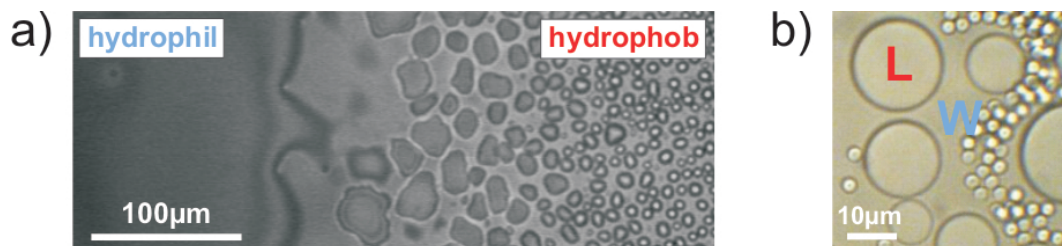
Die kritische Wasser-2,6-Lutidin-Mischung wirkt mit ihren chemischen Eigenschaften als eine schwache Base ( $\text{pH}=10$ ) (WSBC08). Der pH-Wert der Lösung beeinflusst u. a. die elektrostatischen Wechselwirkungen in den kolloidalen Suspensionen. In einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung ist die elektrostatische Abstoßung dadurch relativ stark reduziert. Die inverse Abschirmlänge beträgt nur  $\kappa^{-1} \approx 12 \text{ nm}$ .

### 3.2 Oberflächenadsorptionspräferenz

Die Adsorptionspräferenz einer Oberfläche lässt sich über die Endgruppen der Moleküle, mit welchen die Oberfläche modifiziert ist, beeinflussen. Eine mit Hydroxy-(OH)-Gruppen bedeckte Oberfläche weist in einer wässrigen Lösung eine durch Protonendissoziation hervorgerufene negative Ladung auf (Kap. 2.4.3). Dadurch werden der Oberfläche hydrophile Eigenschaften verliehen. Moleküle mit Methylendgruppen ( $-\text{CH}_3$ ), die beispielsweise in einem Silanisierungsprozess an eine Oberfläche gebunden werden können, machen die Oberfläche hydrophob. Eine solche Oberfläche adsorbiert bevorzugt Lutidin.

Die Bevorzugung der Oberfläche für eine bestimmte Komponente der binären Mischung wird durch die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der jeweiligen Mischungskomponente mit den Oberflächengruppen des Substrats vorgegeben. Wenn die Bedeckung der Oberfläche mit der jeweiligen Komponente energetisch begünstigt ist, führt dies zur Ausbildung eines Adsorptionsfilms. Diese lokale Konzentrationserhöhung sinkt dann mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche wieder auf den homogenen Volumenwert der Konzentration ab. Die Dicke des Adsorptionsfilms wächst in der Nähe des kritischen Punktes kontinuierlich an und entspricht in einer guten Näherung dem Wachstum der temperaturabhängigen Korrelationslänge  $\xi(T)$ .

Die chemische Modifizierung der Oberflächen kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. Die in folgender Arbeit verwendeten Methoden, mit welchen sich sowohl flache Substrate, als auch kolloidale Teilchen modifizieren lassen, werden in entsprechenden Kapiteln erläutert. Obwohl die meisten Methoden der Oberflächenmodifizierung in ihrer Verfahrensweise relativ einfach sind,



**Abbildung 3.2:** (a) *Breathfigure* zur Charakterisierung der Adsorptionspräferenz eines Glassubstrats. (b) Hydrophile Silica-Teilchen in einer phasenseparierten Wasser-2,6-Lutidin-Mischung.

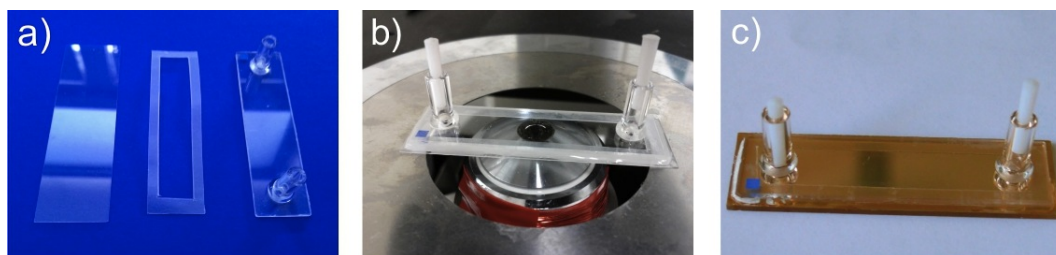
### 3.3. PROBENZELLE

gibt es einige sensitive Parameter, die das Ergebnis der Präparation entscheidend beeinflussen können. Dazu zählt u. a. die Luftfeuchtigkeit, denn ein auf der Substratoberfläche kondensierter Wasserfilm verhindert eine gleichmäßige Modifizierung.

Um die Adsorptionspräferenz einer Oberfläche zu charakterisieren, kann ihr Benetzungsverhalten untersucht werden. In Abb. 3.2.a ist ein graduell strukturiertes Substrat gezeigt, auf dessen Oberfläche Wasserdampf kondensiert. Der Übergang von der hydrophilen zur hydrophoben Tei-  
loberfläche wird durch die Unterschiede im Benetzungsverhalten von Wasser sichtbar gemacht. Das Benetzungsverhalten wird, ähnlich der Adsorptionspräferenz, durch die molekularen Wechselwirkungen zwischen der Flüssigkeit, dem Substrat und der umgebenden Gasphase vorgegeben. Starke anziehende Kräfte zwischen der Flüssigkeit und dem Substrat führen zur Ausbildung von einem Flüssigkeitsfilm. Ist die Anziehung zwischen der Flüssigkeit und dem Substrat schwach, so bildet die Flüssigkeit kugelförmige Tropfen aus, um den Kontakt mit der Oberfläche zu minimieren. Diese Messung kann auch quantitativ über die Bestimmung des Kontakwinkels eines Flüssigkeitstropfens auf der zu untersuchenden Oberfläche durchgeführt werden (vgl. Abb. 4.13). Die Adsorptionspräferenz der kolloidalen Teilchen kann auf eine andere Weise sichtbar gemacht werden. In einer binären phasenseparierten Mischung halten sich die kolloidalen Teilchen bevorzugt in der Phase auf, die mit der Adsorptionspräferenz ihrer Oberflächen übereinstimmt. In Abb. 3.2.b wird eine mit Wasser-2,6-Lutidin befüllte Zelle über den kritischen Punkt gebracht. Dabei formen sich in der wasserreichen Phase Blasen, die aus der lutidinreichen Komponente bestehen. Hydrophil modifizierte Silica-Teilchen werden beim Entmischungsvorgang aus den lutidinreichen Blasen verdrängt und halten sich bevorzugt in der wasserreichen Phase auf.

### 3.3 Probenzelle

Falls auf einer Substratoberfläche räumlich homogene Randbedingungen gefragt sind, kann der Substratboden einer geschlossenen Quarzglasszelle (*Hellma 136QS*, vgl. Abb. 3.4) entweder über die flüssige oder über die Gasphase mit einer geeigneten Substanz gleichmäßig modifiziert werden (Kap. 4.1.1). Ist eine mikroskopische Strukturierung des Substrats notwendig, so soll der Zellenboden für den Präparationsprozess frei zugänglich sein. Bei Benutzung eines Ölimmersionsobjektivs sind die geschlossenen Hellma-Küvetten mit einem 1 mm dicken Boden auch aus einem weiteren Grund ungeeignet - die optischen Anforderungen des Objektivs verlangen einen Zellenboden, der nicht dicker als 170  $\mu\text{m}$  sein darf.



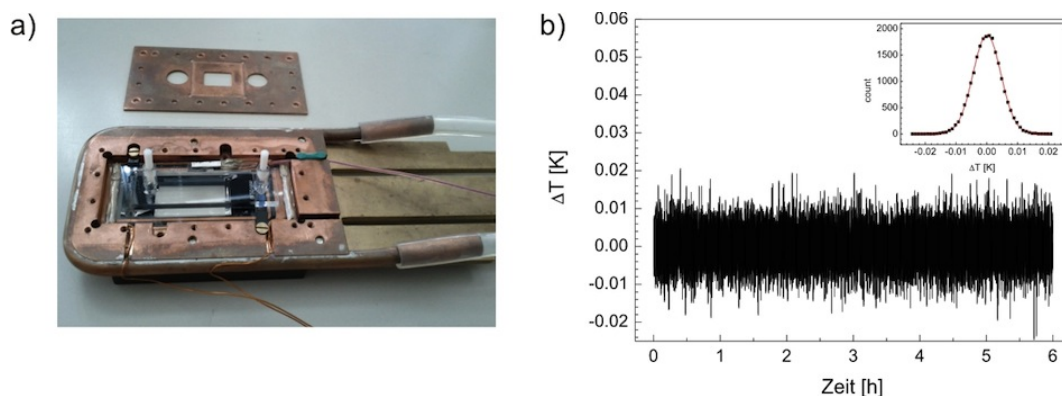
**Abbildung 3.3:** (a) Teile zur Herstellung einer auffüllbaren Probenzelle mit der Möglichkeit zur Substratmodifizierung: ein Zellenboden, ein Abstandshalter aus Parafilm und ein Hellma-Deckel mit zwei Einfüllstutzen. (b,c) Fertige Probenzellen mit einem dünnen bzw. mit einem mit Gold beschichtetem Boden.

Die Konstruktion einer Probenzelle ist in Abb. 3.3 gezeigt. Ein Glassubstrat von 1 mm bzw. 170  $\mu\text{m}$  Dicke, das zuvor auf die Größe von 48 mm  $\times$  15 mm zugeschnitten, evtl. mit Gold bzw. mit HMDS bedampft und chemisch strukturiert wurde, wird mit einem lutidinresistenten 200  $\mu\text{m}$  dicken Abstandshalter aus Parafilm und einem Glasdeckel zu einer Probenzelle verklebt. Seitlich angeordnete Büroheftklammern dienen während des Klebevorgangs als Presse. Der UV-Kleber wird entlang des Zellenrands aufgetragen und mit langwelliger UV-Strahlung (Quecksilberlampe, *Black-Ray UV*, Model B100 AP) 10 min lang beleuchtet. Der Kleber (*Vitralit 1600LV*) ist ebenfalls lutidinresistent, wegen seiner hohen Viskosität ist ein Reinfließen in die Zelle während der Verarbeitung unwahrscheinlich. Nach einer Aushärtezeit von ca. 1 Stunde kann die Zelle benutzt werden. Über die Einfüllstutzen kann eine Kolloidsuspension in die Zelle eingefüllt werden. Die Zelle wird anschließend mit zwei Teflonstopfen dicht verschlossen.

### 3.4 Thermozelle

Da in Experimenten mit kritischen Casimir-Kräften sowohl die Temperaturregulierung als auch die Temperaturstabilität außerordentlich wichtig sind, wurde in dieser Arbeit eine diesen Zwecken entsprechende Thermozelle verwendet. Es wurden zwei unterschiedliche Varianten der Thermozelle benutzt, die den jeweiligen speziellen Anforderungen des experimentellen Aufbaus entsprechen, in ihrer Grundfunktion jedoch gleich sind. Die Unterschiede sind durch die Wahl des Objektivs bedingt.

Die Thermozelle ist in Abb. 3.4 zu sehen. Sie besteht aus einem Kupfergehäuse, durch welches warmes Wasser gepumpt wird. Die Kupferzelle ist dazu über zwei Plastikschläuche mit einem programmierbaren Thermostat mit einer Anzeigegenauigkeit von  $\pm 0.25^\circ\text{C}$  und einer Temperaturkonstanz von  $\pm 0.01^\circ\text{C}$  (VWR, Mod: 1197P) verbunden. Die Temperatur des Wasserbads und damit die Grundtemperatur der Zelle wird auf ca. 1 K unterhalb der kritischen Temperatur von Wasser-2,6-Lutidin eingestellt. Der Boden der Kupferzelle weist ein größeres Fenster



**Abbildung 3.4:** (a) Die Thermozelle, bestehend aus einem Kupferblock, der über zwei Schläuche an ein Wasserbad angeschlossen wird. Über den an zwei Seiten, links und rechts von der Messzelle, kontaktierten elektrisch leitenden Glasboden kann die Zelle kontrolliert beheizt werden. Über zwei Pt100-Sensoren, die parallel zur Längsseite der Messzelle angebracht sind, wird die Temperatur geprüft. Die Abstimmung der Temperatur in der Thermozelle erfolgt mithilfe eines PID-Reglers. (b) Gemessene zeitliche Temperaturschwankungen in der Messzelle mit dem zugehörigen Histogramm.

auf, in welches ein mit einer elektrisch leitenden transparenten ITO-Schicht (Indiumzinnoxid) bedampftes Glas eingesetzt ist. Das Glas ist von zwei gegenüberliegenden Seiten mit Drähten kontaktiert. Aufgrund des elektrischen Widerstands der Schicht wird das Glas durch das Anlegen einer Spannung geheizt. Eine Hellma-Küvette bzw. eine selbst hergestellte gleich bemaßte Küvette, die eine Kolloidsuspension enthält, wird in der Mitte der Thermozone platziert. Dabei wird sowohl zum optischen Matchen als auch zum besseren thermischen Kontakt zwischen der Zelle und dem Glasboden, Immersionsöl verwendet. Seitlich der Messzelle befinden sich zwei Pt100-Temperatursensoren. Die Kupferzelle wird von oben mit einem Deckel abgeschlossen und fest verschraubt. Damit ist die thermische Isolierung der kompletten Messzelle erreicht. Sowohl im Deckel als auch im Boden der Kupferzelle befinden sich übereinander liegende Sichtfenster, die eine Beobachtung der Probe erlauben.

#### Temperaturregelung

Die Temperatur der Messzelle wird mit einem PID-Regler (*Eurotherm, Mod. 270K*) kontrolliert. Dazu sind die beiden Pt100-Temperatursensoren, sowie die Kontakte der elektrischen Heizung mit dem Steuergerät in einem Regelkreis verbunden. Der Istwert der Temperatur eines der Sensoren wird mit dem eingestellten Sollwert verglichen, dabei wird die Leistung der elektrischen Heizung entsprechend angepasst. Der zweite Sensor dient zur Kontrolle der Temperaturverteilung innerhalb der Thermozone. Da es nicht möglich ist, einen Temperatursensor innerhalb der Messküvette zu platzieren, konnte die exakte Temperatur, die unmittelbar in der Zelle herrscht, nicht bestimmt werden. Mit einem seitlich platzierten Temperatursensor lässt sich aber die Temperatur innerhalb der Zelle bis auf einen konstanten Offsetwert angeben. Ein Vergleich der Temperaturwerte der beiden Sensoren lässt auf einen Temperaturgradienten innerhalb der Zelle schließen. Abhängig von der Position der Sensoren beträgt die Temperaturdifferenz innerhalb der Zelle ca.  $\Delta T = 0.5 \text{ K}$ . Die Inhomogenität der Temperaturverteilung hängt mit einer lokal ungleichmäßigen Heizung der Zelle zusammen, die durch eine ungleichmäßige Verteilung des Immersionsöls bzw. durch eine evtl. lokal variierende Heizung der ITO-Schicht verursacht werden kann. Der Unterschied der beiden gemessenen Temperaturen bleibt jedoch konstant, auch wenn die Temperatur der Zelle verändert wird. Das lässt vermuten, dass sich mithilfe eines äußeren Sensors auch die Temperaturänderungen *innerhalb* der Probenzelle angeben lassen. Die Temperaturdifferenzen konnten damit mit einer Genauigkeit von  $\Delta T = 0.01 \text{ K}$  bestimmt werden. Dabei sollte die zu vergleichende Temperatur nach Möglichkeit immer am gleichen Ort der Messzelle bestimmt werden, um größere Abweichungen aufgrund der leichten Inhomogenität der Temperaturverteilung innerhalb der Messzelle zu vermeiden. Dazu sollte die Messzelle während der Aufnahme einer Messreihe um nicht mehr als wenige  $\Delta x \sim 100 \mu\text{m}$  verstellt werden.

Als Referenzpunkt beim Vergleich der Temperaturwerte wird der kritische Entmischungspunkt der Wasser-2,6-Lutidin-Mischung benutzt, der bei etwa  $T_c = 34^\circ\text{C}$  liegt. Der kritische Punkt wird bei jeder Messreihe unabhängig bestimmt. In der Nähe der Entmischung kann in kritischen Systemen der Effekt der kritischen Opaleszenz beobachtet werden ([Sta87](#)). Die damit verbundenen Dichteschwankungen können über die divergierende Streuintensität eines in die Messzelle eingekoppelten Laserstrahls registriert werden, wie es bei den TIRM-Messungen in stark verdünnten Suspensionen geschieht ([NHB09](#); [Nel11](#)). Unter Verwendung dieser so genannten Fluktuationsregelung wird in der Messzelle eine Temperaturstabilität von  $\Delta T = \pm 2 \text{ mK}$  erreicht, der kritische

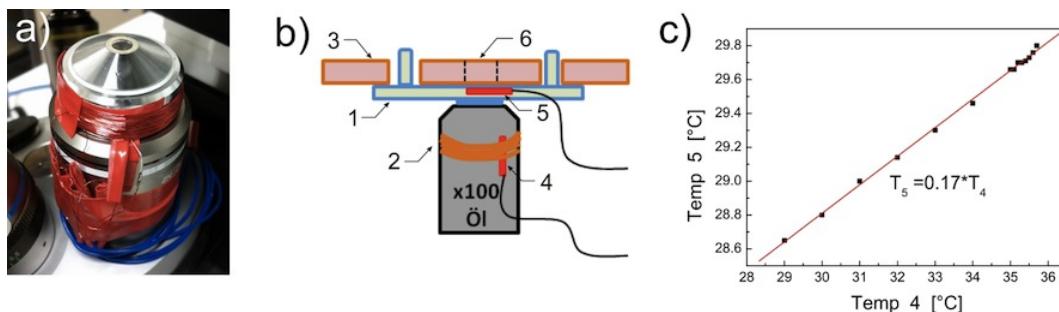
Punkt kann damit mit einer Genauigkeit von  $\Delta T_c = \pm 5 \text{ mK}$  bestimmt werden. Alternativ kann der kritische Punkt rein optisch, durch das Sichtbarwerden der entstehenden Dichtefluktuationen ermittelt werden. Obwohl die erste Methode bei der Bestimmung des kritischen Punktes eine höhere Genauigkeit liefert, wurde in den folgenden Experimenten die zweite, optische Methode benutzt. Bei den meisten Experimenten in dieser Arbeit handelt es sich um Messungen mit hohen Teilchenzahldichten mit der Ausbildung einer flächendeckenden Monolage aus den kolloidalen Teilchen auf dem Zellenboden. Unter solchen Bedingungen stellt sich eine streuungsfreie Einkopplung eines zusätzlichen Laserstrahls in die Messzelle problematisch dar.

Eine mögliche Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Referenztemperatur  $T_c^{\text{exp}}$  hat keine Auswirkungen auf die Bestimmung der Temperaturdifferenzen in einer einzelnen Messreihe. Will man aber unabhängige Messreihen miteinander vergleichen, so muss mit möglichen Abweichungen, die bei den folgenden Experimenten im Rahmen von  $|\Delta T_c^{\text{exp}}| \leq 0.5 \text{ K}$  liegen, gerechnet werden. Um die zeitliche Temperaturstabilität der benutzten Thermozelle zu beurteilen, wurde die Temperatur bei einem konstanten Sollwert, der im experimentell relevanten Bereich bei  $T = 33^\circ\text{C}$  lag, sechs Stunden lang aufgezeichnet. Der gemessene Temperaturverlauf ist in der Abb. 3.4.b gezeigt. Der eingestellte Temperaturwert wurde dabei abgezogen, um lediglich die Temperaturschwankungen  $\Delta T$  um den Sollwert zu zeigen. Das Histogramm der Temperaturverteilung ist in der oberen rechten Ecke der Abb. 3.4.b zu sehen. Aus der Halbwertsbreite der Verteilung lässt sich die Temperaturstabilität zu  $\Delta T = \pm 5 \text{ mK}$  bestimmen.

## Objektivheizung

Bei der Verwendung eines Immersionsölobjektivs ist durch einen direkten Kontakt der Optik mit der Messzelle die Benutzung der oben beschriebenen geschlossenen Zelle nicht möglich. Zum einen wird für das Objektiv ein direkter Zugang zum Zellenboden benötigt, zum anderen würde durch den thermischen Kontakt der geheizten Zelle mit der bedeutend kühleren ( $\Delta T \gg 10 \text{ K}$ ) massiven Optik ein viel zu großer Temperaturgradient entstehen.

In Abb. 3.5 ist zu sehen, wie die Temperierung der Zelle an die neue Geometrie des Aufbaus angepasst wurde. Um den oberen Teil des Objektivs ist ein Kupferdraht mit mehreren Windungen angebracht, der zum simultanen Beheizen des Objektivs und der Messzelle verwendet wird. Die Temperaturkontrolle erfolgt dabei mit einem Pt100-Sensor, der direkt am Objektivgehäuse



**Abbildung 3.5:** (a) Immersionsölobjektiv, das über einen um seinen Korpus gewickelten Kupferdraht geheizt wird. (b) Schematische Darstellung der Objektivheizung: (1) Messzelle (2) Heizdraht aus Kupfer (3) Kupferblock, mit einem Wasserbad verbunden (4-5) Pt100-Sensoren (6) Sichtfenster (c) Abhängigkeit der mit Sensor (4) bzw. Sensor (5) gemessenen Temperaturen.

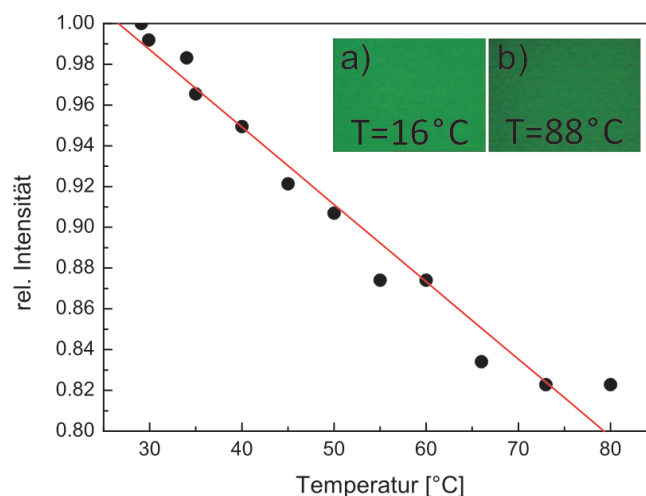
### 3.4. THERMOZELLE

unter dem Heizdraht angebracht ist (vgl. Ziffer 4 in der Abb. 3.5.b). Die üblichen Heiztemperaturen von  $T \simeq 35^\circ\text{C}$  können dabei verwendet werden ohne die Objektivoptik zu überhitzen. Der Pt100-Sensor sowie der Kupferdraht, der sich entsprechend der an ihm angelegten elektrischen Spannung erwärmt, sind in einem gemeinsamen Regelkreis mit dem *Eurotherm* PID-Controller verbunden. Die Messzelle, die mit etwas Immersionsöl gematcht direkt auf dem Objektiv platziert wird, wird mit einem auf ca. 1 K unterhalb der  $T_c$  temperierten Kupferblock abgedeckt (vgl. Ziffer 3 in Abb. 3.5.b). Der Kupferblock liefert eine Grundtemperatur der Zelle und sorgt außerdem für eine schnelle Temperaturabfuhr. Ein zweiter Pt100-Sensor kann in direktem Kontakt zur Messzelle (vgl. Ziffer 5 in Abb. 3.5.c) mit etwas Klebstoff seitlich an der Küvette befestigt werden. Ein Vergleich der beiden gemessenen Temperaturen  $T_4$  bzw.  $T_5$  ergibt einen linearen Zusammenhang, vgl. Abb. 3.5.c. Durch eine Umrechnung der Temperaturwerte mithilfe des ermittelten Ausdrucks  $T_5 = 0.17 \cdot T_4$  konnte es bei wiederholten Messungen auf die Benutzung des zweiten Sensors  $T_5$ , der nicht im Regelkreis angeschlossen ist, verzichtet werden.

Auch bei dieser Konstruktion ist die Temperatur *innerhalb* der Probenzelle nicht direkt messbar. Die Temperatur  $T_5$  liegt aber viel näher an der Temperatur der Zelle, als der Wert von  $T_4$  und ist schätzungsweise nur mit einem geringen Offsetwert von einigen 0.1 K behaftet. Solange der Temperaturoffset konstant bleibt, kann die Temperaturbestimmung auch bei dieser Zellenkonstruktion mit einer Genauigkeit von 10 mK erfolgen.

Weil die Probenzelle unmittelbar mit dem Objektiv geheizt wird, ist die erwärmte Fläche auf einen kleineren Bereich begrenzt. Er entspricht der Kontaktfläche des Objektivs mit dem Boden der Messzelle. Dies erlaubt einen maximal möglichen Verfahrweg von wenigen  $100\ \mu\text{m}$ , bei dem die Temperatur in der Zelle konstant bleibt. Bei größeren Verfahrestrecken sollte eine ausreichende Zeit von  $t \simeq 30\ \text{min}$  zum Equilibrieren der Temperatur im Sichtfeld eingehalten werden.

Alternative Messmethoden einer *direkten* Temperaturbestimmung innerhalb der Messzelle, beispielsweise über das Beimischen eines temperatursensitiven Fluoreszenzfarbstoffs BCECF (*In vitro*) zu der Wasser-2,6-Lutidin-Mischung, wurden ebenfalls in Betracht gezogen (DAB04). In der Abb. 3.6 ist die Leuchtintensität einer BCECF-Farbstofflösung als Funktion der Pro-

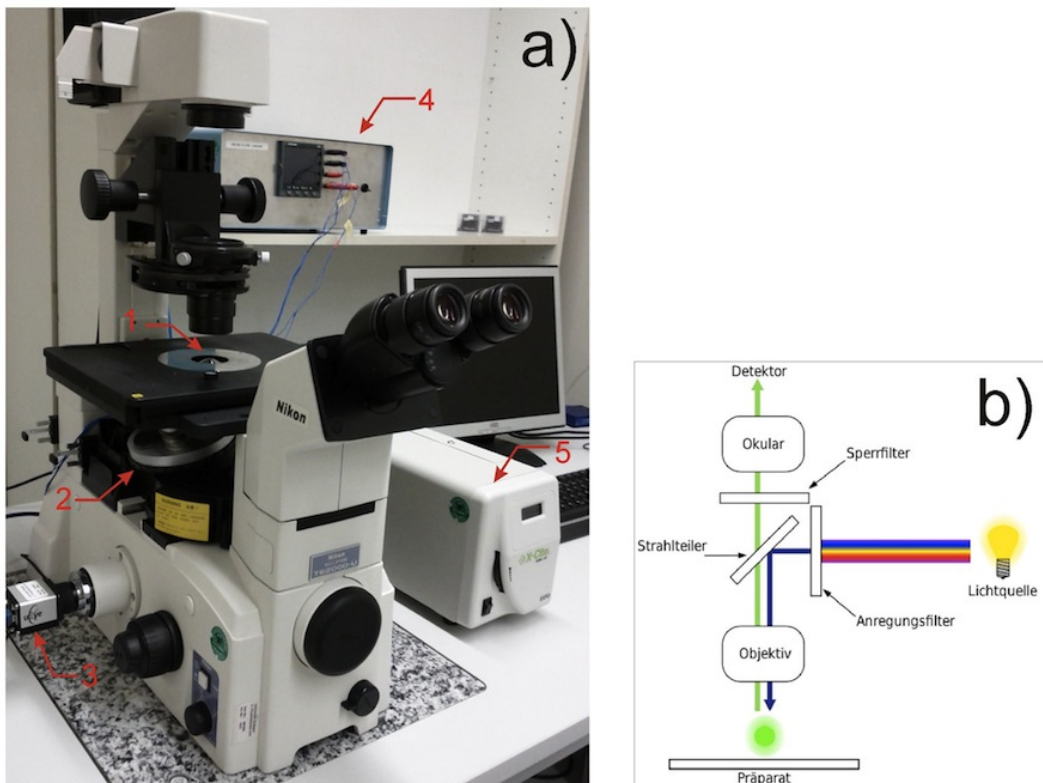


**Abbildung 3.6:** Fluoreszenzabhängige Messung der Temperatur durch das Beimischen des BCECF-Farbstoffs zu einer wässrigen Lösung. Inset (a, b): Mikroskopaufnahmen einer mit BCECF markierten wässrigen Lösung.

bentemperatur aufgetragen. Es ist zu sehen, dass die Fluoreszenzintensität mit der steigenden Temperatur sinkt. Allerdings kann eine solch geringe Fluoreszenzintensitätsänderung (ca.  $\Delta I_{rel}/\Delta T = 0.20 I_0/50 \text{ K}$ ) die hohen Anforderungen an die Messauflösung bei der Bestimmung der Temperatur ( $\Delta T \simeq 0.01 \text{ K}$ ) nicht erfüllen. Außerdem wäre hier eine Eichung der Temperaturachse nötig. Aus diesem Grund wäre hier ebenfalls nur die relative, keine absolute Temperatur messbar. Diese Messtechnik wurde deshalb nicht zur Temperaturbestimmung angewendet.

### 3.5 Messaufbau

Die Messungen wurden an einem konventionellen inversen Mikroskop, dem Nikon Eclipse TE2000 durchgeführt. Auf dem Messaufbau, der in Abb. 3.7 gezeigt wird, konnte die Messprobe in einer kontrolliert temperierten Zelle (vgl. Kap. 3.4) mit den Methoden der Videomikroskopie beobachtet werden. Bei Bedarf konnte am selben Messaufbau die Fluoreszenzmikroskopie betrieben werden. Je nach experimentellen Anforderungen wurden entweder Luftobjektive mit einer 40x- oder 60x-Vergrößerung oder ein Immersionsölobjektiv mit einer 100x-Vergrößerung eingesetzt. Falls bei den Aufnahmen ein größeres Sichtfeld nötig war und dabei die Bildauflösung bei der benutzten Teilchengröße ausreichend war, um die Objekte zu verfolgen, wurden die Objektive mit



**Abbildung 3.7:** (a) Inverses Mikroskop Nikon Eclipse TE2000. (1) Probenhalter, auf dem die Thermozelle mit der Probe platziert wird. (2) Trommel mit mehreren austauschbaren Objektiven: x40 Plan Fluor, 0.60 NA; x60 Plan Fluor, 0.70 NA; x100oil Plan Apo VC, 1.4 NA. (3) uEye Graustufen CCD-Kamera. (4) Eurotherm PID-Controller zur Thermoregulierung. (5) x-Cite UV-Lampe zur Fluoreszanregung. (b) Strahlengang eines Fluoreszenzmikroskops.

der kleineren Vergrößerung benutzt. Bei der Fluoreszenzmikroskopie sowie bei der Verwendung kleinerer Teilchengrößen wurde das stärkere Ölimmersionsobjektiv eingesetzt.

## 3.6 Videomikroskopie

Das Mikroskopobjektiv nimmt das Bild der sich in der Nähe der Zellenbodenebene befindenden Partikel auf, das auf den Chip einer CCD-Kamera projiziert wird. Je nach Problemstellung können damit entweder einzelne Bilder oder ganze Bildsequenzen aufgenommen werden. Bei der Verwendung einer geeigneten Software können dabei die Trajektorien einzelner Partikel online verfolgt und im Nachhinein ausgewertet werden. In dieser Arbeit wurde die Software *IPS* verwendet, die das Kamerabild über eine Framegrabberkarte (*IDS FALCON Rev. 3.0*) mit einer Rate bis zu 4 Hz aufzeichnen kann.

Die Partikeldetektion basiert auf folgendem Prinzip: das Bild eines kolloidalen Teilchens soll als eine zusammenhängende, von anderen Teilchen klar separierte helle bzw. dunkle und dabei möglichst große Fläche zu erkennen sein. Dazu können die Beleuchtung bzw. die Fokusposition des Objektivs optimiert werden. Durch das Festlegen zweier Grenzwerte für die Helligkeitsskala bzw. für das Farbprofil des Bildes bestimmt man den Bereich, in welchem ein Pixel einem Kolloidpartikel, und außerhalb dieses Bereichs dem Hintergrund zugeordnet werden soll. Um die fehlerhafte Erkennung von zwei oder mehreren benachbarten Partikeln als ein einzelnes Teilchen zu vermeiden, kann dabei die maximale Fläche, die noch als ein Teilchen erkannt werden darf, begrenzt werden.

Die Partikelkoordinaten berechnen sich aus dem Schwerpunkt der als ein Teilchen erkannten Fläche. Dabei nimmt die Auflösung der Koordinatenerkennung  $\Delta x$  nach (CG96) mit der zunehmenden Anzahl der pro Fläche erkannten Pixel  $n_{pix}$  zu:

$$\Delta x = \frac{m_{pix}}{\sqrt{n_{pix}}}. \quad (3.1)$$

$m_{pix}$  ist hier die Größe eines Pixels in  $\mu m$ , die von der verwendeten Optik und der Kamera abhängt. Mit der Methode lässt sich bei der Trajektorienerkennung eine Auflösung im Subpixelbereich der Kameraauflösung erreichen. Die damit gewonnenen Koordinaten werden in einer Datei abgespeichert, die zur weiteren Datenbearbeitung verwendet werden kann.

Falls nicht nur einzelne isotrope Teilchen einer Sorte, sondern verschiedenartige oder anisotrope Partikel verfolgt werden sollen, muss die Trajektorienerkennung an das System angepasst werden. In dieser Arbeit werden beispielsweise dichte binäre kolloidale Systeme oder Systeme, in welchen die kolloidalen Teilchen eine anisotrope Janus-Geometrie aufweisen, verwendet (vgl. Kap. 5 bzw. 6). Bei den Letzteren ist außer der Position auch die Orientierung der Teilchen im Raum entscheidend.

## 3.7 Fluoreszenzmikroskopie

In dieser Arbeit werden Fluoreszenzfarbstoffe verwendet, um kolloidale Teilchen bzw. Teile ihrer Oberflächen mit verschiedenen Randbedingungen voneinander unterscheiden zu können. Der Strahlengang des zur Fluoreszenzmikroskopie verwendeten Nikon Eclipse TE2000 Mikroskops ist

in Abb. 3.7.b skizziert. Zur Anregung der Fluoreszenz wird eine intensive Lichtquelle benötigt. Dazu wurde die EXFO X-Cite 120Q Quecksilberlampe benutzt (120 W, Nr. 5 in Abb. 3.7.a), die in ihrem Spektrum u. a. einen langwelligen UV-Anteil aufweist. Das Präparat, das einen Fluoreszenzfarbstoff enthält, wird damit durch das selbe Objektiv, mit dem es gleichzeitig beobachtet wird, beleuchtet. Im Strahlengang wird ein Filterblock eingesetzt, der aus einem Anregungs- und einem Sperrfilter sowie einem dazwischen liegenden Strahlteiler besteht. Die Filterkombination im Filterblock kann in Übereinstimmung mit dem benutzten Farbstoff gewählt werden. Dabei lässt der Anregungsfilter nur die Anregungswellenlänge zum Präparat durch. Der Strahlteiler und der Sperrfilter sorgen dafür, dass nur das relativ schwache vom Präparat emittierte Signal und sonst kein anderes Licht den Detektor erreicht. Als Detektor wird der Chip einer CCD-Farbkamera verwendet. Es genügt auch eine Graustufenkamera, falls nur ein einziger Farbstoff registriert werden soll.

Bei der Fluoreszenzmikroskopie sollen einige systemspezifische Details berücksichtigt werden. Wird die Bildung kolloidaler Strukturen aufgrund kritischer Casimir-Kräfte untersucht, so ist oft eine längere Beobachtungsdauer ( $\sim$  Std.) von Interesse. Man sollte aber beachten, dass die meisten Fluoreszenzfarbstoffe bereits auf einer viel kleineren Zeitskala anfangen auszubleichen. Um optimale Bedingungen bei den Fluoreszenzaufnahmen zu erhalten, sollte die Fluoreszenzbeleuchtung möglichst gering sein und sich auf den Moment der Aufnahme, evtl. unter Verwendung eines Shutters, begrenzen. Aus dem gleichen Grund ist die in der Videomikroskopie übliche Trajektorienverfolgung nur begrenzt möglich und hängt von dem Bleichungsverhalten der verwendeten kolloidalen Teilchen ab.

Ein anderer wichtiger Punkt ist die Temperatursensitivität des Systems. Durch das Ein- bzw. Ausschalten der Beleuchtung werden minimale Temperaturänderungen in der Messzelle hervorgerufen. Diese können in Abhängigkeit von der Intensität der eingesetzten Fluoreszenzbeleuchtung in der Nähe der kritischen Temperatur sogar einen Phasenübergang induzieren. Deshalb sollen als Fluorochrome möglichst intensiv leuchtende Farbstoffe gewählt werden, damit die Anregungsbeleuchtung und die damit verbundene Erwärmung der Messzelle minimiert werden können.



## 4 Kolloidale Teilchen auf chemisch strukturierten Substraten

Die kritische Casimir-Wechselwirkung konnte erstmals in (HHG<sup>+</sup>08) in einer Partikel-Wand-Geometrie für einzelne kolloidale Partikel in der Nähe eines homogenen Substrats gemessen und quantifiziert werden. Das Vorzeichen der induzierten Kräfte hängt von den Adsorptionseigenschaften der miteinander wechselwirkenden Oberflächen ab. Eine chemische Strukturierung der Oberfläche führt somit zu einem Kontrast in den Randbedingungen. Damit lassen sich für kolloidale Teilchen, die über einem strukturierten Substrat suspendiert sind, lateral variierende Potentiale erzeugen.

In diesem Kapitel werden experimentelle Ergebnisse präsentiert, die den Einfluss lateral induzierter kritischer Casimir-Kräfte auf kolloidale Teilchen über einem Substrat zeigen. In Vielteilchensystemen kann ein Unterschied im Aggregationsverhalten der kolloidalen Teilchen in Abhängigkeit von der Stärke des Oberflächenfeldes des Substrats beobachtet werden. Kritische Casimir-Kräfte können somit zur Einleitung kontrollierter Selbstanordnungsprozesse in kolloidalen Suspensionen eingesetzt werden. Unter Ausnutzung der Reversibilität der kritischen Casimir-Kräfte können damit kontrolliert kolloidale Strukturen mit einem hohen Ordnungsgrad hergestellt werden.

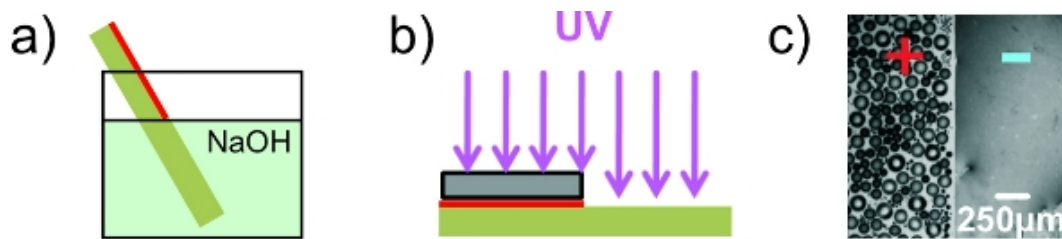
Eine chemische Strukturierung des Substrats auf der Längenskala der kolloidalen Teilchen führt zur Lokalisierung einzelner kolloidaler Teilchen über dem Substrat bei Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes. Neben der Visualisierung dieses Trapping-Effekts werden in diesem Kapitel quantitative Messungen zur Bestimmung der lateralen kritischen Casimir-Potentiale der kolloidalen Teilchen durchgeführt.

### 4.1 Makroskopisch strukturierte Substrate

#### 4.1.1 Aggregation kolloidaler Teilchen über einer chemischen Stufe

Die einfachste Möglichkeit der Substratstrukturierung ist die Erzeugung eines einzelnen Übergangs in den Randbedingungen, der von der positiven zur negativen Randbedingung verläuft. Dieser Übergang wird durch eine partielle Entfernung einer zuvor auf dem Substrat aufgedampften HMDS-Schicht, die eine (+) Randbedingung aufweist, hergestellt.

Die Adsorption von HMDS (Hexamethyldisilazan,  $C_6H_{19}NSi_2$ ) über die Gasphase ist eine verbreitete Methode, die zur Hydrophobisierung der Oberflächen verwendet wird. Die Oberfläche der davor mit üblichen Methoden gereinigten Substrate wird im Sauerstoffplasma 2 min lang aktiviert. Das Adsorption erfolgt in einem Exsikkator, in welchem ein Schälchen mit einer geringen Menge HMDS (200  $\mu$ L) neben den Substraten platziert wird. Innerhalb von wenigen Stunden, wobei die Silanisierung normalerweise über Nacht erfolgt, bildet sich auf der Substratoberfläche eine geordnete Monolage aus Silanol-Gruppen, die nach der Dissoziation von HMDS in der

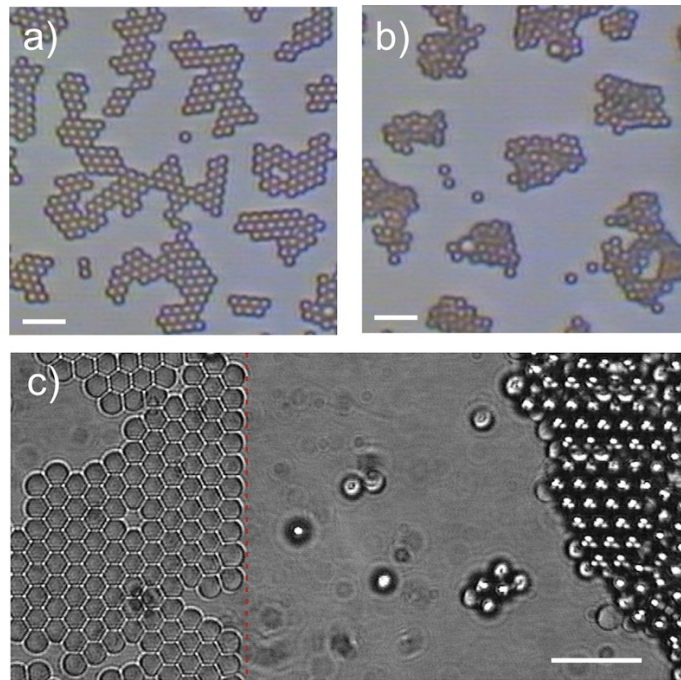


**Abbildung 4.1:** Erzeugung eines stufenförmigen Übergangs in den Randbedingungen eines Substrats. (a) NaOH-Methode, (b) UV-Methode, für Erklärungen s. Text. (c) *Breathfigure* zur Charakterisierung der Adsorptionspräferenz des Substrats.

Gasphase unter Abgabe von Ammoniak entstehen. Obwohl das HMDS verglichen mit anderen Silanen (z. B. OTS) gegenüber Luftfeuchtigkeit nicht extrem empfindlich ist, bleibt sie ein kritischer Faktor. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten sollte die Silanisierung bzw. das Befüllen des Exsikkators unter der trockenen Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox bzw. einem Glovebag erfolgen.

Eine der Methoden, die Silan-Schicht zu entfernen, ist das Eintauchen eines Teils des Substrats in eine 0.1 Mol NaOH-Lösung in deionisiertem Wasser für ca. 1 Stunde, vgl. Abb. 4.1.a. Die hydrophobe Monolage kann auch auf andere Arten vom Substrat eliminiert werden - beispielsweise mithilfe eines Sauerstoffplasmas im Plasma-Cleaner oder durch kurzwellige ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) UV-Strahlung. Dabei muss der Teil des Substrats, der hydrophobe Eigenschaften behalten soll, mit einem strahlungs- bzw. plasmaundurchlässigen Gegenstand abgeschirmt werden, vgl. Abb. 4.1.b. Auf diese Weise wird eine scharfe stufenartige Grenze zwischen dem hydrophilen und dem hydrophoben Teil des Substrats erzeugt. In Abb. 4.1.c wird eine mittels der UV-Methode erzeugte chemische Stufe auf einem Glassubstrat anhand einer *Breathfigure* gezeigt.

Ein Kolloidsystem bestehend aus  $2.4 \mu\text{m}$  großen Polystyrol-Partikeln, die eine (-) Randbedingung aufweisen, wird in der kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung nahe der kritischen Temperatur beobachtet. Die Substratoberfläche weist dabei eine chemische Stufe in den Randbedingungen auf, die mittels der NaOH-Ätzung erzeugt wurde (vgl. Abb. 4.1.a). Da die Teilchen untereinander symmetrische Randbedingungen aufweisen, werden zwischen den Teilchen stets attraktive kritische Casimir-Kräfte induziert. Dies resultiert in einer Clusterbildung, die sich innerhalb von wenigen 10 min nach dem Erreichen einer Temperatur nahe  $T_c$  ereignet. Dabei hängt die Form der Cluster von den Randbedingungen des Substrats und damit von der Art der Wechselwirkungen ab, die zwischen Teilchen und Substrat wirken. Der Effekt des Wechselspiels von Teilchen-Teilchen- und Teilchen-Substrat-Wechselwirkungen ist in der Abb. 4.2 zu sehen. Bei symmetrischen (-) Randbedingungen relativ zum Substrat bilden die Teilchen geordnete Monolagen (Abb. 4.2.a), wobei sich die kleineren Cluster auf der Zeitskala von einigen Stunden zu großflächigen zusammenhängenden Schichten umordnen (vgl. Abb. 4.2.c, linke Seite). Man beachte wie genau der Rand des Clusters die scharfe chemische Struktur des Substrats nachbildet. Bei antisymmetrischen (- +) Randbedingungen zum Substrat bilden die Teilchen Cluster, welche sich, durch die Repulsion bzw. durch die fehlende Attraktion zum Boden bedingt, auch in die dritte Dimension erstrecken. Anfangs wenig geordnete Cluster (Abb. 4.2.b) bilden nach einigen Stunden durch das Umarrangieren der Teilchen mehrschichtige Strukturen mit einer hexagonalen Ordnung (Abb. 4.2.c, rechte Seite). Es ist ebenfalls zu sehen, dass die rechte Substratseite

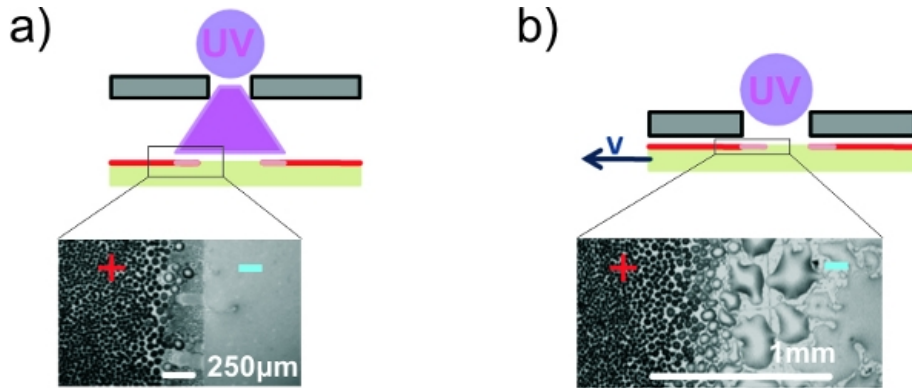


**Abbildung 4.2:** 2.4 µm große PS-Kolloidpartikel, deren Oberfläche eine (-) Randbedingung aufweist, in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung nahe  $T_c$  (a) über einem Substrat mit einer (-) Randbedingung; (b) über einem Substrat mit einer (+) Randbedingung; (c) über einer chemischen Stufe. Der Übergang von (-) zur (+) Randbedingung (von links nach rechts) ist mit der roten gestrichelten Linie gekennzeichnet. Längenskala 10 µm.

mit antisymmetrischen Randbedingungen eine größere freie Fläche aufweist. Dies ist zum einen durch die Überlagerung der Teilchen in mehreren Schichten übereinander bedingt. Zum anderen ist dies mit dem voneinander abweichendem Diffusionsverhalten der Cluster auf beiden Seiten der chemischen Stufe verbunden. Nach Brenner ([Bre61](#)) hängt der Diffusionskoeffizient eines Teilchens von seiner Höhe über dem Substrat ab und wird mit abnehmendem Abstand zum Boden geringer. Daher sind die Cluster auf der Seite mit (+ -) Randbedingungen beweglicher und vereinigen sich mit der Zeit zu größeren zusammenhängenden Objekten, wobei dadurch größere Flächen frei werden. Andere Teilchen, die über dem Substratteil mit (+-) Randbedingungen frei diffundieren und den Rand der (+-) Fläche überschreiten, werden von der Teilfläche mit den (--) Randbedingungen nahezu irreversibel absorbiert.

#### 4.1.2 Aggregation kolloidaler Teilchen über einem chemischen Gradienten

Ein gradueller Übergang in den Randbedingungen kann durch eine partielle Entfernung der Silan-Schicht vom Substrat realisiert werden. Bei Verwendung von UV-Strahlung zur Entfernung der Silan-Schicht von der Glasoberfläche hängt die Effizienz des Prozesses von der abstandsabhängigen Strahlungsintensität ( $I \sim r^2$ ) der Lichtquelle und von der Bestrahlungsdauer ab ([HBS09](#)). Somit können die Randbedingungen abstandsabhängig über die Entfernung zwischen dem Substratelement und der Lichtquelle, vgl. Abb. 4.3.a, bzw. über die Bestrahlungsdauer variiert werden. Eine lokale Variation der Bestrahlungszeit erreicht man, indem man das Substrat während der Beleuchtung bezüglich der Lichtquelle bewegt, vgl. Abb. 4.3.b. In 5 mm Entfernung des

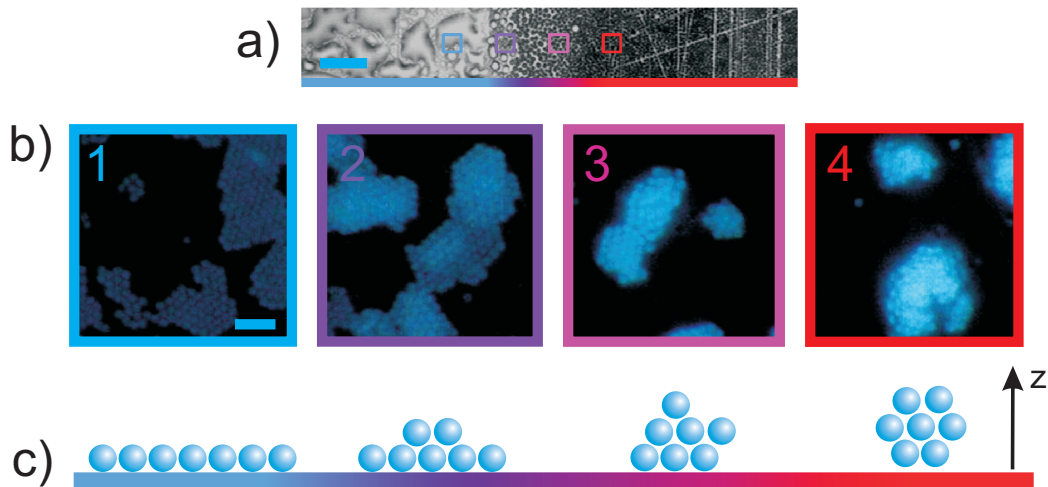


**Abbildung 4.3:** Erzeugung eines graduellen Übergangs in den Randbedingungen eines Substrats. Die skizzierten Methoden (für Erklärungen s. Text) sind jeweils durch die *Breathfigures* ergänzt. (a) Steiler gradueller Übergang. (b) Flacher gradueller Übergang. Der Balken entspricht der Längenskala des Gradienten  $\Delta x$ .

Substrats von der Strahlungsquelle (*UVP Pen Ray 11SC-1*) wird eine komplette Änderung der Randbedingungen von (+) auf (-) in 20 min vollzogen. Bei größeren Entfernungen bzw. kürzeren Bestrahlungszeiten werden Randbedingungen erzielt, die nicht voll eingeschaltet sind. Die Längenskala des Gradienten kann dabei in einem weiten Bereich zwischen ca.  $200\ \mu\text{m}$  und  $5\ \text{mm}$  variiert werden.

In Kap. 4.1.1 konnte es bereits gezeigt werden, dass die Form der aufgrund der kritischen Casimir-Kräfte aggregierenden kolloidalen Cluster signifikant von den Randbedingungen abhängt, die vom Substrat vorgegeben werden. Dieser Effekt spielt noch eine stärkere Rolle, wenn die kritischen Casimir-Kräfte mit den Gravitationskräften der Teilchen vergleichbar sind. Im folgenden werden wesentlich leichtere Teilchen, als in Kap. 4.1.1, verwendet. Gravitationslänge  $L_G$ , die nach Gl. 2.13 als Verhältnis der thermischen Energie zur Gravitationsenergie eines kolloidalen Teilchens definiert ist, beträgt bei Teilchen aus Polystyrol von  $1\ \mu\text{m}$  Durchmesser ca.  $L_G = 10\ \mu\text{m}$ . Demnach fluktuieren die Teilchen über dem Substrat auf einer Strecke die dem 10fachen ihres Durchmessers entspricht. Im Vergleich dazu betragen die vertikalen Fluktuationen der  $2.4\ \mu\text{m}$  großen Teilchen aus Kap. 4.1.1 mit einer Gravitationslänge von  $L_G = 760\ \text{nm}$  nur einen Bruchteil ihres eigenen Durchmessers.

Eine Kolloidsuspension, bestehend aus fluoreszenzmarkierten, mit COOH-Gruppen funktionalisierten  $0.97\ \mu\text{m}$  großen Polystyrol-Teilchen (Bangs, Glacial Blue,  $\lambda_{\text{ex}} = 360\ \text{nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 450\ \text{nm}$ ) ist über einem Substrat, auf dem ein kontinuierlicher Übergang in den Randbedingungen realisiert wurde, suspendiert (vgl. Abb. 4.4). Die Randbedingungen ändern sich von links nach rechts von einer starken Präferenz für Wasser zu einer starken Präferenz für Lutidin. Der Übergang findet auf einer Längenskala statt, die die Kolloidgröße bzw. die Kolloidclustergröße wesentlich übersteigt ( $\Delta x \approx 1\ \text{mm}$ ), so dass lokal homogene Randbedingungen angenommen werden können. Nahe  $T_C$  fangen die davor frei fluktuierenden Teilchen an, dreidimensionale Cluster zu bilden. Da die Methoden der konfokalen Mikroskopie, mit der ein dreidimensionaler Scan der Strukturen möglich gewesen wäre, für diese Messungen nicht zur Verfügung standen, wurden die Aufnahmen mittels der gewöhnlicher Videomikroskopie gemacht. Damit ist nur die planare Sicht der  $xy$ -Ebene für eine Beobachtung zugänglich. Bei der Verwendung fluoreszenzmarkierter Partikel addiert sich das Fluoreszenzsignal aus den in einem Cluster übereinander liegenden Schichten



**Abbildung 4.4:** (a) *Breathfigure* eines Glassubstrats mit einem kontinuierlichen Übergang in den Randbedingungen. Die Farbskala verläuft von voll eingeschalteten (-) Randbedingungen in blau bis zu voll eingeschalteten (+) Randbedingungen in rot. Längenskala  $350\ \mu\text{m}$ . (b)  $1\ \mu\text{m}$  große fluoreszenzmarkierte PS-Partikel, deren Oberfläche eine (-) Randbedingung aufweist, über dem Substrat aus (a). Lokale Position der einzelnen Aufnahmen ist durch eine farbige Umrahmung markiert. Längenskala  $5\ \mu\text{m}$ . (c) Skizzierte Seitenansicht der Teilchenanordnungen in den Clustern nahe  $T_C$  in Abhängigkeit von den lokalen Randbedingungen.

und steigt mit der größer werdenden Clusterhöhe an, siehe Abb. 4.4.b. Die Fluoreszenz der Teilchen kann somit ausgenutzt werden, um die Höhe  $z$  der Cluster abzuschätzen. Es wurden ein 100x-Ölimmersionsobjektiv sowie die EXFO X-Cite Quecksilberlampe in Kombination mit dem UV-2A (330-380 nm/420 nm) Filterblock für die Fluoreszenzmikroskopie verwendet. Auf dem Teil der Zelle, auf dem die Teilchen eine starke Attraktion zum Substrat aufgrund der symmetrischen Randbedingungen erfahren, bilden sich ausgedehnte Monolagen mit einer hexagonalen Ordnung aus (Abb. 4.4.b1). Wird die Attraktion zum Substrat schwächer, so bestehen die Cluster aus Doppel- oder evtl. Dreifachlagen, wobei die hexagonale Symmetrie noch zu erkennen ist (Abb. 4.4.b2). Geht man noch etwas weiter entlang des Gradienten, so wachsen die Cluster im Bereich des Substrats mit einsetzenden repulsiven Kräften noch weiter in die Höhe und nehmen dabei zunehmend kompaktere Formen an (Abb. 4.4.b3). Letztendlich nehmen die Cluster auf dem Substratteil, auf dem lokal starke repulsive kritische Casimir-Kräfte auftreten, sehr kompakte, fast runde Formen an (Abb. 4.4.b4). Die seitliche Ansicht der beschriebenen Strukturen aus Abb. 4.4.b1-b4 ist in der Abb. 4.4.c skizziert. Die Positionen der Aufnahmen sind in Abb. 4.4.a markiert und liegen unmittelbar nebeneinander ( $\Delta x \cong 1\ \text{mm}$ ). Damit bleibt bei allen vier Aufnahmen die Temperatur auch bei Verwendung der Objektivheizung konstant. Die Aufnahmen wurden in einer einzigen Serie, also zeitgleich, aufgenommen.

## 4.2 Kolloidsysteme auf mikroskopisch strukturierten Substraten

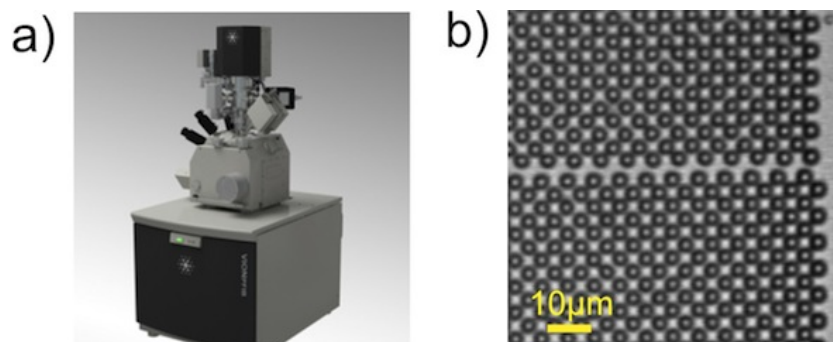
### 4.2.1 Lokalisierung einzelner kolloidaler Teilchen auf quadratischen Strukturen

Im Folgenden werden einzelne kolloidale Teilchen beobachtet, die über Substraten mit einer chemischen Strukturierung auf einer Mikrometer-Längenskala suspendiert sind. Zur Strukturierung der Substrate wird ein fokussierter Ionenstrahl (FIB, *Focused Ion Beam*) verwendet, mit dem alternierende Randbedingungen auf dem Substrat generiert werden können.

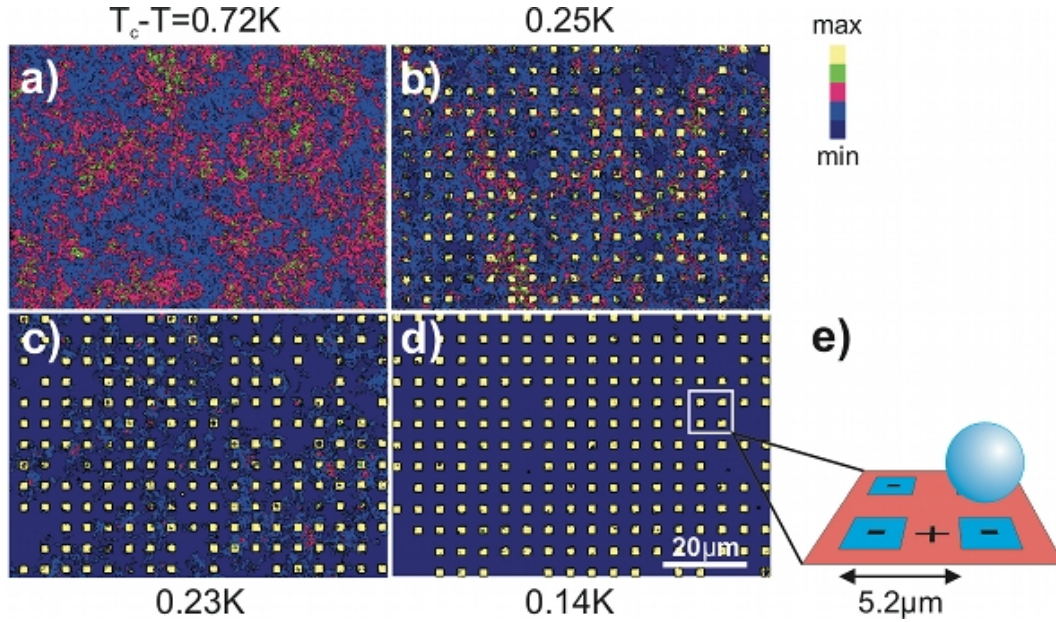
Die Strukturierung mittels der FIB-Methode wurde auf einer Anlage der Firma FEI, vgl. Abb. 4.5.a, am Max-Planck-Institut für Metallforschung durchgeführt. Dabei wird ein Gallium-Ionenstrahl verwendet, um eine davor aufgedampfte HMDS-Schicht von einem Glassubstrat gezielt zu entfernen. Auf einem hydrophoben Substrat werden hydrophile Strukturen mit einer Auflösung im Bereich von ca. 50 nm in einem vorgegebenen Muster erzeugt. Ein Beispiel der erzeugten Strukturen ist in Abb. 4.5.b anhand eines *Breathfigures* gezeigt. Wassertropfchen kondensieren auf den  $3\mu\text{m}$  großen schachbrettförmig angeordneten hydrophilen quadratischen Strukturen.

Während eines Schreibvorgangs können mehrere nebeneinander liegende Bereiche mit einer Fläche von jeweils  $(400 \times 400)\mu\text{m}^2$  bearbeitet werden. Dabei wird der positiv geladene Gallium-Ionenstrahl durch einen negativ geladenen Elektronenstrahl ergänzt, um die Aufladung des Glassubstrats zu verringern. Durch die elektrostatische Ladung auf dem Substrat wird nämlich der Ionenstrahl abgelenkt, was zum Verschmieren der Struktur führt. Beim Schreiben wurde für die Gallium Ionen ein Strom von 1 nA und eine Beschleunigungsspannung von 30 kV verwendet. Die deponierte Dosis betrug  $26\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Für den Elektronenstrahl wurde ein Strom von 1.5 nA und eine Spannung von 5 kV verwendet.

Es wird eine Messung vorgestellt, bei der eine stark verdünnte Suspension aus  $2.4\mu\text{m}$  großen Polystyrol-Teilchen in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung über einem mittels des FIBs chemisch strukturierten Substrat suspendiert ist. Die Struktur weist ein periodisches Raster mit quadratischen Flächen mit einer Kantenlänge von  $2.6\mu\text{m}$  und einer Periodizität von  $5.2\mu\text{m}$  auf, vgl. Abb. 4.6.e. Die Dichte des Systems ist möglichst klein gehalten, damit die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der attraktiven Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen und die damit verbundene Aggregation der kolloidalen Teilchen in der Nähe der kritischen Temperatur minimiert wird. Die verwendeten kolloidalen Teilchen weisen eine hohe Oberflächenladung von  $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$  auf



**Abbildung 4.5:** (a) Focused Ion Beam (FIB) Apparatur, die zur mikroskopischen Strukturierung der Substrate verwendet wird. (b) *Breathfigure* eines auf einem hydrophoben Substrat mittels des FIBs erzeugten Musters.



**Abbildung 4.6:** Gemittelte Teilchendichtenverteilung  $\rho(x, y)$  einer verdünnten kolloidalen Suspension der  $2.4 \mu m$  großen Teilchen in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung über einem strukturierten Substrat bei Temperaturen (a)  $T_c - T = 0.72 K$ , (b)  $0.25 K$ , (c)  $0.23 K$ , (d)  $0.14 K$ . (e) Skizze der Substratstrukturierung.

und zeigen damit eine starke Präferenz für Wasser, was eine  $(-)$  Randbedingung impliziert. Die quadratischen Flächen auf dem Substrat weisen ebenfalls eine  $(-)$  Randbedingung auf. Die Kombination der beiden Oberflächen stellt deshalb für die kritische Wasser-2,6-Lutidin-Mischung symmetrische Randbedingungen dar. In der Nähe der kritischen Temperatur werden die Teilchen demzufolge über den Quadraten attraktive Kräfte erfahren.

In Abb. 4.6 sind die normierten Teilchendichtenverteilungen  $\rho(x, y)$  bei verschiedenen Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes gezeigt. Die Abbildungen der Teilchendichte  $\rho(x, y)$  stellen in der  $x$ - $y$ -Ebene farblich kodiert die Häufigkeit dar, mit der sich ein Teilchen über einer bestimmten Substratposition während der Messung aufhält. Dazu wird die beobachtete Gesamtfläche von  $(138 \times 95) \mu m^2$  in ein  $400 \times 275$  Einheiten großes Gitternetz unterteilt. Die Messdauer der einzelnen Messungen lag zwischen 1 h und 45 min, die Teilchendichte in den Abbildungen wird entsprechend skaliert.

In den Abb. 4.6.a-d nähert man sich sukzessiv der kritischen Temperatur, dementsprechend wird die Attraktion, die die Teilchen lokal über den quadratischen Strukturen erfahren, immer stärker. Weit von der kritischen Temperatur entfernt, bei  $T_c - T = 0.72 K$ , Abb. 4.6.a, ist die Verteilung der kolloidalen Teilchen über dem Substrat homogen. Die chemische Strukturierung des Substrats ist überhaupt nicht erkennbar, solange die kritischen Casimir-Kräfte vernachlässigbar klein sind. Die beobachtbaren Unregelmäßigkeiten in der Verteilung entstehen lediglich aufgrund der vergleichsweise kurzen Messdauer, während der der zur Verfügung stehende Raum noch nicht vollständig von den kolloidalen Teilchen abgetastet werden konnte. Die Gleichmäßigkeit der Dichteverteilung zeigt gleichzeitig, dass Unterschiede in den elektrostatischen Wechselwirkungen oder den van der Waals-Wechselwirkungen, die aufgrund der unterschiedlichen chemischen Behandlung der Oberflächen eventuell zu erwarten wären, in diesem experimentellen System ver-

nachlässigt werden können. Ab einer Temperatur von  $T_c - T = 0.25$  K, Abb. 4.6.b, treten die quadratischen Strukturen auf dem Substrat langsam in Erscheinung, Partikel halten sich länger über den attraktiven Bereichen, als über der restlichen Substratoberfläche auf. Bei weiterem Erhöhen der Temperatur über  $T_c - T = 0.23$  K, Abb. 4.6.c, auf  $T_c - T = 0.14$  K, Abb. 4.6.d, werden die Teilchen immer stärker über den quadratischen Strukturen mit der (–) Randbedingung lokalisiert, während sie die umliegenden Bereiche mit der (+) Randbedingung immer stärker vermeiden. In der letzten Teilabbildung ist die Attraktion über den quadratischen Strukturen so stark, dass die Teilchen diese Bereiche so gut wie gar nicht verlassen – die Teilchendichteverteilung  $\rho(x, y)$  ist außerordentlich scharf auf die attraktiven Bereiche begrenzt.

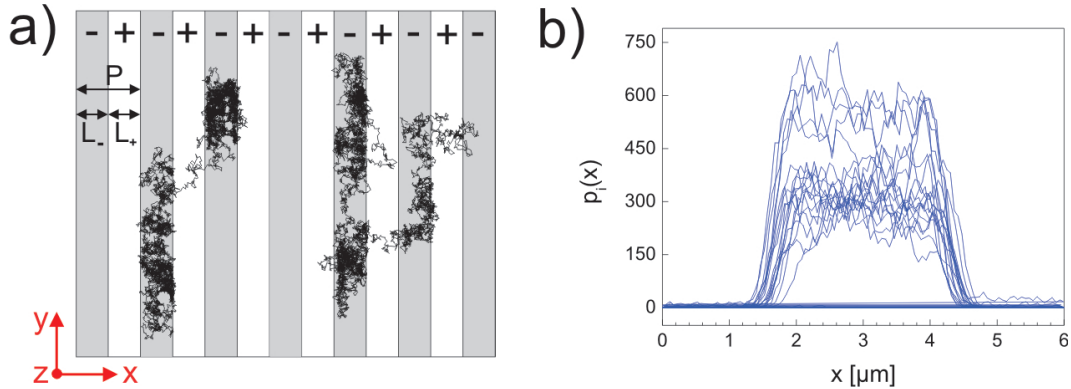
Die obige Messung veranschaulicht, wie der kritische Casimir-Effekt zur substratinduzierten Lokalisierung der kolloidalen Teilchen oder zum sog. *Trapping* ausgenutzt werden kann. Dazu muss eine chemische Strukturierung des Substrats auf der Längenskala des Kolloidpartikels erfolgen. Das Festhalten eines Kolloidteilchens kann dabei reversibel ein- und ausgeschaltet werden, wobei die Stärke des Trappings über die Temperatur der Probe, einen einfach zugänglichen Parameter, flexibel variiert werden kann.

### 4.2.2 Potentialbestimmung einzelner kolloidaler Teilchen auf linienförmigen Strukturen

Im Folgenden sollen die Wechselwirkungen eines Kolloidteilchens mit einem strukturierten Substrat, die aufgrund des kritischen Casimir-Effekts entstehen, quantitativ untersucht werden. Dazu wird das laterale Wechselwirkungspotential  $\Phi(x, y)$  eines Probeteilchens mittels der Boltzmann-Statistik (vgl. Kap. 2.5.1) aus seiner Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $p(x, y)$  über periodisch strukturierten Substraten temperaturabhängig bestimmt. Folgend werden die Messungen zur Bestimmung dieser Potentiale im Detail erläutert.

Als chemische Strukturen werden parallel angeordnete äquidistante Linien gewählt, die abwechselnd mit hydrophilen und hydrophoben Endgruppen modifiziert worden sind, und somit periodisch alternierende positive (+) und negative (–) Randbedingungen aufweisen. Als Probeteilchen kommen die  $2.4\ \mu\text{m}$  großen Polystyrol-Teilchen zum Einsatz, die wegen ihrer hohen Oberflächenladung eine starke Adsorptionspräferenz für Wasser zeigen und damit eine negative Randbedingung aufweisen. Es werden stark verdünnte Kolloidsuspensionen in Wasser-2,6-Lutidin benutzt, so dass auf der Fläche des Sichtfeldes von ca.  $(300 \times 200)\ \mu\text{m}$  nur 20 bis 40 Teilchen vorhanden sind. Die Trajektorien der über dem Substrat diffundierenden Teilchen werden mittels Videomikroskopie verfolgt (vgl. Kap. 3.6). Die Aufnahmedauer beträgt 40 min und erfolgt mit einer Bildrate von 4 Hz.

Ein Beispiel der aufgenommenen Trajektorien ist in der Abb. 4.7.a zu sehen. Aus den Partikeltrajektorien wird eine Projektion der an sich dreidimensionalen Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens  $p(x, y, z)$  auf die  $xy$ -Ebene des Substrats mit  $p(x, y) = \int_0^\infty dz p(x, y, z)$  gewonnen. Die zweidimensionale Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $p(x, y)$  wird daraufhin auf die  $x$ -Achse, die senkrecht zu den periodischen Linien steht, projiziert. Dabei wird die Geometrie der verwendeten Linienstruktur ausgenutzt, um eine bessere Statistik bei der Bestimmung der effektiv eindimensionalen Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $p(x)$  zu erhalten. Um die Statistik bei der Ermittlung von  $p(x)$  über einem Streifen noch weiter zu verbessern, wird die Periodizität der Struktur entlang



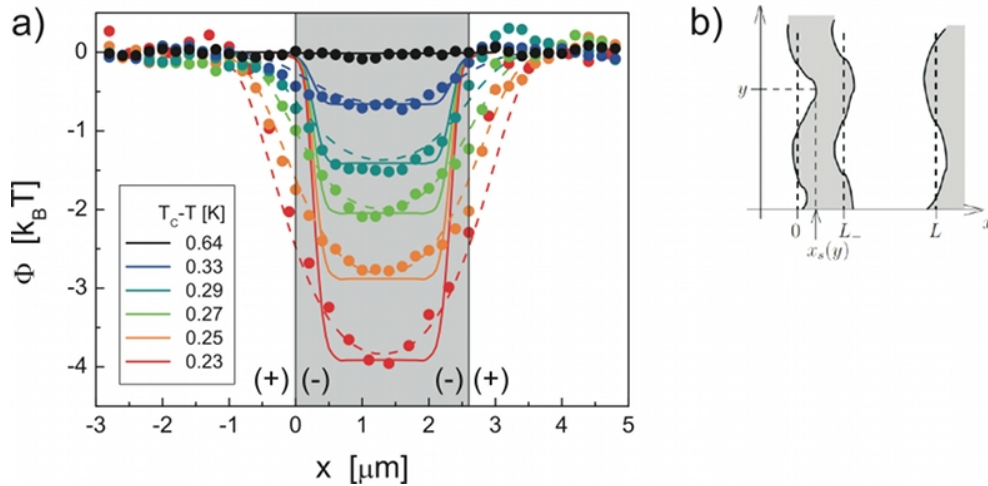
**Abbildung 4.7:** (a) Trajektorien von zwei Teilchen auf  $3 \mu\text{m}$  großen Streifen mit periodisch alternierenden Randbedingungen ( $P = 6 \mu\text{m}$ ) bei  $\Delta T = 0.13 \text{ K}$ . (b) Histogramme  $p_i(x)$  für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens über einem attraktiven Streifen der Breite  $3 \mu\text{m}$ , die aus mehreren Trejektorien einzelner Teilchen ermittelt wurden.

der x-Koordinate ebenfalls ausgenutzt. Dazu werden die Histogramme  $p_i(x)$ , die aus mehreren sich im Sichtfeld befindenden Teilchentrajektorien gewonnen wurden, gemäß der Periodizität der verwendeten Linienstrukturen überlagert, wie in der Abb. 4.7.b gezeigt. Daraus wird ein Mittelwert für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $p(x)$  gebildet. Anschließend wird das Potential des Teilchens über dem Substrat anhand der Boltzmann-Statistik nach  $\Phi(x) = -k_B T \ln p(x)$  bestimmt.

#### 4.2.3 Laterale Wechselwirkungspotentiale kolloidaler Teilchen auf FIB-Strukturen

Eine Auftragung der gemessenen Potentiale eines kolloidalen Teilchens über einer mittels der FIB-Methode hergestellten Struktur ist in Abb. 4.8.a zu sehen. Der grau hinterlegte Bereich markiert dabei den für das Teilchen attraktiv wirkenden Streifen mit einer negativen (-) Randbedingung, die weißen Flächen seitlich des Streifens sind für das Teilchen repulsiv. Die Breite der (-) Linien beträgt  $2.6 \mu\text{m}$ , die Linien liegen jeweils  $5.2 \mu\text{m}$  auseinander. Die Symbole entsprechen den Messdaten, wobei der Farbcode Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes darstellt. Die Temperatur der Probe wurde im Bereich zwischen  $T_c - T = 0.64 \text{ K}$  und  $T_c - T = 0.23 \text{ K}$  variiert. Noch  $\Delta T = 0.64 \text{ K}$  von der kritischen Temperatur entfernt hat die chemische Struktur des Substrats keine Auswirkung auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens, das Potential ist gleichmäßig und flach. Näher an  $T_c$ , ungefähr ab einer Temperatur von  $\Delta T = 0.33 \text{ K}$ , spüren die Teilchen zunehmend wachsende attraktive kritische Casimir-Kräfte über dem (-) Streifen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Potentialtiefe mit der abnehmenden Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_c - T$  immer weiter zunimmt. Dabei ist eine minimale Änderung der Temperatur um einige  $\approx 0.01 \text{ K}$  ausreichend, um die Potentialtiefe im Bereich von einem  $k_B T$  ändern zu können.

Das laterale Potential  $\Phi(x)$  ist nicht als absoluter Wert messbar. In der obigen Darstellung wird  $\Phi(x)$  als Differenz  $\Delta\Phi(x) = \Phi(x)_+ - \Phi(x)_-$  der über dem (+) bzw. (-) Streifen bestimmten Potentialwerten ermittelt, wobei  $\Phi(x)_+$  als Referenz auf die Nulllinie gelegt wird. Damit dieser Referenzwert noch bestimmt werden kann, muss das Teilchen während der Messdauer den at-



**Abbildung 4.8:** (a) Laterale Variation des effektiven Potentials  $\Phi(x)$  eines  $2.4 \mu\text{m}$  großen Polystyrol-Teilchens über einem mittels der FIB-Methode periodisch strukturiertem Substrat in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung bei unterschiedlichen Temperaturen nahe der kritischen Temperatur  $T_c$ . Symbole zeigen die experimentell bestimmten Daten, durchgezogene bzw. gestrichelte Linien sind theoretische Vorhersagen für den gleichen Parametersatz, wobei gestrichelte Linien eine abweichende Linienform berücksichtigen. (b) Schematische Darstellung eines von der geraden Linienform stark abweichenden Linienverlaufs.

traktiven Streifen noch verlassen können (vgl. Abb. 4.7.a). Auf diese Weise sind nur Potentiale mit einer Tiefe bis zu ca.  $5 k_B T$  messbar. Die Amplitude der kritischen Casimir-Kräfte wächst immer stärker an, je dichter man sich dem kritischen Punkt  $T_c$  nähert. Dabei kann die Potentialtiefe den in Abb. 4.8.a maximal gemessenen Wert von  $4 k_B T$  mehrfach übersteigen.

In Abb. 4.8.a ist bei Temperaturen, die um mehr als  $\Delta T \geq 0.60 \text{ K}$  von der kritischen Temperatur abweichen, keine Potentialdifferenz über den  $\pm$ -Streifen messbar. Aus diesem Grund kann man davon ausgehen, dass die chemische Modifizierung des Substrats keinen Einfluss auf die temperaturunabhängigen Wechselwirkungen zwischen dem Teilchen und dem Zellenboden hat. Bei den gemessenen Potentialen handelt es sich demnach ohne Zweifel um die temperaturabhängigen kritischen Casimir-Kräfte.

### Vergleich mit theoretischen Vorhersagen

Die experimentell ermittelten Daten werden in Abb. 4.8.a mit den theoretischen Vorhersagen verglichen. Die theoretisch ermittelten Potentialformen sind mit gestrichelten bzw. durchgezogenen Linien dargestellt<sup>1</sup>. Bei der Berechnung des effektiven Potentials eines Teilchens über einem periodisch strukturiertem Substrat werden neben dem Beitrag des kritischen Casimir-Potentials auch die Beiträge des repulsiven elektrostatischen Potentials und des Gravitationspotentials nach  $\Phi_{eff} = \Phi_{Cas} + \Phi_{el} + \Phi_G$  berücksichtigt.

Das kritische Casimir-Potential wird aus den universellen Skalfunktionen  $\vartheta_{(-,\mp)}$  berechnet (vgl. Kap. 2.2). Dabei werden die Amplitude der Korrelationslänge  $\xi_0$ , der Teilchenradius  $R$ , die Linienbreite der Struktur sowie die mögliche Abweichung von der idealen Linienform  $\Delta x_s$  berücksichtigt.

<sup>1</sup>Erstellt von M. Tröndle et.al. in einer Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme, Stuttgart.

Als zusätzlicher Fitparameter wird  $\Delta T_c^*$ , die Abweichung bei der experimentellen Bestimmung der absoluten kritischen Temperatur, variiert.

Bei der Berechnung des elektrostatischen Potentials  $\Phi_{el}/k_B T = \exp(-\kappa(z-z_0^\pm))$  werden als Parameter die inverse Abschirmlänge  $\kappa^{-1}$  als auch die relative Stärke der elektrostatischen Repulsion  $z_0^\pm$  berücksichtigt. Dabei kann die Letztere auf unterschiedlich funktionalisierten Oberflächen entgegengesetzter Adsorptionspräferenz verschiedene Werte annehmen, so dass  $z_0^+ \neq z_0^-$ . Die höhere elektrische Ladung der Endgruppen auf den Streifen mit negativen Randbedingungen würde eine stärkere Repulsion verursachen.

Das effektive Potential wird vom Wert des Parameters  $z_0^-$  am stärksten beeinflusst. Im Falle symmetrischer (— —) Randbedingungen wird das Potential im Wesentlichen durch die relative Stärke der elektrostatischen Repulsion im Vergleich zur Attraktion, die durch die kritische Casimir-Kraft verursacht wird, bestimmt. Die mittlere Höhe  $z$  des Teilchens über dem Substrat, die ebenfalls durch die Elektrostatik vorgegeben wird, beeinflusst ihrerseits das effektive kritische Casimir-Potential. Die Wahl der Parameter  $\kappa^{-1}$  und  $z_0^+$  ist dagegen weniger sensitiv. Die Parameter  $\kappa^{-1}$  und  $z_0^\pm$  wurden in Übereinstimmung mit vorhergehenden Messungen, die am gleichen System über homogenen Substraten durchgeführt wurden, gewählt (GMH<sup>+</sup>09).

Das Gravitationspotential wird für ein  $2.4\,\mu\text{m}$  großes Polystyrol-Teilchen in einer homogenen Mischung aus Wasser und Lutidin zu  $G/k_B T \simeq 1.12\,\mu\text{m}^{-1}$  berechnet. Da es in der Nähe des kritischen Punktes zu einer Ausbildung von Adsorptionsschichten und damit zu lokalen Unterschieden in der Dichteverteilung der beiden verwendeten Flüssigkeiten kommt, kann auch eine lokale Änderung des effektiven Gravitationspotentials angenommen werden. Durch das Einsetzen der Parameter konnte jedoch sichergestellt werden, dass der Einfluss eines solchen Effekts unbedeutend ist und deshalb vernachlässigt werden kann.

Wie in den experimentellen Daten, erkennt man auch bei theoretisch berechneten Kurven eine starke Temperaturabhängigkeit der Potentialtiefe von der Temperaturdifferenz zum kritischen Punkt. Die Potentialform der Messdaten weicht allerdings bereits bei einem qualitativen Vergleich stark von der für diese Streifengeometrie erwarteten Form ab, die in Abb. 4.8.a mit den durchgezogenen Linien gezeigt ist. Die Form der theoretisch ermittelten Potentiale zeichnet sich durch zwei Plateaus aus, die jeweils über dem attraktiven bzw. über dem repulsiven Streifen verlaufen. Befindet sich das Teilchen über dem Bereich einer gegebenen Präferenz, so wird es vom Substratbereich entgegengesetzter Präferenz nicht mehr beeinflusst. Laut theoretischen Erwartungen verläuft der Übergang zwischen diesen Plateaus relativ steil und ist auf einen Bereich von ca.  $\Delta x = 0.7\,\mu\text{m}$  begrenzt. Die gemessenen Potentialformen besitzen jedoch keine steilen Wände, die Übergänge zwischen den attraktiven und den repulsiven Bereichen des Substrats sind stark verschmiert.

Es wurde versucht, die theoretisch berechneten Potentialformen den experimentell ermittelten Daten anzupassen, indem der Parameter für die relative Stärke der elektrostatischen Abstoßung im Bereich von  $z_0^- \simeq 0.1 - 0.14\,\mu\text{m}$ , die Amplitude der Korrelationslänge im Bereich von  $\xi_0 \simeq 0.3 - 0.4\,\text{nm}$  und die Abweichungen bei der experimentellen Bestimmung der kritischen Temperatur im Bereich von  $|\Delta T_c^{\text{exp}}| \simeq 100\,\text{mK}$  variiert wurden. Die qualitative Diskrepanz zwischen der gemessenen und der berechneten Potentialform konnte dadurch nicht beseitigt werden. Erst unter der Berücksichtigung einer möglicherweise ungeraden Linienform der Streifengrenze  $x_s(y)$ , wie diese in der Abb. 4.8.b schematisch skizziert ist, konnte die experimentell bestimmte

Potentialform verifiziert werden. Aufgrund des Herstellungsprozesses kann die Grenzlinie zwischen den Bereichen mit einer positiven bzw. negativen Randbedingung von einer Geraden abweichen und es gilt  $x_s(y) \neq \text{konst.}$  Wenn man für die Schwankungen der Grenzlinie eine Gauß'sche Verteilung  $p(x_s)$  mit einer Standardabweichung von  $\Delta x_s = 0.5 \mu\text{m}$  annimmt, können die gemessenen Potentiale mit einer guten Übereinstimmung rekonstruiert werden. Die theoretischen Berechnungen dazu sind mit den gestrichelten Linien in der Abb. 4.8.a gezeigt.

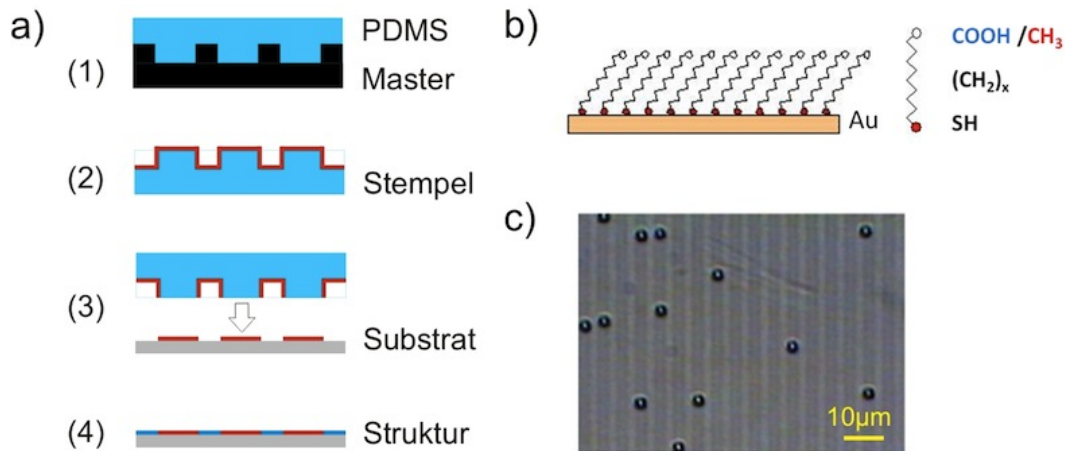
Diese relativ große Ungenauigkeit hängt mit dem Herstellungsprozess der Strukturen zusammen. Weil das Glassubstrat nicht elektrisch leitend ist, wird es während des Schreibprozesses von dem Ionenstrahl aufgeladen, was zur Ablenkung des Strahls führt. Dadurch kommt eine stark verwischte Grenzlinie zwischen Bereichen mit unterschiedlichen Randbedingungen zustande. Auch wenn die Form der gemessenen Potentiale dadurch der theoretisch berechneten Potentialform angepasst werden kann, stellt der aus dem Vergleich der Potentialtiefen erhaltene Fitparameter für die Amplitude der Korrelationslänge  $\xi_0$  kein zufriedenstellendes Ergebnis dar. Der Wert weicht fast um das Doppelte von dem in den vorhergehenden unabhängigen Messungen bestimmten Wert für  $\xi_0$  von  $0.20 \pm 0.02 \text{ nm}$  ab. Auch eine Variation weiterer Parameter, beispielsweise der Abschirmlänge  $\kappa^{-1}$  und der Teilchengröße  $R$ , oder eine Anpassung der Skalenfunktionen bei der Annahme eines nicht voll eingeschalteten Oberflächenfeldes auf dem attraktiven Streifen hat zu keiner Verbesserung bei der theoretischen Bestimmung der Potentialtiefe geführt.

#### 4.2.4 Strukturierung mittels Micro Contact Printing ( $\mu\text{CP}$ )

Untersuchungen der kritischen Casimir-Potentiale auf mittels der FIB-Methode strukturierten Substraten zeigen, dass diese Technik hinsichtlich der Grenzlinienauflösung der Strukturen unbefriedigend ist. Um einen besseren quantitativen Vergleich zwischen den experimentell und theoretisch ermittelten Daten erzielen zu können bedarf es einer Strukturierungsmethode, mit der sich Strukturen einer höheren Qualität herstellen lassen. Damit wären beispielsweise zuverlässige Untersuchungen der Potentialform in Abhängigkeit von der Periodizität der Strukturgeometrie möglich. Die FIB-Methode verlangt außerdem die Verwendung einer aufwendigen Apparatur, was den Schwierigkeitsgrad der Strukturierung relativ hoch macht.

Eine alternative, weit verbreitete Methode zur chemischen Strukturierung der Substrate auf der Mikrometerskala ist das Mikro-Kontakt-Stempeln. Zum Aufbringen einer bestimmten Molekülsorte, die die Funktionalität der Oberfläche vorgibt, wird dabei ein elastischer strukturierter Stempel mit dem Substrat in Kontakt gebracht. Die Oberflächpräferenz wird in diesem Fall von Alkanthiolen vorgegeben, die entweder hydrophile ( $-\text{COOH}$ ) oder hydrophobe ( $-\text{CH}_3$ ) Endgruppen besitzen und auf einer Goldoberfläche geordnete Monolagen (*Self Assembled Monolayers*, *SAMs*) ausbilden können. Diese Technik ist vielfach detailliert beschrieben worden (KBW94; QXW10; Men04) und soll an dieser Stelle nur kurz erläutert werden. Eine schematische Darstellung der Methode ist in der Abb. 4.9.a zu sehen.

Zur Herstellung eines elastischen Stempels wird zuerst in einem lithographischen Prozess eine topographische Struktur in einer Photolackschicht (SU-8 2002) auf einem Siliconwafer erzeugt, die später als eine Gießform dienen soll. Dazu konnten Masken mit der gewünschten Geometrie benutzt werden, die mithilfe Dritter (Firma ML&C) hergestellt worden sind. Der Wafer, der das Negativ des Stempels darstellt, kann dann mit PDMS (Polydimethylsiloxane) ausgegossen werden (1). Nach dem Aushärten kann die ca. 5 mm hohe PDMS-Schicht ausgeschnitten und



**Abbildung 4.9:** (a) Der Vorgang des Mikrokontaktstempelns ( $\mu$ CP): (1) Das PDMS wird in einem Silica-Master ausgegossen. (2) Der PDMS-Stempel wird mit einem hydrophoben Thiol benetzt. (3) Durch den Kontakt des Stempels mit dem Substrat wird die Struktur übertragen. (4) Die Freiräume auf dem Substrat werden mit einem hydrophilen Thiol benetzt. (b) Schematische Anordnung der Alkanthiole auf einer Goldoberfläche in einem SAM (Self Assembled Monolayer). Die Funktionalität der Oberfläche kann durch die Variation der Endgruppen verändert werden. (c) Mikroskopieaufnahme einer gestempelten Struktur, die mithilfe kritischer Adsorptionsfilme sichtbar gemacht wird.

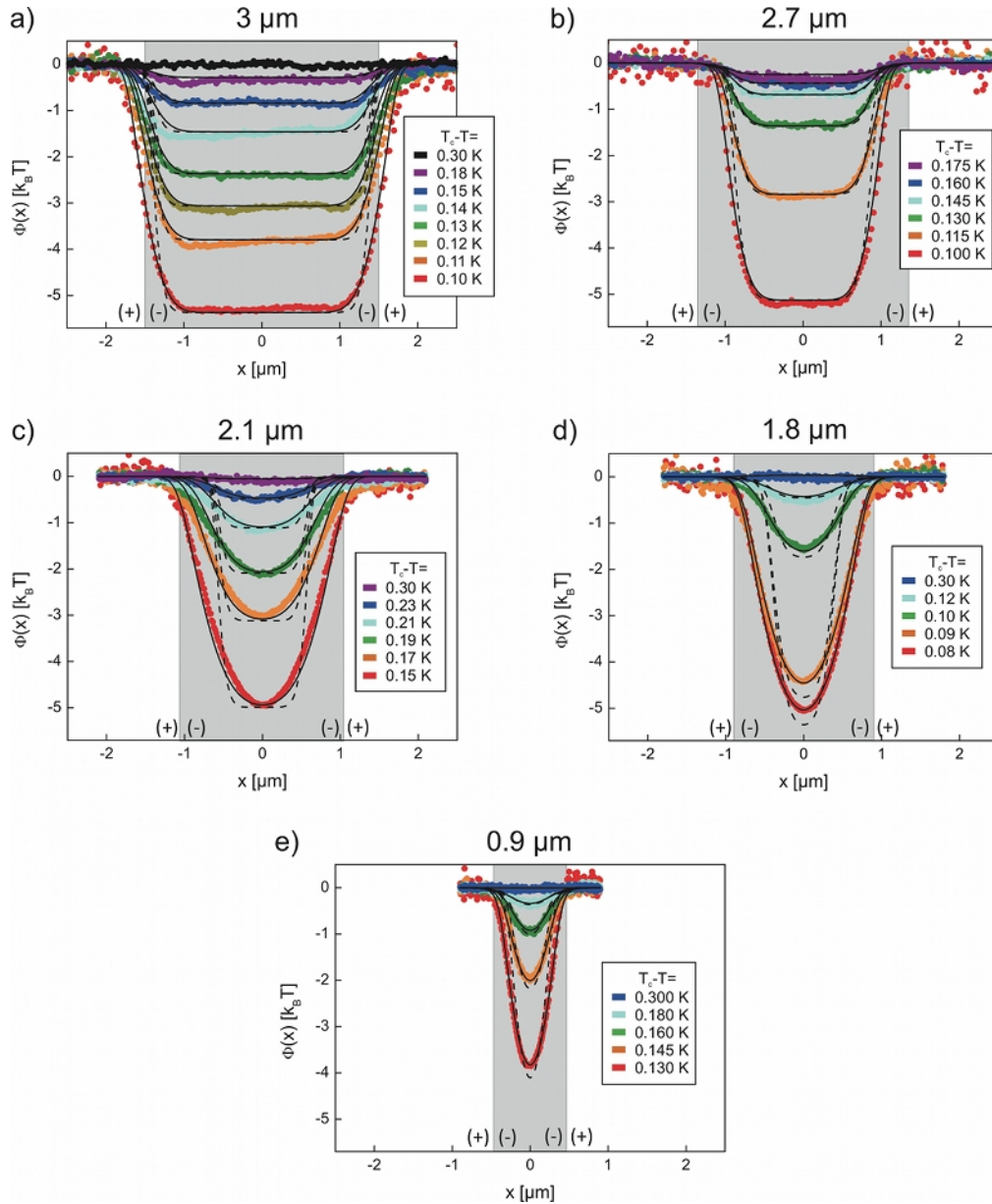
als Stempel mehrmals verwendet werden.

Vor dem Stempelprozess wird die Stempeloberfläche mit einer 1 mM Ethanol-Lösung eines nicht-polaren Thiols (1-Octadecanethiol:  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{17} - \text{CH}_3$ ) benetzt und getrocknet (2). Als Substrat wird ein Glasplättchen der Größe  $(15 \times 48) \text{ mm}^2$  verwendet, auf welches eine 2 nm hohe Chromschicht als Haftvermittler aufgedampft wird, auf die eine 30 nm hohe Goldschicht folgt. Die (SH)-Kopfgruppen der Alkanthiole reagieren mit den Atomen der Goldoberfläche, indem die Thiole eine dichte geordnete Monolage bilden (vgl. Abb. 4.9.b). Dies geschieht beim Kontakt des Stempels mit der Substratoberfläche (3), wobei dafür nur wenige Sekunden ausreichen und kein zusätzlicher Druck auf den Stempel nötig ist. Zum Schluß wird die Substratoberfläche mit einer 1 mM Ethanol-Lösung des hydrophilen Thiols (11-Mercaptoundecanoic-acid,  $\text{HS} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$ ) benetzt, die die freien Flächen auf dem Substrat ausfüllt (4).

Mit dieser Technik ist es möglich, Strukturen mit abwechselnd hydrophilen und hydrophoben Randbedingungen mit einer minimalen Linienbreite von bis zu  $0.9 \mu\text{m}$  herzustellen. Die typische Auflösung der Strukturgrenzlinien beträgt dabei 50-100 nm. In Abb. 4.9.c ist eine gestempelte Struktur mit äquidistanten Linien der Breite  $2.7 \mu\text{m}$  zu sehen. Das Substrat dient als Boden einer Zelle, die mit einer verdünnten kolloidalen Suspension in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung nahe der kritischen Temperatur gefüllt ist. Die gestempelte Struktur wird durch die Adsorptionsfilme, die sich auf den Streifen mit einem chemischen Kontrast bilden, sichtbar gemacht. Die Adsorptionsfilme bestehen abwechselnd aus einer lutidinreichen bzw. einer wasserreichen Phase und erscheinen wegen dem Unterschied im Brechungsindex beider Substanzen ( $n_L = 1.49$ ,  $n_W = 1.33$ ) hell oder dunkel.

Im Vergleich zu FIB können mittels des  $\mu$ CP bedeutend größere Flächen (ca.  $1 \text{ cm}^2$ ) in einem viel einfacheren Prozess strukturiert werden. Entscheidend ist, dass die Qualität der Strukturen beim  $\mu$ CP deutlich steigt, was aus den darauffolgenden Messungen und aus dem Vergleich zu

#### 4.2. KOLLOIDSYSTEME AUF MIKROSKOPISCH STRUKTURIERTEN SUBSTRATEN



**Abbildung 4.10:** Laterales effektives Potential  $\Phi(x)$  eines  $2.4 \mu\text{m}$  PS-Teilchens mit negativen (-) Randbedingungen auf periodisch angeordneten Streifen unterschiedlicher Breite mit einer alternierender (+/-) Adsorptionspräferenz, gemessen für unterschiedliche Temperaturen  $T_c - T$  in der Nähe des kritischen Punktes. Der Streifen, der eine negative (-) Randbedingung aufweist, ist durch einen grauen Hintergrund gekennzeichnet. Die gestrichelte Linie entspricht der theoretischen Vorhersage für die Potentialform bei einer idealen Linienbreite, die durchgezogene Linie berücksichtigt bei der theoretischen Vorhersage auch eine eventuell abweichende Linienbreite.

theoretischen Vorhersagen deutlich werden wird. Weitere ausführliche technischen Details zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Strukturen können aus (Vog09) bezogen werden.

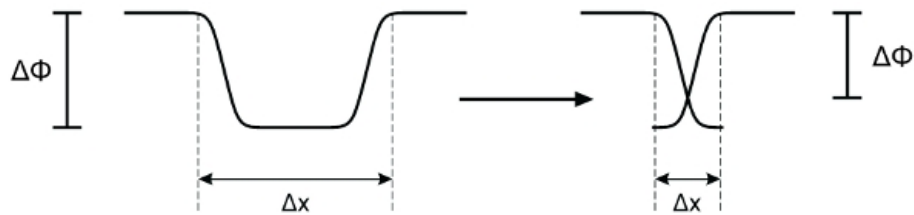


Abbildung 4.11: Schematischer Potentialverlauf für Strukturen mit variierender Linienbreite.

#### 4.2.5 Laterale Wechselwirkungspotentiale bei einer variierenden Linienbreite

Um das Verhalten kolloidaler Teilchen unter der Einwirkung vertikaler und lateraler kritischer Casimir-Kräfte über mikroskopisch strukturierten Oberflächen genauer untersuchen zu können, wurden mittels der  $\mu$ CP-Methode mehrere Proben mit variierender Linienbreite hergestellt. Dabei werden die Breiten  $L_+ = L_-$  der äquidistanten Linien im Bereich der Größenordnung eines Kolloidpartikels gewählt und liegen zwischen  $3\mu\text{m}$  und  $0.9\mu\text{m}$ . Auf diese Weise kann untersucht werden, wie sich die Breite des attraktiven Streifens auf die Form des effektiven Potentials auswirkt.

Die gemessenen Potentiale für die Linienbreiten von  $3.0\mu\text{m}$ ,  $2.7\mu\text{m}$ ,  $2.1\mu\text{m}$ ,  $1.8\mu\text{m}$  und  $0.9\mu\text{m}$  sind in der Abb. 4.10 zusammen mit den theoretischen Vorhersagen abgebildet<sup>1</sup>. Die Temperatur wird im Bereich zwischen max.  $\Delta T = 0.30\text{ K}$  und min.  $\Delta T = 0.08\text{ K}$  in der Nähe der kritischen Temperatur variiert. Bei allen Messungen nimmt die Potentialtiefe zu, wenn sich die Temperatur dem kritischen Punkt nähert. Das Profil der einzelnen Potentiale bei unterschiedlichen Temperaturen bleibt gleichförmig, die Breiten der Potentiale stimmen dabei gut mit den durch die Maske vorgegebenen Größen überein. Durch den Vergleich der Messwerte mit den theoretisch berechneten Potentialformen konnte eine Abweichung der Linienbreite von maximal  $\Delta L_- = \pm 0.5\mu\text{m}$  festgestellt werden. Solche Abweichungen sind oft durch den Herstellungsprozess des Stempels bedingt. Sie können auch während des Stempelvorgangs entstehen, beispielsweise durch eine Verbreiterung der Stempelfläche bei einem zu stark ausgeübten Druck. Dies würde eine Verbreiterung vom repulsiven Streifen  $L_+$  verursachen (Vog09).

Vergleicht man die Potentiale in den Abb. 4.10.a-e miteinander, so ist deutlich zu erkennen, dass die Breite der Linienstruktur einen starken Einfluss auf die Potentialform hat. Bei relativ großen Linienbreiten von  $3.0\mu\text{m}$  und  $2.7\mu\text{m}$  in den Abb. 4.10.a,b kann man zwei Plateaus beobachten, die jeweils den Bereichen der maximalen Attraktion bzw. der maximalen Repulsion entsprechen. Die chemischen Stufen, auf welchen der Übergang von der negativen zur positiven Randbedingung stattfindet, liegen weit auseinander. In Bereichen der Plateaus wird die chemische Präferenz eines Streifens in keiner Weise von der Präferenz des benachbarten Streifens beeinflusst. Rücken bei kleineren Linienbreiten die Übergangsbereiche zwischen der positiven und der negativen Randbedingung näher zusammen, so wird die Form des Potentialtopfs abgerundet, was durch eine direkte Nachbarschaft der chemischen Stufen bzw. durch ihre partielle Überlagerung bedingt wird. Dies ist ab einer Linienbreite von etwa  $L_- \lesssim 2\mu\text{m}$  zu erwarten. Bereits bei einer Linienbreite auf der Maske von  $L_- = 2.1\mu\text{m}$ , vgl. Abb. 4.10.c,

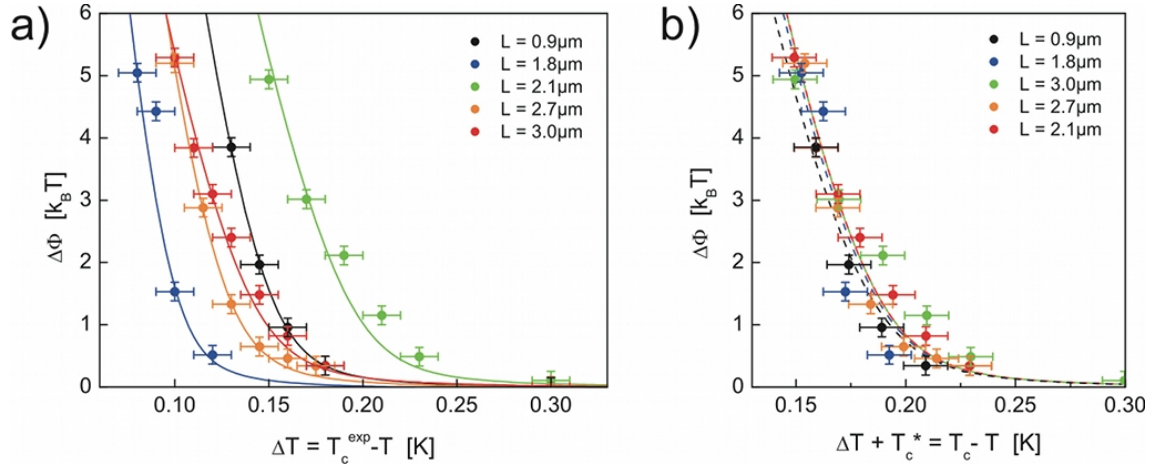
<sup>1</sup>Die theoretischen Vorhersagen wurden in einer Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme, Stuttgart, von M. Tröndle et.al. erstellt.

ist im gemessenen Potentialverlauf kein Plateau mehr zu beobachten. Allerdings wären hier, wie aus dem Vergleich mit der Theorie deutlich wird, bei der angegebenen idealen Linienbreite noch flache Bereiche im Potentialverlauf zu erwarten. Der entsprechende ideale Potentialverlauf ist in der Abb. 4.10.c durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die rundliche Form des Potentialtopfes ist in diesem Fall durch eine beim Stempelprozess aufgetretene Verengung der tatsächlichen Linienbreite des attraktiven Streifens auf  $L_- = 1.6 \mu\text{m}$  bedingt. Eine ähnliche abgerundete Potentialform mit einer der Linienbreite entsprechenden kleineren Ausdehnung konnte ebenfalls in den Abb. 4.10.d,e gemessen werden. Dies war bei den kleinen Linienbreiten von  $1.8 \mu\text{m}$  bzw.  $0.9 \mu\text{m}$  auch zu erwarten. In der Abb. 4.10.e wird nicht nur die Form des Potentials, sondern auch die Potentialtiefe beeinflusst. Durch eine Überlagerung der chemischen Stufen wird der Potentialtopf weniger tief, wie in der Abb. 4.11 schematisch veranschaulicht wird. Bei einer sehr gut gelungenen Strukturierung, bei der die tatsächliche Linienbreite der idealen Breite der Streifen auf der Maske entspricht, stimmt die gemessene Potentialform perfekt mit der theoretisch vorhergesagten Form überein.

Die Breite des Bereichs, auf dem der Übergang zwischen den Extrema im Potentialverlauf stattfindet, variiert in den unterschiedlichen Messungen in den Abb. 4.10.a-e zwischen etwa  $\Delta x = 0.5 \mu\text{m}$  und  $\Delta x = 1.3 \mu\text{m}$ . Es ist zu sehen, dass der Verlauf der chemischen Stufe in den gemessenen Daten zum Teil deutlich von dem für ein ideales Linienmuster theoretisch vorhergesagten Verlauf abweicht (vgl. Abb. 4.10.a,c,d). In den theoretischen Vorhersagen, die mit einer gestrichelten Linie markiert sind, verläuft der Übergang meistens steiler und ist auf einen engeren Bereich von etwa  $\Delta x = 0.5 \mu\text{m}$  begrenzt. Wie in Kap. 4.2.3 wird hier die Form des gemessenen Potentials und damit die Breite der chemischen Stufe  $\Delta x$  durch den von einer Geraden abweichenden Linienverlauf  $x_s(y) \neq \text{konst}$  der Strukturen beeinflusst. Die theoretischen Vorhersagen, bei welchen der Parameter  $\Delta x_s$  berücksichtigt und angepasst wurde, sind in den Abb. 4.10.a-e mit einer durchgezogenen Linie gekennzeichnet. Im Vergleich zu Strukturen, die mittels der FIB-Technik hergestellt werden (FIB:  $\Delta x_s = 0.5 \mu\text{m}$ ), ist die Abweichung jedoch relativ gering. Der mittlere Wert für die Standardabweichung  $\Delta x_s$  in den Abb. 4.10.a-e beträgt nur  $\Delta \bar{x}_s = 0.15 \mu\text{m}$ . Dies zeigt, dass die Strukturierung mittels der  $\mu\text{CP}$ -Technik eine Herstellung von Strukturen mit relativ scharfen Grenzlinien möglich macht.

### Potentialtiefe

In einem weiteren quantitativen Vergleich wird die Tiefe der gemessenen Potentiale aus der Abb. 4.10 ermittelt und temperaturabhängig aufgetragen. Die Tiefe des Potentials wird nach  $\Delta\Phi = \Phi_{+-}(x = L/2) - \Phi_{--}(x = 3L/2)$  als Differenz des Potentials eines Teilchens in der Mitte des Streifens mit positiven Randbedingungen mit dem Potential in der Mitte des Streifens mit negativen Randbedingungen bestimmt. In Abb. 4.12.a ist  $\Delta\Phi$  als Funktion der Abweichung der Temperatur vom experimentell bestimmten kritischen Punkt  $\Delta T = T_C^{\text{exp}} - T$  für unterschiedliche Linienbreiten  $L_-$  gezeigt. Die Messdaten sind mit Symbolen dargestellt und mit Fehlerbalken von  $\pm 0.15 k_B T$  für die Potentialtiefe  $\Delta\Phi$  und  $\pm 0.01 \text{ K}$  für die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  versehen. Die theoretisch bestimmten Kurven sind mit durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien dargestellt. Für breite Streifen mit  $L_- \gtrsim 2.0 \mu\text{m}$  würde man erwarten, dass die Potentialtiefe bei einer gegebenen Temperatur unabhängig von der Linienbreite  $L_-$  ist. Die Kurven mit  $L_- \gtrsim 2.0 \mu\text{m}$



**Abbildung 4.12:** (a) Ein Vergleich der gemessenen Potentialtiefen  $\Delta\Phi$  für unterschiedliche Linienbreiten, aufgetragen über der Abweichung der Temperatur vom kritischen Punkt  $\Delta T = T_c^{\text{exp}} - T$ . Die Messdaten sind mit Symbolen dargestellt, die durchgezogenen Linien repräsentieren theoretische Fits, die für jede einzelne Linienbreite optimiert wurden. (b) Messdaten aus der Abb. 4.12.a, aufgetragen unter Berücksichtigung von  $\Delta T_c^*$ , einer Unsicherheit bei der experimentellen Bestimmung der absoluten kritischen Temperatur. Theoretische Fitkurven sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet.

in Abb. 4.12.a müssten sich also erwartungsgemäß überlagern. Bei feineren Streifen ab  $L_- \lesssim 2.0 \mu\text{m}$  ist es mit einer Abnahme der effektiven Potentialtiefe bei der gleichen Temperatur zu rechnen, weil dann bei kleineren Abständen zwischen den chemischen Stufen Interferenzeffekte gemäß Abb. 4.11 auftreten. In der Abb. 4.12 ist jedoch deutlich zu sehen, dass die Kurven für  $\Delta\Phi(\Delta T)$  willkürlich entlang der  $\Delta T$ -Achse gegeneinander verschoben sind, unabhängig von der jeweiligen Linienbreite. Dies kann durch die Unsicherheit bei der experimentellen Bestimmung der absoluten kritischen Temperatur erklärt werden, die bei jeder einzelnen Messung entsteht. Die damit verbundene Abweichung von  $|\Delta T_c^*| \lesssim 100 \text{ mK}$  liegt im Rahmen der experimentellen Genauigkeit.

In Abb. 4.12.b sind die Potentialtiefen aus Abb. 4.10 als Funktion von  $\Delta T + \Delta T_c^* = T_c - T$  aufgetragen, wobei die experimentelle Unsicherheit  $\Delta T_c^*$  bei der Bestimmung von  $T_c$  berücksichtigt ist. Damit erreicht man, dass die Datenpunkte, die zu unterschiedlichen Linienbreiten gehören, ungefähr übereinander liegen. Die Datenpunkte aus den Messungen mit  $L_- = 1.8 \mu\text{m}$  bzw.  $L_- = 0.8 \mu\text{m}$  liegen dabei tendenziell unter der Kurvenschar mit großen Linienbreiten mit  $L_- \gtrsim 2.0 \mu\text{m}$ . Dies widerspiegelt die erwartete Abnahme der Potentialtiefen bei kleinen Linienbreiten durch Interferenzeffekte.

In Abb. 4.12 ist ein Vergleich der experimentell bestimmten Potentialtiefen mit den theoretisch ermittelten Kurven dargestellt. Bei der theoretischen Bestimmung der Potentiale wurden als relevante Fitparameter die relative Stärke der elektrostatischen Abstoßung  $z_0^-$ , die Amplitude der Korrelationslänge  $\xi_0$ , die Unsicherheit bei der experimentellen Bestimmung der Entmischungstemperatur  $\Delta T_c^*$  sowie die mögliche Abweichung von der idealen Linienform  $\Delta x_s$  berücksichtigt. In Abb. 4.12.b sind mit gestrichelten Linien die erwarteten Potentialtiefen für einen für alle Linienbreiten gemeinsamen Parametersatz für  $z_0^-$  und  $\xi_0$  gezeigt. Es wurden die Werte von  $z_0^- = 0.11 \mu\text{m}$  und  $\xi_0 = 0.22 \text{ nm}$  gewählt. Der Wert für  $z_0^-$  stimmt gut mit den Ergebnissen aus vorhergehenden Messungen auf homogenen Substraten (GMH<sup>+</sup>09) überein.

## 4.2. KOLLOIDSYSTEME AUF MIKROSKOPISCH STRUKTURIERTEN SUBSTRATEN

---

Die temperaturunabhängige Amplitude der Korrelationslänge  $\xi_0$  in Wasser-2,6-Lutidin stimmt ebenfalls gut mit dem in den unabhängigen experimentellen Messungen ermitteltem Wert von  $\xi_0 = (0.20 \pm 0.02) \text{ nm}$  überein (GCSP72; NDH<sup>+</sup>11). Die Parameter  $\Delta x_s$  und  $\Delta T_c^*$  wurden für jede einzelne Struktur bzw. für jede Messreihe individuell angepasst und liegen im Bereich von  $\Delta \bar{x}_s = 0.15 \mu\text{m}$  bzw.  $|\Delta T_c^*| \leq 100 \text{ mK}$ .

Bei der Bestimmung der lateralen kritischen Casimir-Potentiale auf periodischen Substraten, die mittels der  $\mu\text{CP}$ -Technik hergestellt wurden, konnte somit eine ausgezeichnete Übereinstimmung von Theorie und Experiment erzielt werden. Bei dem Vergleich sind nicht nur die Potentialtiefen, sondern auch die Potentialformen in guter Übereinstimmung. Die Methode des Mikro-Kontakt-Stempelns ist somit eine geeignete Technik, um strukturierte Substrate mit einer hoher Genauigkeit auf der Mikrometer-Skala herzustellen. Durch die Kenntnis der theoretisch zu erwartenden Potentialform können die kritischen Casimir-Wechselwirkungen ihrerseits dazu ausgenutzt werden, die Qualität der Mikrostrukturierung auf den Substraten mithilfe eines Probeteilchens zu überprüfen.

### Gültigkeit der Derjaguin-Näherung

Bei der Berechnung der theoretischen Vorhersagen für alle Messungen in den Abb. 4.10.a-e wurde die Derjaguin-Näherung verwendet. Es stellt sich die Frage, bis zu welcher unteren Grenze der Linienbreite eines periodisch alternierenden Musters diese Näherung noch angewendet werden darf. Ein Grund für eine Abweichung wäre der nicht-additive Charakter der kritischen Casimir-Kräfte. Der Vergleich der Messdaten in der Abb. 4.10.e mit der Theorie zeigt, dass die Derjaguin-Näherung noch mindestens bis zu einer Linienbreite von  $L_- \approx 0.9 \mu\text{m}$  angewendet werden darf. Es gibt keine Diskrepanz zwischen den Messdaten und den theoretischen Vorhersagen. Dies steht auch mit den Überlegungen aus (TKG<sup>+</sup>10) in Einklang. Dort werden die Ergebnisse, die mittels der Monte Carlo-Simulationen unter der Verwendung der Derjaguin-Näherung für eine Film-Geometrie gewonnen wurden, mit den Ergebnissen aus der Molekularfeldtheorie verglichen. Für einen Parameterbereich, der durch den Ausdruck  $\Pi = P/\sqrt{RD} \geq 3$  gegeben ist, wobei  $P$  die Periodizität der Struktur,  $R$  der Teilchenradius und  $D$  der Teilchen-Wand-Abstand sind, soll die Derjaguin-Näherung noch gelten. Geht man aber beispielsweise zu feineren Strukturen über, so werden Auswirkungen der Nicht-Additivität der kritischen Casimir-Kräfte ab einer Periodizität von unter ca.  $P \leq 1 \mu\text{m}$  bzw. einer Linienbreite von ca.  $L_- \leq 0.5 \mu\text{m}$  erwartet.

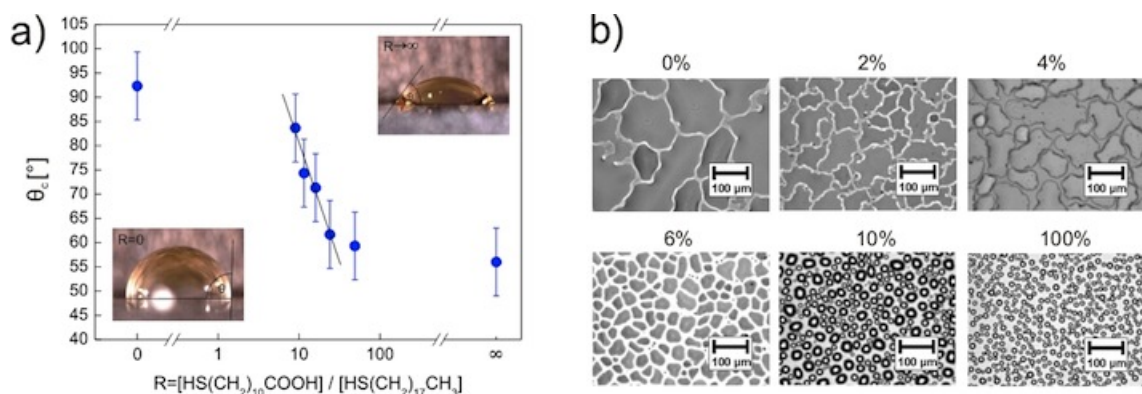
Dabei stößt die experimentelle Umsetzung der Strukturierung an ihre Grenzen. Die minimale Periodizität der Struktur, die mittels der  $\mu\text{CP}$ -Technik in unserem Labor erzeugt werden konnte, beträgt  $P = 1.8 \mu\text{m}$ . Dies liegt an den Schwierigkeiten, die mit der Optimierung der Belichtungszeiten beim lithographischen Prozess verbunden sind. Um den Parameter  $\Pi$  zu reduzieren, wäre alternativ auch die Benutzung von kolloidalen Teilchen mit einem größeren Radius  $R$  denkbar. Dabei würde jedoch gleichzeitig der mittlere Partikel-Wand-Abstand  $D$  sinken, was durch die zusätzliche Masse des Partikels bedingt ist. Da beide Parameter im Ausdruck für  $\Pi$  als Produkt auftreten, wäre dies unvorteilhaft. Aus diesem Grund konnte mit diesen Experimenten die Nicht-Additivität der kritischen Casimir-Kräfte nicht gezeigt werden.

#### 4.2.6 Variation des Oberflächenfeldes

In den vorhergehenden Experimenten wurde erfolgreich gezeigt, wie die Amplitude der kritischen Casimir-Kräfte über kleine Temperaturänderungen variiert werden kann. Es erfolgte ein genauer Vergleich mit der Theorie sowohl für die vertikale, als auch für die lateralen Komponenten des kritischen Casimir-Potentials (HHG<sup>+</sup>08; SZH<sup>+</sup>08; TZG<sup>+</sup>11). Eine andere Möglichkeit, die Stärke der kritischen Casimir-Kräfte zu steuern, bietet sich über die Variation der Oberflächenfelder. In (NHB09) wurde mittels der TIRM-Methode quantitativ gezeigt, wie ein kontinuierlicher Übergang in den Randbedingungen, der auf einem Substrat auf einer Mikrometer-Skala realisiert wurde, zu einer Variation und letztendlich zu einer Vorzeichenänderung der vertikalen kritischen Casimir-Kraft bei einer konstant gehaltenen Temperatur führt.

In diesem Abschnitt sollen die lateralen Potentiale auf den Streifen mit variablen Oberflächenfeldern bestimmt werden. Die Adsorptionspräferenz der Oberfläche wird dabei mittels der  $\mu$ CP-Methode durch das Aufbringen einer Lösung, die aus einem Gemisch aus Alkanthiolen mit hydrophilen UND hydrophoben Endgruppen besteht, eingestellt. Der Kontaktwinkel von einem Flüssigkeitstropfen auf einem solchen Substrat ändert sich sensitiv mit dem Verhältnis der unterschiedlichen Thiole,  $R = [\text{hydrophil}]/[\text{hydrophob}]$ , zueinander. Der gemessene Kontaktwinkel für einen  $2\mu\text{L}$  großen Wassertropfen auf einem mit einer Mischung aus  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$  und  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$  Thiolen behandeltem Goldsubstrat ist in Abb. 4.13.a gezeigt. Interessanterweise findet der Übergang zwischen einer hydrophoben und einer hydrophilen Oberfläche nicht beim äquivalenten Mischungsverhältnis der Thiole in der Lösung von  $R = 1$ , sondern erst bei einem stärkeren Überschuss an hydrophilen Thiolen statt. Ein in erster Näherung linearer Übergang in der Adsorptionspräferenz von hydrophob nach hydrophil kann bei einem Mischungsverhältnis in der Lösung von ca.  $R \simeq 8 - 20$  beobachtet werden, die Grenzfälle von  $R = 0$  bzw.  $R \rightarrow \infty$  entsprechen einer einkomponentigen hydrophoben bzw. hydrophilen Thiol-Lösung. Alle Messpunkte wurden als Mittelwerte bestimmt. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den Abweichungen in der Kontaktwinkelbestimmung bei 10 unabhängigen Messungen auf der gleichen Probe.

Die Ausbildung von molekularen Monolagen auf Goldsubstraten aus Lösungen, die aus einem Ge-



**Abbildung 4.13:** (a) Kontaktwinkel von einem  $2\mu\text{L}$  großen Wassertropfen, gemessen auf unterschiedlich beschichteten Substraten. Der Kontaktwinkel ist als Funktion des Verhältnisses  $R = [\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}]/[\text{HS}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3]$  von hydrophilen zu hydrophoben Thiolen in der Lösung aufgetragen. Die schwarze Linie zeigt den Bereich einer linearen Abhängigkeit im Übergangsbereich. (b) *Breath Figures* auf Substraten, die mit Thiolmischungen ansteigender Konzentration hydrophober Thiolen behandelt wurden.

#### 4.2. KOLLOIDSYSTEME AUF MIKROSKOPISCH STRUKTURIERTEN SUBSTRATEN

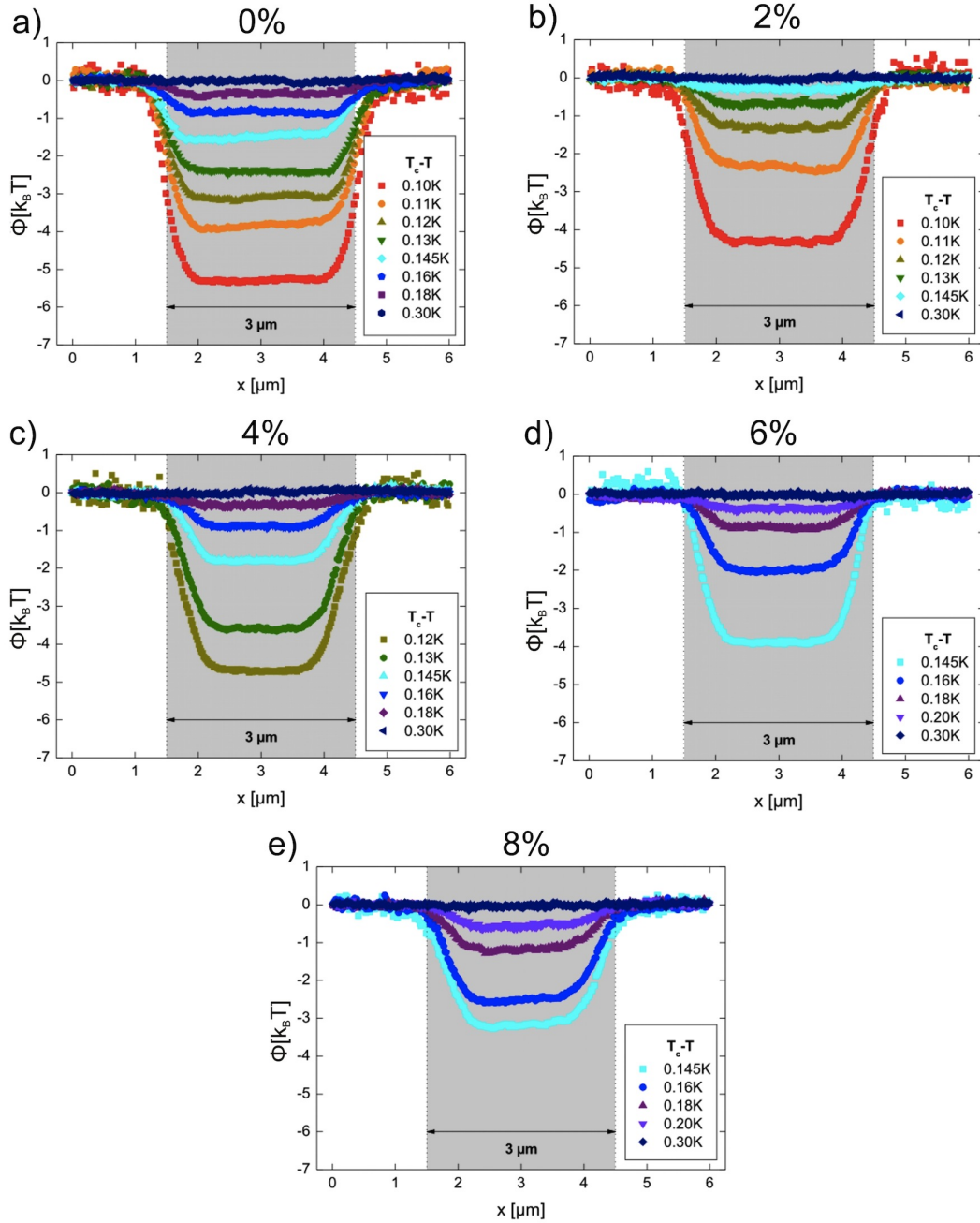
---

misch aus Alkanthiolen mit unterschiedlichen Kettenlängen bzw. unterschiedlichen Endgruppen bestehen, wurde bereits in den Arbeiten von Whitesides et.al. untersucht (BW88; BEW89). Der Übergang von einer hydrophoben zu einer hydrophilen Oberfläche bei einem Mischungsverhältnis von ca.  $R \simeq 10$  wird dabei durch die bevorzugte Adsorption von langkettigen hydrophoben Thiolen erklärt. Obwohl sie nur in einem kleinen Anteil in der Lösung vorhanden sind, können sie aufgrund von starken attraktiven van der Waals-Kräften zwischen den langen Kohlenwasserstoffketten bevorzugt großflächige hydrophobe Monolagen auf einem Substrat ausbilden. In einem relativ engen Übergangsbereich, der einem prozentualen Gewichtsanteil an hydrophoben Thiolen von 2 – 10% entspricht, bilden sich gemischte Monolagen aus beiden Thiolarten aus. Es wird vermutet, dass diese Monolagen aus kleineren Clustern, die gleichmäßig über der Substratoberfläche verteilt sind, bestehen. Auf der Größenskala von kolloidalen Teilchen sollten diese als homogenes Substrat angesehen werden können.

In der Abb. 4.13.b wurden *Breath Figures* auf Substraten, die mit Thiolmischungen mit einem variierenden Anteil hydrophober Thiole behandelt wurden, aufgenommen. Die Mikroskopaufnahmen zeigen die Kondensation von Luftfeuchtigkeit an einem gekühlten Substrat und charakterisieren die Hydrophilität einer Oberfläche. Bei einer Behandlung nur mit hydrophilen Thiolen (0% Anteil hydrophober Thiole) wird die Oberfläche gleichmäßig auf größeren Bereichen mit Wasser benetzt. Bei steigendem Anteil der hydrophoben Thiole wird die Oberfläche zunehmend hydrophob. Bei einem Anteil der hydrophoben Thiole von 10% bilden sich bereits runde Wassertropfchen mit einem großen Kontaktwinkel, die für eine vorwiegend hydrophobe Oberfläche sprechen. Die Ergebnisse sind konsistent mit den Kontaktwinkelmessungen. Außerdem kann man beobachten, dass die Oberflächen auf der Mikrometer-Skala gleichmäßig hydrophil bzw. hydrophob sind.

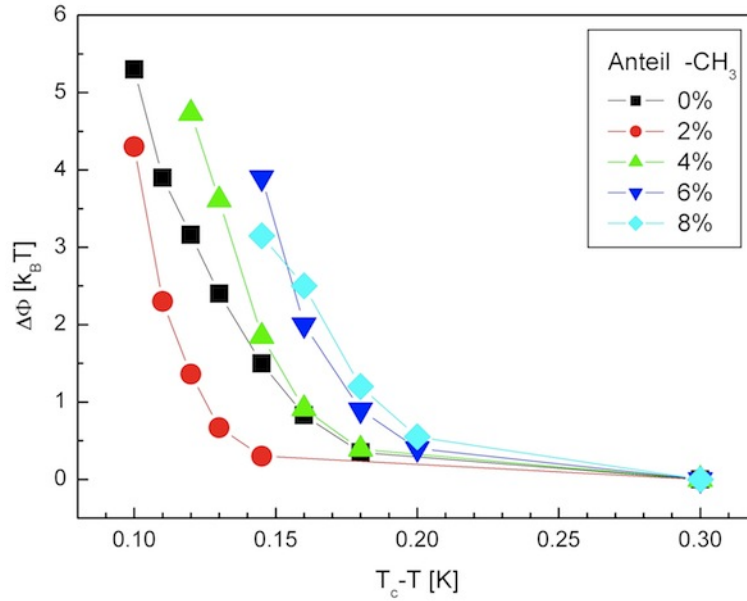
Zur Messung der Potentiale eines  $2.4\text{ }\mu\text{m}$  großen Polystyrol-Teilchens über einer modifizierten Oberfläche wurden mithilfe des Mikro-Kontakt-Stempel-Verfahrens Substrate mit  $3\text{ }\mu\text{m}$  breiten rein hydrophoben Linien und einer Periodizität von  $6\text{ }\mu\text{m}$  hergestellt. Die Zwischenräume wurden anschließend mit einer Thiolmischung aufgefüllt, die ein variables Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Thiolen hatte. Beginnend mit einer rein hydrophilen Thiol-Lösung (0%) wurde der Anteil von hydrophoben Thiolen in der Mischung in Schritten auf 2%, 4%, 6%, 8% und 10% erhöht. Es wurden unterschiedliche Proben hergestellt, die beim Vergleich der Potentiale bei gleicher Temperatur eine abnehmende Potentialtiefe mit einem steigenden Anteil der hydrophoben Thiole in den Zwischenräumen zeigen sollten.

Abb. 4.14 zeigt die Potentialmessungen. Wie in vorhergehenden Messungen der kritischen Casimir-Potentiale auf strukturierten Substraten ist eine deutliche Abhängigkeit der Potentialtiefe von der Temperatur zu erkennen. Die Form der Potentiale, die auf unterschiedlichen Substraten gemessen wurden, ist annähernd gleich. Die Potentialbreite variiert nur leicht, was durch den Herstellungsprozess bedingt sein kann. Bei Strukturen, die mit einem Anteil von  $\geq 10\%$  an hydrophoben Thiolen erzeugt wurden, konnten auch sehr nah an der kritischen Temperatur, bei  $\Delta T = 10\text{ mK}$ , keine lateralen Änderungen der Potentiale gemessen werden. Die Strukturen mit diesem relativ hohen Anteil hydrophober Thiole verhielten sich für das Probenteilchen wie homogene hydrophobe Oberflächen. Bei der Erstellung der *Breath Figures* konnte bei diesen Substraten jedoch noch ein schwacher Kontrast zwischen den leicht hydrophilen und den hydrophoben Bereichen festgestellt werden.



**Abbildung 4.14:** Temperaturabhängiges laterales effektives Potential  $\Phi(x)$  eines  $2.4 \mu\text{m}$  PS-Teilchens mit negativen (-) Randbedingungen auf periodisch angeordneten Streifen gleicher Breite. Die äußeren Streifen weisen eine voll eingeschaltete positive (+) Randbedingung auf, die Randbedingung des mittleren Streifens wird in den Abbildungen (a) bis (e) von einer voll eingeschalteten negativen (-) Randbedingung zu einer immer stärker werdenden positiven Randbedingung umgewandelt. Die Prozentangabe gibt den Anteil der hydrophoben Thiole auf dem mittleren Streifen an.

In der Abb. 4.14 ist zu erkennen, dass die maximalen Potentialtiefen, die auf den Substraten mit unterschiedlichen Anteilen hydrophober Thiole gemessen wurden, von Substrat zu Substrat variieren. Vergleicht man aber die Temperaturdifferenzen zum kritischen Punkt, bei welchen die



**Abbildung 4.15:** Ein Vergleich der Potentialtiefen  $\Delta\Phi$  auf Linienstrukturen mit unterschiedlichen Anteilen der hydrophoben Thiole auf attraktiven Streifen, aufgetragen als Funktion der Temperaturdifferenz zum kritischen Punkt,  $\Delta T = T_c - T$ .

Potentiale aufgenommen wurden, so ist keine systematische Potentialtiefenänderung zu erkennen. Ein Vergleich der gemessenen Potentialtiefen ist in Abb. 4.15 als Funktion der Temperaturabweichung  $\Delta T = T_c - T$  aufgetragen. Beim Vergleich der Potentialtiefen für einen 0%- und einen 2%-Anteil der hydrophoben Thiole könnte noch die erwartete Tendenz bestätigt werden. Weitere Kurven weichen jedoch deutlich vom erwarteten Verhalten ab. Dies könnte an der Ungenauigkeit liegen, mit der die absolute kritische Temperatur bestimmt wird, sowie an der Ungenauigkeit, die beim Vergleich der in unterschiedlichen Proben gemessenen Temperaturen entsteht. Der verwendete Pt100-Sensor hat eine Wiederholgenauigkeit von  $\lesssim 0.1$  K, was die Bestimmung kleinerer Temperaturunterschiede beim Vergleich unterschiedlicher Proben nicht erlaubt. Die Kurven müssten somit unter Berücksichtigung einer möglichen, für jede Probe systematischen Abweichung bei der Bestimmung der Temperatur durch die Verschiebung um  $\Delta T^{exp}$  entlang der  $\Delta T$ -Achse aneinander angepasst werden. An dieser Stelle fehlt ein Vergleich mit der Theorie, weil dieser ohne Kenntnis der Oberflächenfelder als Funktion der Thiolkomposition auf der Oberfläche nicht machbar wäre. Es könnte sein, dass die effektive Änderung des Oberflächenfeldes und damit auch der Potentialtiefe durch die Variation der Thiolkomposition viel zu klein ist, um diese beim Vergleich der unterschiedlichen Proben miteinander experimentell bestimmen zu können.

## 5 Kritisches Verhalten und Phasenseparation eines kolloidalen binären Systems

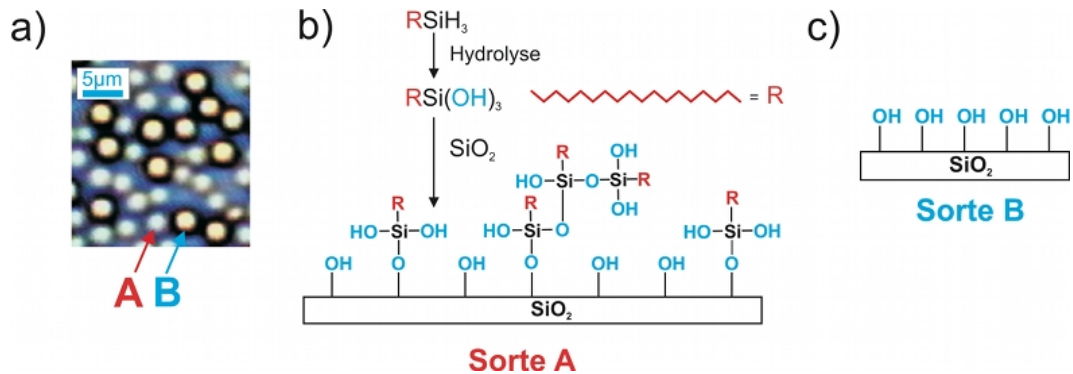
Bisher wurden in dieser Arbeit Systeme erforscht, in denen die kritischen Casimir-Wechselwirkungen zwischen einem kolloidalen Teilchen und einem homogenen bzw. strukturierten Substrat induziert wurden. Im folgenden Kapitel wird ein System untersucht, in welchem vor allem die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen.

Es wird eine *binäre kolloidale* Mischung untersucht, deren beide Komponenten unterschiedliche Adsorptionseigenschaften aufweisen. Demzufolge werden zwischen den Teilchen unterschiedlicher Komponenten repulsive Kräfte und zwischen gleichen Teilchen attraktive Kräfte induziert. Die Amplitude der effektiven Wechselwirkung zwischen den Teilchen wird dabei über die Temperatur der Probe variiert. Hierdurch wird eine Phasenseparation im kolloidalen System induziert. Die experimentellen Ergebnisse werden mit theoretischen Vorhersagen verglichen, die unter Betrachtung der freien Energie des Systems gemacht werden. Das für das kolloidale System berechnete Phasendiagramm weist interessanterweise ebenfalls einen kritischen Punkt auf, der mit dem kritischen Punkt des Lösungsmittels zusammenhängt. Dies demonstriert eine Kopplung der unterschiedlichen kritischen Phenomena über mehrere Dekaden auf der Längenskala.

### 5.1 Experimentelle Details

In den folgenden Experimenten wird eine binäre kolloidale Mischung untersucht, die Teilchen der Sorten A und B enthält. Die Sorte A besteht aus modifizierten Silica-Teilchen, deren Oberfläche bevorzugt das Lutidin adsorbiert und somit eine (+) Randbedingung aufweist. Die Teilchen der Sorte B bestehen aus unmodifiziertem Silica. Ihre Oberfläche adsorbiert bevorzugt Wasser und weist somit eine (-) Randbedingung auf. Der Durchmesser der Teilchen beträgt  $\sigma_A = 2.8 \mu\text{m}$  bzw.  $\sigma_B = 3.4 \mu\text{m}$ . Die Partikel der beiden Sorten werden in einem Mengenverhältnis  $N_A/N_B$  gemischt und in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung suspendiert. Nach dem Befüllen einer geschlossenen dünnen Glaszelle sedimentiert die Suspension auf den Zellenboden. Die Dichte der Suspension ist dabei so gewählt, dass die Teilchen eine dichte kolloidale Monolage mit einer Teilchendichte  $\rho\sigma_i^2$  bilden.  $\rho$  bezeichnet dabei die (2D) Oberflächenteilchendichte und  $\sigma_i$  den Teilchendurchmesser.

Abb. 5.1.a zeigt eine Mikroskopaufnahme des experimentellen Systems. Damit die nahezu gleich großen Teilchen beider Sorten voneinander unterschieden werden können, werden als Sorte B fluoreszenzmarkierte Partikel verwendet (*microParticles GmbH*, Ruthenium-Komplex). Zur Fluoreszenzmikroskopie (Kap. 3.7) wird dabei ein *Nikon Blue Excitation B-3A* Filterblock eingesetzt. In einem  $(130 \times 100) \mu\text{m}^2$  großen Sichtfeld der Kamera werden die Koordinaten von ca. 1300 Teilchen mittels der Videomikroskopie aufgenommen (Kap. 3.6).



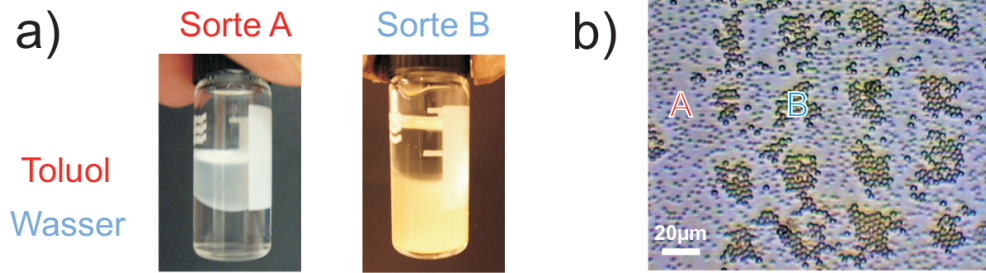
**Abbildung 5.1:** (a) Mikroskopaufnahme einer binären kolloidalen Monolage aus Silica-Teilchen der Sorten A und B mit  $\sigma_A = 2.8 \mu\text{m}$  bzw.  $\sigma_B = 3.4 \mu\text{m}$  in Wasser-2,6-Lutidin bei  $T \ll T_c$ . (b) Silanisierung der Silica-Oberfläche mit n-octadecyltrihydrosilan ( $\text{C}_{18}\text{SiH}_3$ ). (c) Eine unmodifizierte Silica-Oberfläche.

Zur Modifizierung der ursprünglich hydrophilen Oberflächen der Silica-Teilchen (vgl. Abb. 5.1.c) kann ein Silan ( $\text{RSiX}_3$ ) mit einer hydrophoben Endgruppe R verwendet werden. Der Mechanismus der Modifizierung ist in Abb. 5.1.b dargestellt (KFM09; KNGM09). In einer chemischen Reaktion, bei der die Hydrolyse als Zwischenschritt auftritt, wird n-octadecyltrihydrosilan ( $\text{C}_{18}\text{SiH}_3$ ) an aktivierte Silanol- $(\text{Si-OH})$ -Gruppen der Partikeloberflächen kovalent gebunden. Die nur teilweise polymerisierten Siloxan- $(\text{C}_{18}\text{Si(OH)}_3)$ -Gruppen und die in einer großen Zahl vorhandenen Hydroxy- $(\text{OH})$ -Gruppen machen dabei die Oberfläche nur mäßig hydrophob. Dies lässt die modifizierten Teilchen ohne Probleme in Wasser-2,6-Lutidin, einem relativ stark polaren Lösungsmittel, suspendieren.

In Abb. 5.2 werden die Unterschiede in der Adsorptionspräferenz der Oberflächen der beiden Teilchensorten demonstriert. Abb. 5.2.a zeigt den makroskopischen experimentellen Nachweis der Oberflächenpräferenz. In einer Mischung aus Wasser und Toluol sind die modifizierten hydrophoben Teilchen der Sorte A in Toluol dispergiert, das sich aufgrund des Dichteunterschieds im oberen Teil des Gefäßes befindet. Die hydrophilen farbstoffmarkierten Teilchen der Sorte B sind dagegen in der Wasserphase dispergiert.

Die entgegengesetzte Adsorptionspräferenz der Teilchenoberflächen kann ebenfalls durch ihre Selbstorganisation auf einem mikroskopisch strukturierten Substrat aufgrund der Wirkung kritischer Casimir-Kräfte verifiziert werden (Kap. 4). Es wird ein hydrophobes Glassubstrat verwendet, auf dessen Oberfläche hydrophile Quadrate mit einer Kantenlänge und Periodizität von jeweils  $20 \mu\text{m}$  mittels der FIB-Technik (Kap. 4.2.1) erzeugt wurden. In Abb. 5.2.b aggregieren die hydrophilen Teilchen der Sorte B in einer nahe-kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung bei  $\Delta T = 0.05 \text{ K}$  auf den hydrophilen Bereichen des Substrats. Die modifizierten Teilchen der Sorte A, die auf dem Bild als dunkle Punkte erscheinen, halten sich dagegen bevorzugt über dem hydrophoben Teil des Substrats auf.

Im Folgenden werden die im experimentellen System vorhandenen temperaturunabhängigen kolloidalen Wechselwirkungen untersucht. Zuerst soll der Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkungen abgeschätzt werden. Sowohl die schwach geladenen hydrophoben Teilchen der Sorte A, als auch die stärker geladenen hydrophilen Teilchen der Sorte B tragen auf ihrer Oberfläche negative elektrische Ladungen, durch welche eine elektrostatische Abstoßung zwischen den Teilchen verursacht wird (Kap. 2.4.3). In kolloidalen Wasser-2,6-Lutidin-Systemen, die unserem System



**Abbildung 5.2:** (a) Silanisierte Silica-Teilchen der Sorte A bzw. unbehandelte fluoreszenzmarkierte Silica-Teilchen der Sorte B in einer Wasser-Toluol-Mischung. (b) Selbstaggregation der Teilchen der Sorten A und B über einem strukturierten Substrat aufgrund der Wirkung kritischer Casimir-Kräfte in einem Wasser-2,6-Lutidin-Gemisch bei  $\Delta T = 0.05$  K.

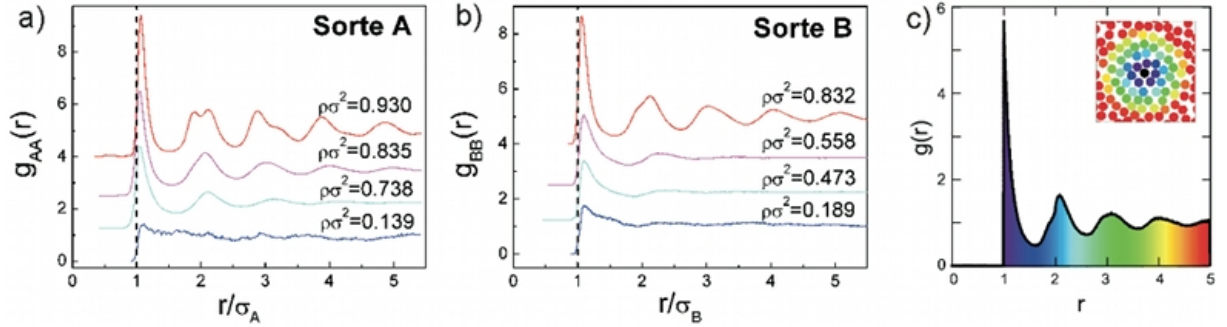
entsprechen, wurde die Debye'sche Abschirmlänge zu  $\kappa^{-1} = 12 \pm 3$  nm bestimmt (HHG<sup>+</sup>08). Die elektrostatische Abstoßung in einem kritischen Wasser-2,6-System ist somit allgemein relativ gering.

Um den Einfluss der elektrostatischen Wechselwirkungen im aktuellen experimentellen System zu untersuchen, werden Messungen zur Ermittlung der radialen Verteilungsfunktion  $g(r)$  bei Temperaturen weit unterhalb der kritischen Temperatur durchgeführt. Die Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in Entfernung  $r$  von einem anderen Teilchen vorzufinden. Die Paarkorrelationsfunktionen  $g_{AA}$  und  $g_{BB}$ , die für Teilchen der Sorte A bzw. der Sorte B für jeweils unterschiedliche Teilchenkonzentrationen  $\rho\sigma^2$  experimentell ermittelt wurden, sind in den Abb. 5.3.a,b dargestellt. Das erste Maximum der  $g(r)$ -Funktion entspricht der kürzesten am häufigsten auftretenden Entfernung zwischen den Teilchen und liegt bei allen Kurven in unmittelbarer Nähe des eingezeichneten Teilchendurchmessers bei  $r/\sigma = 1$ . Unabhängig von der Dichte des Systems können sich die Teilchen aufgrund der geringen elektrostatischen Repulsion fast berühren. Da die elektrostatische Abstoßung zwischen den Teilchen unbedeutend ist können die kolloidalen Wechselwirkungen bei Temperaturen weit unterhalb der kritischen Temperatur mit dem Modell der harten Kugeln näherungsweise beschrieben werden (Kap. 2.4.1).

In Abb. 5.3.c ist eine mittels einer Simulation berechnete Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  für ein ideales 2D-Harte-Kugel-Fluid gezeigt. Die simulierte Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  steigt bei  $r = \sigma$  von Null auf einen endlichen maximalen Wert vertikal an. Im Vergleich dazu liegen die ersten Peaks der gemessenen Kurven  $g_{AA}$  bzw.  $g_{BB}$  in Abb. 5.3.a,b bei etwas größeren Abständen als  $\sigma_i$ . Die Wechselwirkung zwischen den kolloidalen Teilchen wird unter Berücksichtigung der vorhandenen schwachen elektrostatischen Abstoßung als eine effektive Harte-Kugel-Wechselwirkung mit einem vergrößerten Teilchendurchmesser  $\sigma_{eff} = \sigma_0 + s$  modelliert. Aus den Messkurven in Abb. 5.3.a,b lässt sich der Parameter für die Vergrößerung des effektiven Teilchendurchmessers zu  $s \cong 0.1 \mu\text{m}$  bestimmen. Die Verbreiterung der experimentell bestimmten Kurven wird ihrerseits durch die Teilchenpolydispersität, die nach Angabe des Herstellers  $\sigma_A = (2.76 \pm 0.15) \mu\text{m}$  bzw.  $\sigma_B = (3.35 \pm 0.16) \mu\text{m}$  beträgt, sowie durch die Auflösung bei der Koordinatendetektion von  $\Delta x = 25$  nm (Gl. 3.1) verursacht.

Des Weiteren soll beurteilt werden, in wieweit das experimentelle System sich als ein zweidimensionales System beschreiben lässt. Dazu wird der Einfluss der Gravitation im System untersucht.

## 5.1. EXPERIMENTELLE DETAILS

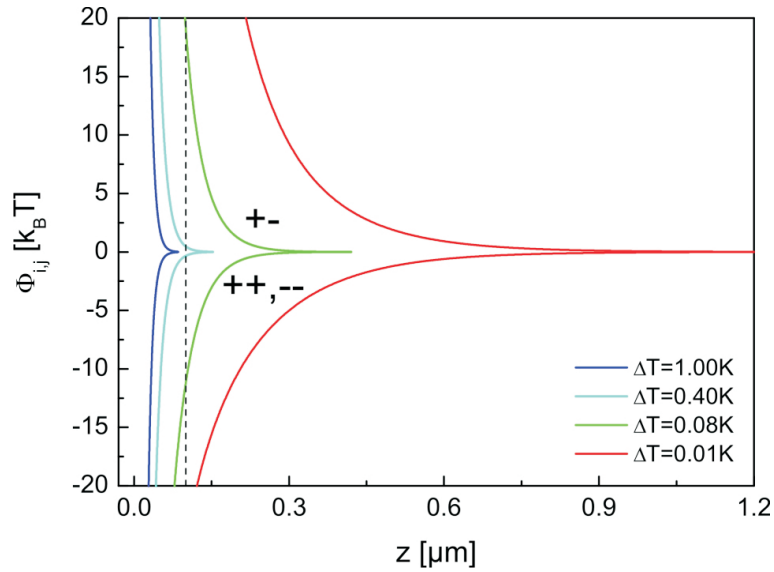


**Abbildung 5.3:** (a,b) Paarkorrelationsfunktionen  $g(r)$  für Teilchen der A- bzw. der B-Sorte, gemessen für unterschiedliche Teilchenzahldichten  $\rho\sigma^2$ , aufgetragen über dem auf den jeweiligen Teilchendurchmesser ( $\sigma_A$  bzw.  $\sigma_B$ ) normierten Teilchenabstand  $r$ . Die Messungen zur Bestimmung von  $g(r)$  wurden bei der Raumtemperatur, also weit unterhalb von  $T_c$  durchgeführt. Die vertikale gestrichelte Linie bei  $r/\sigma_0 = 1$  ist zur Abschätzung des effektiven Durchmessers  $\sigma_{eff}$  eingezeichnet. (c)  $g(r)$ -Funktion berechnet für ein dichtes 2D-Harte-Kugel-Fluid (Skizze s. Inset). Die Farbskala entspricht dem Abstand, den die Teilchen, die annäherungsweise in Schalen um das Referenzteilchen (schwarz) verteilt sind, zu diesem Teilchen einnehmen. Aus (CW).

Es werden relativ schwere Silica-Teilchen verwendet, deren Dichte ungefähr das Doppelte der Dichte von Wasser-2,6-Lutidin beträgt ( $\rho_{SiO_2} \cong 2 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{WL} = 0.97 \text{ g/cm}^3$ ). Die Gravitationslänge der ca.  $3 \mu\text{m}$  großen Silica-Teilchen beträgt  $L_g = 30 \text{ nm}$ . Diese Strecke, die als vertikaler Fluktuationsbereich eines Teilchens im Gravitationsfeld definiert ist (Kap. 2.4.5), macht nur 1 Prozent des Teilchendurchmessers aus. Somit ist das Kolloidsystem durch die Gravitation de facto in zwei Dimensionen über der Substratoberfläche eingeschränkt.

Die mittlere Höhe der kolloidalen Teilchen über dem darunter liegenden Substrat kann bei Temperaturen in der Nähe des kritischen Punktes  $T_c$  durch die Einwirkung der kritischen Casimir-Kräfte in Abhängigkeit von den Randbedingungen geändert werden. Wie stark die Position  $z$  eines kolloidalen Teilchens dadurch beeinflusst wird, hängt davon ab, in welchen Grenzen sich das Teilchen bei Temperaturen weit von  $T_c$  entlang der vertikalen Achse bewegen kann. Eine Änderung der vertikalen mittleren Teilchenposition  $z$ , die trotz der geringen Gravitationslänge möglich ist, wird experimentell nach folgender Methode indirekt bestimmt (Bre61). Hydrodynamische Wechselwirkungen schränken die Diffusion einer Kugel in der Nähe einer Wand ein. Dies wirkt sich in einem mit dem abnehmenden Abstand  $z$  sich verringerndem Diffusionskoeffizienten  $D$  aus. Die mittlere Höhe eines Teilchens über dem Substrat lässt sich damit über die Messung des lateralen Diffusionskoeffizienten  $D_{||}(z)$  indirekt angeben. Für beide Teilchensorten (A,B) konnten im gesamten Temperaturbereich  $\Delta T = 0.01 \dots 10.0 \text{ K}$  stets identische Werte für den Diffusionskoeffizienten von  $D_{||}^A(T) = D_{||}^B(T) = 0.03 \mu\text{m}^2/\text{s}$  ermittelt werden. Dieses Ergebnis zeigt, dass die mittlere Höhe  $z$  der Teilchen über dem Substrat konstant bleibt und bestätigt, dass es sich um ein zweidimensionales kolloidales System handelt. Die vertikale Komponente der kritischen Casimir-Kräfte hat keine Auswirkungen auf das System.

Die oben beschriebenen Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen im zweidimensionalen binären System werden um den Beitrag der kritischen Casimir-Wechselwirkung ergänzt, wenn die Temperatur des Systems in die Nähe der kritischen Temperatur gebracht wird (Kap. 2.2). Das kritische Casimir-Potential  $\Phi_c$  für eine Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung lässt sich mit Hilfe der



**Abbildung 5.4:** Kritische Casimir-Potentiale der miteinander wechselwirkenden  $3\mu\text{m}$ -großen sphärischen Teilchen, die entweder symmetrische ( $++$ ,  $--$ ) oder antisymmetrische ( $+-$ ) Randbedingungen aufweisen. Berechnet für einige typische Temperaturwerte  $\Delta T = T_c - T$  unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  aus den Skalenfunktionen nach (VGMD07), s. Abb. 2.3.

in Kap. 2.2 gezeigten Skalenfunktionen  $\vartheta_{ij}$  für gegebene Randbedingungen  $ij$  nach folgendem Ausdruck bestimmen:

$$\frac{\Phi_{ij}(z)}{k_B T} = \frac{R}{2z} \vartheta_{ij} \left( \frac{z}{\xi} \right). \quad (5.1)$$

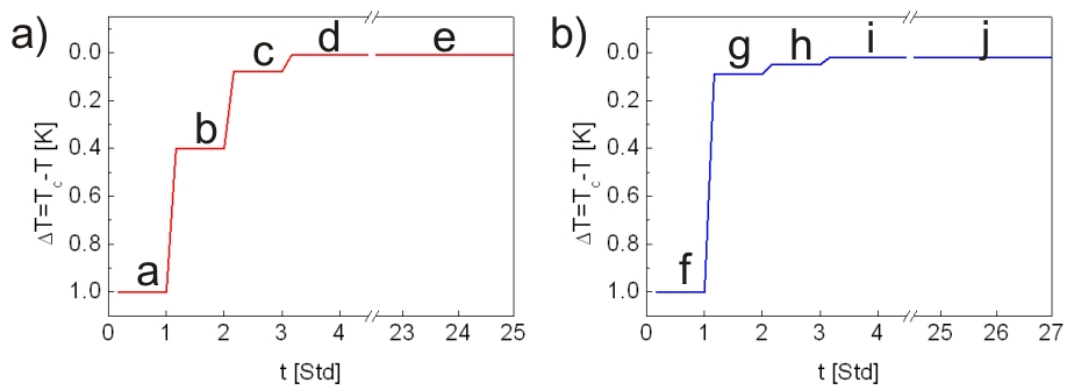
Dabei ist  $R$  der Teilchenradius,  $z$  der Abstand zwischen den Teilchenoberflächen und  $\xi$  die temperaturabhängige Korrelationslänge. Die obige Gleichung ist der Gl. 2.5, die das kritische Casimir-Potential in einer Partikel-Wand-Geometrie beschreibt, bis auf den Faktor  $1/2$  identisch. Der Unterschied ergibt sich durch die Anwendung der Derjaguin-Näherung bei der Bestimmung des Wechselwirkungspotentials in den unterschiedlichen Geometrien (SHD03).

In den folgenden Experimenten wird die Temperatur der Zelle bei Werten von  $\Delta T = 0.01 \dots 1.0\text{ K}$  unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  mit der in Kap. 3.4 beschriebenen Methode reguliert. In Abb. 5.4 sind die nach Gl. 5.1 berechneten Potentiale für Teilchen mit einem Radius von  $3\mu\text{m}$  für einige typische Temperaturwerte in der Nähe des kritischen Punktes  $T_c$  gezeigt. Man beachte die äußerst starke Temperaturabhängigkeit der kritischen Casimir-Potentiale. Kolloidale Teilchen der jeweils gleichen Sorte, AA bzw. BB, weisen symmetrische ( $++$ ) bzw. ( $--$ ) Randbedingungen auf und erfahren damit attraktive Kräfte. Kolloidale Teilchen der jeweils unterschiedlichen Sorten A und B weisen antisymmetrische ( $+-$ ) Randbedingungen auf und erfahren damit eine gegenseitige Repulsion. In Abb. 5.1 ist der aus den Paarkorrelationsfunktionen  $g(r)$  bestimmte effektive Teilchendurchmesser  $\sigma_{eff} = \sigma_0 + s$  mit einer gestrichelten Linie gekennzeichnet. Nur Potentiale, die rechts von der eingezeichneten Linie liegen, tragen zum effektiven Paarpotential bei. Der Beitrag der kritischen Casimir-Kräfte gewinnt erst bei Temperaturen von unter  $\Delta T < 0.4\text{ K}$  an Bedeutung.

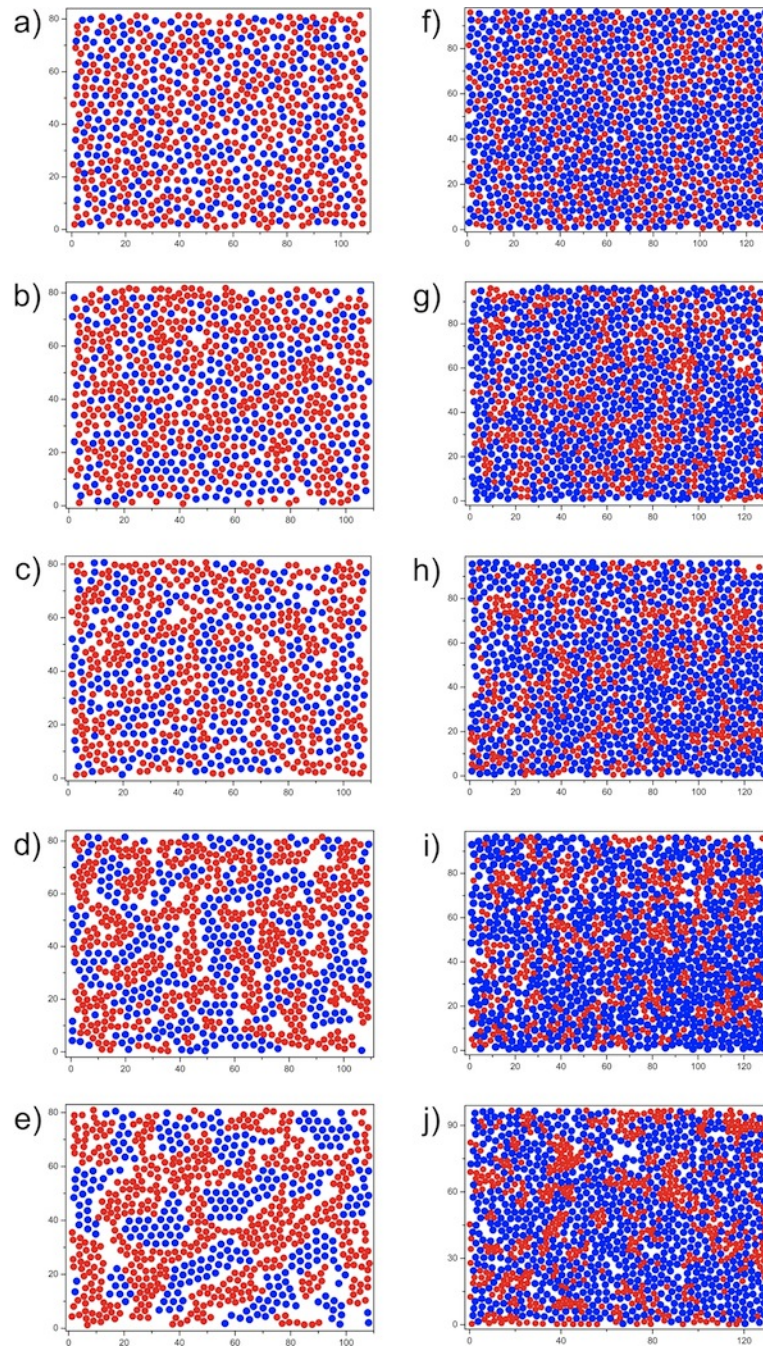
## 5.2 Messergebnisse

In den folgenden Messungen wird die Morphologie einer binären Mischung in Abhängigkeit von der Temperatur des Systems untersucht. Es werden zwei Systeme mit der gleichen Gesamtteilchenzahldichte von  $\rho\sigma^2 = \rho_A\sigma_A^2 + \rho_B\sigma_B^2 = 0.70 \pm 0.05$  und unterschiedlichen Kompositionen  $x_A = \rho_A/(\rho_A + \rho_B)$  miteinander verglichen. Der Ausgangspunkt der Messungen ist jeweils der homogene Zustand einer (2D) binären Mischung bei Temperaturen weit vom kritischen Punkt. Im Verlauf der Messreihe wird die Temperatur der Probe im Bereich von  $\Delta T = 1.00 \text{ K} \dots 0.01 \text{ K}$  schrittweise nach den in Abb. 5.5a,b dargestellten Protokollen erhöht und somit allmählich der kritischen Temperatur angenähert. Nach jeweils 30 – 60 min nach einer Temperaturänderung erfolgt eine Mikroskopaufnahme des Systems. In dieser Zeitdauer hat das System genügend Zeit, um sich der geänderten Temperatur anzupassen. Anhand der mittels Videomikroskopie ermittelten Teilchenkoordinaten werden die in Abb. 5.6 gezeigten graphischen Abbildungen des Systems erstellt. Die Unterschiede in der Adsorptionspräferenz der beiden Teilchensorten sind dabei farblich gekennzeichnet. Teilchen der Sorte A (+) sind in rot, Teilchen der Sorte B (–) in blau markiert.

Systeme, die jeweils in der linken bzw. in der rechten Spalte von Abb. 5.6 gezeigt sind, unterscheiden sich in ihrer relativen Zusammensetzung. In Abb. 5.6.a-e beträgt die Teilchenkomposition  $x_A = \rho_A/(\rho_A + \rho_B) = 0.54$ . Die kolloidale Mischung ist beinahe symmetrisch mit einem leichten Überschuss an Teilchen der Sorte A. In Abb. 5.6.f-j beträgt die Teilchenkomposition  $x_A = 0.28$ . Das System weist somit einen merklichen Überschuss an Teilchen der Sorte B auf. In den ersten Aufnahmen der beiden Messreihen, vgl. Abb. 5.6.a,b,f, sind die kritischen Casimir-Wechselwirkungen noch vernachlässigbar klein. Die thermische Energie der kolloidalen Teilchen ist in diesem Fall größer oder vergleichbar mit der Paarwechselwirkung, die aufgrund der kritischen Casimir-Kräfte entsteht. In diesem Fall sind die kolloidalen Teilchen in der Monolage homogen verteilt. Wird die Temperatur erhöht, so kommt man in der Nähe von  $T_c$  in den Temperaturbereich, in dem die kritischen Casimir-Kräfte relevant werden. Die Amplitude dieser Wechselwirkungen wächst beim Annähern an die kritische Temperatur entsprechend der Abb. 5.4. Der Unterschied in den Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen der beiden Kolloidsorten wird immer größer. Gleichartige kolloidale Teilchen ziehen sich gegenseitig immer stärker an,



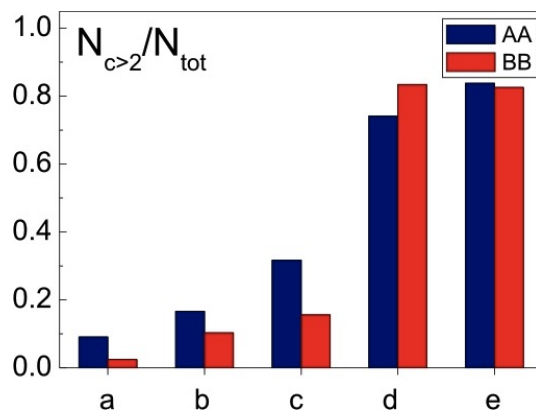
**Abbildung 5.5:** Zeitliche Änderung der Probestemperatur für die Messreihen aus Abb. 5.6. (a) Abb. 5.6.a-e. (b) Abb. 5.6.f-j.



**Abbildung 5.6:** Entmischungsprozess eines binären kolloidalen Systems bei unterschiedlichen Kompositionen, in (a-e)  $x_A = 0.54$ , in (f-j)  $x_A = 0.29$ . Von (a) nach (e) bzw. von (f) nach (j) nähert sich die Temperatur der Suspension dem kritischen Punkt  $T_C$ . Abbildungen (a-d) wurden bei  $\Delta T = 1\text{ K}, 0.40\text{ K}, 0.08\text{ K}, 0.01\text{ K}$ , (f-i) bei  $\Delta T = 1\text{ K}, 0.09\text{ K}, 0.05\text{ K}$  und  $0.02\text{ K}$  nach ca. 1 Std nach einer Temperaturänderung aufgenommen; (e) wurde bei  $\Delta T = 0.01\text{ K}$  nach 20 Std und (j) bei  $\Delta T = 0.02\text{ K}$  nach 22 Std aufgenommen.

unterschiedliche Kolloidsorten verspüren eine gegenseitige immer stärker werdende Abstoßung. Dies führt zu bedeutenden strukturellen Veränderungen der Teilchenkonfigurationen und letztendlich zu einer Entmischung des binären kolloidalen Fluids.

Dieser Entmischungsprozess wird im Folgenden, im Vergleich zum Entmischungsprozess von



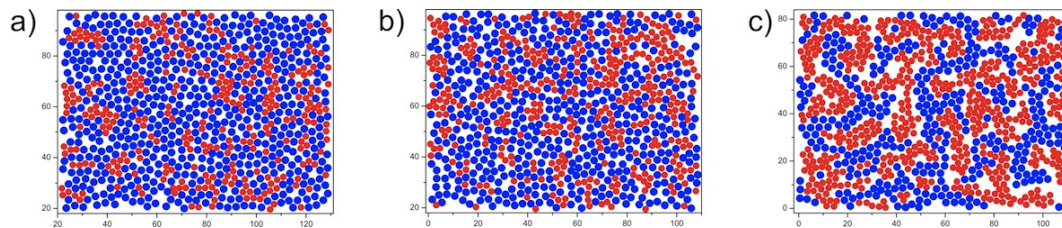
**Abbildung 5.7:** Anteil der kolloidalen Teilchen  $N_{c>2}/N_{tot}$  mit der Koordinationszahl  $c > 2$  in Relation zur Gesamtzahl der Teilchen  $N_{tot}$ , berechnet separat für Teilchen der Sorte A und B für Teilchenanordnungen in Abb. 5.6.a-e.

Wasser-2,6-Lutidin, das als Lösungsmittel fungiert, als eine *colloidal-liquid-colloidal-liquid* bzw. eine CLCL-Entmischung bezeichnet. Dabei können Unterschiede in der Morphologie der Entmischungsprofile in Abhängigkeit von der Komposition der Mischung beobachtet werden.

In Abb. 5.6.c geht das System von einem homogenen Zustand zu einer bikontinuierlicher Struktur über, in der beide aus Teilchen der Sorte A bzw. B bestehende Phasen fließend ineinander übergehen<sup>1</sup>. Wird die Temperatur der Probe in Abb. 5.6.d mit  $\Delta T = 0.01$  K noch näher an den kritischen Punkt herangeführt, so kommt es zu einer Vergrößerung der Struktur. Das typische bikontinuierliche Entmischungsmuster der Struktur tritt dadurch noch deutlicher in Erscheinung. Ein Muster dieser Art ist für eine spinodale Entmischung, die in binären Mischungen bei kritischen Kompositionen auftritt, charakteristisch (vgl. Abb. 3.1.a). Danach wird das System bei einer konstanten Temperatur über einen längeren Zeitraum beobachtet. In Abb. 5.6.e, die das System nach einer Wartezeit von 20 Std bei  $\Delta T = 0.01$  K zeigt, wird die Vergrößerung der Struktur und die damit verbundene Phasentrennung noch deutlicher. Diese Entwicklung zeigt, dass das System in Abb. 5.6.d sich nicht im Gleichgewicht, sondern in einem dynamischen Entmischungsprozess befindet.

Um den Prozess der CLCL-Entmischung genauer zu quantifizieren, wurde anhand der Abb. 5.6.a-e die Anzahl und der Typ der nächst gelegenen Nachbarn der einzelnen Teilchen ermittelt. Die Koordinationszahl  $c$  wird als Anzahl der Teilchen einer Sorte (A bzw. B) definiert, die sich im Abstand  $r < 1.1\sigma_i$  von einem Referenzteilchen derselben Sorte befinden. In Abb. 5.7 wird für jede Sorte der Anteil an Teilchen  $N_{c>2}/N_{tot}$  mit einer Koordinationszahl  $c > 2$  für unterschiedliche Strukturen aus der Messreihe in Abb. 5.6.a-e gezeigt.  $N_{c>2}/N_{tot}$  liegt bei kleinen Werten, wenn die Verteilung der Teilchen homogen ist (Abb. 5.6.a,b). Befindet sich ein Teilchen in einer separierten Phase, so ist es mit einer hohen Wahrscheinlichkeit von Teilchen des gleichen Typs umgeben. Deshalb wächst das Verhältnis schnell zu Werten von  $N_{c>2}/N_{tot} \approx 1$  an, wenn im System eine Entmischung stattfindet (Abb. 5.6.d,e). In Abb. 5.6.c ist  $c = 2$  für beide Teilchensorten die am häufigsten vorkommende Koordinationszahl, wobei das Verhältnis der Teilchen mit  $c = 2$  zur Gesamtteilchenzahl im Bereich von  $N_{c=2}/N_{tot} = 0.3 \dots 0.4$  liegt. Meistens ist diese

<sup>1</sup>Der Begriff 'bikontinuierlich' gilt strenggenommen nur in einem 3D System. Dennoch wird er auch bei der Beschreibung von 2D Systemen verwendet.



**Abbildung 5.8:** Aufnahmen eines binären kolloidalen Systems von drei unterschiedlichen Kompositionen. (a)  $x_A = 0.28$ , (b)  $x_A = 0.32$  und (c)  $x_A = 0.54$ , aufgenommen nach 1 Std bei Temperaturen von  $\Delta T = 0.01$  K.

Koordinationszahl mit der Bildung von kettenartigen Strukturen verbunden, die sich zu Beginn eines CLCL-Entmischungsprozesses als Vorstufen eines bikontinuierlichen Netzwerks ausbilden. In Abb. 5.6.f-j weist die kolloidale binäre Mischung eine Majorität der Teilchensorte B auf. Bei einer den Abb. 5.6.a-e entsprechenden Annäherung der Temperatur zum kritischen Punkt kann keine Entstehung bikontinuierlicher Strukturen beobachtet werden. Die CLCL-Entmischung erfolgt vielmehr durch eine Bildung und ein darauf folgendes Wachstum kleiner Cluster. Diese bestehen aus Teilchen der Sorte A, der Minoritätsphase der Mischung, die vom Fluid der Teilchensorte B umgeben sind. Es ist eine typische Morphologie für eine Entmischung, die bei Mischungen auftritt, deren Komposition von der kritischen Komposition abweicht. Dieser Prozess wird als Nukleation und Wachstum bezeichnet (vgl. Abb. 3.1.a). Nach Erreichen der Temperatur von  $\Delta T = 0.02$  K wird das System entsprechend dem vorhergehendem Experiment über einen längeren Zeitraum von 22 Std beobachtet. Ähnlich zu dem Verhalten in Abb. 5.6.d-e, ändert sich dabei die Konfiguration des Systems zwischen den Aufnahmen in Abb. 5.6.i und Abb. 5.6.j nur unbedeutend. Die Vergrößerung der Strukturen und die damit verbundene Phase-Separation läuft in diesem System auf einer langen Zeitskala ab.

Die Abhängigkeit der Morphologie einer CLCL-Entmischung von der Komposition der Mischung kam bereits beim Vergleich der in Abb. 5.6.a-e bzw. Abb. 5.6.f-j gezeigten Messreihen zum Vorschein. In Abb. 5.8.a-c wird diese Abhängigkeit in einem direkten Vergleich gezeigt. Binäre Mischungen von drei unterschiedlichen Zusammensetzungen ( $x_A = 0.28$  bis  $x_A = 0.54$ ) sind bei einer für alle drei Aufnahmen gleicher Temperatur von  $\Delta T = 0.01$  K nach einer Messdauer von 1 Std aufgenommen. Ein Übergang von inselartigen Strukturen bei einer niedrigen Konzentrationen der Teilchensorte A (vgl. Abb. 5.8.a) zu bikontinuierlichen Strukturen bei einer ausbalancierten Komposition der Mischung von  $x_A \approx 0.5$  (vgl. Abb. 5.8.c) ist deutlich zu erkennen.

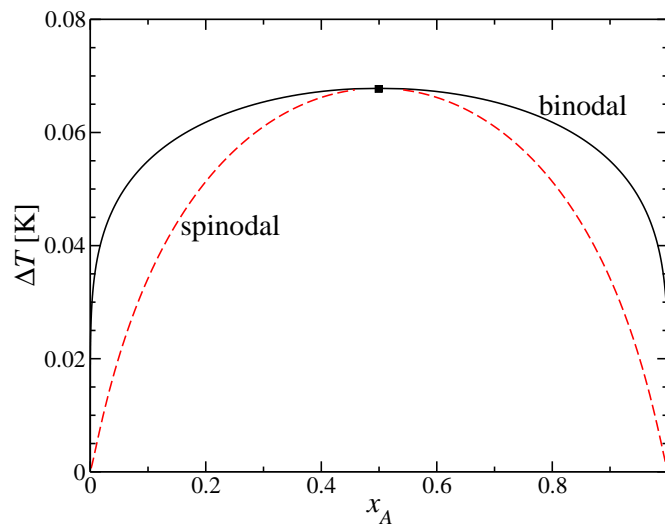
### 5.3 Vergleich mit Simulationsergebnissen

Die experimentellen Ergebnisse aus Kap. 5.2 zeigen, dass im untersuchten binären kolloidalen System durch die Änderung der kolloidalen Wechselwirkungen eine Phase-Separation induziert werden kann. Die experimentellen Untersuchungen des Phasenverhaltens der binären Mischung sollen an dieser Stelle mit theoretischen Berechnungen verglichen werden. Dieser Teil der Arbeit ist in einer Zusammenarbeit mit A.J.Archer, Loughborough University, UK, entstanden (ZAB11).

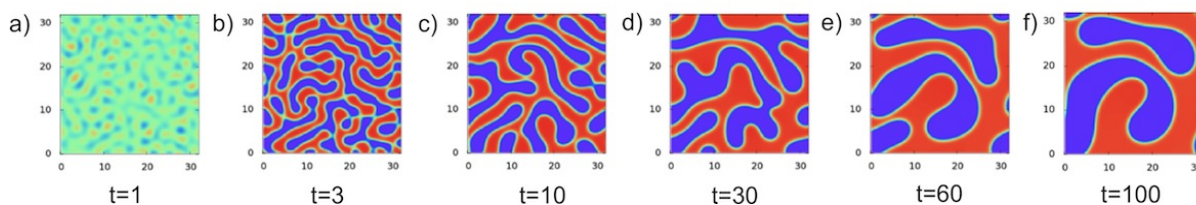
### 5.3.1 Phasenverhalten

Im Folgenden soll das theoretische Modell zur Ermittlung des Phasenverhaltens des binären kolloidalen Systems kurz skizziert werden. Zur Vereinfachung werden die kolloidalen Teilchen im theoretischen Modell als monodisperse Scheiben betrachtet. Weit unterhalb der kritischen Temperatur sollen sie als zweidimensionale harte Kugeln bzw. als harte Scheiben (engl. Hard Discs, HD) miteinander wechselwirken. In der Nähe der kritischen Temperatur wird das effektive Wechselwirkungspotential durch den Beitrag der kritischen Casimir-Wechselwirkungen zwischen zwei sphärischen Objekten nach Gl. 5.1 ergänzt. Dabei wird der Teilchendurchmesser für beide Teilchensorten näherungsweise zu  $\bar{\sigma} = 3\mu\text{m}$  angenommen. Die schwache elektrostatische Abstoßung zwischen den kolloidalen Teilchen wird als Abstoßung harter Scheiben modelliert und wird im effektiven Teilchendurchmesser  $\sigma_{eff} = \sigma + s = 3.1\mu\text{m}$  berücksichtigt. Mit den obigen Annahmen wird in der Molekularfeldnäherung die freie Energie des Systems  $f(\rho_A\rho_B)$  für gegebene Teilchenzahldichten  $\rho_i$  der Sorten A und B bestimmt. Für die Details bezüglich der Kalkulation von  $f(\rho_A\rho_B)$  wird an dieser Stelle auf (ZAB11) verwiesen.

Das mit dem obigen Modell ermittelte Phasendiagramm ist in Abb. 5.9 gezeigt. Es wurde für eine Gesamtteilchenzahldichte von  $\rho_A\sigma_A^2 + \rho_B\sigma_B^2 = 0.7$ , was den experimentellen Daten aus Abb. 5.6 und Abb. 5.8 entspricht, bestimmt. Die Komposition der Mischung ist mit  $x_A$  als der Anteil der Sorte A im Gesamtsystem ausgedrückt. Im theoretischen Modell hängt die freie Energie und damit das Phasenverhalten des Systems vom effektiven Paarpotential und somit von  $\Delta T$  ab. Weil die kritischen Casimir-Kräfte zwischen den gleichartigen Teilchen identisch sind, ist das Phasendiagramm symmetrisch mit einer beim Mischungsverhältnis von  $x_A = 0.5$  zentriert liegenden Binodalen. Das Phasendiagramm besitzt einen kritischen Punkt, der bei einer Komposition von  $x_A = 0.5$  liegt und unter Verringerung der Temperaturdifferenz zum kritischen Punkt bei  $\Delta T \approx 0.068\text{ K}$  erreicht wird. Es ist ebenfalls zu sehen, dass die binodale Entmischungslinie bei Konzentrationen um  $x_A = 0.5$  relativ flach verläuft, d. h. die CLCL-Entmischung findet für einen



**Abbildung 5.9:** Theoretisch ermitteltes Phasendiagramm des Systems, aufgetragen als Funktion der Temperatur  $\Delta T$  über der relativen Komposition der Mischung  $x_A = \rho_A/(\rho_A + \rho_B)$ , berechnet für eine Gesamtteilchenzahldichte von  $\rho_A\sigma_A^2 + \rho_B\sigma_B^2 = 0.7$ .



**Abbildung 5.10:** Zeitliche Entwicklung der Entmischung nach einem Temperaturquench, simuliert mittels DDFT für  $x_A = 0.54$  und  $\Delta T = 0.01 K$ .

Bereich von Werten um  $x_A = 0.5$  bei etwa derselben Temperatur statt.

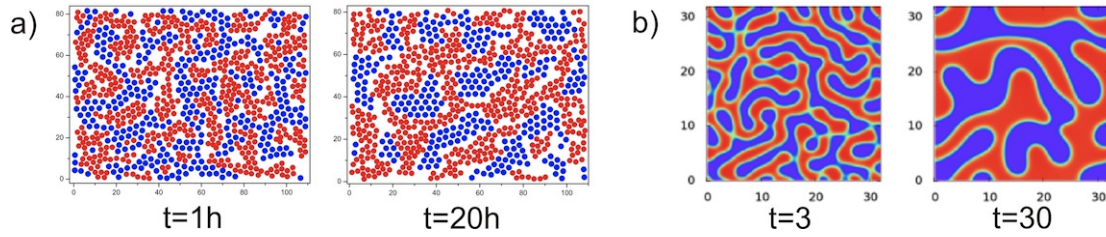
Diese theoretischen Vorhersagen sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen aus Abb. 5.6.a-e, die bei einer Komposition von  $x_A = 0.54$  gewonnen wurden. Man erkennt, dass in Abb. 5.6.c, die bei  $\Delta T = 0.08 K$  aufgenommen wurde, die Entmischung gerade einsetzt. Abb. 5.6.d, die bei  $\Delta T = 0.01 K$  aufgenommen wurde, liegt demnach deutlich unterhalb der Entmischungslinie. Bei diesen Parametern kommt es im System zu einer sichtbaren Phasentrennung. Dieses Phasenverhalten des experimentellen Systems konnte auch unter Betrachtung der Koordinationszahlen in Abb. 5.7 bestätigt werden.

Die Simulationen wurden unter Benutzung mehrerer vereinfachender Annahmen durchgeführt. Kolloidale Teilchen werden als reine 2D-Objekte modelliert, dabei wird als Teilchendurchmesser beider Komponenten ein konstanter angenäherter Wert verwendet. Die Wechselwirkung des Systems mit dem Substrat wird nicht berücksichtigt. In einem Vielteilchensystem wurden keine Mehrkörperwechselwirkungen berücksichtigt, die möglicherweise einen nicht-additiven Charakter aufweisen könnten. Die Simulationen des Phasendiagramms haben ergeben, dass die Position des kritischen Punkts relativ sensitiv vom angenommenen Beitrag der elektrostatischen Abstoßung, ausgedrückt im Parameter  $\sigma_{eff}$ , abhängt. Beim Vergleich der Messdaten mit dem berechneten Phasendiagramm ist die Abweichung zwischen dem experimentell bestimmten kritischen Entmischungspunkt in Abb. 5.6.c, der bei  $\Delta T = 0.08 K$  liegt, und dem theoretisch ermittelten Wert von  $\Delta T_c = 0.067 K$ , erstaunlich klein. Obwohl in experimentell ermittelten Aufnahmen der Phasenraum nicht exakt erprobt werden konnte, kann man nach einem Vergleich mit dem theoretisch ermittelten Phasendiagramm mit Gewissheit sagen, dass die Aufnahme in Abb. 5.6.c sich in der Nähe des kritischen Phasenübergangs befindet. Trotz aller Vereinfachungen, die im theoretischen Modell benutzt wurden, sind die experimentell ermittelten Daten mit den theoretischen Vorhersagen konsistent.

### 5.3.2 Dynamische Entwicklung

Bereits anhand der experimentellen Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass die Vergrößerung der Domänen beim Entmischungsprozess auf einer relativ langsamen Zeitskala abläuft. Die Veränderungen in den Abb. 5.6.d-e sind im Vergleich zur verstrichenen Zeit von 20 Std eher unbedeutend. Dieses Verhalten wird mit der Tatsache begründet, dass in einem Entmischungsprozess die charakteristische Längenskala  $L(t)$  beim Domänenwachstum sich nach einem Potenzgesetz  $L(t) \sim t^n$  als Funktion der Zeit entwickelt. Der Exponent im Potenzgesetz wird dabei mit  $n \approx 1/3$  angenommen (Bra89). Außerdem wird die Dynamik des System in der Nähe des kri-

### 5.3. VERGLEICH MIT SIMULATIONSERGEBNISSEN



**Abbildung 5.11:** Vergleich der Entmischungsdynamik ermittelt (a) anhand der experimentellen Ergebnisse (Abb. 5.6.d-e) und (b) anhand der DDFT-Simulationen (Abb. 5.10.b,d). Beide Messreihen wurden unter Verwendung folgender Parameter durchgeführt:  $x_A = 0.54$  und  $\Delta T = 0.01$  K.

tischen Punktes durch den Effekt der *kritischen Verlangsamung* (engl. 'critical slowing-down') abgebremst. Dies bedeutet, dass man das System über eine viel längere Periode beobachten sollte, um weitere Veränderungen bei der Entwicklung von Domänen aufzeichnen zu können. Dies ist jedoch experimentell nicht ausführbar, weil das kolloidale System nur über eine endliche Zeitdauer von etwa 24 Std stabil bleiben kann. Deshalb kann die vollständige dynamische Entwicklung des Systems nur mithilfe der Simulationen untersucht werden.

Die Dynamik einer spinodalen Entmischung wird in Abb. 5.10 anhand Simulationsrechnungen präsentiert, die mittels des oben beschriebenen Modells unter Benutzung der Dynamischen Dichte Funktional Theorie (DDFT) durchgeführt wurden. Die Simulationen wurden für Parameter, die der Messreihe in Abb. 5.6.a-e entsprechen, durchgeführt. Im Gegensatz zu den experimentellen Messreihen, in welchen die Temperatur schrittweise erhöht wurde, erfolgte in Simulationen ein Temperaturquench auf einen innerhalb der Spinodalen liegenden Wert von  $\Delta T = 0.01$  K. Die Längenskala bei den Simulationen ist in Einheiten von  $\sigma$ , dem Teilchendurchmesser, angegeben. Die Zeitskala ist in Einheiten der sogenannten Brownschen Zeit  $\tau_B$  angegeben (Kap. 2.5).

Beim Vergleich der Simulationsreihe in Abb. 5.10 mit den experimentellen Aufnahmen in Abb. 5.6.d-e lässt sich eine qualitative Übereinstimmung erkennen. In Abb. 5.11 werden die Ergebnisse in einem direkten Vergleich nebeneinander gezeigt. Dabei wurden aus der Simulationsreihe die Abb. 5.10.b und Abb. 5.10.d ausgewählt, bei denen die Größenordnung der Domänen mit der Größenordnung der Muster aus den experimentellen Aufnahmen vergleichbar ist. In Abb. 5.11.a bei  $t = 1$  Std beträgt die typische Längenskala  $L \sim 6\sigma$ , wenn man als solche ungefähr die Entfernung zwischen den Mitten der blauen Strukturen annimmt. Im zweiten 20 Std später folgenden Bild hat sich die Längenskala auf  $L \sim 12\sigma$  etwa verdoppelt. In den aus der Simulationsreihe in Abb. 5.10 entnommenen Abbildungen findet man entsprechende Längenskalen in den Entmischungsmustern, die bei  $t = 3$  und  $t = 30$  liegen, s. Abb. 5.11.b. Sowohl in den Abb. 5.11.a, als auch in den Abb. 5.11.b lässt sich erkennen, dass die Phasenseparation mit der Zeit immer stärker ausgeprägt ist, gleichzeitig wird die Längenskala der Domänen größer.

Ein direkter quantitativer Vergleich der DDFT-Simulationen mit experimentellen Ergebnissen über die Zeitskala erweist sich dagegen als etwas schwieriger. In DDFT-Simulationen werden die Langzeitdiffusionskoeffizienten  $D_A$  bzw.  $D_B$  der beiden Teilchensorten A und B berücksichtigt. Im experimentellen System wurde der Diffusionskoeffizient der Teilchen in einer verdünnten Suspension zu  $D_A \approx D_B = 0.03 \mu\text{m}^2/\text{s}$  ermittelt. Damit würde sich in den DDFT-Simulationen ein Zeitschritt von  $\Delta t = \tau_B = 75$  s ergeben. Die Diffusion eines Teilchens ändert sich jedoch,

wenn es nicht frei diffundiert, sondern von anderen Partikeln umgeben ist ([HK83](#); [Dho96](#)). Da die Wechselwirkungsstärke zwischen den Teilchen sich temperaturabhängig ändert und außerdem von der Sorte der jeweils wechselwirkenden Teilchen abhängt, beeinflusst dies auch den Diffusionskoeffizienten  $D \neq \text{konst.}$  Diese Besonderheiten des experimentellen Systems können in den DDFT-Simulationen nicht berücksichtigt werden, denn dort wird der Diffusionskoeffizient als konstant angesetzt. Die Zeitskalen der beiden Systeme lassen sich deshalb nur indirekt über die Längenskala  $L(t)$  der sich entwickelnden Muster miteinander vergleichen. Mit dieser Eichung lässt sich ein Simulationszeitschritt zu  $\Delta t \approx 45 \text{ min}$  näherungsweise bestimmen.



## 6 Kritische Casimir-Kräfte in Kolloidsuspensionen mit Janus-Geometrie

Für kolloidale Teilchen, die über einem chemisch strukturierten Substrat suspendiert sind, lassen sich mit Hilfe der kritischen Casimir-Kräfte lateral variierende Potentiale erzeugen. Ein neuer Schritt bei der Anwendung der kritischen Casimir-Wechselwirkung in kolloidalen Systemen erfolgt durch eine chemische Strukturierung der kolloidalen Teilchen. Die Oberfläche der mikrometergroßen sphärischen Objekte kann so modifiziert werden, dass ein Teil ihrer Oberfläche bevorzugt Wasser und ein anderer Teil bevorzugt Lutidin adsorbiert. Auf diese Weise können zwischen den kolloidalen Teilchen temperaturabhängige anisotrop wirkende Kräfte induziert werden. Zwischen den gleichartigen Seiten der Teilchen werden attraktive Kräfte, zwischen den Seiten mit unterschiedlicher Adsorptionspräferenz dagegen repulsive Kräfte eingeschaltet. Die Teilchen richten sich dann entsprechend der Modifizierung ihrer Oberflächen aus und bilden selbst-geordnete Strukturen. Über die Fläche bzw. die Anzahl der funktionalisierten Bereiche auf der Kolloidoberfläche sowie über die relative Stärke der Adsorptionspräferenz einer Oberfläche kann die Form der entstehenden Strukturen beeinflusst und kontrolliert werden. Auch die Funktionalisierung des Substrats, über welchem die Teilchen suspendiert sind, kann ausgenutzt werden, um die Ausbildung der kolloidalen Strukturen zusätzlich zu beeinflussen.

Kolloidale Teilchen, die auf ihrer Oberfläche Bereiche mit unterschiedlichen Eigenschaften aufweisen, werden als Janus-Teilchen bezeichnet. Die Bezeichnung kommt vom römischen Gott Janus, der zwei in entgegengesetzte Richtungen schauende Gesichter hatte. Der Begriff wurde zum ersten Mal 1992 von P.G. De Gennes in seinem *Soft Matter* Vortrag anlässlich der Nobelpreisverleihung formuliert ([Gen92](#)). Er erwähnt kolloidale Janus-Teilchen als ein mögliches Modellsystem für amphiphile Moleküle. Neben Tensiden zeigen Phospholipide, die einen Hauptbestandteil der Zellmembranen darstellen, oder Proteine einen ambivalenten Charakter. Er steuert die Art und Weise, in der sich diese Moleküle untereinander anordnen. Komplizierte Strukturen wie Mizellen, Vesikel oder die Helixstruktur der DNA-Moleküle entstehen durch Selbstanordnungsprozesse solcher Moleküle. Um die Komplexität der Anordnung der oben beschriebenen molekularen oder kristallinen Strukturen untersuchen zu können, eignen sich kolloidale Systeme besonders gut. Werden Wechselwirkungen verwendet, deren Stärke sich beliebig steuern lässt, so kann zusätzlich die Ausbildung der Strukturen direkt beeinflusst werden.

Aufgrund der Schwierigkeiten, die mit der Herstellung von anisotropen Teilchen verbunden sind, gab es jedoch bisher nur wenige experimentelle Arbeiten, die sich mit der Selbstorganisation von Janus-Teilchen befassen ([HCLG06](#); [HCLG08](#)). Zur selben Zeit wurden mehrere unterschiedliche Produktionsmethoden untersucht ([PRR<sup>+</sup>05](#); [WM08](#); [NTTT06](#); [KHH<sup>+</sup>11](#)). Die Hauptziele der Produktion bestehen darin, kolloidale Janus-Teilchen mit einer kontrollierbaren Geometrie in ausreichend großen Mengen herzustellen. Vor Kurzem sind einige interessante experimentelle Arbeiten erschienen, die sich mit Selbstanordnungsprozessen der Janus-Teilchen befassen. In

([CWJ<sup>+</sup>11](#)) und ([KNS<sup>+</sup>11](#)) wird die Bildung von molekülähnlichen Strukturen unter dem Gesichtspunkt der molekularen Reaktionsdynamik untersucht. In ([CBG11](#)) demonstriert man eine kontrollierbare spontane Ausbildung von komplizierten kristallinen Strukturen. Es gibt auch eine Vielzahl theoretischer Arbeiten, die sich mit Systemen aus Teilchen mit einer Anisotropie im Wechselwirkungspotential befassen. Es wurden mehrere theoretische Modelle aufgestellt, die thermodynamische und strukturelle Eigenschaften solcher Systeme anhand analytischer Lösungen und Simulationen untersuchen. Es wird ein reiches Phasenverhalten für solche Systeme erwartet ([GS07](#); [FGG<sup>+</sup>07](#); [BTZS08](#); [SGP09](#)).

Janus-Teilchen sind auch für alltägliche technische Anwendungen von Interesse. So werden kolloidale Teilchen, die eine weiße und eine schwarze Hälfte haben und mithilfe eines elektrischen Feldes die Ausrichtung ihrer Achse ändern können, als optische Elemente benutzt. Sie kommen beispielsweise in den Displays der *Ebook Reader* als elektronische Tinte oder in den anpassungsfähigen Optiken zum Einsatz ([CAYJ98](#)).

## 6.1 Präparation von Janus-Teilchen

In dieser Arbeit werden drei unterschiedliche Methoden zur Herstellung amphiphiler Janus-Teilchen getestet. Die Strukturierung der kolloidalen Teilchen erfolgt dabei mit Methoden, die den Methoden der Substratstrukturierung ähnlich sind. Teile der Oberflächen kolloidaler Teilchen, die anfangs isotrope Adsorptionseigenschaften aufweisen, können mit Thiolen oder unter Anwendung der Silanisierungsmethoden funktionalisiert werden. Die Modifizierung der Teilchen erfolgt durch das Fixieren einer kolloidalen Monolage auf einem Substrat bzw. auf einer Grenzfläche und der anschließenden Behandlung der freien Seite. Alle drei Methoden unterscheiden sich im Schwierigkeitsgrad der Durchführung und besitzen ihre Vor- und Nachteile. Die wichtigsten Parameter sind dabei die Produktionsmenge sowie die Effizienz der Produktion, die Stabilität der modifizierten Suspensionen, optische Eigenschaften, die eine Unterscheidung der modifizierten Teilchenseiten mit Mitteln der Videomikroskopie erlauben sollen sowie die Temperaturempfindlichkeit des Systems in einem nahe-kritischen Wasser-2,6-Lutidin-System. Die oben genannten Punkte werden bei der Diskussion der jeweiligen Methoden ausführlich erläutert.

## 6.2 Funktionalisierung der metallischen Kappen

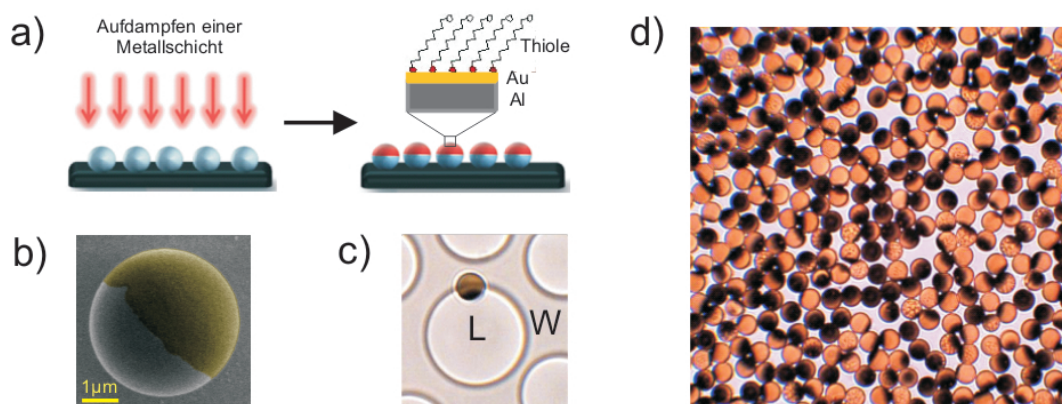
Die Methode, eine auf kolloidale Teilchen aufgedampfte Metallschicht mit Thiolen zu funktionalisieren, ist eine der einfachsten und zuverlässigen Techniken um Janus-Teilchen mit einer klar definierten Geometrie zu produzieren ([HCLG08](#); [CBG11](#); [CWJ<sup>+</sup>11](#)). Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch die begrenzte Teilchenanzahl, die sich damit produzieren lässt. Der Herstellungsprozess ist in Abb. 6.1.a skizziert. Eine verdünnte Kolloidsuspension aus Silica- oder Polystyrolteilchen wird auf ein davor gereinigtes Glassubstrat mithilfe einer Pipette aufgebracht und in einer kolloidalen Monolage getrocknet. Anschließend wird auf die Partikel eine Metallschicht aufgedampft. Diese besteht in unserem Fall aus einer 20 – 100 nm dicken Aluminiumschicht und einer zweiten 10 nm dicken Schicht aus Gold. Aluminium dient dabei als Haftvermittler für die Goldschicht und sorgt für einen optischen Kontrast, der die funktionalisierte Seite bei den Mikroskopieaufnahmen

sichtbar macht. Eine SEM-Aufnahme eines  $4\text{ }\mu\text{m}$  großen Janus-Teilchens mit einer aufgedampften Metallkappe ist in der Abb. 6.1.b zu sehen. Als zweiter Schritt erfolgt die Funktionalisierung der Goldschicht. Dazu wird das Substrat für ca. 12 Stunden in eine 1 mM Ethanol-Lösung des hydrophoben 1-Octadecynethiols,  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ , eingetaucht. Diese längere Reaktionszeit wirkt sich positiv auf die Stabilität der kolloidalen Teilchen aus, da durch die Reorganisationsprozesse der Moleküle in der Lösung eine qualitativ bessere Thiolschicht zu erwarten ist. Anschließend werden die funktionalisierten Teilchen vom Substrat in einem Ultraschallbad abgelöst und in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung suspendiert.

### Charakterisierung der Methode

Die hergestellten Teilchen weisen eine (+) Randbedingung auf der Metall-Seite und eine (–) Randbedingung auf der Silica-Seite auf. Die Funktionalisierung der Teilchen wird in Abb. 6.1.c durch die Ausrichtung eines Teilchens an der Grenzfläche einer Entmischungsblase in einer über den kritischen Punkt gebrachten Wasser-2,6-Lutidin-Mischung demonstriert. Die schwarze hydrophobe Metallkappe zeigt in Richtung der lutidinreichen Phase, die unbehandelte hydrophile Silica-Seite ist zur wasserreichen Phase orientiert. In Abb. 6.1.d ist eine in Wasser-2,6-Lutidin suspendierte dichte Monolage aus modifizierten Teilchen zu sehen. Mit dieser Methode lassen sich in einem Batch genügend Teilchen produzieren, um in bis zu zwei Proben eine dichte kolloidale Monolage zu erzeugen. Es ist zu sehen, dass bei fast allen Teilchen eine Metallkappe vorhanden ist, was für eine gute Effizienz dieser Herstellungsmethode spricht.

Die Orientierung des Teilchens in der Bildebene lässt sich aus der der Orientierung der dunklen Kappe angeben. Die Metallkappe ist entweder als eine ganze dunkle Kreisfläche oder, wenn das Teilchen zur Seite gedreht ist, als ein Halbmond zu sehen. Die Bestimmung der Orientierung eines Teilchens senkrecht zur Bildebene ist allerdings nicht eindeutig. In Abb. 6.2 ist die Situation schematisch skizziert. Mittels der Transmissionsmikroskopie (vgl. Abb. 6.1.d, Abb. 6.2.a) lässt sich nicht unterscheiden, ob die Metallkappe nach oben oder nach unten ausgerichtet ist, da man von unten nur die Projektion der Kappe beobachten kann. Der volle Winkelbereich des Po-



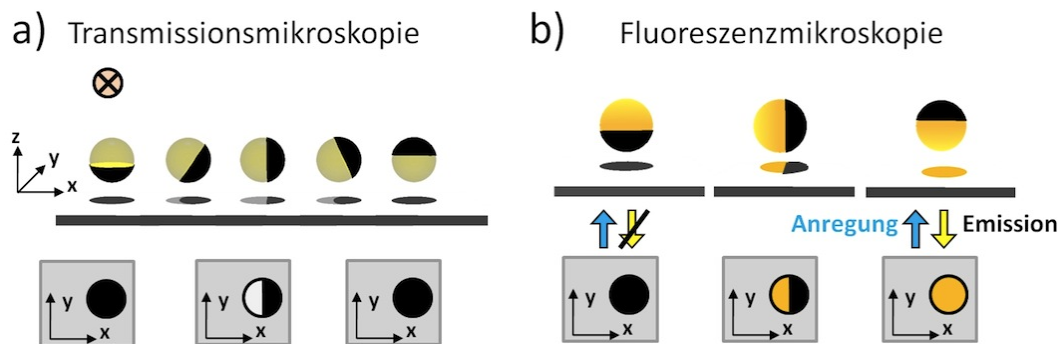
**Abbildung 6.1:** (a) Herstellungsprozess der Janus-Teilchen durch Funktionalisierung der Metallkappen. (b) SEM-Aufnahme eines  $4\text{ }\mu\text{m}$  großen Janus-Teilchens. (c) Ein Janus-Teilchen mit + und – Randbedingungen in einer Phasenseparierten Wasser-2,6-Lutidin-Mischung. (d) Eine dichte Monolage aus Janus-Teilchen in einer Suspension aus Wasser-2,6-Lutidin bei einer Temperatur weit entfernt vom kritischen Punkt.

## 6.2. FUNKTIONALISIERUNG DER METALLISCHEN KAPPEN

larwinkels  $0 \leq \Theta \leq \pi$  lässt sich nur mittels Fluoreszenzmikroskopie bestimmen. Die Fluoreszenz des Teilchens kann nämlich nur dann angeregt werden, wenn das Teilchen mit seiner Kappe nach oben ausgerichtet ist (vgl. Abb. 6.2.b).

Bei dicht gepackten Systemen aus Teilchen, die mit Metall modifiziert wurden, erweist sich die Stabilität der Proben als ein kritischer Faktor. Als Ursache für die auf max. 2 Stunden beschränkte Stabilität des Systems wird die starke van der Waals-Anziehung zwischen den Metallkappen vermutet. Eine nicht erfolgreiche Funktionalisierung der Metallkappen mit Thiolmolekülen führt zur Koagulation der Suspension bereits während der Vorbereitung der Probe. Eine Funktionalisierung der Metallkappe mit einem hydrophilen Thiol, der aufgrund von vorhandenen  $\text{COO}^-$ -Gruppen für eine stärkere elektrostatische Abstoßung zwischen den Teilchen sorgt, würde für eine bessere Stabilität der Suspension sorgen. Eine andere Strategie, die Metallkappen gegenüber der Koagulation zu stabilisieren, kann durch das Aufdampfen von Silicabromid auf die Metalloberfläche erfolgen. Dann wird die Koagulation der Teilchen vermutlich durch eine sterische Repulsion vermieden. Wie genau die Randbedingungen der Teilchen bei diesen zwei Methoden kontrolliert werden können, wurde zu diesem Zeitpunkt noch nicht überprüft.

Ein anderer kritischer Aspekt ist die Temperatursensitivität des Systems in einer nahe-kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Lösung. Das eingestrahlte Licht wird an den Metallkappen viel stärker als an den unbedampften Silica-Seiten absorbiert. Dadurch wird das Teilchen ungleichmäßig erwärmt, was insbesondere bei der Benutzung einer zusätzlichen Beleuchtung zur Fluoreszenzanregung zu einer lokalen Entmischung auf der Metallseite des Teilchens führt. Dazu reicht bereits eine bemerkenswert geringe Leistung von ca.  $70 \text{ nW} \mu\text{m}^{-2}$  (VBV<sup>+</sup>11). Wird ein Vielteilchensystem beleuchtet, so ist die Energiemenge, die an das Wasser-2,6-Lutidin-System weitergegeben wird, entsprechend der Teilchenzahl erhöht. Es genügt bereits die Mikroskopbeleuchtung nur geringfügig zu verändern, um einen Phasenübergang in der Wasser-2,6-Lutidin-Mischung zu induzieren. Bei der Benutzung von jeder Art von Beleuchtung kann man davon ausgehen, dass die Temperaturverteilung um das Teilchen mit einer Metallkappe nicht homogen sein wird. Dies ist ein entscheidender Nachteil, wenn man die extrem temperaturempfindlichen kritischen Casimir-Kräfte zu einer kontrollierten Steuerung der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen verwenden möchte.

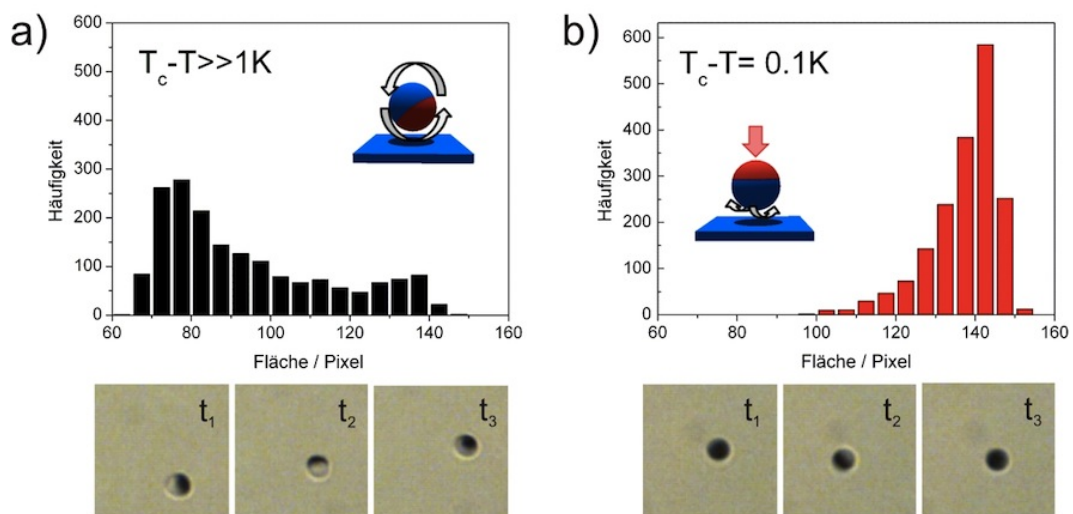


**Abbildung 6.2:** Schematischer Vergleich der Mikroskopiemethoden in Bezug auf die Visualisierung der Orientierung der kolloidalen Teilchen mit Janus-Geometrie entlang der z-Achse. (a) Mittels der Transmissionsmikroskopie ist die Bestimmung der Orientierung nicht eindeutig:  $0 \leq \Theta \leq \pi/2$  und  $\pi/2 \geq \Theta \geq 0$ . (b) Fluoreszenzmikroskopie erlaubt eine eindeutige Bestimmung der Orientierung:  $0 \leq \Theta \leq \pi$ .

### 6.3 Ausrichtung der Teilchen vor einer Wand

Aus den oben beschriebenen Gründen lassen sich aus den mit Metall bedampften kolloidalen Teilchen nur stark verdünnte Suspensionen herstellen. Damit kann das Verhalten von einzelnen kolloidalen Teilchen mit einer Janus-Geometrie vor einem Substrat untersucht werden. Es wird erwartet, dass ein anisotrop modifiziertes Teilchen in der Nähe des kritischen Punktes sich gemäß den Randbedingungen bezüglich des Substrats orientiert. Ein Janus-Teilchen wird sich vor einem Substrat so ausrichten, dass diejenige Seite des Teilchens zum Substrat zeigt, die eine dem Substrat ähnliche Adsorptionspräferenz aufweist.

Im folgenden Experiment werden nicht-fluoreszierende hydrophile  $2.4\text{ }\mu\text{m}$  große Polystyrol-Teilchen verwendet, deren Metallkappe mit hydrophoben Thiolen behandelt wurde. Bei einer Teilchenzahldichte von einem Teilchen auf einer ca.  $40\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$  großen Quadratoberfläche können die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen ganz ausgeschlossen werden. Die Behandlung des Substrats mit dem Sauerstoffplasma verleiht seiner Oberfläche ebenfalls hydrophile Eigenschaften. Die Teilchen werden in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung suspendiert, die Probenzelle wird anschließend auf ca.  $\Delta T = 1\text{ K}$  unterhalb der kritischen Temperatur gebracht. Mittels Videomikroskopie wird die Bewegung der Teilchen beobachtet. In der Abb. 6.3.a ist ein Janus-Teilchen bei einer Temperatur weit vom kritischen Punkt bei ca.  $\Delta T = 1\text{ K}$  zu sehen. In den drei Aufnahmen, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten  $t_i$  aufgenommen sind, kann man beobachten, dass das Teilchen frei rotiert, während es gleichzeitig eine Diffusionsbewegung in der Bildebene ausführt. Auf die Rotationsbewegung des Teilchens kann man aus der detektierten dunklen Fläche der Metallkappe schließen. Aus der Sicht von oben ist entweder eine ganze dunkle Kreisfläche, wenn die Kappe vertikal ausgerichtet ist, oder nur ein Teil der Kreisfläche, wenn die Kappe zur Seite gedreht ist, zu sehen. Die Verteilung der während einer Zeitdauer von 2 min detektierten Flächen wird in einem Histogramm aufgetragen. Man kann sehen, dass die



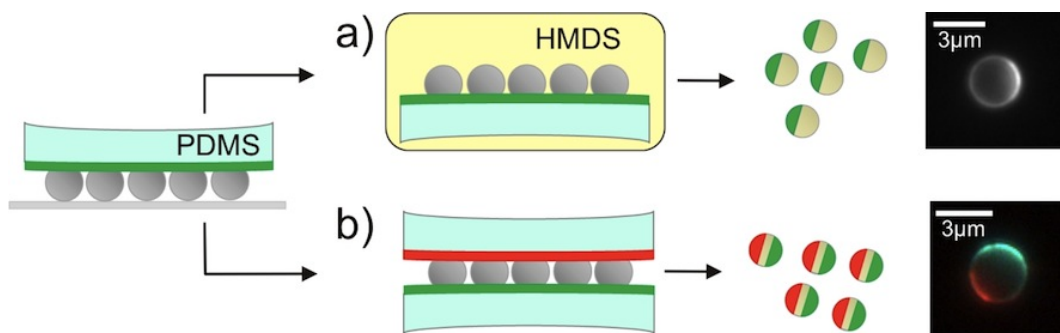
**Abbildung 6.3:** Einfluss der kritischen Casimir-Kräfte auf die Orientierung eines amphiphilen kolloidalen Teilchens bezüglich des Substrats. (a) Bei Temperaturen weit vom kritischen Punkt rotiert das Teilchen frei. (b) Kritische Casimir-Kräfte bei  $T_c - T = 0.1\text{ K}$  führen zur Ausrichtung des Partikels bezüglich der Substratoberfläche.

detektierte Fläche zwischen 140 Pixel, die einem Vollkreis, und ca. 60 Pixel, die einer minimal detektierbaren Teilkreisfläche entsprechen, variiert. Die Ungleichmäßigkeit in der Verteilung hängt dabei mit einer relativ kurzen Aufnahmedauer zusammen. Anschließend wird die Temperatur der Probe auf einen Wert von  $\Delta T = 0.1 \text{ K}$  erhöht. Bei diesen Temperaturen werden die kritischen Casimir-Kräfte induziert. Ihre Wirkung sieht man zum einen in der reduzierten translativen Diffusion des Teilchens. Weil die hydrophile Seite des Teilchens jetzt näher zum Substrat angezogen wird, sinkt die Komponente des Diffusionskoeffizienten des Teilchens parallel zur Wand (Bre61). Auch die Rotationsdiffusion des Teilchens ist jetzt begrenzt. Im Histogramm in der Abb. 6.3.b hat die Verteilung nun ein ausgeprägtes Maximum bei 140 Pixel. Das bedeutet, dass sich das Teilchen vorwiegend in einer Position befindet, bei der seine Kappe vertikal orientiert ist. Seine hydrophile Seite wird durch die attraktive kritische Casimir-Kraft zum hydrophilen Substrat hin ausgerichtet.

### 6.4 PDMS-Stempel-Methode

Um eine homogene Temperaturverteilung um ein kolloidales Teilchen gewährleisten zu können, muss beim Design der Janus-Partikel auf die Kombination von Materialien mit stark voneinander abweichenden optischen Eigenschaften verzichtet werden. Unterschiedlich starke Adsorption von eingestrahlttem Licht führt sonst zu einer lokalen Entmischung auf einer dadurch stärker erwärmten Seite des Teilchens. Es ist von Vorteil, wenn man sich auf ein einziges Material beschränkt und nur die chemischen Eigenschaften der Oberfläche verändert, um dem Teilchen eine Janus-Geometrie zu verleihen. Eine Silica-Oberfläche lässt sich durch eine Silanisierung hydrophob modifizieren (Kap. 5.1). Eine andere Modifizierungsmethode erlaubt eine Markierung der Silica-Oberfläche mit einem fluoreszierenden Farbstoff, Rhodamin bzw. Fluoreszin, der gleichzeitig der Oberfläche hydrophile Eigenschaften verleiht (VB94; WSBC08). Die Methoden der Silanisierung und der Farbstoffmarkierung können miteinander kombiniert werden, um amphiphile Janus-Teilchen zu erzeugen.

In der Abb. 6.4 ist die Produktionsmethode der Janus-Teilchen, die in (JG09) beschrieben wurde, schematisch skizziert. Auf einem gereinigten Substrat wird eine verdünnte Suspension aus den zuvor in der Piranha-Lösung aktivierten Silica-Teilchen getrocknet, wodurch eine kolloidale

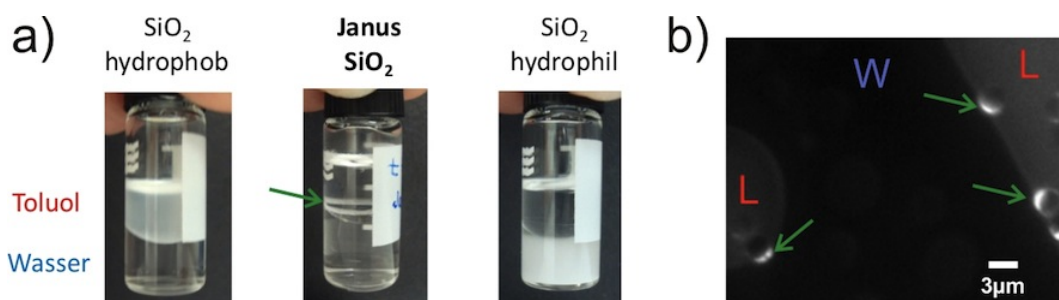


**Abbildung 6.4:** Schematische Darstellung der Herstellung der Janus-Teilchen mithilfe der  $\mu\text{CP}$ -Methode. (a) Amphiphile fluoreszenzmarkierte Janus-Teilchen. (b) Trivalente Janus-Teilchen mit zwei fluoreszenzmarkierten Polbereichen.

Monolage entsteht. Ein flacher PDMS-Stempel wird aus den Sylgard 184 Agents, einem Monomer und einem Vernetzer im Standardmischungsverhältnis 10 : 1 erzeugt. Über die Variation des Mischungsverhältnisses der beiden Komponenten lässt sich die Härte des Stempels und damit die Janus-Geometrie der Teilchen steuern. Beispielsweise lassen sich mit einem höheren Anteil vom Vernetzer härtere Stempel herstellen, die eine kleinere modifizierte Fläche erzeugen. Unmittelbar vor dem Stempelprozess wird der PDMS-Stempel im Sauerstoffplasma bei einer niedrigen Leistung 50 s lang aktiviert, um die Benetzung der Stempeloberfläche mit dem Farbstoff und später die Adhäsion der kolloidalen Teilchen auf dem Stempel zu ermöglichen. Auf der Stempeloberfläche wird 50  $\mu\text{L}$  der FITC-APS-Farbstofflösung mittels der Rotationsbeschichtung bei 3000 rpm gleichmäßig verteilt und getrocknet. Der Stempel wird vorsichtig mit der Kolloidmonolage in Kontakt gebracht und in einer Pressvorrichtung für ca. 1 Std. eingespannt. Wenn der Stempel vom Substrat entfernt wird, bleiben ca. 80 % der Teilchen auf der PDMS-Oberfläche fixiert und können nun auf zwei unterschiedlichen Wegen weiter behandelt werden. Die unbestempelte Silica-Seite kann anschließend in einem Exsikkator mit HMDS über die Gasphase silanisiert werden, vgl. Abb. 6.4.a. Als Ergebnis bekommt man amphiphile kolloidale Teilchen, deren hydrophile Seite fluoreszenzmarkiert ist. Alternativ kann der PDMS-Stempel wiederholt mit einem zweiten Stempel in Kontakt gebracht werden, vgl. Abb. 6.4.b. In einer solchen Sandwich-Vorrichtung können gleichzeitig beide Pole der Teilchen modifiziert werden. Als Modifizierungsmittel kann dabei der gleiche oder ein anderer Farbstoff oder alternativ eine Silan-Lösung verwendet werden. Anschließend kann der unbestempelte Äquatorbereich der Partikel analog zu der in der Abb. 6.4.a beschriebenen Methode modifiziert werden. Als letzter Schritt werden die Teilchen in einem Ultraschallbad vom Stempel abgelöst und in einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung suspendiert. Mikroskopieaufnahmen der Teilchen, die mittels der beiden Methoden erzeugt wurden, sind in der Abb. 6.4 gezeigt.

### Charakterisierung der Methode

Um den amphiphilen Charakter der produzierten Teilchen zu demonstrieren, wird deren Verhalten in einer phasenseparierten binären Wasser-Öl-Mischung untersucht. In der Abb. 6.5.a sind in einem Gefäß, das Wasser und Toluol zu gleichen Mengen enthält, unterschiedlich modifizierte kolloidale Teilchen suspendiert. Wie erwartet mischen sich die nach (KFM09) hydrophob



**Abbildung 6.5:** (a) Homogen hydrophob modifizierte, anisotrop modifizierte und unmodifizierte hydrophile Silica-Teilchen in einer Mischung aus Wasser und Toluol. Amphiphile Janus-Teilchen adsorbieren an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten. (b) Fluoreszenzmarkierte amphiphile Silica-Teilchen ordnen sich an der Grenzfläche zwischen der wasserreichen (W) und der lutidinreichen (L) Phasen an.

## 6.5. AGGREGATION DER JANUS-TEILCHEN

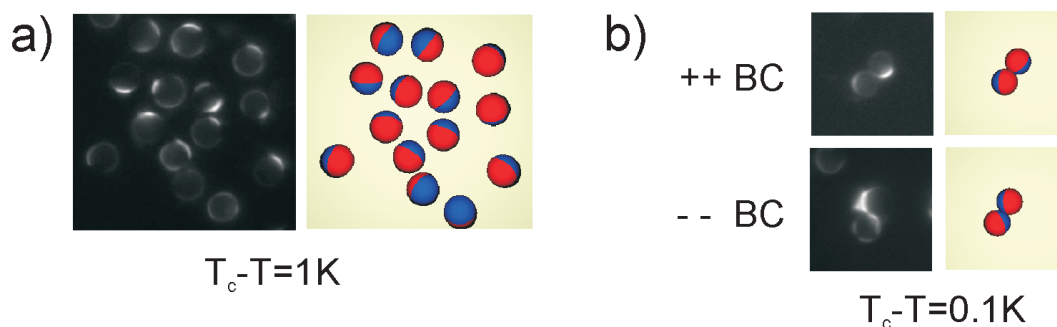
modifizierten Silica-Teilchen vorzugsweise in Toluol und die hydrophilen Silica-Teilchen in der wässrigen Phase. Die nach Abb. 6.4.a hergestellten Janus-Teilchen bleiben dagegen an der Phasengrenze. In der Abb. 6.5.b wird der gleiche Test auf der mikroskopischen Skala durchgeführt. In einem Wasser-2,6-Lutidin-Gemisch, das über den kritischen Punkt gebracht wird, ordnen sich die amphipilen Janus-Teilchen mit der fluoreszenzmarkierten hydrophilen Seite vorzugsweise in die Richtung der wässrigen Phase an.

Mittels der PDMS-Stempel-Methode lassen sich in einem Batch Teilchen in Mengen produzieren, die für bis zu zwei Proben, die jeweils eine kolloidale Monolage enthalten, ausreichen. Die Ausbeute ist damit mit der in Kap. 6.2 beschriebenen Methode vergleichbar. Mit dieser Methode lassen sich stabile Suspensionen in Bezug auf Koagulation der Teilchen herstellen. Die Methode funktioniert zuverlässig und kommt zur Produktion von Teilchen für weitere Experimente bei der Untersuchung der kritischen Casimir-Kräfte an anisotropen Systemen in Frage.

Ein sekundärer Nachteil dieser Methode ist der Umstand, dass sich die Orientierung der Teilchen durch die Fluoreszenzmarkierung nur begrenzt angeben lässt. Mittels Videomikroskopie lässt sich der Fluoreszenzfarbstoff auf der Oberfläche des Teilchens als ein helles Ringsegment abbilden (vgl. Abb. 6.4). Damit lässt sich die gegenseitige Orientierung der Teilchen in der Bildebene problemlos angeben. Die Orientierung der Teilchen senkrecht zur Bildebene ist jedoch nicht messbar. Um diese Information zu erhalten, ist ein Scan entlang der z-Richtung nötig. Die konfokale Mikroskopie wäre eine geeignete Methode, um die volle Information über die Orientierung dieser Teilchen im Raum zu erhalten.

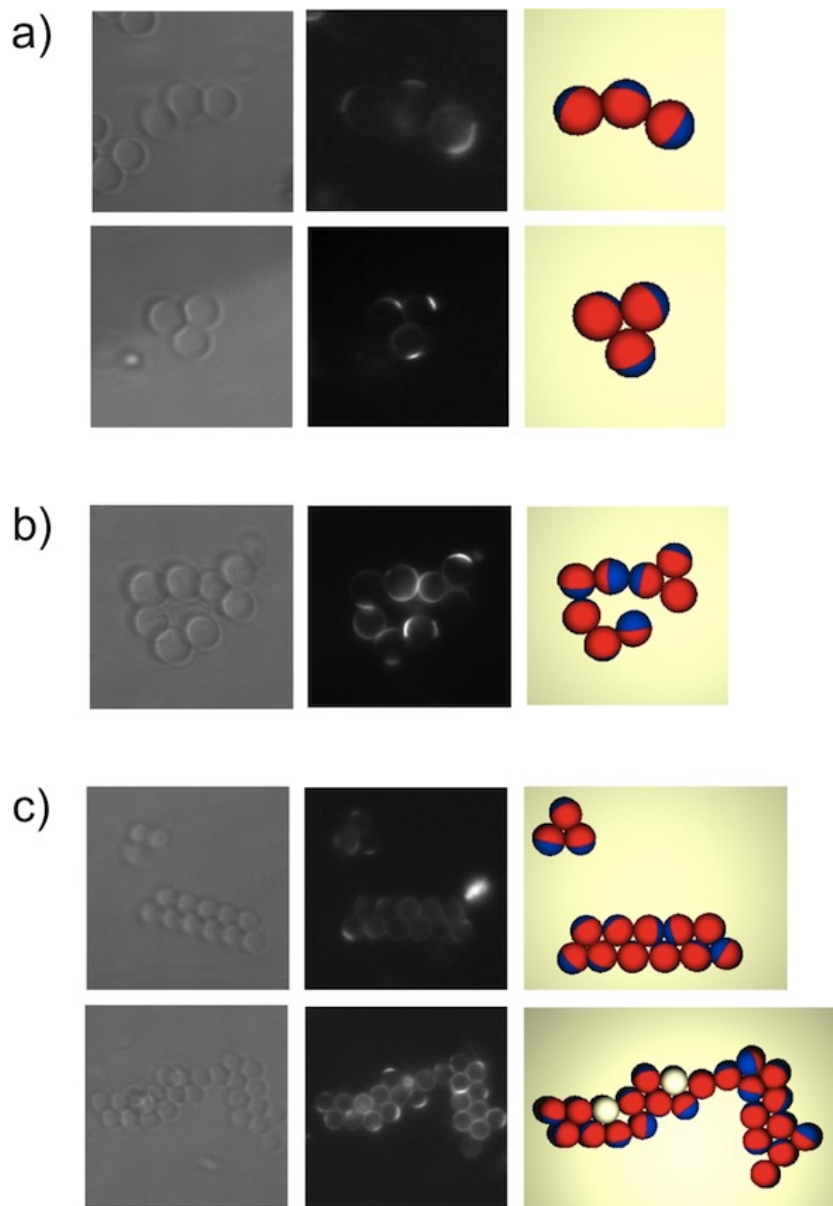
## 6.5 Aggregation der Janus-Teilchen

Im Folgenden soll die Aggregation der Janus-Teilchen untersucht werden, die aufgrund der zwischen den Teilchen induzierten anisotropen kritischen Casimir-Wechselwirkungen verursacht wird. Dazu wird eine Suspension mit einer mittleren Teilchenzahldichte verwendet, bei der etwa die Hälfte der Substratoberfläche mit kolloidalen Teilchen bedeckt ist. Es werden amphiphile Teilchen benutzt, die mit der PDMS-Stempel-Methode (Kap. 6.4) hergestellt wurden. Zur fluoreszenten Markierung der hydrophilen Seite wurde der FITC-APS-Komplex verwendet, die Hydrophobisierung der gegenüberliegenden Kolloidseite erfolgte durch das Bedampfen mit HMDS.



**Abbildung 6.6:** (a) Eine Suspension mit fluoreszenzmarkierten amphiphilen Janus-Teilchen (Silica,  $2.06 \mu\text{m}$ ) bei  $\Delta T = 1 \text{ K}$ . Im rechten Bild ist die hydrophobe Seite des kolloidalen Teilchens mit rot und die hydrophile Seite des Teilchens mit blau markiert. (b) Aggregation von Janus-Teilchen bei  $\Delta T = 0.1 \text{ K}$  entsprechend den Randbedingungen.

Das Substrat weist nach einer Behandlung im Sauerstoffplasma hydrophile Eigenschaften auf. In Abb. 6.6.a ist eine Aufnahme der Kolloidsuspension in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung bei einer Temperatur von  $\Delta T = 1$  K zu sehen. Weit vom kritischen Punkt, wenn die kritischen Casimir-Kräfte nicht vorhanden sind, liegen alle Teilchen einzeln vor und sind mit ihren fluoreszenzmarkierten Seiten zufällig im Raum orientiert. In Abb. 6.6.a im Teilbild rechts von der Mikroskopaufnahme ist die Orientierung der Teilchen schematisch gezeigt, wobei mit rot oder blau die Adsorptionspräferenz der Oberfläche für Lutidin bzw. für Wasser gekennzeichnet wird. Die vertikale Ausrichtung der Teilchen kann anhand der Fluoreszenzbildern nur abgeschätzt werden, falls die fluoreszenzmarkierte Seite des Teilchens sich nicht im Fokus der Bildebene be-



**Abbildung 6.7:** Zeitliche Reihenfolge der Aggregation der kolloidalen Teilchen mit einer Janus-Geometrie nach dem Einschalten der kritischen Casimir-Wechselwirkungen bei  $\Delta T = 0.1$  K. System (a) nach 30 min, (b) nach 1 Std, (c) nach 4 Std.

## 6.5. AGGREGATION DER JANUS-TEILCHEN

---

findet. Dieses Informationsdefizit wird akzeptiert, da in den folgenden Experimenten in erster Linie die Ausrichtung der Teilchen untereinander in der Bildebene von Interesse ist.

Im Experiment wird die Temperatur der Probenzelle zum kritischen Punkt erhöht und beträgt  $\Delta T = 0.1$  K. In Abb. 6.6.b sind exemplarisch die ersten Aggregate, die sich jeweils aus zwei Teilchen zu bilden anfangen, gezeigt. Die kolloidalen Teilchen bilden Teilchenpaare, die jeweils entweder mit den hydrophilen oder mit den hydrophoben Seiten miteinander verbunden sind. Diese Konfigurationen entsprechen den symmetrischen  $(--)$  bzw.  $(++)$  Randbedingungen, die zu attraktiven Kräften zwischen den jeweils ähnlichen Kolloidseiten führen. Verschiedenartige Seiten der Partikel werden sich gegenseitig abstoßen, weil dann antisymmetrische  $(+-)$  Randbedingungen gegeben sind.

In Abb. 6.7 ist die weitere Entwicklung des Systems bei  $\Delta T = 0.1$  K gezeigt. Neben den Lichtmikroskopaufnahmen, die die Struktur als ganzes abbilden, sind wieder die Fluoreszenzbilder mit den dazugehörigen Skizzen, die die Orientierung der Teilchen in der Struktur verdeutlichen, dargestellt. Alle Bilder in Abb. 6.7 wurden bei einer konstanten Temperatur aufgenommen und werden in der zeitlichen Reihenfolge der Bildaufnahme gezeigt.

Kommt durch die diffusive Bewegung zu einem bereits vorhandenen Teilchenpaar ein drittes Teilchen hinzu, so kann eine kettenförmige Anordnung, wie in Abb. 6.7.a gezeigt, entstehen. Durch das Umordnen der Teilchen aufgrund der anziehenden kritischen Casimir-Kräfte entsteht daraus ein kompaktes Triplet, in dem die Teilchen so orientiert sind, dass jeweils ähnliche Kolloidseiten miteinander verbunden sind. Abb. 6.7.b zeigt eine Übergangsstruktur, die durch das Zusammenfügen von einem Triplet und einer kettenförmigen Struktur entstanden ist. Die Partikel sind wieder mit den ähnlichen Seiten aneinander gebunden. Die Ausbildung von solchen verzweigten Strukturen ist für die Aggregation von Teilchen mit einer Janus-Geometrie charakteristisch. Repulsive Kräfte zwischen den Kolloidseiten mit der jeweils entgegengesetzter Adsorptionspräferenz hindern die kolloidalen Teilchen daran, in den Aggregaten, die sich in den Anfangsstadien befinden, isotrope Konfigurationen auszubilden. Im Gegensatz dazu bilden isotrope Teilchen bei der Aggregation von Anfang an kompakte, bezüglich ihres Schwerpunkt symmetrische Strukturen. In Abb. 6.7.c sind Strukturen gezeigt, die etwa 4 Stunden nach dem Einschalten der kritischen Casimir-Kräfte entstanden sind. Es sind Aggregate, die durch das Zusammenschließen von mehreren kleineren Strukturen und durch die anschließende Umordnung der Teilchen innerhalb der Struktur entstanden sind. Die Strukturen sind aufgrund der anisotropen Wechselwirkungen zwischen den kolloidalen Teilchen auch nach einer längeren Zeit nicht isotrop geworden. Die Teilchen innerhalb der Strukturen sind so ausgerichtet, dass sie entweder bezüglich der Nachbarteilchen oder bezüglich des Substrats mit den jeweils ähnlichen Oberflächen orientiert sind. Man kann beobachten, dass die Fluoreszenzmarkierung von vielen Teilchen nicht scharf abgebildet werden kann. Das weist darauf hin, dass diese Teilchen mit ihrer hydrophilen fluoreszenzmarkierten Seite vertikal, vermutlich zum hydrophilen Substrat hin, orientiert sind. Die Teilchen-Substrat-Wechselwirkung, die bei gleicher Amplitude der Oberflächenfelder die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen um den Faktor 2 (vgl. Gl. 5.1) übersteigt, scheint in diesem System zu dominieren.

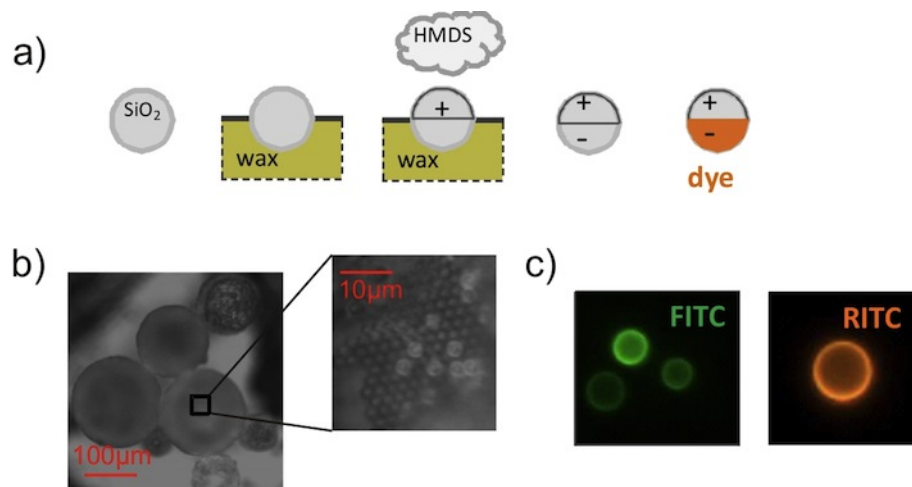
Es ist anzumerken, dass die einzelnen Teilchen in den gezeigten Strukturen in ihren Positionen nicht fest verankert sind, sondern eine diffusive Rotationsbewegung ausführen. Dadurch können sich die Strukturen im Laufe der Zeit umformen und energetisch günstigere Konfigurationen

ausbilden.

## 6.6 Paraffinmethode

Der Nachteil beider in Kap. 6.2 bzw. in Kap. 6.4 beschriebenen Methoden zur Herstellung der Janus-Teilchen, ist die begrenzte Menge der Teilchen, die sich in einem Batch produzieren lässt. Aus diesem Grund wurde eine weitere Modifizierungsmethode getestet, mit der sich eine um das Vielfache erhöhte Produktionseffizienz bei der Herstellung der Teilchen erwarten lässt. Bei der Modifizierung der Teilchen nach der Paraffinmethode ist die Menge der produzierten Teilchen nicht auf die Substratoberfläche begrenzt (HJG06; PMSR09). Außerdem weisen die mit dieser Methode hergestellten Teilchen isotrope optische Adsorptionseigenschaften auf, was einen weiteren Vorteil darstellt.

Die Methode ist in Abb. 6.8.a schematisch dargestellt. Die zuvor gereinigten Silica-Teilchen werden zusammen mit einer der Teilchenzahl entsprechenden Menge Wachs in einer wässrigen Tensid-Lösung (DDAB) über den Schmelzpunkt von Wachs erhitzt. Dabei werden die beiden Flüssigkeiten mit einem Rührer bei einer hohen Drehzahl miteinander vermischt. Beim Abkühlen der durch kolloidale Teilchen stabilisierten Emulsion erhält man Kolloidosome, ca.  $100\text{ }\mu\text{m}$  große erstarrte Wachskugeln, die in Abb. 6.8.b zu sehen sind. Die Partikel sind in der Kolloidosomoberfläche verankert, so dass ein Teil der Teilchenoberfläche durch das Wachs geschützt ist, während der freie Teil der Oberfläche modifiziert werden kann. Der nächste Schritt ist die Silanisierung der Silica-Oberfläche, die schonend über die Gasphase, in diesem Fall durch das Bedampfen mit HMDS in einem Exsikkator, erfolgt (JSC<sup>+</sup>08). Anschließend wird das Wachs in Aceton aufgelöst, die amphiphilen Teilchen werden mehrmals gewaschen und sorgfältig getrocknet. Als letzter Schritt erfolgt die Markierung der hydrophilen Oberfläche mit einem fluoreszierenden Farbstoff-Silan-Komplex, dem APS-RITC bzw. dem APS-TRITC, die ebenfalls in Kap. 6.4 verwendet wurden.



**Abbildung 6.8:** (a) Schematische Darstellung der Produktion der amphiphilen Janus-Teilchen nach der Paraffin-Methode (Beschreibung s. Text). (b) Paraffinkolloidosome mit Silica-Teilchen auf der Oberfläche. (c) Markierung isotroper Silica-Teilchen mit einem Fluoreszenzfarbstoff (FITC bzw. RITC).

Der letzte Schritt, die Markierung der amphiphilen Teilchen mit dem FITC- bzw. TRITC-Farbstoff, erwies sich dabei als äußerst schwierig. Die zubereiteten Farbstofflösungen konnten erfolgreich auf den isotropen, frisch aktivierten Teilchen angewendet werden, was in Abb. 6.8.c zu sehen ist. Vermutlich waren Verunreinigungen bzw. restliche Feuchtigkeit, die in den davor mehrfach präparierten Proben vorhanden waren, für das Misslingen der Färbung der amphiphilen Teilchen verantwortlich. Die Reaktion der Farbstoffmarkierung der Silica-Oberfläche ist extrem feuchtigkeitsempfindlich, weil das vorhandene Wasser zum Ausfällen des Farbstoffes führen kann (VB94). Nach mehrfach durchgeführten Versuchen und vielen Optimierungsschritten konnte eine erfolgreiche Probenpräparation nur in Einzelfällen erfolgen. Trotz des offensichtlichen Vorteils der unbegrenzten Teilchenmengen, die sich mit dieser Methode in nur einem Batch produzieren lassen, wurde die Paraffinmethode deshalb nicht mehr weiterverfolgt.

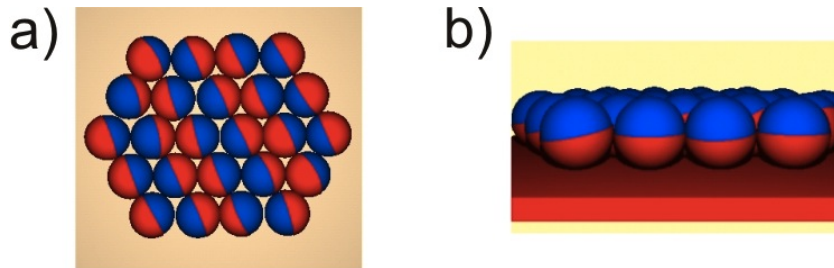
## 6.7 Anordnung der kolloidalen Vielteilchensysteme mit Janus-Geometrie - Ausblick

Bereits in Kap. 6.3 bzw. in Kap. 6.5 wurden Experimente präsentiert, bei welchen eine spontane Anordnung der kolloidalen Janus-Teilchen vor einer Wand bzw. eine Aggregation der Teilchen untereinander untersucht wurden. Die Selbstanordnungsprozesse werden dabei durch die anisotrop wirkenden kritischen Casimir-Wechselwirkungen induziert. Für die Wechselwirkung zwischen zwei sphärischen Objekten bzw. zwischen einem sphärischen Objekt, das sich vor einer Wand befindet, gelten folgende Ausdrücke:

$$\frac{\Phi_{ij}(z)}{k_B T} = \frac{R}{2z} \Theta_{ij}(z/\xi), \quad \frac{\Phi_{ij}(z)}{k_B T} = \frac{R}{z} \Theta_{ij}(z/\xi). \quad (6.1)$$

Das Wechselwirkungspotential  $\Phi_{ij}$  hängt von den Amplituden der Oberflächenfelder der beteiligten Oberflächen, die in den Skalenfunktionen  $\Theta_{ij}$  bereits berücksichtigt werden, vom Partikelradius  $R$ , vom gegenseitigen Abstand  $z$  der gegenüberliegenden Oberflächen und von der Korrelationslänge  $\xi = \xi_0((T_c - T)/T_c)^{-0.63}$  ab, die ihrerseits dem Wechselwirkungspotential eine starke Temperaturempfindlichkeit verleiht.

In einem Vielteilchensystem, das sich über einem Substrat befindet wird die Anordnung des Gesamtsystems durch beide Arten der Wechselwirkung beeinflusst. Nach Gl. 6.1 über-



**Abbildung 6.9:** Spontane Aggregation der kolloidalen Teilchen unter der Einwirkung der kritischen Casimir-Kräfte bei (a) dominierenden Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen bzw. (b) Teilchen-Wand-Wechselwirkungen. Der relative Einfluss der Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Oberflächen ist durch die Farbintensität gekennzeichnet.

wiegt bei gleichen Abständen und gleicher Amplitude der Oberflächenfelder die Partikel-Wand-Wechselwirkung. Auf der anderen Seite, ist für ein Teilchen in einem Vielkörpersystem die Anzahl der vorhandenen Partikel-Partikel-Bindungen mit einer hohen Wahrscheinlichkeit größer als Eins. Partikel-Partikel-Wechselwirkungen würden in diesem Fall überwiegen.

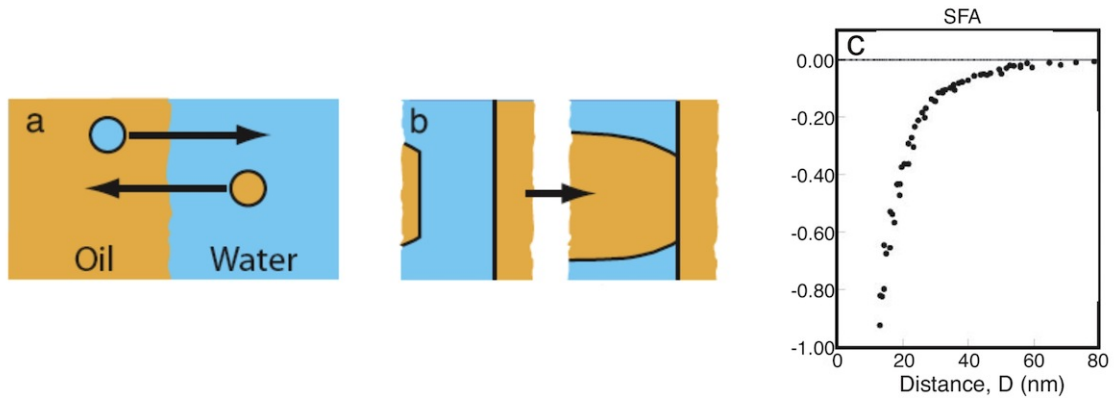
Die relative Stärke der Wechselwirkungen kann auch durch die Amplitude der Oberflächenfelder der Teilchen- bzw. der Substratoberflächen beeinflusst werden. Sind auf den hydrophilen und hydrophoben Seiten eines Teilchens gleich starke Oberflächenfelder vorhanden, so führt das zu einer gleich starken Attraktion zwischen den jeweils hydrophilen bzw. den hydrophoben Seiten der Partikel untereinander. Bei einer geeigneten Anpassung der Oberflächenmodifizierung beim Herstellungsprozess lässt sich das Adsorptionsverhalten und damit die Amplitude der Oberflächenfelder steuern. Dadurch lassen sich simultan bei einer gegebenen Temperatur unterschiedlich starke attraktive Kräfte zwischen den  $(++)$  bzw.  $(--)$  Seiten der Partikel bzw. zwischen einem Partikel und einer Wand induzieren. Über das Verhältnis der Amplituden  $F_{++}^c/F_{--}^c$  der attraktiven kritischen Casimir-Kräfte zwischen den jeweils gleichen Seiten der Janus-Partikel wäre es möglich, die Verhaltensweise des Systems während der spontanen Aggregation zu steuern.

In Abb. 6.9 sind zwei denkbare Anordnungen der Janus-Teilchen in Vielkörpersystemen gezeigt, die unter der Annahme der im System wirkenden Kräfte erwartet werden. In Abb. 6.9.a dominieren die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen im Vergleich zu den Teilchen-Wand-Wechselwirkungen, wobei die Attraktion zwischen den jeweils ähnlichen Seiten der Teilchen gleich stark ist. Die kolloidalen Teilchen bilden eine dicht gepackte hexagonale Struktur, wobei die ähnlichen Seiten der Partikel sich immer gegenüberstehen. Wenn das Substrat eine stark ausgeprägte Adsorptionspräferenz für eine der Komponenten der kritischen Mischung aufweist, würde man neben der Ausrichtung der Teilchen untereinander auch eine Ausrichtung der Teilchen bezüglich des Substrats erwarten. Eine dicht gepackte hexagonale Struktur mit der vertikalen Ausrichtung der Partikel, die in Abb. 6.9.b gezeigt wird, wäre die Folge.

Die skizzierten Strukturen sind nur einige ausgewählte Annahmen über die Möglichkeiten der spontanen Aggregation der kolloidalen Teilchen mit einer Janus-Geometrie unter der Einwirkung der kritischen Casimir-Kräfte. Parameter wie die Temperatur der Probe, die Teilchenzahldichte sowie der relative Einfluss der Teilchen-Teilchen- bzw. der Teilchen-Wand-Wechselwirkungen, der sich durch die Intensität der Oberflächenfelder einstellen lässt, sollten ein reiches Phasenverhalten bei der spontanen Anordnung der Janus-Teilchen ermöglichen.

## 6.8 Hydrophobe Wechselwirkung

In den oben beschriebenen Experimenten wird die Aggregation der amphiphilen Janus-Teilchen durch die kritischen Casimir-Kräfte beeinflusst. Allerdings können in einem solchen System auch andere anisotrope Wechselwirkungen auftreten, die unter Umständen berücksichtigt werden müssen. Sind Oberflächen mit einem Kontaktwinkel größer als  $90^\circ$  in einem wässrigen Medium dispergiert, so neigen sie dazu, sich gegenseitig anzuziehen. Diese attraktive Kraft wird hydrophobe Wechselwirkung genannt (CC01; MRI06; BK10). Die genaue Ursache ist bis jetzt immer noch unklar und eine quantitative einheitliche Beschreibung dieser Wechselwirkung fehlt. Es besteht eine Ähnlichkeit zum Effekt, bei dem hydrophobe Moleküle wegen ihrer schlechten Löslichkeit im Wasser aggregieren. Das System reduziert seine freie Energie, indem es die Kontaktfläche



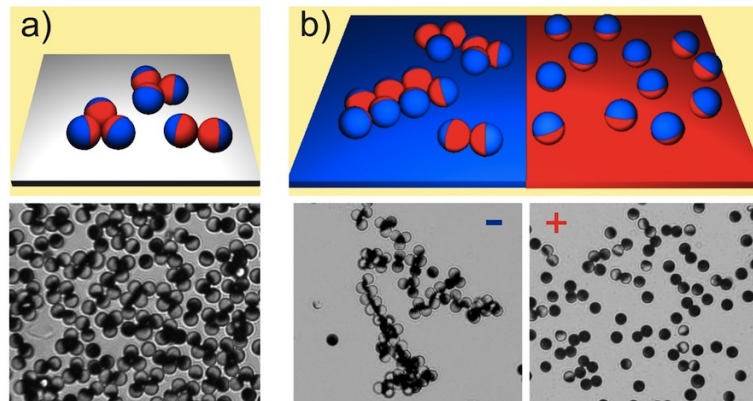
**Abbildung 6.10:** Die Skizzen demonstrieren (a) die schlechte Löslichkeit der hydrophoben Substanzen in Wasser und vice versa, (b) eine starke Adhäsion zwischen hydrophoben Oberflächen in Wasser, (c) langreichweitige biexponentielle Attraktion zwischen den mittels SAMs (Self Assembled Monolayers) hydrophobisierten Oberflächen aufgenommen mithilfe des SFA (Surface Force Apparatus). Aus (MRI06).

zwischen Wasser und den unpolaren Oberflächen verringert (s. Abb. 6.10.a,b). Bei der experimentellen Bestimmung der Abstandsabhängigkeit  $f(D)$  der hydrophoben Wechselwirkung

$$f(D) = -C_1 \exp(-D/\lambda_1) - C_2 \exp(-D/\lambda_2) \quad (6.2)$$

können zwei exponentiell abfallende Bereiche identifiziert werden (s. Abb. 6.10.c). Ein kurzreichweitiger Anteil mit einer Abklinglänge  $\lambda_1$  von einigen nm, und ein weiterer langreichweitiger Anteil, der bis zu einigen 100 nm reicht. Die Konstanten  $C_i$  sind von der Aufbereitung der Oberflächen und von der Messtechnik abhängig. Als mögliche Mechanismen, die die Kräfte verursachen könnten, werden u. a. spezielle Ordnung bei der Anlagerung der Wassermoleküle an der Oberfläche, Kapillarkräfte oder das Mitwirken der im Wasser gelösten kleinen Gasbläschen genannt. Die hydrophobe Wechselwirkung kann in kolloidalen Systemen mit hydrophob modifizierten Teilchen als steuerbare Wechselwirkung eingesetzt werden. In (CBG11) wird eine kurzreichweitige Attraktion zwischen amphiphilen kolloidalen Teilchen in einer anfangs deionisierten wässrigen Suspension durch eine Zugabe von Salz induziert. In einer 3.5 mM NaCl-Lösung wird die Debye'schen Abschirmlänge auf einen Wert von ca.  $\kappa^{-1} = 5$  nm reduziert. Die dadurch verminderte elektrostatische Abstoßung erlaubt eine kurzreichweitige Attraktion zwischen den hydrophoben Seiten der kolloidalen Teilchen.

In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich kritische Wasser-2,6-Lutidin-Suspensionen ohne Zugabe von Ionen verwendet. In Abb. 6.11.a ist eine Mikroskopaufnahme eines Systems gezeigt, das aus amphiphilen Teilchen besteht, die nach der Metallaufdampfmethode (Vgl. Kap. 6.2) hergestellt wurden. Die Temperatur der Probenzelle entspricht der Raumtemperatur und liegt mit  $\Delta T \simeq 10$  K weit unterhalb des kritischen Punktes. Folglich sind die kritischen Casimir-Wechselwirkungen in diesem System völlig irrelevant. Nichtsdestotrotz können mehrere Aggregate, die aus 2 bis 4 Teilchen bestehen, beobachtet werden. Die Teilchen sind stets mit den hydrophoben Metallseiten zueinander gerichtet und führen auf ihren Positionen eine leichte diffusive Rotationsbewegung aus, so dass die Amplitude der attraktiven Wechselwirkung auf wenige  $k_B T$  geschätzt wird. Die Substratoberfläche der Probenzelle, in der sich die kolloidalen Teilchen befinden, wurde zu einer Hälfte mit HMDS bedampft und ist hydrophob, die andere Hälfte der



**Abbildung 6.11:** (a) Silica-Partikel mit hydrophobisierten Metall-Seiten in einer kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischung bei  $\Delta T \approx 10$  K. Probenzelle gleich nach dem Befüllen. (b) Gleiche Probenzelle nach  $t = 15$  Std., linke Seite des Substrats ist hydrophil, rechte Seite ist hydrophob.

Oberfläche wurde mit dem Sauerstoffplasma behandelt und ist demzufolge hydrophil. Gleich nach dem Befüllen der Zelle mit kolloidalen Teilchen, zu sehen in Abb. 6.11.a, kann noch kein Unterschied im Verhalten der Partikel über den beiden Substrathälften beobachtet werden. Nach etwa 15 Std. jedoch, vgl. Abb. 6.11.b, wird eine deutliche Differenz sichtbar. Die Teilchen auf der hydrophilen Substratseite bilden größere Aggregate, die restliche Substratoberfläche ist von den kolloidalen Teilchen weitgehend frei. Auf der hydrophoben Substratseite liegen dagegen die Teilchen meistens einzeln vor und sind mit der hydrophoben Metallseite zum Substrat hin orientiert. Nach 15 Std. Wartezeit sind die kolloidalen Teilchen in ihren Positionen über dem Substrat bzw. innerhalb der Aggregate durch die starken van der Waals-Anziehungskräfte fest erstarrt. Dabei ist die vorhergehende Anordnung der Partikel zweifelsohne durch attraktive Kräfte, die jeweils nur zwischen den hydrophoben Oberflächen gewirkt haben, hervorgerufen worden. Bei diesen attraktiven Kräften handelt es sich möglicherweise um die oben beschriebene hydrophobe Wechselwirkung. Die Attraktion zum Substrat scheint dabei im Vergleich zur Attraktion zwischen den Teilchen untereinander zu dominieren und wird erst auf einer längeren Zeitskala wirksam, nachdem die hydrophoben Kolloidseiten durch die Rotationsdiffusion mit der Substratoberfläche in Kontakt gekommen sind.

Da die elektrostatische Abstoßung in kritischen Wasser-2,6-Lutidin-Mischungen auch ohne eine zusätzliche Zugabe von Salzen weitgehend abgeschirmt ist ( $\kappa^{-1} = 12$  nm), kann auch in solchen Systemen eine kurzreichweitige Attraktion zwischen hydrophoben Oberflächen wirksam werden. Insbesondere ist dies der Fall, wenn kolloidale Teilchen mit stark hydrophoben Oberflächen verwendet bzw. wenn Suspensionen, die über eine längere Zeit Ionen aus der Umgebung aufnehmen konnten, eingesetzt werden. Durch die Zugabe von Salzen zu einer Wasser-2,6-Lutidin-Mischung wird die Relevanz dieser Wechselwirkung noch verstärkt.



## 7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Anwendungspotential von kritischen Casimir-Wechselwirkungen in kolloidalen Modellsystemen erforscht. Kritische Casimir-Wechselwirkungen stellen ein neuartiges Werkzeug in der Kolloidphysik dar, mithilfe dessen kolloidale Systeme reversibel und von außen kontrollierbar manipuliert werden können. Die Eigenschaften der kritischen Casimir-Wechselwirkung erlauben es, durch minimale Temperaturänderungen des Systems das Paarpotential der kolloidalen Teilchen zu steuern. Anhand von vielfältigen Experimenten konnten die Möglichkeiten bei der Anwendung der kritischen Casimir-Wechselwirkungen in kolloidalen Suspensionen untersucht werden. Dabei konnten mehrere Techniken zur chemischen Modifizierung der Oberflächen erprobt und angewendet werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde das Verhalten von isotrop modifizierten kolloidalen Teilchen vor chemisch strukturierten Substraten untersucht. In Vielteilchensystemen konnte eine reversible Aggregation der kolloidalen Teilchen in der Nähe des kritischen Punkts der binären Mischung beobachtet werden. Die Struktur der Aggregate hängt dabei von Randbedingungen ab, die durch das Substrat vorgegeben werden. Somit können in kolloidalen Systemen kontrollierte Selbstorganisationsprozesse mittels der kritischen Casimir-Kräfte induziert werden.

Die Strukturierung der Substrate auf einer Längenskala, die der Teilchengröße entspricht, führt zur Lokalisierung der Teilchen über dem Substrat. Der Kontrast in den Randbedingungen, der durch die chemische Modifizierung des Substrats vorgegeben wird, bestimmt dabei das temperaturabhängige Wechselwirkungspotential des kolloidalen Teilchens vor dem Substrat. Dieser Effekt kann als eine einfache Methode zur Lokalisierung einzelner kolloidaler Teilchen eingesetzt werden. Dabei ist eine gleichzeitige Lokalisierung von einer unbegrenzten Anzahl von Teilchen möglich, wenn ausgedehnte strukturierte Arrays als Substrate verwendet werden. Im Gegensatz dazu werden bei der Verwendung von weit verbreiteten optischen Pinzetten, die mithilfe eines Laserstrahls realisiert werden, zusätzliche aufwendige Apparaturen benötigt, wobei mit dieser Technik nur eine limitierte Anzahl von Teilchen manipuliert werden kann.

In verdünnten kolloidalen Suspensionen konnten die lateralen Wechselwirkungspotentiale eines Teilchens vor einem Substrat mit einer hohen Genauigkeit ermittelt und mit theoretischen Erwartungen verglichen werden. Dabei wurde zum einen die Längenskala der Strukturen verändert, zum anderen wurde die Stärke des Oberflächenfeldes variiert. Das effektive Wechselwirkungspotential hängt unter anderem sensitiv von der geometrischen Form der chemischen Strukturierung des Substrats ab. Anhand der ermittelten Wechselwirkungspotentiale können somit Aussagen über die Qualität der chemischen Strukturen gemacht werden.

In einer weiteren Studie wurde ein binäres System untersucht, das aus Teilchen mit entgegengesetzter Adsorptionspräferenz der Oberflächen bestand. Damit konnte das Verhalten einer binären Mischung anhand eines kolloidalen Systems modelliert werden. In der Nähe des kritischen Punkts wurden aufgrund des kritischen Casimir-Effekts attraktive Wechselwirkungen zwischen den jeweils gleichartigen kolloidalen Teilchen induziert, gleichzeitig entstanden repulsive Wech-

---

selwirkungen zwischen den Teilchen unterschiedlicher Adsorptionspräferenz. Durch die temperaturabhängige Variation der Amplitude der effektiven Wechselwirkungen konnte im zweikomponentigen kolloidalen System kontrolliert eine Entmischung induziert werden. Dabei wurde im System ein interessanter Effekt der Kopplung von zwei unterschiedlichen kritischen Phänomenen beobachtet. Die kritische Entmischung im kolloidalen binären System wird durch die Annäherung der Temperatur an den kritischen Punkt des Lösungsmittels hervorgerufen. In Abhängigkeit von der Komposition des kolloidalen Systems konnte entweder eine spinodale Entmischung oder eine Entmischung, die auf der Bildung und dem nachfolgenden Wachstum von Keimen beruht, beobachtet werden. Das Phasenverhalten des experimentellen Systems konnte mittels eines theoretisch ermittelten Phasendiagramm bestätigt werden.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden kolloidale Systeme aus anisotrop strukturierten kolloidalen Teilchen, den so genannten Janus-Teilchen, untersucht. Die chemische Strukturierung der Oberflächen erlaubt eine Generierung von richtungsabhängigen Wechselwirkungen im System, die in der Nähe des kritischen Punktes des Lösungsmittels induziert werden können. Durch die Anisotropie der Wechselwirkung wird in solchen Systemen im Prozess der Selbstorganisation eine Ausbildung von geordneten Strukturen einer hohen Komplexität erwartet. Es wurden mehrere chemische Methoden erprobt, die zur Strukturierung der kolloidalen Teilchen in einem kritischen Wasser-2,6-Lutidin-System geeignet sind. Dabei stellen die Stabilität der Suspension hinsichtlich der Koagulation sowie die Temperaturempfindlichkeit des Systems in der Nähe des kritischen Punktes entscheidende Anforderungen an das System dar. Es konnte eine Methode zur Herstellung von anisotropen Teilchen gefunden werden, bei der ausschließlich die chemischen und nicht die Materialeigenschaften der Teilchenoberflächen modifiziert werden. Unter Verwendung der mittels der PDMS-Stempel-Methode erzeugten fluoreszenzmarkierten kolloidalen Janus-Teilchen konnten bereits die ersten Experimente durchgeführt werden. Dabei konnte im System eine richtungsabhängige Selbstorganisation der Teilchen in der Nähe des kritischen Punktes beobachtet werden.

Aus den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit konnten neue Erkenntnisse über den kritischen Casimir-Effekt in kolloidalen Modellsystemen gewonnen werden. Unter Ausnutzung des kritischen Casimir-Effekts ist es möglich, kolloidale Systeme effizient zu manipulieren. Unterschiedliche physikalische Systeme mit variablen kurzreichweitigen Wechselwirkungen können mithilfe der kritischen Casimir-Kräfte modelliert werden. Neben Fragestellungen aus dem Bereich der Grundlagenforschung können kritische Casimir-Kräfte auch anwendungsorientiert eingesetzt werden. Eine kontrollierte Aggregation der kolloidalen Partikel kann beispielsweise zur Herstellung photonischer Kristalle genutzt werden. Anhand der durchgeführten Experimente konnten die Eleganz und Robustheit des Effekts in kolloidalen Systemen demonstriert werden.

## 8 Ausblick

Kritische Casimir-Kräfte besitzen generell einen nicht-additiven Charakter. Bei den theoretischen Berechnungen der Potentiale sowohl in einer Kugel-Kugel-, als auch in einer Kugel-Wand-Geometrie, wurde jedoch eine Additivität der Kräfte angenommen. Die perfekte Übereinstimmung der mittels der Derjaguin-Näherung theoretisch ermittelten Datensätze mit den gemessenen Potentialen rechtfertigt diese Annahme. Bei den bisher durchgeführten Experimenten konnte aufgrund der ausreichend großen Längenskalen der Objekte der Effekt der Nicht-Additivität vernachlässigt werden. Es werden jedoch auch Mehrteilcheneffekte erwartet, die eine Änderung des Paarpotentials in Anwesenheit von mehreren wechselwirkenden Körpern bewirken sollten. Dieser Effekt könnte in Vielteilchensystemen mit Teilchen, die einen wesentlich kleineren Durchmesser aufweisen, experimentell erforscht werden.

Über strukturierten Substraten werden ebenfalls Auswirkungen der Nicht-Additivität der Kräfte erwartet, wenn die Periodizität der Strukturen klein im Vergleich zur Teilchengröße ist ([TKG<sup>+</sup>10](#)). Das Wechselwirkungspotential des Teilchens wird dann gleichzeitig von beiden Bereichen der Struktur, die entgegengesetzte Randbedingungen aufweisen, beeinflusst. In Abhängigkeit vom Abstand des Teilchens zum Substrat sollen dann entweder die attraktiven oder die repulsiven Wechselwirkungen überwiegen. Dabei kann ein effektives Potential generiert werden, das ein lokales Minimum aufweist und damit eine stabile mechanische Gleichgewichtslage für das Teilchen erzeugt. Eine damit erzielte Levitation des Teilchens über dem Substrat ist dann von anderen zusätzlichen Wechselwirkungen, beispielsweise von der elektrostatischen Repulsion oder der van der Waals-Anziehung, unabhängig. Damit wäre eine Möglichkeit zur Stabilisierung einer über einem Substrat suspendierten kolloidalen Lösung geschaffen, die von den Materialeigenschaften der Objekte entkoppelt ist. Der Effekt der Levitation wird in ([GD11](#)) für Strukturen vorhergesagt, deren Periodizität unterhalb der in dieser Arbeit minimal erzielten Periodizität liegt. Unter Verwendung geeigneter Strukturierungstechniken, die eine bessere Auflösung aufweisen, könnte dieser Effekt experimentell untersucht werden.

In dieser Arbeit wurden kolloidale Systeme untersucht, die aus sphärischen Teilchen bestehen. Da kritische Casimir-Kräfte zwischen beliebigen Oberflächen induziert werden können, ist auch die Benutzung von Teilchen mit nicht-sphärischen Geometrien denkbar. Mittels photolithographischer Methoden können Teilchen unterschiedlichster Formen hergestellt werden. Damit könnten Selbstorganisationsprozesse induziert werden, mit welchen die Entstehung von kristallinen Strukturen beliebiger Komplexität modelliert werden könnte. Es können auch strukturierte Substrate zur Ausrichtung nicht-sphärischer Objekte mittels der kritischen Casimir-Kräfte verwendet werden. Als eine technische Anwendung wäre damit beispielsweise eine Ausrichtung und Anordnung von Carbon-Nanotubes auf Substraten mit einer geeigneten Auflösung der Strukturierung zur Herstellung von elektronischen Bauteilen denkbar.



# Literaturverzeichnis

- [Ash92] Ashkin, A.: Forces Of A Single-Beam Gradient Laser Trap On A Dielectric Sphere In The Ray Optics Regime. In: *Biophysical Journal* 61 (1992), Nr. 2, S. 569–582 [10](#)
- [BD98] Bieker, T. ; Dietrich, S.: Wetting of curved surfaces. In: *Physica A-Statistical Mechanics And Its Applications* 252 (1998), April, Nr. 1-2, S. 85–137 [23](#)
- [BE85] Beysens, D. ; Esteve, D.: Adsorption Phenomena At The Surface Of Silica Spheres In A Binary-Liquid Mixture. In: *Physical Review Letters* 54 (1985), Nr. 19, S. 2123–2126 [23](#)
- [BEW89] Bain, C. D. ; Evall, J. ; Whitesides, G. M.: Formation Of Monolayers By The Coadsorption Of Thiols On Gold - Variation In The Head Group, Tail Group, And Solvent. In: *Journal Of The American Chemical Society* 111 (1989), August, Nr. 18, S. 7155–7164 [64](#)
- [BG01] Behrens, S. H. ; Grier, D. G.: The charge of glass and silica surfaces. In: *Journal Of Chemical Physics* 115 (2001), Nr. 14, S. 6716–6721 [27](#)
- [BH03] Barrat, J.-L. ; Hansen, J.-P.: *Basic Concepts for Simple and Complex Liquids*. Cambridge University Press, 2003 [10](#), [14](#)
- [BK10] Butt, H.-J. ; Kappl, M.: *Surface and Interfacial Forces*. WILEY-VCH, 2010 [93](#)
- [BN99] Beysens, D. ; Narayanan, T.: Wetting-induced aggregation of colloids. In: *Journal Of Statistical Physics* 95 (1999), Nr. 5-6, S. 997–1008 [23](#)
- [BOS<sup>+</sup>09] Bonn, D. ; Otwinowski, J. ; Sacanna, S. ; Guo, H. ; Wegdam, G. ; Schall, P.: Direct Observation of Colloidal Aggregation by Critical Casimir Forces. In: *Physical Review Letters* 103 (2009), Oktober, Nr. 15, S. 156101 [24](#)
- [Bra89] Bray, A. J.: Exact Renormalization-Group Results For Domain-Growth Scaling In Spinodal Decomposition. In: *Physical Review Letters* 62 (1989), Nr. 24, S. 2841–2844 [77](#)
- [Bre61] Brenner, H.: The Slow Motion Of A Sphere Through A Viscous Fluid Towards A Plane Surface. In: *Chemical Engineering Science* 16 (1961), Nr. 3-4, S. 242–251 [47](#), [70](#), [86](#)
- [BTZS08] Bianchi, E. ; Tarlaglia, P. ; Zaccarelli, E. ; Sciortino, F.: Theoretical and numerical study of the phase diagram of patchy colloids: Ordered and disordered patch arrangements. In: *Journal Of Chemical Physics* 128 (2008), Nr. 14 [82](#)

- [BW88] Bain, C. D. ; Whitesides, G. M.: Correlations Between Wettability And Structure In Monolayers Of Alkanethiols Adsorbed On Gold. In: *Journal Of The American Chemical Society* 110 (1988), Mai, Nr. 11, S. 3665–3666 64
- [Cas48] Casimir, H. B. G.: On the attraction between two perfectly conducting plates. In: *Proc. Kon. Akad. van Wetensch* 51 (1948), S. 793–795 18
- [CAYJ98] Comiskey, B. ; Albert, J. D. ; Yoshizawa, H. ; Jacobson, J.: An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays. In: *Nature* 394 (1998), Juli, Nr. 6690, S. 253–255 82
- [CBG11] Chen, Q. A. ; Bae, S. C. ; Granick, S.: Directed self-assembly of a colloidal kagome lattice. In: *Nature* 469 (2011), Januar, Nr. 7330, S. 381–384 82, 94
- [CC01] Christenson, H. K. ; Claesson, P. M.: Direct measurements of the force between hydrophobic surfaces in water. In: *Advances In Colloid And Interface Science* 91 (2001), Nr. 3, S. 391–436 93
- [CG96] Crocker, J. C. ; Grier, D. G.: Methods of digital video microscopy for colloidal studies. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 179 (1996), Nr. 1, S. 298–310 42
- [CW] Crocker, J. C. ; Weeks, E. R.: *Particle tracking using IDL Online Tutorial. What is the pair correlation function  $g(r)$ ?* <http://www.physics.emory.edu/~weeks/idl/gofr.html> 70
- [CWJ<sup>+</sup>11] Chen, Q. ; Whitmer, J. K. ; Jiang, S. ; Bae, S. C. ; Luijten, E. ; Granick, S.: Supracolloidal Reaction Kinetics of Janus Spheres. In: *Science* 331 (2011), Januar, Nr. 6014, S. 199–202 82
- [DAB04] Duhr, S. ; Arduini, S. ; Braun, D.: Thermophoresis of DNA determined by microfluidic fluorescence. In: *European Physical Journal E* 15 (2004), Nr. 3, S. 277–286 40
- [Dho96] Dhont, J. K. G. ; Möbius, D. (Hrsg.) ; Miller, R. (Hrsg.): *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier, 1996 79
- [DL41] Derjaguin, B. V. ; Landau, L.: Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. In: *Acta Physico Chemica (URSS)* 14 (1941), S. 633 28
- [DW99] Daoud, M. (Hrsg.) ; Williams, C. E. (Hrsg.): *Soft Matter Physics*. Springer, 1999 17
- [Ein05] Einstein, A.: The motion of elements suspended in static liquids as claimed in the molecular kinetic theory of heat. In: *Annalen Der Physik* 17 (1905), Nr. 8, S. 549–560 29

- [FG78] Fisher, M. E. ; Gennes, P. G.: Wall Phenomena In A Critical Binary Mixture. In: *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie B* 287 (1978), Nr. 8, S. 207–209 [9](#), [13](#), [18](#), [19](#), [22](#)
- [FGG<sup>+</sup>07] Fantoni, R. ; Gazzillo, D. ; Giacometti, A. ; Miller, M. A. ; Pastore, G.: Patchy sticky hard spheres: Analytical study and Monte Carlo simulations RID E-6633-2010 RID A-1568-2010. In: *Journal of Chemical Physics* 127 (2007), Nr. 23, S. 234507 [82](#)
- [FYP05] Fukuto, M. ; Yano, Y. F. ; Pershan, P. S.: Critical Casimir effect in three-dimensional Ising systems: Measurements on binary wetting films. In: *Physical Review Letters* 94 (2005), Nr. 13 [19](#), [21](#), [22](#)
- [GC99] Garcia, R. ; Chan, M. H. W.: Critical fluctuation-induced thinning of He-4 films near the superfluid transition. In: *Physical Review Letters* 83 (1999), Nr. 6, S. 1187–1190 [19](#), [21](#), [22](#), [23](#)
- [GC02] Garcia, R. ; Chan, M. H. W.: Critical Casimir effect near the He-3-He-4 tricritical point. In: *Physical Review Letters* 88 (2002), Nr. 8 [22](#)
- [GC03] Garcia, R. ; Chan, M. H. W.: Boundary conditions and critical Casimir forces in helium. In: *Physica B-Condensed Matter* 329 (2003), S. 238–241 [22](#)
- [GCSP72] Gulari, E. ; Collings, A. F. ; Schmidt, R. L. ; Pings, C. J.: Light-Scattering And Shear Viscosity Studies Of Binary-System 2,6-Lutidine-Water In Critical Region. In: *Journal Of Chemical Physics* 56 (1972), Nr. 12, S. 6169–& [20](#), [62](#)
- [GD11] Gambassi, A. ; Dietrich, S.: Critical Casimir forces steered by patterned substrates. In: *Soft Matter* 7 (2011), Nr. 4, S. 1247–1253 [99](#)
- [GD SG93] Grattoni, C. A. ; Dawe, R. A. ; Seah, C. Y. ; Gray, J. D.: Lower Critical Solution Coexistence Curve And Physical-Properties (Density, Viscosity, Surface-Tension, And Interfacial-Tension) Of 2,6-Lutidine Plus Water. In: *Journal Of Chemical And Engineering Data* 38 (1993), Oktober, Nr. 4, S. 516–519 [33](#)
- [Gen92] Gennes, P. G.: Soft Matter. In: *Science* 256 (1992), April, Nr. 5056, S. 495–497 [10](#), [15](#), [81](#)
- [GHLB01] Grunberg, H. H. ; Helden, L. ; Leiderer, P. ; Bechinger, C.: Measurement of surface charge densities on Brownian particles using total internal reflection microscopy. In: *Journal Of Chemical Physics* 114 (2001), Juni, Nr. 22, S. 10094–10104 [27](#)
- [GMH<sup>+</sup>09] Gambassi, A. ; Maciolek, A. ; Hertlein, C. ; Nellen, U. ; Helden, L. ; Bechinger, C. ; Dietrich, S.: Critical Casimir effect in classical binary liquid mixtures. In: *Physical Review E* 80 (2009), Dezember, Nr. 6, S. 061143 [9](#), [13](#), [55](#), [61](#)
- [GS07] Glotzer, S. C. ; Solomon, M. J.: Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures. In: *Nature Materials* 6 (2007), S. 557–562 [82](#)

- [HBS09] Honciuc, A. ; Baptiste, D. J. ; Schwartz, D. K.: Hydrophobic Interaction Microscopy: Mapping the Solid/Liquid Interface Using Amphiphilic Probe Molecules. In: *Langmuir* 25 (2009), Nr. 8, S. 4339–4342 [47](#)
- [HCLG06] Hong, L. ; Cacciuto, A. ; Luijten, E. ; Granick, S.: Clusters of charged Janus spheres. In: *Nano Letters* 6 (2006), November, Nr. 11, S. 2510–2514 [81](#)
- [HCLG08] Hong, L. ; Cacciuto, A. ; Luijten, E. ; Granick, S.: Clusters of amphiphilic colloidal spheres. In: *Langmuir* 24 (2008), Nr. 3, S. 621–625 [81](#), [82](#)
- [HEL<sup>+</sup>06] Hoffmann, N. ; Ebert, F. ; Likos, C. N. ; Lowen, H. ; Maret, G.: Partial clustering in binary two-dimensional colloidal suspensions. In: *Physical Review Letters* 97 (2006), Nr. 7 [10](#), [14](#)
- [HHG<sup>+</sup>08] Hertlein, C. ; Helden, L. ; Gambassi, A. ; Dietrich, S. ; Bechinger, C.: Direct measurement of critical Casimir forces. In: *Nature* 451 (2008), Nr. 7175, S. 172–175 [9](#), [13](#), [14](#), [21](#), [23](#), [24](#), [45](#), [63](#), [69](#)
- [HJG06] Hong, L. ; Jiang, S. ; Granick, S.: Simple method to produce Janus colloidal particles in large quantity. In: *Langmuir* 22 (2006), November, Nr. 23, S. 9495–9499 [91](#)
- [HK83] Hess, W. ; Klein, R.: Generalized Hydrodynamics Of Systems Of Brownian Particles. In: *Advances In Physics* 32 (1983), Nr. 2, S. 173–283 [79](#)
- [HRK<sup>+</sup>03] Helden, L. ; Roth, R. ; Koenderink, G. H. ; Leiderer, P. ; Bechinger, C.: Direct measurement of entropic forces induced by rigid rods. In: *Physical Review Letters* 90 (2003), Januar, Nr. 4, S. 048301 [10](#), [14](#)
- [Isr06] Israelachvili, J. N. ; Elsevier (Hrsg.): *Intermolecular And Surface Forces*. Academic Press, 2006 [26](#), [28](#)
- [JG09] Jiang, S. ; Granick, S.: A Simple Method to Produce Trivalent Colloidal Particles. In: *Langmuir* 25 (2009), August, Nr. 16, S. 8915–8918 [86](#)
- [JSC<sup>+</sup>08] Jiang, S. ; Schultz, M. J. ; Chen, Q. ; Mooret, J. S. ; Granick, S.: Solvent-free synthesis of janus colloidal particles. In: *Langmuir* 24 (2008), September, Nr. 18, S. 10073–10077 [91](#)
- [KBW94] Kumar, A. ; Biebuyck, H. A. ; Whitesides, G. M.: Patterning Self-Assembled Monolayers - Applications In Materials Science. In: *Langmuir* 10 (1994), Mai, Nr. 5, S. 1498–1511 [56](#)
- [KFM09] Kailasam, K. ; Fels, A. ; Müller, K.: Octadecyl grafted MCM-41 silica spheres using trifunctionalsilane precursors  $\bar{U}$  preparation and characterization. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 117 (2009), S. 136–147 [68](#), [87](#)
- [KHH<sup>+</sup>11] Kraft, D. J. ; Hilhorst, J. ; Heinen, M. A. P. ; Hoogenraad, M. J. ; Luigjes, B. ; Kegel, W. K.: Patchy Polymer Colloids with Tunable Anisotropy Dimensions. In: *Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011), Nr. 22, S. 7175–7181 [81](#)

- [KNGM09] Kailasam, K. ; Natile, M. M. ; Glisenti, A. ; Muller, K.: Fourier transform infrared spectroscopy and solid-state nuclear magnetic resonance studies of octadecyl modified metal oxides obtained from different silane precursors. In: *Journal Of Chromatography A* 1216 (2009), Nr. 12, S. 2345–2354 [68](#)
- [KNS<sup>+</sup>11] Kraft, D.J. ; Ni, R. ; Smallenburg, F. ; Hermes, M. ; Yoon, K. ; Weitz, D. ; Blaaderen, A. van ; Groenewold, J. ; Dijkstra, M. ; Kegel, W.K.: Surface Roughness Directed Self-Assembly of Colloidal Micelles. In: *submitted* (2011) [82](#)
- [LCH<sup>+</sup>05] Leunissen, M. E. ; Christova, C. G. ; Hynninen, A. P. ; Royall, C. P. ; Campbell, A. I. ; Imhof, A. ; Dijkstra, M. ; Roij, R. van ; Blaaderen, A. van: Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles. In: *Nature* 437 (2005), September, Nr. 7056, S. 235–240 [10](#), [14](#)
- [Lif56] Lifshitz, E. M.: The Theory Of Molecular Attractive Forces Between Solids. In: *Soviet Physics Jetp-Ussr* 2 (1956), Nr. 1, S. 73–83 [18](#)
- [LMN<sup>+</sup>10] Lu, X. H. ; Mochrie, S. G. J. ; Narayanan, S. ; Sandy, A. R. ; Sprung, M.: Temperature-dependent structural arrest of silica colloids in a water-lutidine binary mixture. In: *Soft Matter* 6 (2010), Nr. 24, S. 6160–6177 [25](#)
- [LNV<sup>+</sup>10] Li, N. ; Newman, H. D. ; Valera, M. ; Saika-Voivod, I. ; Yethiraj, A.: Colloids with a tunable dipolar interaction: equations of state and order parameters via confocal microscopy. In: *Soft Matter* 6 (2010), Nr. 5, S. 876–880 [10](#), [14](#)
- [LP80] Lifschitz, E. M. ; Pitajewski, L. P.: *Statistische Physik (Teil 2)*. Akademie-Verlag Berlin, 1980 [18](#)
- [LPB98] Law, B. M. ; Petit, J. M. ; Beysens, D.: Adsorption-induced reversible colloidal aggregation. In: *Physical Review E* 57 (1998), Nr. 5, S. 5782–5794 [23](#)
- [MBH<sup>+</sup>06] Mirzaev, S. Z. ; Behrends, R. ; Heimbürg, T. ; Haller, J. ; Kaatz, U.: Critical behavior of 2,6-dimethylpyridine-water: Measurements of specific heat, dynamic light scattering, and shear viscosity. In: *Journal Of Chemical Physics* 124 (2006), April, Nr. 14, S. 144517 [30](#)
- [Men04] Menard, R.: *Springer Handbook of Nanotechnology, Chapter 9: Stamping Techniques for Micro- and Nanofabrication*. Springer, Berlin, 2004 [56](#)
- [ML99] Mukhopadhyay, A. ; Law, B. M.: Critical Casimir effect in binary liquid wetting films. In: *Physical Review Letters* 83 (1999), Nr. 4, S. 772–775 [22](#)
- [ML00] Mukhopadhyay, A. ; Law, B. M.: Casimir effect in critical films of binary liquid mixtures. In: *PHYSICAL REVIEW E* 62 (2000), S. 5201 [22](#)
- [MRI06] Meyer, E. E. ; Rosenberg, K. J. ; Israelachvili, J.: Recent progress in understanding hydrophobic interactions. In: *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America* 103 (2006), Nr. 43, S. 15739–15746 [93](#), [94](#)

- [Mul08] Mulero, Á.: *Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems*. Springer, 2008 25
- [NDH<sup>+</sup>11] Nellen, U. ; Dietrich, J. ; Helden, L. ; Chodankar, S. ; Nygard, K. ; Veen, J. F. d. ; Bechinger, C.: Salt-induced changes of colloidal interactions in critical mixtures. In: *Soft Matter* 7 (2011), Nr. 11, S. 5360–5364 9, 14, 20, 24, 62
- [Nel11] Nellen, U.: *Kolloidale Wechselwirkungen in binären Flüssigkeiten*, Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, Diss., 2011 38
- [NHB09] Nellen, U. ; Helden, L. ; Bechinger, C.: Tunability of critical Casimir interactions by boundary conditions. In: *Epl* 88 (2009), Nr. 2 9, 14, 24, 38, 63
- [NTTT06] Nisisako, T. ; Torii, T. ; Takahashi, T. ; Takizawa, Y.: Synthesis of monodisperse bicolored janus particles with electrical anisotropy using a microfluidic co-flow system. In: *Advanced Materials* 18 (2006), Nr. 9, S. 1152–+ 81
- [Par05] Parsegian, V. A.: *Van der Waals Forces*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005 26
- [PF90] Prieve, D. C. ; Frej, N. A.: Total Internal-Reflection Microscopy - A Quantitative Tool For The Measurement Of Colloidal Forces. In: *Langmuir* 6 (1990), Nr. 2, S. 396–403 23
- [PM86] Pusey, P. N. ; Megen, W. van: Phase-Behavior Of Concentrated Suspensions Of Nearly Hard Colloidal Spheres. In: *Nature* 320 (1986), März, Nr. 6060, S. 340–342 26
- [PMSR09] Perro, A. ; Meunier, F. ; Schmitt, V. ; Ravaine, S.: Production of large quantities of “Janusnanoparticles using wax-in-water emulsions. In: *Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects* 332 (2009), Nr. 1, S. 57–62 91
- [PRR<sup>+</sup>05] Perro, A. ; Reculosa, S. ; Ravaine, S. ; Bourgeat-Lami, E. B. ; Duguet, E.: Design and synthesis of Janus micro- and nanoparticles. In: *Journal Of Materials Chemistry* 15 (2005), Nr. 35-36, S. 3745–3760 81
- [QED] <http://de.wikipedia.org/wiki/Casimir-Effekt> 18
- [QXW10] Qin, D. ; Xia, Y. N. ; Whitesides, G. M.: Soft lithography for micro- and nanoscale patterning. In: *Nature Protocols* 5 (2010), Nr. 3, S. 491–502 56
- [RBM07] Rafai, S. ; Bonn, D. ; Meunier, J.: Repulsive and attractive critical Casimir forces. In: *Physica A-Statistical Mechanics And Its Applications* 386 (2007), Nr. 1, S. 31–35 22
- [SGP09] Sciortino, F. ; Giacometti, A. ; Pastore, G.: Phase Diagram of Janus Particles. In: *Physical Review Letters* 103 (2009), Nr. 23 82

- [SHD03] Schlesener, F. ; Hanke, A. ; Dietrich, S.: Critical Casimir forces in colloidal suspensions. In: *Journal Of Statistical Physics* 110 (2003), Nr. 3-6, S. 981–1013 [9](#), [13](#), [21](#), [22](#), [71](#)
- [Spa58] Sparnaay, M. J.: Measurements of Attractive Forces Between Flat Plates. In: *Physica* 24 (1958), Nr. 9, S. 751–764 [18](#)
- [SRBM08] Sawetzki, T. ; Rahmouni, S. ; Bechinger, C. ; Marr, D. W. M.: In situ assembly of linked geometrically coupled microdevices. In: *Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America* 105 (2008), Dezember, Nr. 51, S. 20141–20145 [10](#), [14](#)
- [Sta87] Stanley, H. E.: *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. International Series of Monographs on Physics. Oxford University Press, New York - Oxford, 1987 [34](#), [38](#)
- [SZH<sup>+</sup>08] Soyka, F. ; Zvyagolskaya, O. ; Hertlein, C. ; Helden, L. ; Bechinger, C.: Critical Casimir Forces in Colloidal Suspensions on Chemically Patterned Surfaces. In: *Physical Review Letters* 101 (2008), November, Nr. 20, S. 208301 [63](#)
- [TKG<sup>+</sup>10] Troendle, M. ; Kondrat, S. ; Gambassi, A. ; Harnau, L. ; Dietrich, S.: Critical Casimir effect for colloids close to chemically patterned substrates. In: *Journal Of Chemical Physics* 133 (2010), August, Nr. 7, S. 074702 [62](#), [99](#)
- [TZG<sup>+</sup>11] Trondle, M. ; Zvyagolskaya, O. ; Gambassi, A. ; Vogt, D. ; Harnau, L. ; Bechinger, C. ; Dietrich, S.: Trapping colloids near chemical stripes via critical Casimir forces. In: *Molecular Physics* 109 (2011), Nr. 7-10, S. 1169–1185 [63](#)
- [VB94] Verhaegh, N. A. M. ; Blaaderen, A. van: Dispersions Of Rhodamine-Labeled Silica Spheres - Synthesis, Characterization, And Fluorescence Confocal Scanning Laser Microscopy. In: *Langmuir* 10 (1994), Mai, Nr. 5, S. 1427–1438 [86](#), [92](#)
- [VBV<sup>+</sup>11] Volpe, G. ; Buttinoni, I. ; Vogt, D. ; Kümmerer, H.-J. ; Bechinger, C.: Microswimmers in patterned environments. In: *Soft Matter* 7 (2011), S. 8810–8815 [84](#)
- [VGMD07] Vasilyev, O. ; Gambassi, A. ; Maciolek, A. ; Dietrich, S.: Monte Carlo simulation results for critical Casimir forces. In: *Epl* 80 (2007), Nr. 6 [9](#), [13](#), [20](#), [21](#), [71](#)
- [VGMD09] Vasilyev, O. ; Gambassi, A. ; Maciolek, A. ; Dietrich, S.: Universal scaling functions of critical Casimir forces obtained by Monte Carlo simulations. In: *Physical Review E* 79 (2009), April, Nr. 4, S. 041142 [21](#)
- [VO48] Verwey, E. J. W. ; Overbeek, J. Th. G.: *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, 1948 [28](#)
- [Vog09] Vogt, D.: *Kritischer Casimir Effekt auf chemisch strukturierten Substraten*, 2. Physikalisches Institut Universität Stuttgart, Diplomarbeit, 2009 [58](#), [59](#)

- [WM08] Walther, A. ; Muller, A. H. E.: Janus particles. In: *Soft Matter* 4 (2008), Nr. 4, S. 663–668 [81](#)
- [WOGM95] Weiss, J. A. ; Oxtoby, D. W. ; Grier, D. G. ; Murray, C. A.: Martensitic Transition In A Confined Colloidal Suspension. In: *Journal Of Chemical Physics* 103 (1995), Juli, Nr. 3, S. 1180–1190 [10](#), [14](#)
- [WSBC08] White, K. A. ; Schofield, A. B. ; Binks, B. P. ; Clegg, P. S.: Influence of particle composition and thermal cycling on bijel formation. In: *Journal Of Physics-Condensed Matter* 20 (2008), Nr. 49 [35](#), [86](#)
- [YB03] Yethiraj, A. ; Blaaderen, A. van: A colloidal model system with an interaction tunable from hard sphere to soft and dipolar. In: *Nature* 421 (2003), Nr. 6922, S. 513–517 [26](#)
- [Yet07] Yethiraj, A.: Tunable colloids: control of colloidal phase transitions with tunable interactions. In: *Soft Matter* 3 (2007), Nr. 9, S. 1099–1115 [9](#), [13](#)
- [ZAB11] Zvyagolskaya, O. ; Archer, A. ; Bechinger, C.: Criticality and phase separation in a two-dimensional binary colloidal fluid induced by the solvent critical behavior. In: *EPL* 96 (2011), S. 28005 [75](#), [76](#)
- [ZYHY11] Zhang, Z. ; Yunker, P. J. ; Habdas, P. ; Yodh, A. G.: Cooperative Rearrangement Regions and Dynamical Heterogeneities in Colloidal Glasses with Attractive Versus Repulsive Interactions. In: *Physical Review Letters* 107 (2011), November, Nr. 20, S. 208303 [25](#)

# Danksagung

Ich bedanke mich ganz herzlich bei allen, die zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt folgenden Personen:

- Professor Clemens Bechinger danke ich für die (Wieder)aufnahme am 2. Physikalischen Institut und für die Möglichkeit, im Bereich der Physik zu promovieren. Ich bedanke mich ganz herzlich bei ihm für ein interessantes Thema und eine gute Betreuung, für die zahlreichen Anregungen und Ratschläge sowie eine perfekte experimentelle Ausstattung im Labor. All dies hat wesentlich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.
- Christopher Hertlein und Florian Soyka danke ich für eine intensive Zusammenarbeit in der Anfangsphase meiner Promotion, die mir ihr Wissen und Spaß am Thema weitergegeben haben. Meinen Mitstreitern Laurent Helden, Julian Dietrich und Ursula Nellen danke ich für den ständigen Austausch und viele Anregungen auf dem Gebiet der kritischen Wechselwirkungen.
- Professor Siegfried Dietrich, Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme, und seinen Mitarbeiter danke ich für die Kooperation und die kräftige Unterstützung bei der Erklärung der theoretischen Aspekte des kritischen Casimir Effekts. Viele Vorträge und Treffen haben ungemein zu meinem Verständnis dieses Themas beigetragen. Dafür danke ich Anja Maciolek, Oleg Vasilyev, Andrea Gambassi, Ludger Harnau, Thomas Mohry und anderen Mitglieder der Gruppe Dietrich.
- Matthias Tröndle, MPI für Intelligente Systeme, danke ich für seine theoretischen Berechnungen und eine angenehme Zusammenarbeit auf dem Gebiet der 'Streifen'. Bei Dominik Vogt möchte ich mich für die Durchführung der entsprechenden Experimente bedanken.
- Andrew J. Archer, Loughborough University, UK, danke ich für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Modellierung binärer Flüssigkeiten und seine vielen wertvollen Beiträge.
- Kamalakannan Kailasam und Professor Klaus Müller, IPC Universität Stuttgart, danke ich für die Herstellung der modifizierten Silica-Teilchen.
- Professor Wolfgang Bolse danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Hans-Jürgen Kümmerer und Dennis Kobasevic danke ich für die Hilfe bei der Datenauswertung und bei allen PC-Fragen. Uwe Rau danke ich für die Unterstützung bei den Verbesserungen des Messaufbaus und Christa Mayer für ihre Hilfe in allen chemischen Fragen. Ulrike Offenbeck danke ich für die beste Erledigung aller offizieller Angelegenheiten.

- 
- allen meinen Kollegen danke ich für die nette Arbeitsatmosphäre sowie für den laufenden Austausch an Wissen und die Bereitschaft zu helfen.
  - Maria Zvyagolskaya danke ich als einer ganz besonderen Kollegin und Schwester für ihre Unterstützung.
  - Ursulla Nellen, Laurent Helden, Thomas Bohlein und Andreas Giebelhaus danke ich für das Lesen und Verbessern dieses Manuskripts.

# Erklärung

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

Olga Zvyagolskaya, Stuttgart, den 20.02.2012