

# Fluktuations- und Kapillarkräfte zwischen Kolloiden an fluiden Grenzflächen

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

Vorgelegt von  
Hartwig Lehle  
aus Blaubeuren

Hauptberichter: Prof. Dr. S. Dietrich  
Mitberichter: Prof. Dr. U. Seifert

Tag der Einreichung: 19. November 2007  
Tag der mündlichen Prüfung: 11. Februar 2008

Institut für Theoretische und Angewandte Physik  
Universität Stuttgart

Max-Planck-Institut für Metallforschung  
Stuttgart

2008



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Fluktuationen fluider Grenzflächen</b>	<b>13</b>
2.1	Fluide Grenzflächen . . . . .	15
2.2	Kapillarwellentheorie . . . . .	17
2.2.1	Dicke der Grenzschicht . . . . .	21
2.2.2	Korrelationen im Kapillarwellen-Modell . . . . .	23
2.3	Mikroskopische Beschreibung . . . . .	25
2.3.1	Langreichweitige Korrelationen in der Grenzfläche . . . . .	28
2.3.2	Effektiver Grenzflächen-Hamiltonian – Erweiterungen zur Kapillarwellentheorie . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Kolloide an fluktuierenden Grenzflächen</b>	<b>33</b>
3.1	Effektiver Hamiltonian . . . . .	34
3.1.1	Referenzkonfiguration . . . . .	34
3.1.2	Aufspaltung der freien Energie in Grenzflächen- und Randterme	35
3.1.3	Kontaktlinien-Hamiltonian für verschiedene Randbedingungen .	37
3.2	Zustandsfunktion . . . . .	41
3.2.1	Anteil des mittleren Feldes und Fluktuationsanteil . . . . .	43
3.2.2	Alternatives Verfahren (Kardar-Methode) . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Fluktuationskraft für große Kolloidabstände</b>	<b>47</b>
4.1	Beitrag der fluktuierenden Grenzfläche . . . . .	47
4.2	Beitrag der fluktuierenden Kontaktlinie . . . . .	52
4.3	Resultierende Fluktuationskraft . . . . .	57
4.4	Kardars Methode . . . . .	61
4.4.1	Auswirkung der Randbedingungen . . . . .	62
4.4.2	Berechnung der Selbstenergie . . . . .	65
4.4.3	Berechnung der effektiven Kraft . . . . .	67
4.4.4	Konstruktion eines Kontaktlinien-Hamiltonian mit verschwindender Fluktuationskraft . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Numerische Ergebnisse</b>	<b>71</b>
5.1	Numerische Berechnung des Fluktuationsanteils . . . . .	72

5.2	Numerische Berechnung des Anteils des mittleren Feldes . . . . .	74
5.3	Derjaguin-Näherung . . . . .	75
5.3.1	Fluktuationsanteil für kleine Abstände . . . . .	75
5.3.2	Anteil des mittleren Feldes für kleine Abstände . . . . .	77
5.4	Numerische Ergebnisse . . . . .	78
<b>6</b>	<b>Anwendungen und Effekte äußerer Felder</b>	<b>83</b>
6.1	Vergleich von Fluktuations- und van der Waals-Kräften . . . . .	84
6.2	Äußere Kräfte auf Kolloide und Grenzfläche . . . . .	86
6.2.1	Effektiver Hamiltonian bei äußeren Kräften . . . . .	87
6.2.2	Klassische und Fluktuationswechselwirkung . . . . .	89
6.2.3	Konstante äußere Kraft auf die Kolloide . . . . .	92
6.2.4	Harmonisches Kolloid-Potential . . . . .	93
6.3	Berücksichtigung der Linienspannung . . . . .	99
<b>7</b>	<b>Ellipsoide an Grenzflächen</b>	<b>103</b>
7.1	Effektiver Hamiltonian . . . . .	104
7.1.1	Aufspaltung der freien Energie in einen Grenzflächen- und einen Kontaktlinienbeitrag . . . . .	105
7.1.2	Referenzkonfiguration . . . . .	107
7.1.3	Kontaktlinienbeitrag zur freien Energie . . . . .	108
7.2	Berechnung des Gleichgewichtsmeniskus . . . . .	109
7.2.1	Minimierung der freien Energie . . . . .	110
7.2.2	Multipolentwicklung in elliptischen Koordinaten . . . . .	111
7.2.3	Gleichgewichtsmeniskus um einen einzelnen Ellipsoiden . . . . .	113
7.2.4	Gleichgewichtsmeniskus um zwei Ellipsoide . . . . .	116
7.3	Effektive Wechselwirkung . . . . .	119
7.3.1	Kapillarkraft und Kapillardrehmoment . . . . .	119
7.3.2	Minimale Meniskusenergie bei festem Abstand . . . . .	123
7.3.3	Minimale Kontaktenergie . . . . .	125
7.4	Zusammenfassung Ellipsoide an einer Grenzfläche . . . . .	129
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Perspektiven</b>	<b>131</b>
<b>A</b>	<b>Multipolentwicklung der Greensfunktion</b>	<b>137</b>
<b>B</b>	<b>Casimirkraft zwischen zwei parallelen Linien</b>	<b>139</b>
<b>C</b>	<b>Kontaktlinienbeitrag zur freien Energie</b>	<b>141</b>
	<b>Summary</b>	<b>153</b>

# Kapitel 1

## Einleitung – Effektive Wechselwirkungen zwischen Kolloiden an einer Grenzfläche

Die Untersuchung der Strukturbildung von Kolloiden, die an der Oberfläche einer Flüssigkeit oder allgemeiner zwischen zwei fluiden Phasen adsorbiert sind, erfreut sich seit gut zwei Jahrzehnten eines ständig wachsenden Interesses [1, 2]. Dies liegt zum einen an den vielfältigen Anwendungen, die solche Systeme bei der Entwicklung nanotechnologischer Bauteile bieten [1]. Als Beispiel sei hier auf die Entwicklung neuer Materialien mit passgenauen optischen Eigenschaften (sog. photonischer Kristalle) verwiesen, deren Design auf der Selbstorganisation von Kolloiden beruht [3]. Zum anderen ermöglicht ein tieferes physikalisches Verständnis dieser Systeme auch wertvolle Einsichten in fundamentale Prozesse in der Natur, wie z. B. die Aggregation von Proteinen auf Zellmembranen oder das Schmelzen zweidimensionaler Kristalle (bei dem eine hexatische Zwischenphase beobachtet werden kann [4–6]). Der großen praktischen Bedeutung teilweise benetzender Kolloide an einer fluiden Grenzfläche liegt die Tatsache zugrunde, dass diese sehr stabil an der Grenzfläche adsorbiert sind. Wie Pieranski 1980 mit einem thermodynamischen Argument zeigen konnte, skaliert die Aktivierungsenergie, die benötigt wird, um die Kolloide von der Grenzfläche abzulösen, mit dem Quadrat des Kolloidradius [7]. Für Polyesterolkügelchen mit einem Durchmesser im Bereich einiger Mikrometer ergibt sich so eine Aktivierungsenergie in der Größenordnung des  $10^7$ -fachen der thermischen Energie  $k_B T$ , aber auch für Kolloide im Nanometerbereich bewegen sich die Aktivierungsenergien typischerweise noch im Bereich des zehnbis hundertfachen der thermischen Energie [8]. Die große Stabilität der Kolloide an der Grenzfläche ermöglicht die Bildung zweidimensionaler geordneter Strukturen oder komplexer Cluster auf mesoskopischen Längenskalen [9–17], die im Volumen der Fluide nicht beobachtet werden und die auf einer Modifikation der Wechselwirkungen der Kolloide an der Grenzfläche beruhen.

Dabei treten einerseits Veränderungen der „direkten“ Wechselwirkungen wie der van der Waals- oder der elektrostatischen Kräfte auf, die auch im Volumen der Fluide existieren [8]. In einer wässrigen Suspension wird z. B. die Ladung der Teilchen durch

Gegenionen abgeschirmt, die elektrostatische Wechselwirkung ist dann durch ein exponentiell abfallendes Yukawa-Potential bestimmt (DLVO-Potential). An einer Grenzfläche zwischen Wasser und einer nichtpolaren Flüssigkeit wie Öl erfahren sie jedoch eine langreichweitige (repulsive) Dipolwechselwirkung, da die Gegenionen unsymmetrisch bzgl. der Grenzfläche verteilt sind [8, 18]. Zusätzlich zu diesen Modifikationen der direkten Wechselwirkungen treten an Grenzflächen jedoch auch völlig neue *effektive* Wechselwirkungen auf, die allein durch die Anwesenheit der Grenzfläche vermittelt werden und die keine Entsprechung im Volumen der Fluide haben.<sup>1</sup>

Für genügend große Kolloide mit Radien  $R > 10 \mu\text{m}$  resultiert die attraktive Floationskraft aus der Verformung des Gleichgewichts-meniskus durch das Gewicht der Teilchen [19, 20], das durch die Oberflächenspannung ausgeglichen wird. Dieser Effekt ist uns aus dem Alltag vom Zusammenklumpen der *Corn Flakes* bekannt, die beim Frühstück auf der Milch schwimmen, und wurde in [21] zur Selbstorganisation von Millimeterkolloiden an einer Wasser-Decalin-Grenzfläche in eine geordnete zweidimensionale Struktur ausgenutzt. Bei kleineren Kolloidradien,  $R < 10 \mu\text{m}$ , ist die Gewichtskraft allerdings zu schwach, um die für die beobachteten effektiven Wechselwirkungen benötigte Deformation der Grenzfläche zu erklären. Trotz ihrer zentralen Bedeutung für das Verständnis der Strukturbildung von Kolloiden an Grenzflächen und trotz zahlreicher experimenteller und theoretischer Arbeiten auf diesem Gebiet sind die effektiven Wechselwirkungen zwischen Mikro- und Nanometerkolloiden bisher nicht ausreichend verstanden. Insbesondere die Bildung mesoskopischer Strukturen oder Cluster weisen auf starke und langreichweitige attraktive Kräfte hin, die genauere Untersuchungen erfordern. Für diese effektiven Wechselwirkungen können drei verschiedene Regime unterschieden werden. Sind die Kolloide nur wenige Nanometer groß, sind Korrelationen zwischen den Fluidteilchen an der Grenzfläche wichtig und bestimmen die Struktur des Systems aus Kolloiden und Fluiden. Dann müssen die Wechselwirkungen zwischen den Kolloiden mit Hilfe mikroskopischer Theorien für Flüssigkeiten wie der Dichtefunktionaltheorie [22, 23] oder Integralgleichungen [24–27] behandelt werden. Ein allgemeines Verfahren für ein solches Vorgehen wird in [28] vorgestellt.

Oberhalb der molekularen Längenskala der Fluide sind die Eigenschaften der Grenzfläche durch die *makroskopische* Oberflächenspannung bestimmt, so dass die effektiven Wechselwirkungen von größeren Kolloiden mit Radien  $R \simeq 5 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$  durch ein

---

<sup>1</sup>Häufig werden in der Statistischen Mechanik (bzw. allgemein in der Vielteilchenphysik) unter dem Begriff effektive Wechselwirkungen alle Wechselwirkungen zusammengefasst, die durch partielle Spurbildung des Gesamthamiltonian eines statistischen Systems über alle Freiheitsgrade außer den direkt betrachteten (effektiven) erhalten werden. Bekannte Beispiele für effektive Wechselwirkungen sind die Cooperpaarbildung in Supraleitern oder der sog. „Matratzeneffekt“, der die Anziehung zweier schwerer Kugeln auf einer Matratze beschreibt und oft zur Veranschaulichung effektiver Wechselwirkungen benutzt wird. In diesem Sinn können natürlich auch die „direkten“ Wechselwirkungen als effektive Wechselwirkungen aufgefasst werden, da ja z. B. die elektrostatische Kraft zwischen den Kolloiden durch die statistischen Eigenschaften der Gegenionen maßgeblich beeinflusst wird. Wir werden diesen Begriff hier aber, um Verwirrung vorzubeugen, ausschließlich für die durch die Grenzfläche vermittelten Wechselwirkungen verwenden, die keine Entsprechung im Volumen der Fluide haben (und die sich natürlich auch durch partielle Spurbildung über (Volumen-)Freiheitsgrade ergeben – einen entsprechenden effektiven Hamiltonian werden wir in den nächsten Kapiteln einführen).

phänomenologisches Funktional für die freie Energie bestimmt sind [29]. Einerseits führt die Minimierung dieser effektiven freien Energie auf den Gleichgewichtsmeniskus um die Kolloide, der, solange die Gravitation vernachlässigt werden kann, durch eine Minimalfläche gegeben ist [19, 30]. Andererseits dient dieses Funktional als ein effektiver Kapillarwellen-Hamiltonian in der Kapillarwellentheorie als Boltzmanngewicht für die langwelligen thermischen Grenzflächenfluktuationen [22, 24, 30–35]. Dementsprechend können in diesem mesoskopischen Bereich noch einmal zwei wichtige Typen von Wechselwirkungen unterschieden werden. Bei Kolloidradien von  $R \simeq 20 \text{ nm}-10 \mu\text{m}$  sind Kapillarkräfte wichtig [20, 29, 36–38], die durch die Verformung des Gleichgewichtsmeniskus durch die Kolloide vermittelt werden und bei Mikrometerteilchen zu Wechselwirkungsenergien von mehreren tausend  $k_B T$  führen können [13, 20]. Die Gravitation spielt zwar für Kolloide dieser Größe noch keine Rolle, doch können auch elektrostatische Kräfte, die durch die Ladungsverteilungen auf den Kolloidoberflächen und in den Fluiden verursacht werden, zu Deformationen der Grenzfläche und daraus resultierenden Kapillarwechselwirkungen führen [29, 39, 40]. Auch Teilchenanisotropie [41, 42], wie sie bei ellipsoidförmigen Kolloiden auftritt, oder Verformungen der Dreiphasenkontaktlinie durch die Oberflächenrauhigkeit der Kolloide [13] führen zu starken Kapillarwechselwirkungen. Bei kleineren Kolloidradien von  $R \simeq 5-50 \text{ nm}$ , die sich also zwischen dem durch mikroskopische Korrelationen bestimmten Regime, dessen Behandlung aufwändige Methoden der Statistischen Mechanik erfordert, und dem durch die Verformung des Gleichgewichtsmeniskus bestimmten Regime befinden, werden die thermischen Grenzflächenfluktuationen wichtig, die durch die Kapillarwellentheorie beschrieben werden. Das Goldstone-Theorem besagt, dass die Kapillarwellen langreichweitig korreliert sind. In Abwesenheit äußerer Felder kostet ein Verschieben der Grenzfläche wegen der (kontinuierlichen) Translationssymmetrie des Systems keine Energie, und ihre Existenz geht deswegen mit der Existenz langwelliger Goldstone-Moden geringer Anregungsenergie – eben der Kapillarwellen – einher [34]. Wegen der an der Grenzfläche adsorbierten Kolloide wird das Fluktuationsspektrum der Kapillarwellen verändert und führt so zu einer fluktuationsinduzierten effektiven Wechselwirkung zwischen ihnen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung eben dieser Fluktuations- und Kapillarkräfte zwischen den Kolloiden. Besonderes Augenmerk wird dabei einerseits auf die starke Abhängigkeit der Fluktuationswechselwirkung zwischen Kolloiden, die rotationssymmetrisch zur ungestörten Grenzfläche sind, von den Randbedingungen an der Dreiphasenkontaktlinie, und andererseits auf die anisotrope Kapillarwechselwirkung gelegt, die zusätzlich dazu zwischen ellipsoidförmigen Kolloiden auftritt. In der Pfadintegralbeschreibung der Quantenmechanik sind die klassischen Trajektorien der Teilchen durch die Euler-Lagrange-Gleichungen des Wirkungsfunktionals bestimmt, während ihre quantenmechanische Natur in den Quantenfluktuationen um diese klassische Trajektorien zum Ausdruck kommt [43]. In Anlehnung daran werden wir hier auch von der durch den Gleichgewichtsmeniskus vermittelten „klassischen“ Kapillarkraft und der von den thermischen Grenzflächenfluktuationen verursachten Fluktuationkraft sprechen.

Der Prototyp einer fluktuationsinduzierten Kraft ist der Casimir-Effekt der Vakuumfluktuationen des elektromagnetischen Feldes, bei dem die Einschränkungen der Quantenfluktuationen durch zwei parallele, ideal leitende Metallplatten zu einer at-

traktiven Kraft zwischen den Platten führen und der 1948 von Hendrik Casimir vorhergesagt wurde [44]. 1978 wurde der Casimir-Effekt von Fisher und de Gennes auf thermische Fluktuationen in kritischen Systemen wie Flüssigkeiten nahe ihres kritischen Punktes oder binären Mischungen nahe ihres kritischen Entmischungspunktes übertragen [45]. Statt der langreichweitigen Quantenfluktuationen verursachen beim kritischen Casimir-Effekt die langreichweitigen kritischen Fluktuationen des Ordnungsparameters eine effektive Kraft zwischen den Berandungen des fluktuierenden Mediums [46]. Eine noch weiter verbreitete Realisierung langreichweitig korrelierter thermischer Fluktuationen sind die bereits erwähnten Goldstone-Moden [47], die mit der spontanen Brechung einer kontinuierlichen Symmetrie einhergehen [48, 49]. Diese Anregungen sind in vielen Gebieten in der Physik kondensierter Materie zu finden, bekannte Beispiele sind Direktorfluktuationen in Flüssigkristallen [50], Phasenfluktuationen in Suprafluiden wie  $^4\text{He}$  [51] oder die Kapillarwellen auf fluiden Grenzflächen [52]. Bisher wurden Fluktuationskräfte zwischen Teilchen an fluiden Grenzflächen für den Fall anisotroper, stäbchenförmiger Kolloide untersucht, für die sich eine orientierungsabhängige Wechselwirkung ergab [53]. Die fluktuationsinduzierten Kräfte zwischen Einschlüssen in Membranen, die in biologischen Systemen häufig durch Proteine realisiert sind, und zum Teil auch das daraus resultierende Aggregationsverhalten, werden in zahlreichen Arbeiten beschrieben [53–63]. Dabei übernehmen die thermisch angeregten Formfluktuationen der Membran, die durch den (effektiven) Helfrich-Hamiltonian [64] beschrieben werden, die Rolle der Kapillarwellen.

Die Möglichkeit immer präziserer experimenteller Bestätigungen [65] der theoretischen Vorhersagen und die fundamentale Bedeutung des Casimir-Effekts haben dazu geführt, dass sich fluktuationsinduzierte Wechselwirkungen zu einem sehr reichhaltigen Forschungsgebiet entwickelt haben, das so verschiedene Bereiche wie die Elementarteilchenphysik und die Physik weicher Materie umfasst (für einen Überblick siehe [66–68]). Trotz großer Fortschritte stellt nach wie vor Casimirs ursprüngliche Anordnung zweier paralleler, unendlich ausgedehnter Platten den einzigen analytisch lösbaren Fall dar. Für komplexere geometrische Anordnungen ist es i. A. nur möglich, das asymptotische Verhalten in analytischer Form anzugeben. So konnte kürzlich der Fall einer Platte und eines Zylinders durch einen nahezu geschlossenen Ausdruck gelöst werden [69], der sowohl eine asymptotische Entwicklung der Casimir-Wechselwirkung bei großen als auch ihre numerische Berechnung bei kleineren Abständen ermöglicht. Die starke Abhängigkeit der Casimir-Kraft von der geometrischen Anordnung wurde für verschiedene Konfigurationen wie metallische Kugeln [70] oder Zylinder und Platte [69] gezeigt, die jeweils in ein durch ein skalares Gaußsches Feld beschriebenes fluktuierendes Medium eingebettet waren. Bei kleinen Abständen stellt die sogenannte *Proximity Force Approximation* ein Standardverfahren zur Berechnung der Casimir-Kraft zwischen gekrümmten Oberflächen dar, deren Güte allerdings nur schwierig zu kontrollieren ist. Sie entspricht der Derjaguin-Näherung zur Bestimmung der van der Waals-Kraft zwischen makroskopischen Körpern [71] und setzt paarweise Additivität der einzelnen Beiträge zur Kraft voraus. Die Grenzen dieses Zugangs werden z. B. in [72, 73] numerisch bzw. störungstheoretisch untersucht.

Es ist wohlbekannt, dass der Casimir-Effekt in vielen Systemen eine starke Abhängig-

keit von der Form der Randbedingungen zeigt, die das fluktuierende Feld an den Begrenzungen zu erfüllen hat. So ist die Fluktuationskraft zwischen den (parallelen) Wänden, die einen nematischen Flüssigkeitskristall bzw. dessen Direktorfluktuationen begrenzen, attraktiv, wenn an beiden Wänden die gleichen Randbedingungen gelten („like boundaries“), aber repulsiv bei unterschiedlichen Randbedingungen („unlike boundaries“) [50]. Ein ähnliches Verhalten ist vom kritischen Casimir-Effekt bekannt [46]. Auch bei einer Untersuchung zur paarweisen Additivität der Casimir-Kraft zwischen zwei Kugeln im Abstand  $d$ , die sich in einem durch ein Gaußsches skalares Feld beschriebenen fluktuierenden Medium beliebiger Dimension  $D$  befinden, ergab sich eine starke Abhängigkeit von den Randbedingungen [74]. Wenn das fluktuierende Feld z. B. das elektrostatische Potential ist, können bei metallischen Kugeln die beiden Randbedingungen geerdeter bzw. isolierter Teilchen unterschieden werden. Im ersten Fall ist das Potential konstant (Dirichlet-Randbedingungen), im zweiten ist die Gesamtladung auf jeder Kugel konstant, so dass über die Oberflächenpotentiale gemittelt werden muss. Für geerdete Kugeln ergibt sich für das asymptotische Verhalten der Fluktuationskraft  $F \sim -1/d^{2(D-2)+1}$ , für isolierte Kugeln jedoch  $F \sim -1/d^{2D+1}$ . Übertragen auf den hier untersuchten Fall zweier Kolloide an einer fluktuierenden Grenzfläche gilt  $D = 2$ . Die Randbedingung geerdeter Kugeln entspricht dann fixierten Kolloiden mit fester Kontaktlinie, diejenige isolierter Kugeln vertikal fluktuierenden Kolloiden mit fester Kontaktlinie. Eine genaue Untersuchung wird allerdings ergeben, dass das Resultat für die geerdete Kugel bei  $D = 2$  modifiziert wird, da der Grenzübergang zu unendlicher Korrelationslänge der Grenzflächenfluktuationen mit besonderer Sorgfalt durchgeführt werden muss. Zusätzlich zu diesen Randbedingungen werden in dieser Arbeit auch die physikalisch realisierbaren Fälle beliebiger Kolloidfluktuationen, aber fester Kontaktlinie, und einer frei auf der Kolloidoberfläche fluktuierenden Kontaktlinie betrachtet. Das asymptotische Verhalten bei großen Abständen wird durch verschiedene Potenzgesetze beschrieben, so dass das langreichweitige Verhalten der thermischen Casimir-Kraft stark von den betrachteten Randbedingungen abhängt. Bei kleinen Kolloidabständen hingegen wird sich ergeben, dass die Fluktuationskraft nahezu unabhängig von den Randbedingungen ist.

Da die Grenzflächenfluktuationen thermisch angeregt werden, ist die Größenordnung der Fluktuationswechselwirkung durch die thermische Energie  $k_B T$  vorgegeben. Die „klassische“ Kapillarwechselwirkung erreicht jedoch bei Mikrometerkolloiden durch Wechselwirkungsenergien von mehreren tausend  $k_B T$  und wird für Kolloide dieser Größe die effektive Wechselwirkung dominieren. Statische Verformungen der Grenzfläche im Gleichgewicht werden im Falle kugelförmiger Teilchen v. a. durch äußere Kräfte, z. B. elektrostatischer Natur, auf die Kolloide oder den Meniskus hervorgerufen [8]. Unter der Voraussetzung einer ausreichend großen Ausdehnung der Grenzfläche, die in Experimenten mit Kolloiden in Langmuirtrögen oder auf großen Tropfen gewöhnlich erfüllt ist, kann das System aus Kolloiden und Meniskus als mechanisch isoliert betrachtet werden. Dann wird die Kraft auf die Kolloide vertikal zur Grenzfläche durch die Gesamtkraft auf den Meniskus ausgeglichen, die sich durch Integration über das auf den Meniskus wirkenden Druckfeldes ergibt [40, 75, 76]. Asymptotisch ist die resultierende Kapillarwechselwirkung durch Potenzgesetze bzgl. des Kolloidabstandes  $d$  beschrieben

und fällt z. B. im Falle geladener Kügelchen an einer Wasser-Luft-Grenzfläche proportional zu  $-d^{-3}$  ab. Bei großen Abständen ist diese attraktive Kapillarwechselwirkung gewöhnlich jedoch schwächer als die direkte elektrostatische Abstoßung, die durch ein Dipolpotential ebenfalls proportional zu  $+d^{-3}$  gegeben ist [40, 76]. Wenn die Kolloide anisotrop sind, d. h. nicht rotationssymmetrisch bzgl. der ungestörten Grenzfläche, treten Deformationen der Gleichgewichtsgrenzfläche auch in Abwesenheit äußerer Felder auf. Die Youngsche Bedingung eines konstanten Kontaktwinkels  $\theta$  zwischen der Grenzflächennormalen und der Normalen der Kolloidoberfläche entlang der Kontaktlinie kann für ein anisotropes Teilchen nicht durch eine flache Grenzfläche erfüllt werden, so dass die Kontaktlinie um die Ebene der ungestörten Grenzfläche variiert. Das asymptotische Verhalten der resultierenden Meniskusverformung ist i. A. quadrupolförmig [13, 77, 78], was einer anisotropen Wechselwirkung proportional zu  $d^{-4}$  entspricht. Experimentell werden bei kleinen und mittleren Abständen jedoch signifikante Abweichungen von diesem Verhalten beobachtet [41, 79].

In den letzten Jahren ist es möglich geworden, in Experimenten anisotrope Kolloide von kontrollierter Form und Ausdehnung gezielt herzustellen, um ihre Selbstorganisation an Grenzflächen zu untersuchen. Als Beispiele seien hier kleine hydrophobe Stäbchen mit Durchmessern im Bereich von 10-20 nm [80] oder Ellipsoide mit Durchmessern von einigen Mikrometern genannt, die um ihre große Halbachse rotationssymmetrisch sind („zigarrenförmige“ Rotationsellipsoide oder Sphäroide) und Achsenverhältnisse bis zu  $a/b = 10$  zwischen großer und kleiner Halbachse aufweisen [41, 79, 81]. Solche Rotationsellipsoide stellen den Prototyp anisotroper Teilchen dar, die zur Untersuchung neuer Phänomene verwendet werden, die aus der Abweichung der Kolloide von der Kugelform resultieren. Bei Messungen der effektiven Wechselwirkung zwischen zwei Ellipsoiden an einer Wasser-Öl-Grenzfläche ergab sich eine starke Orientierungsabhängigkeit, die bei mittleren und kleinen Kolloidabständen deutliche Abweichungen von einem Quadrupolpotential zeigen [41]. In einem ähnlichen Experiment wurde mit Hilfe einer ellipsometrischen Messung erstmals die Grenzflächenverformung um einen Ellipsoid direkt gemessen, die v. a. bei kleineren Abständen im Vergleich zum Quadrupolprofil verzerrt war, so dass der Meniskus an den Spitzen eines länglichen Ellipsoids stärker, an den Seiten aber schwächer variierte [79].

Die Berechnung des Grenzflächenprofils um ein ellipsoidförmiges Teilchen stellt ein schwieriges Problem dar, das i. A. nur numerisch gelöst werden kann. Eine Ausnahme bildet der Fall kleiner Exzentrizitäten  $e$  der Ellipsoide, der eine Entwicklung nach  $e$  zur analytischen Bestimmung der führenden Terme der Grenzflächenverformung und der resultierenden effektiven Wechselwirkung ermöglicht [42]. Bei der Bestimmung der exakten Gleichgewichtsgrenzfläche muss eine nichtlineare partielle Differentialgleichung (die Young-Laplace-Gleichung [19, 20]) mit freien Randbedingungen gelöst werden. Das bedeutet, dass die Position der Kontaktlinie auf der Ellipsoidoberfläche nicht bekannt ist, sondern durch Anpassung der Meniskusnormalen an die Youngsche Bedingung ermittelt werden muss. Dies kann z. B. durch iterative Optimierungsverfahren erfolgen [42, 79], die allerdings für viele praktische Anwendungen zu langsam sind.

In dieser Arbeit wird eine alternative Methode zur Berechnung der Gleichgewichtsgrenzfläche entwickelt, die auf einer Entwicklung des Funktionals der freien Energie für

Ellipsoide und Grenzfläche um eine geeignet gewählte Referenzkonfiguration und der Lösung der daraus resultierenden linearen Differentialgleichung mit *festen* Rändern an den Kolloiden beruht. Dieses Verfahren stellt eine deutliche Vereinfachung der Bestimmung der Kapillarwechselwirkung zwischen den Kolloiden dar.

Im Folgenden soll kurz der Aufbau der Arbeit dargestellt werden. Im zweiten Kapitel werden einige wichtige physikalische Eigenschaften fluktuierender fluider Grenzflächen vorgestellt. Die Kapillarwellentheorie wird diskutiert und Verbindungen dieses phänomenologischen Ansatzes zur mikroskopischen Beschreibung fluider Grenzflächen werden aufgezeigt.

Im dritten Kapitel wird der in dieser Arbeit verwendete effektive Hamiltonian für zwei rotationssymmetrische Kolloide an einer fluktuierenden Grenzfläche abgeleitet und die Implementierung der verschiedenen physikalisch relevanten Randbedingungen im Funktionalintegral für die Zustandsfunktion erläutert.

Im vierten Kapitel wird das Funktionalintegral für die Zustandsfunktion für große Kolloidabstände analytisch berechnet und die starke Abhängigkeit des asymptotischen Verhaltens der Fluktuationskraft von den Randbedingungen an der Dreiphasenkontaktlinie diskutiert. Zur Berechnung des Funktionalintegrals werden zwei verschiedene Methoden eingeführt, die eine Interpretation der Resultate aus verschiedenen Blickwinkeln ermöglichen. Die erste beruht auf einer Aufspaltung in einen Fluktuationsanteil, der einen attraktiven Beitrag zur Casimir-Kraft liefert, und einen Anteil des mittleren Feldes, der zu einem von den fluktuierenden Randbedingungen abhängenden repulsiven Beitrag führt. Die zweite beruht auf einer Entwicklung der Fluktuationswechselwirkung in Hilfsfeldmultipole, deren Fluktuationen in Abhängigkeit von den Randbedingungen bestimmten Beschränkungen unterworfen sind.

Im fünften Kapitel wird die Fluktuationskraft numerisch für beliebige Abstände berechnet sowie ihr asymptotisches Verhalten bei kleinen Kolloidabständen mit Hilfe der Derjaguin-Näherung berechnet. Die numerischen Resultate werden mit den asymptotischen analytischen Ausdrücken verglichen und so der Gültigkeitsbereich der zugrundeliegenden Näherungen abgeschätzt.

Anschließend werden im sechsten Kapitel Anwendungen der Fluktuationskraft in möglichen experimentellen Realisierungen diskutiert. Dabei werden wir sie einerseits mit der van der Waals-Kraft vergleichen, die wie die Casimir-Kraft bei kleinen Abständen sehr stark ist. Andererseits werden die Auswirkungen externer Kräfte auf die Kolloide und die Grenzfläche untersucht, wie sie z. B. durch optische Pinzetten realisiert werden können. Die äußeren Kräfte können sowohl zu einer „klassischen“ Kapillarkraft aufgrund der mit ihnen verbundenen statischen Meniskusverformung als auch zu Modifikationen der Fluktuationskraft führen.

Das letzte Kapitel ist der orientierungsabhängigen Kapillarkraft zwischen ellipsoidförmigen Kolloiden gewidmet. Zunächst wird die Entwicklung der freien Energie durchgeführt und anschließend der Gleichgewichtsmeniskus um einen einzelnen Ellipsoiden und um zwei Ellipsoide berechnet sowie die resultierende Kapillarwechselwirkung diskutiert.

Am Ende der Arbeit findet sich eine Zusammenfassung der Resultate und eine Diskussion sich ergebender Perspektiven.



# Kapitel 2

## Fluktuationen fluiden Grenzflächen

Schon kleine Kinder sind fasziniert davon, dass Insekten sich *auf* einer Wasseroberfläche bewegen können. Doch die Oberflächenspannung ist noch für weitere spektakuläre Effekte verantwortlich, die uns aus unserem Alltag bekannt sind. Durch den Kapillareffekt lässt sie Flüssigkeiten in Röhren aufsteigen und stellt so die Nährstoffaufnahme von Pflanzen sicher. Schließlich führt sie dazu, dass Tropfen eine runde Form annehmen, um ihre Oberfläche zu minimieren. Im Gegensatz zu den uns von Seen oder vom Meer bekannten Wellen sind auf Längenskalen kleiner als einer gewissen charakteristischen Längenskala (Kapillarlänge) in der Größenordnung von einem Millimeter auch die Oberflächenwellen auf einer Flüssigkeit durch die Oberflächenspannung bestimmt. Für Wellenlängen von ungefähr einem Millimeter bis in den molekularen Bereich ist nicht mehr die Gravitation, sondern die Oberflächenspannung die entscheidende rückstellende Kraft [82], so dass sich diese sogenannten Kapillarwellen auch durch ihre Dispersionsrelation von den bei größeren Wellenlängen auftretenden Gravitationswellen unterscheiden [83]. In diesem Kapitel wollen wir auf die statistischen Eigenschaften der thermischen Ober- oder Grenzflächenfluktuationen von Flüssigkeiten eingehen, die in dem oben angesprochenen *mesoskopischen* Bereich zwischen molekularer Längenskala und Kapillarlänge durch Kapillarwellen beschrieben werden können.

Oberflächen von Flüssigkeiten oder allgemeiner Grenzflächen zwischen verschiedenen fluiden Phasen sind von großer wissenschaftlicher und technologischer Bedeutung. Aus unserem Alltag sind uns Milch und Butter als komplexe Flüssigkeiten bekannt, die durchzogen sind von Grenzflächen zwischen wässrigen und fettigen Bereichen. Folgerichtig interessiert sich die Nahrungsmittelindustrie für die Optimierung ähnlicher Strukturen. Auch für die Stofftrennung bei der Rohstoffgewinnung oder in biotechnologischen Anwendungen, bei der Produktion von Mikrochips, für die Erzeugung von Lacken oder von Schmiermitteln mit optimalen Gleiteigenschaften für Maschinenbauteile ist ein detailliertes Verständnis von Flüssigkeiten und ihrer Grenzflächen wichtig. Verwandt zu den fluiden Grenzflächen sind fluide Membrane [30], auf deren Funktion die Kommunikation oder der Stoffaustausch zwischen verschiedenen Zellbereichen in biologischen Systemen beruht. Trotz ihrer Bedeutung in unserem Alltag stellt die theoretische Beschreibung der Grenzflächen zwischen zwei Fluiden nach wie vor eine Herausforderung dar. Dies hängt, wie wir gleich ausführlicher darstellen werden,

vor allem mit den großen Unterschieden der beteiligten Längenskalen zusammen. So führt der Bruch der Translationsinvarianz, den (planare) Grenzflächen darstellen, zu langreichweitigen Korrelationen parallel zur Grenzfläche, die sich bis zur Kapillarlänge erstrecken, während sich der Übergang zwischen den beiden Phasen senkrecht dazu im Bereich einiger Moleküldurchmesser abspielt.

Auch das mikroskopische physikalische Verständnis des homogenen flüssigen Aggregatzustands selbst blieb lange Zeit hinter demjenigen der festen Phasen oder des Gaszustands zurück. Flüssigkeiten sind zwar viel beweglicher unter einer angelegten Scherspannung als Festkörper, sie können fließen, aber wegen der häufig um einige Größenordnungen höheren Dichte auch deutlich inkompressibler als Gase. In der Tat stellt die Dichte ein Unterscheidungsmerkmal zwischen Flüssigkeiten und Gasen dar, wenn die beiden Phasen koexistieren; von ihrer ungeordneten Struktur her sind sie jedoch – im Gegensatz zu Festkörpern mit ihrer kristallinen Fernordnung – nicht zu unterscheiden und werden deshalb häufig auch gemeinsam unter dem Überbegriff fluider Phasen behandelt (während Gläser zwar genauso keine Fernordnung haben, sich aber von ihrer inneren Beweglichkeit her deutlich von Flüssigkeiten unterscheiden). Während also Festkörper energie- und Gase entropiedominiert sind, sind Flüssigkeiten durch ein Wechselspiel dieser beiden Größen bestimmt. Einerseits verhindert die fehlende langreichweitige Ordnung im Vergleich zum kristallinen Festkörper das Ausnutzen entsprechender Symmetrien und begrenzt den Anwendungsbereich z. B. von Gittermodellen. Andererseits lässt die im Vergleich zu Gasen viel größere Dichte störungstheoretische Ansätze ausgehend vom idealen Gas scheitern, so dass die theoretische Modellierung erheblich erschwert ist. Trotz dieser konzeptionellen Schwierigkeiten konnten im Laufe des letzten Jahrhunderts bemerkenswerte methodische Fortschritte in der statistischen Beschreibung homogener einfacher Flüssigkeiten erzielt werden, so dass diese in der Zwischenzeit als gut verstanden bezeichnet werden können [25]. In diesem Zusammenhang sei insbesondere auf die Ornstein-Zernike-Theorie [22, 25] und darauf aufbauende Integralgleichungen sowie auf die Entwicklung der klassischen Dichtefunktionaltheorie [22–24] verwiesen.

Die Untersuchung komplexer oder inhomogener Flüssigkeiten ist jedoch deutlich aufwändiger [24]. Solche Systeme stellen eine Vielzahl neuer Phänomene bereit und sind vielfältiger Gegenstand aktueller Forschung. Wegen des oben erwähnten großen Unterschieds der beteiligten Längenskalen in Systemen mit einer Grenzfläche stoßen statistische Theorien, die auf der mikroskopischen Wechselwirkung der Teilchen aufbauen, allein vom numerischen Aufwand her an ihre Grenzen. Einen allgemeinen Ansatz zur Beschreibung der statistischen Eigenschaften inhomogener Systeme stellt die Yvon-Born-Green-Hierarchie dar [25, 84], die in Verbindung mit der Ornstein-Zernike-Gleichung zur Bestimmung des Dichteprofiles an einer Grenzfläche benutzt werden kann [22, 26–28]. Allerdings sind solche mikroskopischen Theorien wegen des dazu notwendigen hohen numerischen Aufwands nicht geeignet, Strukturen auf größeren Längenskalen zu beschreiben, wie sie z. B. bei Kolloiden an Grenzflächen auftreten, deren Durchmesser im Nano- oder gar im Mikrometerbereich und damit um Größenordnungen über dem Moleküldurchmesser der Fluide liegen. Für solche Systeme haben sich phänomenologische Modelle wie die Kapillarwellentheorie bewährt, bei der die statistische Betrachtung

tung der Grenzflächeneigenschaften von einer effektiven, thermodynamisch motivierten Hamiltonfunktion (Hamiltonian) ausgeht, die auch klassische Kapillaritätseffekte beschreibt, wie wir im letzten Kapitel sehen werden.

Wir werden nun im folgenden Abschnitt zunächst einige allgemeine Eigenschaften von fluiden Grenzflächen darstellen. Anschließend stellen wir den Kapillarwellen-Hamiltonian vor, der auch im weiteren Verlauf dieser Arbeit von zentraler Bedeutung ist, und besprechen einige wichtige statistischen Eigenschaften der Kapillarwellentheorie. Am Ende des Kapitels werden wir dann schließlich auf mikroskopische Theorien zur Beschreibung von fluiden Grenzflächen eingehen, um deren Verbindung zum phänomenologischen Kapillarwellen-Hamiltonian aufzuzeigen und insbesondere die Grenzen seiner Gültigkeit auf molekularen Längenskalen darzustellen.

## 2.1 Fluide Grenzflächen

An der Grenzfläche zwischen zwei fluiden Phasen I und II gehen die Volumen- (oder Bulk-) Eigenschaften der einen Phase in diejenigen der anderen über. Bei diesen beiden Phasen kann es sich z. B. um zwei nicht mischbare Flüssigkeiten wie Wasser und Öl, um eine Flüssigkeit und ein Gas(gemisch) wie bei der allgegenwärtigen Wasser-Luft-Grenzfläche oder um eine Flüssigkeit und ihren Dampf im thermodynamischen Gleichgewicht handeln.

Haben die beiden Phasen I und II unterschiedliche Massendichten  $\varrho_{\text{II}} > \varrho_{\text{I}}$ , bildet sich in einem homogenen Gravitationsfeld

$$V_{\text{grav}} = mgz, \quad (2.1)$$

im Gleichgewicht eine flache Grenzfläche zwischen den beiden Phasen aus, die wir senkrecht zur  $z$ -Achse bei  $z = 0$  wählen und bei der sich die dichtere Phase II unter der leichteren anordnet. In Gl. (2.1) ist  $g$  die Gravitationskonstante und  $m$  die Masse der Fluidteilchen.

In der (makroskopischen) thermodynamischen Beschreibung ist eine Vergrößerung der Grenzfläche durch einen zusätzlichen Arbeitsterm  $\gamma dA$  mit der Oberflächenspannung  $\gamma$  zu berücksichtigen, so dass wir für die Gibbsche Fundamentalform der freien Energie des Systems

$$d\mathcal{F} = -SdT - pdV + \mu dN + \gamma dA \quad (2.2)$$

mit dem Volumen  $V$ , dem Druck  $p$  und der Entropie  $S$  erhalten. Die Brücke zur statistischen Mechanik bilden die thermodynamischen Potentiale, also die freie Energie  $\mathcal{F} = -pV + \mu N + \gamma A$  im kanonischen Ensemble (Temperatur  $T$ , Volumen  $V$  und Teilchenzahl  $N$  vorgegeben) bzw. das großkanonische Potential  $\Omega = \mathcal{F} - \mu N = -pV + \gamma A$  bei vorgegebenem  $V$ ,  $T$  und chemischem Potential  $\mu$  [24].

Bei gekrümmten Grenzflächen ist allerdings zusätzlich zu beachten, dass über die Grenzfläche hinweg ein Druckunterschied

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (2.3)$$

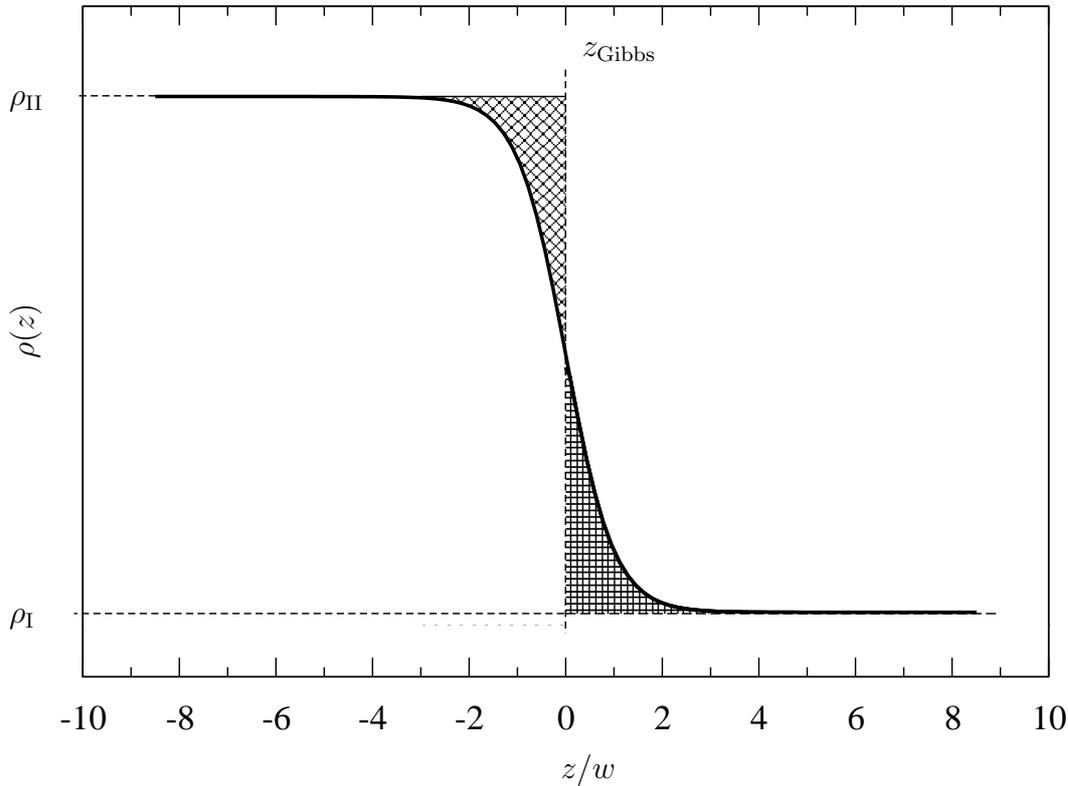


Abbildung 2.1: Typischer Verlauf des (Teilchen-)Dichteprofiles  $\rho(z)$  über die Grenzfläche zwischen zwei fluiden Phasen I und II mit den Volumendichten  $\rho_I$  und  $\rho_{II}$  nach van der Waals (vgl. Gl. (2.4)). Die Angleichung des Dichteprofiles an die jeweilige Bulk-dichte läuft außerhalb des kritischen Bereichs innerhalb weniger Moleküldurchmesser  $\sigma$  ab. Eingezeichnet ist auch die Gibbsche Grenzfläche, die so gewählt wird, dass sich die Dichteunterschiede ober- und unterhalb dieser „scharfen“ Hilfsgrenzfläche genau ausgleichen, dass also die schraffierten Bereiche denselben Flächeninhalt haben.

der sog. Laplace-Druck, auftritt [19, 85]. Dabei sind  $R_1$  und  $R_2$  die Hauptkrümmungsradien der Oberfläche. Gleichung (2.3) bildet die Grundlage vieler Kapillaritätseffekte wie dem Aufsteigen von Flüssigkeiten in Röhren oder der Tropfenform; Gl. (2.3) beschreibt aber auch den erhöhten Druck im Inneren eines Luftballons, der durch die Spannung der Gummihülle ausgeglichen wird. Die linearisierte Laplace-Gleichung wird auch in dieser Arbeit eine wichtige Rolle zur Bestimmung der Gleichgewichtsmeniski (mit  $\Delta p = 0$ ) spielen. In Abschnitt 2.3.2 werden wir die Grenzflächenkrümmungen im Zusammenhang mit Korrekturen zum Kapillarwellen-Hamiltonian besprechen, die phänomenologisch häufig als eine systematische Entwicklung in den Gradienten und (lokalen) Krümmungen der Grenzfläche angesetzt werden (dies führt z. B. auf den Helfrich-Hamiltonian, der allerdings bei der Beschreibung von fluiden Grenzflächen an Grenzen stößt, siehe unten und [86–88]).

Auf mikroskopischen Längenskalen, bei denen die Fluide mit einer molekularen

Auflösung betrachtet werden, stellt das Bild einer scharfen Grenzfläche eine Näherung dar. Vielmehr ist dann von einem kontinuierlichen Übergang der Dichteprofile von einer Phase in die andere auszugehen, wie van der Waals schon 1894 in seiner Arbeit „Thermodynamische Theorie zur Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung“ ausgeführt hat [108]. In seinem Modell werden Dichtegradienten mit einem Aufschlag in der Dichte der freien Energie bestraft, die es im Gleichgewicht zu minimieren gilt:  $\partial^2 \rho / \partial z^2 + \partial_\rho V[\rho(z)] = 0$  (wobei wir hier nur Änderungen der Teilchendichte  $\rho(z)$  senkrecht zur Grenzfläche betrachten) [85]. Setzen wir (ähnlich dem Landau-Ginzburg-Modell, vgl. [85]) ein Doppelmuldenpotential vierter Ordnung,  $V \sim [\rho(z) - \rho_I]^2 [\rho_{II} - \rho(z)]^2$ , für die Dichte an, erhalten wir das bekannte van der Waals-Profil, das durch den Tangens hyperbolicus

$$\rho(z) = \rho_{II} - (\rho_{II} - \rho_I) \tanh(-z/w) \quad (2.4)$$

bestimmt ist. Der Übergang der Teilchendichten in  $z$ -Richtung findet auf einer Längenskala  $w$  statt, die auch als intrinsische Dicke der Grenzschicht bezeichnet wird und typischerweise in der Größenordnung der Korrelationslänge  $\xi_b$  der Fluide I und II liegt, welche wiederum abseits des kritischen Punktes von der Größenordnung des Moleküldurchmessers  $\sigma$  der Fluide ist. In Abb. 2.1 ist der Verlauf des Dichteprofiles nach Gl. (2.4) schematisch dargestellt.

Genau genommen sollte also nicht von einer scharfen Grenzfläche, sondern besser von einem Grenzbereich gesprochen werden. Häufig behilft man sich mit einer mathematischen Hilfskonstruktion, die auf Gibbs zurückgeht [20]. Diese sog. *Gibbs dividing surface* bei  $z = z_{\text{Gibbs}}$  ist durch die Bedingung

$$\int_{-\infty}^{z_{\text{Gibbs}}} dz (\rho_{II} - \rho(z)) = \int_{z_{\text{Gibbs}}}^{\infty} dz (\rho(z) - \rho_I) \quad (2.5)$$

festgelegt, wobei  $\rho_{I,II} = \rho(z \rightarrow \pm\infty)$  die Teilchendichten der Phasen I bzw. II im Volumen (bzw. Bulk) bezeichnen [20, 24]. In Gl. (2.5) ist also eine „scharfe“ oder mittlere Grenzflächenposition  $z_{\text{Gibbs}}$  durch die Vorschrift festgelegt, dass sich die Dichteunterschiede ober- und unterhalb von  $z_{\text{Gibbs}}$  genau ausgleichen (vgl. die Darstellung in Abb. 2.1).

In den folgenden Abschnitten werden wir die thermischen Fluktuationen des durch Gl. (2.4) beschriebenen intrinsischen Grenzflächenprofils um seine z. B. durch  $z_{\text{Gibbs}}$  gegebene (planare) Gleichgewichtsposition betrachten. Diese Fluktuationen führen zu einer Verbreiterung  $W$  der Grenzflächenregion zusätzlich zur durch Dichtefluktuationen im Volumen verursachten intrinsischen Breite  $w$  [89] (vgl. Abb. 2.1). Für Wellenlängen oberhalb der molekularen Skala werden die Fluktuationen der mittleren Grenzflächenposition durch Kapillarwellen beschrieben, auf deren statistische Eigenschaften wir nun genauer eingehen werden.

## 2.2 Kapillarwellentheorie

In der Kapillarwellentheorie werden langwellige Fluktuationen der Grenzfläche um ihre Gleichgewichtslage  $z = 0$  untersucht. Es wird angenommen, dass Abweichungen von

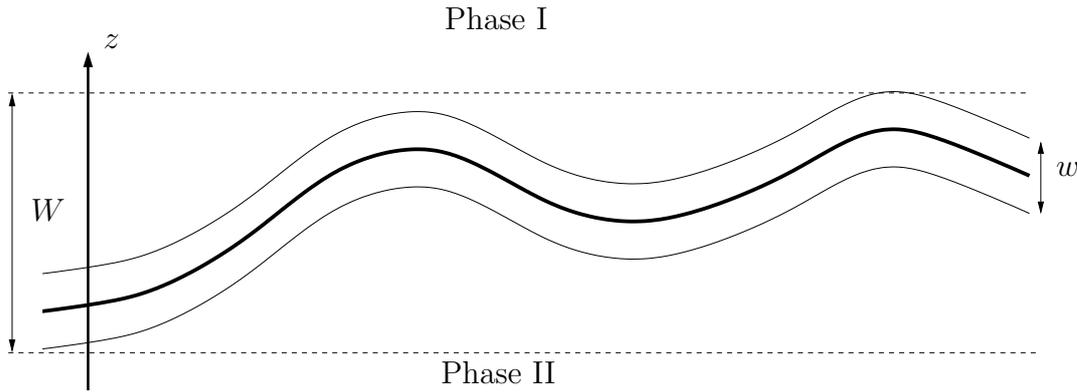


Abbildung 2.2: Darstellung der Fluktuationen des intrinsischen Grenzflächenprofils. Dabei bezeichnet  $w$  die Dicke des intrinsischen Profils, während  $W$  die thermische Verbreiterung der Grenzfläche durch die Fluktuationen der Gibbschen Grenzfläche, also durch die Kapillarwellen, beschreibt [24].

der flachen Grenzfläche klein sind und dass die Grenzfläche sich als eine Funktion der lateralen Koordinaten  $\mathbf{x} = (x, y)$  schreiben lässt, dass also sowohl Überhänge als auch Einschlüsse der einen Phase in die andere vernachlässigt werden können. Dann lässt sich jeder Punkt der Grenzfläche durch die Monge-Parametrisierung  $(x, y, z = u(x, y)) = (\mathbf{x}, u(\mathbf{x}))$  darstellen. In diesem Bild wird die Grenzschicht zwischen den zwei Phasen also näherungsweise durch eine zweidimensionale Fläche beschrieben, die häufig als die schon besprochene *Gibbs dividing surface* interpretiert wird. Die Arbeit (oder freie Energie), die für Fluktuationen  $u$  um die flache Gleichgewichtslage aufgebracht werden muss, die eine Wellenlänge sehr viel größer als die molekulare Längenskala  $\sigma$  und die Bulk-Korrelationslänge  $\xi_b$  haben, setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen. Der erste ist durch die mit den Fluktuationen verbundene Flächenänderung multipliziert mit der Oberflächenspannung gegeben,

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{F}_{\text{men}} &= \gamma \Delta A \\ &= \gamma \int_{S_{\text{men}}} d^2x \left[ \sqrt{1 + (\nabla u)^2} - 1 \right], \end{aligned} \quad (2.6)$$

wobei  $S_{\text{men}}$  die Projektion der Grenzfläche auf die Ebene  $z = 0$  bezeichnet. In Gl. (2.6) wird also die Gültigkeit der makroskopischen thermodynamischen Beziehung (2.2) vorausgesetzt. Der Ansatz (2.6) wird in der Literatur auch als *Drumhead-Modell* bezeichnet und spielt eine bedeutende Rolle in der statistischen Feldtheorie, da es die freie Energie im langwelligen Grenzfall für eine ganze Klasse von Grenzflächenmodellen darstellt. Der zweite Beitrag zur Änderung der freien Energie bei einer Grenzflächenfluktuation  $u$  ist die Arbeit

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{F}_{\text{grav}} &= \frac{1}{2} (\varrho_{\text{II}} - \varrho_{\text{I}}) g \int_{S_{\text{men}}} d^2x u(\mathbf{x})^2 \\ &= \frac{\gamma}{2} \int_{S_{\text{men}}} d^2x \frac{u(\mathbf{x})^2}{\lambda_c^2} \end{aligned} \quad (2.7)$$

gegen das Gravitationspotential  $V_{\text{grav}}$  aus Gl. (2.1), wobei  $\varrho_i$  die Massendichte des Fluids  $i$  ist (anstatt der sonst in diesem Kapitel betrachteten Teilchendichte). In der zweiten Zeile in Gl. (2.7) haben wir die Kapillarlänge

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{\gamma}{|\varrho_{\text{II}} - \varrho_{\text{I}}|g}} \quad (2.8)$$

eingeführt, die auch aus klassischen Kapillaritätsproblemen bekannt ist. Beispielsweise gibt sie die Relaxationslänge für den exponentiellen Abfall des Meniskusprofils an einer Wand an. Im Allgemeinen ist die Kapillarlänge sehr viel größer als die molekulare Längenskala der Flüssigkeiten. Für die Grenzflächen einfacher molekularer Flüssigkeiten mit ihrem Dampf liegt  $\lambda_c$  typischerweise im Millimeterbereich, bei der allgegenwärtigen Wasser-Luft-Grenzfläche gilt  $\lambda_c = 2,7 \text{ mm}$  (bei  $T = 20^\circ\text{C}$  und Normaldruck). Bei komplexen Flüssigkeiten ist dies jedoch nicht unbedingt der Fall. Wegen der sehr kleinen Oberflächenspannung liegt  $\lambda_c$  bei den in [90] untersuchten Polymer-Kolloid-Mischungen im Mikrometerbereich, was zu interessanten neuen Eigenschaften der Grenzfläche führt [82], auf die wir später noch einmal kurz zu sprechen kommen wollen.

In der Form (2.6) und (2.7) ist das Kapillarwellenmodell zu schwierig, um exakt behandelt zu werden. Im Falle langwelliger Anregungen, wenn sich also die Amplituden der Fluktuationen nur langsam ändern,  $|\nabla u| \ll 1$ , kann die Wurzel in Gl. (2.6) jedoch entwickelt werden. Dann erhalten wir insgesamt für die bei Fluktuationen aufzubringende freie Energie

$$\mathcal{H}_{\text{cw}} = \frac{\gamma}{2} \int_{S_{\text{men}}} d^2x \left[ (\nabla u(\mathbf{x}))^2 + \frac{u(\mathbf{x})^2}{\lambda_c^2} \right]. \quad (2.9)$$

Der effektive Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  ist als Kapillarwellen-Hamiltonian bekannt und ein sehr häufig verwendetes phänomenologisches Modell zur Beschreibung von Grenzflächenfluktuationen, das ursprünglich 1965 von Buff, Lovett und Stillinger eingeführt und diskutiert worden war und deswegen auch als BLS-Modell bekannt ist [35].<sup>1</sup> Buff *et al.* hatten in Gl. (2.9) jedoch nicht die makroskopische, experimentell gemessene Oberflächenspannung verwendet, sondern eine „nackte“ Oberflächenspannung  $\gamma_{\text{bare}}$ , zu der dann noch ein Kapillarwellenbeitrag hinzukommt. Unsere thermodynamische Motivation von Gl. (2.9) setzt allerdings die Verwendung der makroskopischen Oberflächenspannung voraus [31, 32], die auch in Experimenten gemessen wird.

Das Kapillarwellenmodell in Gl. (2.9) beruht auf der Annahme, dass sich wichtige Eigenschaften, die mit den langwelligigen Grenzflächenfluktuationen zusammenhängen, durch einen effektiven Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}[u(\mathbf{x})]$  beschreiben lassen, der die Kosten an freier Energie der Fluktuationen in Abhängigkeit nur von der Position einer *mittleren*

---

<sup>1</sup>Kapillarwellen sind natürlich auch aus der Hydrodynamik bekannt [91, 92] und waren schon viel früher von Smoluchowski 1908 und von Mandelstam 1913 eingeführt worden [93, 94], vgl. zur Hydrodynamik auch [83]. Auch die Kapillarlänge  $\lambda_c$  ist aus der Hydrodynamik bekannt: Für Wellenlängen sehr viel kleiner als  $\lambda_c$  ist die Dispersionsrelation der Oberflächenwellen von Flüssigkeiten durch die Kapillarwellen bestimmt,  $\omega^2 \sim k^3$ , während für Wellenlängen deutlich größer als der Kapillarlänge Gravitationswellen mit  $\omega^2 \sim k$  dominieren.

Grenzfläche beschreibt (und zusätzlich nur lokal von dieser abhängt!). Hinter diesem effektiven Hamiltonian steckt natürlich die Vorstellung, dass er sich – zumindest prinzipiell – durch Integration über alle (Volumen-)Freiheitsgrade, die bei der effektiven Beschreibung der Grenzfläche nicht direkt betrachtet werden, aus einem mikroskopischen Modell ableiten lässt [52]. Zunächst stellt der Kapillarwellen-Hamiltonian (2.9) aber ein phänomenologisches Modell dar, in dem die Oberflächenspannung ein äußerer Parameter ist, der durch eine mikroskopische Rechnung oder ein Experiment zusätzlich bestimmt werden muss. Für fluide Grenzflächen ist die Ableitung des Hamiltonian (2.9) aus einer mikroskopischen Theorie sehr schwierig. Wir werden in Abschnitt 2.3 genauer auf diesen Punkt eingehen und dabei insbesondere auf die Arbeit von Mecke und Dietrich [89] bezug nehmen, die  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  (plus Korrekturen) mit Hilfe einer Entwicklung in lokale Krümmungen aus einem Dichtefunktionalansatz ableiten. Zuvor wollen wir jedoch einige wichtige Eigenschaften des Kapillarwellenmodells besprechen, die sich aus dem Hamiltonian (2.9) ergeben. Dabei werden wir uns an der Darstellung in [95] orientieren.

Aus feldtheoretischer Sicht ist  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  der Hamiltonian eines Gaußschen Modells. Die statistischen Eigenschaften des Grenzflächenfeldes  $u(\mathbf{x})$  (das die Eigenschaften der Grenzfläche auf einer vergrößerten Längenskala widerspiegelt, s. u.) lassen sich damit durch Funktionalintegrale exakt berechnen, wie wir nun darstellen werden. Wegen der Translationssymmetrie parallel zur Grenzfläche ist es sinnvoll, in den Fourierraum zu wechseln,

$$u(\mathbf{x}) = \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) \hat{u}(\mathbf{q}), \quad (2.10)$$

wobei die Fourierkoeffizienten durch

$$\hat{u}(\mathbf{q}) = \int d^2x \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) u(\mathbf{x}) \quad (2.11)$$

definiert sind. Im Fourierraum entkoppeln die Beiträge der einzelnen Moden zum Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$ , der dann durch

$$\mathcal{H}_{\text{cw}}[\hat{u}(\mathbf{q})] = \frac{1}{2} \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} E(q) |\hat{u}(\mathbf{q})|^2 \quad (2.12)$$

gegeben ist mit der Energiedichte  $E(q) = \gamma(q^2 + \lambda_c^{-2})$  und  $q = |\mathbf{q}|$  [95]. In der Kapillarwellentheorie wird der effektive Hamiltonian (2.9) als Boltzmanngewicht verwendet, das die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P[u(\mathbf{x})] = \frac{1}{\mathcal{N}} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_{\text{cw}}[u(\mathbf{x})]}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.13)$$

$$\text{bzw.} \quad P[\hat{u}(\mathbf{q})] = \frac{E(q)}{\pi k_{\text{B}}T} \exp\left(-\frac{E(q)|\hat{u}(\mathbf{q})|^2}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.14)$$

für die Grenzflächenkonfiguration  $u(\mathbf{x})$  bzw. die Fouriermoden  $\hat{u}(\mathbf{q})$  bestimmt [95]. Wegen der Entkopplung in  $\mathcal{H}_{\text{cw}}[\hat{u}(\mathbf{q})]$  lässt sich der Normierungsfaktor für die Fouriermoden  $\hat{u}(\mathbf{q})$  direkt angeben. Die Berechnung der Mittelwerte physikalischer Größen

$A[u(\mathbf{x})]$ , die als Funktionale von  $u(\mathbf{x})$  ausgedrückt werden können, erfolgt mit Hilfe der Funktionalintegrale

$$\begin{aligned} \langle A[u(\mathbf{x})] \rangle &= \frac{1}{\mathcal{N}} \int \mathcal{D}u \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_{\text{cw}}[u(\mathbf{x})]}{k_{\text{B}}T}\right) A[u(\mathbf{x})] \\ &= \prod_{\mathbf{q} \in \mathbb{R}^2/2} \int_{-\infty}^{\infty} d(\text{Re } \hat{u}(\mathbf{q})) \int_{-\infty}^{\infty} d(\text{Im } \hat{u}(\mathbf{q})) P[\hat{u}(\mathbf{q})] A[\hat{u}(\mathbf{q})], \quad (2.15) \end{aligned}$$

die am besten durch die zweite Beziehung im Fourierraum ausgewertet werden. Da die Höhe  $u$  des Grenzflächenprofils reell ist, gilt  $\hat{u}(\mathbf{q}) = \hat{u}(-\mathbf{q})^*$ , so dass Real- und Imaginärteil nicht unabhängig sind. Deswegen läuft das Produkt in der zweiten Zeile von Gl. (2.15) nur über geeignet diskretisierte  $\mathbf{q}$ -Vektoren eines Halbraums  $\mathbb{R}^2/2$ . Die Normierungskonstante  $\mathcal{N}$  stellt die Regularisierung des Funktionalintegrals im Ortsraum sicher, so dass  $\langle 1 \rangle = 1$  gilt und die Erwartungswerte endlich bleiben. Eine ausführliche Besprechung des Wiener-Maßes  $\mathcal{D}u$  im Orts- und im Fourierraum ist in [96] zu finden.

In den folgenden Abschnitten werden wir sowohl die Varianz  $W^2 = \langle u(0)^2 \rangle$  von  $u(\mathbf{x})$  bestimmen, die die Verteilung der Grenzflächenhöhen  $u$  an einer lateralen Position  $\mathbf{x}$  kennzeichnet und deren Wurzel  $W$  als Dicke der Grenzschicht (ohne die intrinsische Dicke  $w$ ) interpretiert werden kann, als auch laterale Korrelationen  $\mathbf{G}(|\mathbf{x} - \mathbf{y}|) = \langle u(\mathbf{x})u(\mathbf{y}) \rangle$  der Grenzflächenhöhen  $u(\mathbf{x})$  und  $u(\mathbf{y})$  an verschiedenen Orten,  $\mathbf{x} - \mathbf{y} \neq 0$ , berechnen. Wegen der Translationssymmetrie parallel zur flachen Gleichgewichtsgrenzfläche hängen diese nur von der Differenz  $\mathbf{x} - \mathbf{y}$  ab.

### 2.2.1 Dicke der Grenzschicht

Im Gaußschen Kapillarwellenmodell für die Grenzflächenfluktuationen lässt sich die Verteilung  $P[u_0]$  für die Wahrscheinlichkeit, die Grenzflächenhöhe für eine beliebige, aber feste laterale Koordinate  $\mathbf{x} = 0$  an einer bestimmten Position  $u_0 = u(\mathbf{x} = 0)$  zu finden, direkt angeben [95, 97, 98]. Unter Verwendung der Fourierdarstellung (2.10) des Grenzflächenfeldes  $u(\mathbf{x})$  erhalten wir die Gaußverteilung [95]

$$\begin{aligned} P[u_0] &= \langle \delta(u_0 - u(\mathbf{x})) \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{2\pi} \exp(ipu_0) \int \mathcal{D}\hat{u}(\mathbf{q}) \\ &\quad \times \frac{E(q)}{\pi k_{\text{B}}T} \exp\left(-\frac{E(q)}{k_{\text{B}}T} [(\text{Re}\hat{u}(\mathbf{q}))^2 + (\text{Im}\hat{u}(\mathbf{q}))^2] - 2ip(\text{Re}\hat{u}(\mathbf{q}))\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi W^2}} \exp\left(-\frac{u_0^2}{2W^2}\right) \quad (2.16) \end{aligned}$$

für die Höhe  $u_0$  der Grenzfläche, wobei wir ausgenutzt haben, dass sich das Gaußsche Funktionalintegral über  $\mathcal{D}\hat{u}$  analytisch ausführen lässt. In der letzten Zeile von

Gl. (2.16) haben wir [22]

$$\begin{aligned}
W^2 &= \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \frac{k_B T}{E(q)} \\
&= \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{dq}{2\pi} \frac{k_B T}{\gamma} \frac{q}{q^2 + \lambda_c^{-2}} \\
&= \frac{k_B T}{4\pi\gamma} \ln \frac{1 + q_{\max}^2 \lambda_c^2}{1 + q_{\min}^2 \lambda_c^2}
\end{aligned} \tag{2.17}$$

für die Dicke der Grenzschicht gesetzt. Die Integralgrenzen  $q_{\min}$  und  $q_{\max}$  wurden wegen der bekannten kurz- und langwelligen Divergenz des Kapillarwellen-Hamiltonian eingeführt, die jedoch beide durch Abschneideparameter (*Cutoffs*) behandelt werden können, die eine physikalische Interpretation erlauben. Die physikalische Bedeutung des oberen (kurzwelligen) Cutoffs  $q_{\max}$  ist dadurch gegeben, dass die Beschreibung der Grenzfläche durch ein Feld  $u(\mathbf{x})$  und einen effektiven Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  nur auf einer vergrößerten Längenskala möglich ist und im molekularen Bereich seine Gültigkeit verliert. Die natürliche Wahl für  $q_{\max}$  ist somit durch die (inverse) molekulare Längenskala  $2\pi/\sigma$  der Fluide gegeben, an der das Kapillarwellenmodell keine sinnvolle Beschreibung der Grenzflächenfluktuationen mehr darstellt.<sup>2</sup> Der untere (langwellige) Cutoff  $q_{\min} = 2\pi/L$  ist durch die laterale Ausdehnung  $L$  (für  $S_{\text{men}} = L \times L$ ) der Grenzfläche bestimmt. Wenn  $L$  größer als die Kapillarlänge  $\lambda_c$  ist, kann  $q_{\min} = 0$  gesetzt werden, so dass langwellige Fluktuationen nur durch den Einfluss der Gravitation, also durch den „Masseterm“ im Gaußschen Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$ , unterdrückt werden. In diesem Fall wird Gl. (2.17) zu [24]

$$W^2 \approx \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \frac{\lambda_c}{\sigma}, \tag{2.18}$$

divergiert also für verschwindende Gravitation  $g \rightarrow 0$  wie  $W^2 \propto -\ln g$ . Geht die Kapillarlänge gegen unendlich,  $\lambda_c \rightarrow \infty$ , ist die Dicke  $W$  der Grenzfläche nur für endliche Systemausdehnungen  $L$  definiert und wächst wie  $W^2 \propto \ln L/\sigma$  bei zunehmendem  $L$ . Obwohl diese Infrarotdivergenz von  $W^2$  bei  $g \rightarrow 0$  und  $L \rightarrow \infty$  sehr langsam ist (logarithmisch), ist sie doch von prinzipiellem Interesse, weil sie mit den Goldstone-Moden der Grenzfläche verbunden ist. Da die Grenzfläche bei verschwindender Gravitation die (kontinuierliche) Translationssymmetrie des zugrundeliegenden mikroskopischen Hamiltonian *spontan* bricht, muss ihre Existenz nach dem Goldstone-Theorem einhergehen mit der Existenz von leicht anregbaren langwelligen Moden, deren Energie im Limes  $g \rightarrow 0$  verschwindet. Anschaulich ist das leicht zu begründen: Wegen der Translationsinvarianz bei verschwindender Gravitation kostet das vertikale Verschieben der flachen Gleichgewichtsgrenzfläche überhaupt keine Energie. Aus Stetigkeitsgründen kann dann angenommen werden, dass Fluktuationen, die nur wenig von einer vertikalen Verschiebung der gesamten Grenzfläche abweichen, also genau die langwelligen Anregungen, nur wenig Energie kosten [99]. Ursprünglich wurden Goldstone-Bosonen in

---

<sup>2</sup>Die Wahl von  $q_{\max}$  ist jedoch nicht eindeutig festgelegt; statt des Moleküldurchmessers  $\sigma$  wird häufig auch die Bulk-Korrelationslänge  $\xi_b$  verwendet [95]. Fernab des kritischen Punktes sind diese jedoch zumindest bei einfachen Flüssigkeiten von derselben Größenordnung [24].

der Elementarteilchenphysik zur Beschreibung spontaner Symmetriebrechung in der Quantenfeldtheorie verwendet, so geht z. B. die Brechung der chiralen Symmetrie in der Quantenchromodynamik mit der Existenz der Pionen als (Pseudo-) Goldstone-Bosonen einher [100]. Die Bedeutung dieses Konzepts reicht jedoch weit über die Elementarteilchenphysik hinaus und ist auch in der Statistischen Physik wichtig, da die Goldstone-Moden in allen Systemen bei der spontanen Brechung einer kontinuierlichen Symmetrie auftreten [48, 49, 99]. Als bekannte Beispiele sind hier Phononen in Festkörpern, Spinwellen in Ferromagneten, Direktorfluktuationen in nematischen Flüssigkristallen und eben Kapillarwellen an fluiden Grenzflächen zu nennen.

Die Bedeutung der langwelligen Fluktuationen oder Kapillarwellen hängt stark von der Dimension des betrachteten Systems ab. Die obigen Ergebnisse lassen sich direkt auf den allgemeinen Fall einer  $(D-1)$ -dimensionalen Grenzfläche in einem  $D$ -dimensionalen System übertragen. In Abhängigkeit der Dimension ergibt das Integral (2.17) im Limes  $g \rightarrow 0$  dann [24, 32]

$$\begin{aligned}
 W^2 &\propto \frac{k_B T}{\gamma} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} d^D q \frac{1}{q^2} \\
 &\propto \begin{cases} \frac{k_B T}{\gamma} L^{3-D} & D < 3 \\ \frac{k_B T}{\gamma} \ln(L/\sigma) & D = 3 \\ \frac{k_B T}{\gamma} \sigma^{3-D} & D > 3. \end{cases} \quad (2.19)
 \end{aligned}$$

Für  $D > 3$  ist  $W^2$  also unabhängig von  $\lambda_c$  und der Systemgröße  $L$ , und es findet kein Aufrauen der Grenzfläche mehr statt. In zweidimensionalen Systemen,  $D = 2$ , wächst die Dicke der Grenzfläche dagegen mit der Wurzel der Grenzflächenausdehnung an,  $W^2 \propto L$ , ist jedoch unabhängig vom kurzwelligen Cutoff  $2\pi/\sigma$ . Der Übergang zwischen diesen beiden Regimen findet gerade bei dreidimensionalen Systemen (mit zweidimensionalen Grenzflächen) statt, in denen die Grenzfläche nur logarithmisch divergiert.

### 2.2.2 Korrelationen im Kapillarwellen-Modell

Nachdem wir im letzten Abschnitt die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P[u_0]$  der Grenzflächenhöhen an einem bestimmten Punkt bestimmt und dabei gesehen haben, dass ihre Breite  $W$  wegen der starken thermischen Fluktuationen der langwelligen Kapillarwellen bei verschwindender Gravitation und unendlicher Systemgröße divergiert, wollen wir nun Korrelationen der Grenzflächenpositionen an zwei verschiedenen Punkten  $\mathbf{x}$  und  $\mathbf{y} \neq \mathbf{x}$  untersuchen. Diese Korrelationen sind für uns hier von besonderem Interesse, da wir in den folgenden Kapiteln die effektiven Wechselwirkungen zwischen Kolloiden an der Grenzfläche berechnen wollen, die durch die Unterdrückung der korrelierten Fluktuationen durch die Kolloide vermittelt werden.

Wegen der Entkopplung der Beiträge der einzelnen Fouriermoden  $\widehat{u}(\mathbf{q})$  im Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}[\widehat{u}(\mathbf{q})]$  lässt sich die Korrelationsfunktion der Fourieramplituden direkt aus Gl. (2.15) zu

$$\begin{aligned}\widehat{\mathbf{G}}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') &= \langle \widehat{u}(\mathbf{q}) \widehat{u}(\mathbf{q}') \rangle \\ &= \frac{k_{\text{B}}T}{\gamma} \frac{1}{q^2 + \lambda_c^{-2}} \delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}'),\end{aligned}\quad (2.20)$$

bestimmen, wobei die  $\delta$ -Funktion die Entkopplung der einzelnen Moden zum Ausdruck bringt. Da der Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  quadratisch in den  $\widehat{u}(\mathbf{q})$  ist, ergibt sich Gl. (2.20) natürlich auch sofort aus dem Gleichverteilungssatz.

Durch Fourierrücktransformation bestimmen wir aus Gl. (2.20) die Höhenkorrelationsfunktion  $\mathbf{G}(|\mathbf{x} - \mathbf{y}|) = \langle u(\mathbf{x}) u(\mathbf{y}) \rangle$  der Grenzflächenfluktuationen zu

$$\begin{aligned}\mathbf{G}(|\mathbf{x} - \mathbf{y}|) &= \frac{k_{\text{B}}T}{\gamma} \int_0^\infty \frac{dq q}{(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\varphi e^{iq|\mathbf{x}-\mathbf{y}|\cos\varphi} \frac{1}{q^2 + \lambda_c^{-2}} \\ &= \frac{k_{\text{B}}T}{2\pi\gamma} \int_0^\infty dq q J_0(q|\mathbf{x} - \mathbf{y}|) \frac{1}{q^2 + \lambda_c^{-2}} \\ &= \frac{k_{\text{B}}T}{2\pi\gamma} K_0\left(\frac{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|}{\lambda_c}\right),\end{aligned}\quad (2.21)$$

wobei  $J_0$  die zylindrische Besselfunktion und  $K_0$  die modifizierte Besselfunktion zweiter Art ist. Für große Abstände  $r = |\mathbf{x} - \mathbf{y}| \gg \lambda_c$  finden wir aus Gl. (2.21) also (wie erwartet) einen modifizierten exponentiellen Abfall,  $\mathbf{G} \sim e^{-r/\lambda_c}/\sqrt{r}$ , wobei die Kapillarlänge  $\lambda_c$  die Korrelationslänge der Kapillarwellen darstellt. Für kleine Abstände  $r \ll \lambda_c$  ergibt sich aus dem asymptotischen Verhalten der Besselfunktion  $K_0$  für kleine Argumente jedoch  $2\pi\mathbf{G}(\mathbf{x}) \approx -(k_{\text{B}}T/\gamma) \ln(\gamma_E r/(2\lambda_c))$  mit der exponentierten Euler-Mascheroni-Konstanten  $\gamma_E \approx 1,781972$ . Da  $\lambda_c$ , wie oben besprochen, typischerweise einen makroskopischen Wert (im Millimeterbereich) annimmt, beschreibt Gl. (2.21) einen sehr langsamen Abfall der Korrelationen der Grenzflächenfluktuationen – wie es für Goldstone-Moden sein sollte. Für nanoskopische Kolloide spielt deren exponentieller Abfall bei sehr großen Abständen  $r > \lambda_c$  keine Rolle. Wir werden uns im weiteren Verlauf der Arbeit auf den für Teilchen mit Radien  $R \lesssim 10 \mu\text{m} \ll \lambda_c$  relevanten Bereich konzentrieren, in dem die Korrelationsfunktion  $\mathbf{G}$  einen sehr langsamen logarithmischen Abfall zeigt. Wie schon in der Einleitung angedeutet, führen die starken Korrelationen der thermischen Grenzflächenfluktuationen in diesem Regime zu einer thermischen Casimir-Kraft zwischen den Kolloiden. Bevor wir uns in den folgenden Kapiteln deren Berechnung zuwenden, wollen wir im nächsten Abschnitt noch skizzieren, wie sich die physikalischen Eigenschaften von fluiden Grenzflächen auf einer mikroskopischen Skala beschreiben lassen und dabei insbesondere auf Verbindungen der mikroskopischen Beschreibung zum Kapillarwellenmodell eingehen.

## 2.3 Mikroskopische Beschreibung von fluiden Grenzflächen

Die Gesetze der Thermodynamik, die Beziehungen zwischen makroskopischen statistischen Größen in thermischen Systemen beschreiben (wie z. B. dem Druck, der Temperatur, der Entropie oder auch der Oberflächenspannung in inhomogenen Systemen mit einer Grenzfläche), ergeben sich aus den phänomenologisch begründeten Hauptsätzen. Explizite Ausdrücke (oder Zustandsgleichungen) für diese makroskopischen Größen lassen sich aus den thermodynamischen Potentialen ableiten, deren Form allerdings nicht aus den Hauptsätzen bestimmt werden kann. Im Gegensatz zu diesem axiomatischen Zugang beruht die Statistische Mechanik darauf, die thermodynamischen Größen auf der Grundlage der mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen des (sehr großen) Systems zu bestimmen [84, 101]. Die thermodynamischen Hauptsätze lassen sich im Rahmen der Statistischen Mechanik aus den Eigenschaften sehr großer Systeme begründen. Dies ermöglicht zum einen die Verbindung der makroskopischen, phänomenologischen Beschreibung mit den mikroskopischen Details des betrachteten Systems mit Hilfe allgemeiner statistischer Betrachtungen (z. B. durch das Berechnen von Zustandsgleichungen). Zum anderen ergibt sich so auch die Möglichkeit, diejenigen *mesoskopischen* Längenskalen zu bestimmen, ab denen die (im Limes unendlich großer Systeme hergeleiteten) thermodynamischen Gesetze nicht mehr strikt gültig sind. Wir wollen hier nun einige Ergebnisse der statistischen Beschreibung inhomogener Flüssigkeiten mit einer planaren Grenzfläche skizzieren. Dabei liegt unser besonderes Augenmerk einerseits auf den langreichweitigen lateralen Korrelationen der Grenzflächenfluktuationen, andererseits wollen wir Verbindungen des im letzten Abschnitt beschriebenen phänomenologischen Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{cw}$  – der ja dann seinerseits durch das Funktionalintegral in Gl. (2.15) Ausgangspunkt für die Berechnung eines statistischen Erwartungswerts ist – mit den mikroskopischen Eigenschaften der zugrundeliegenden Fluide aufzeigen.

Im großkanonischen Ensemble (vorgegebenes Volumen, Temperatur und chemisches Potential) der Statistischen Mechanik lassen sich alle thermodynamischen Gleichgewichtseigenschaften des betrachteten Systems (also auch die Gleichgewichtsdichte  $\rho_{eq}$ ) aus dem großkanonischen Potential  $\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z}_{GK} = -pV$  bestimmen, wobei die großkanonische Zustandfunktion  $\mathcal{Z}_{GK}$  ein Funktional von  $\phi = \mu - V_{ext}$  mit dem chemischen Potential  $\mu$  und dem externen Potential  $V_{ext}$  ist. Die Dichtefunktionaltheorie klassischer Flüssigkeiten beruht nun auf der Tatsache, dass zwischen  $V_{ext}$  und der Gleichgewichtsdichte  $\rho_{eq}$  ein eindeutiger Zusammenhang besteht und sich  $\rho_{eq}$  deswegen auch aus der Minimierung des großkanonischen Potentials als Funktional der Dichte,  $\Omega[\rho]$ , bestimmen lässt. Dabei hängen großkanonisches Potential und freie Energie über die Legendre-Transformation

$$\Omega[\rho] = \mathcal{F}[\rho] - \int_V d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') \quad (2.22)$$

zusammen. Die Gleichgewichtsdichte  $\rho$  ergibt sich aus dem Variationsprinzip [22–24]

$$\left. \frac{\delta\Omega[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_{\text{eq}}} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \left. \frac{\delta\mathcal{F}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_{\text{eq}}} = \phi(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

Zur weiteren Rechnung muss also das Funktional  $\mathcal{F}[\rho]$  der freien Energie bekannt sein, was in den meisten Situationen allerdings nur näherungsweise möglich ist. Üblicherweise wird die freie Energie als Funktional der Dichte  $\rho$  gemäß  $\mathcal{F}[\rho] = \mathcal{F}^{\text{id}}[\rho] + \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]$  in einen idealen Gas-Anteil und Abweichungen davon aufgeteilt [24, 102]. Dabei enthält der Exzess-Anteil  $\mathcal{F}^{\text{ex}}$  sowohl die Beiträge des Wechselwirkungspotentials zwischen den Fluidteilchen als auch diejenigen eines etwaigen äußeren Potentials  $V_{\text{ext}}$ . Statt der Abspaltung des idealen Gas-Anteils ist ein häufig verwendeter Ausgangspunkt für weitere Rechnungen die Approximation der kurzreichweitigen Abstoßung der Fluidteilchen durch ein Harte-Kugel-Potential  $w_{\text{hs}}(r)$ , so dass das Paarwechselwirkungspotential  $w(r) \approx w_{\text{hs}}(r) + w_{\text{attr}}(r)$  lautet, wobei  $w_{\text{attr}}(r)$  den längerreichweitigen attraktiven Teil der Wechselwirkung beschreibt [24]. Das großkanonische Potential als Funktional der Dichte ist dann durch

$$\begin{aligned} \Omega[\rho] &= \int_V d^3r (f^{\text{hs}}(\rho(\mathbf{r})) - (\mu - V_{\text{ext}}(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r})) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_V d^3r \int_V d^3r' \rho(\mathbf{r}) w_{\text{attr}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (2.24)$$

gegeben, wobei die freie Energiedichte  $f^{\text{hs}}$  der Harte-Kugel-Flüssigkeit näherungsweise bekannt ist [24, 102].

Ausgehend von  $\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]$  wird die Hierarchie direkter Korrelationsfunktionen

$$c^{(k)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_k) = -\beta \left. \frac{\delta\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r}_1) \dots \delta\rho(\mathbf{r}_k)} \right|_{\rho=\rho_{\text{eq}}} \quad (2.25)$$

definiert. Das großkanonische Potential ist erzeugendes Funktional der Dichte-Dichte-Korrelationen, so dass man z. B. durch zweimaliges Ableiten

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \langle (\hat{\rho}(\mathbf{r}_1) - \rho_{\text{eq}}(\mathbf{r}_1)) (\hat{\rho}(\mathbf{r}_2) - \rho_{\text{eq}}(\mathbf{r}_2)) \rangle \\ &= -k_{\text{B}}T \frac{\delta^2\Omega}{\delta\phi(\mathbf{r}_1)\delta\phi(\mathbf{r}_2)} \\ &= \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_{\text{eq}}(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) - \rho_{\text{eq}}(\mathbf{r}_1)\rho_{\text{eq}}(\mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (2.26)$$

und analog höhere Dichtekorrelationsfunktionen erhält.

Die Korrelationsfunktionen (2.25) und (2.26) eröffnen einen alternativen Zugang zur Berechnung der Gleichgewichtseigenschaften inhomogener Flüssigkeiten durch die Lösung von Integralgleichungen, die auf der Ornstein-Zernike-Gleichung beruhen [40]: Über die Paarverteilungsfunktion  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/(\rho_{\text{eq}}(\mathbf{r}_1)\rho_{\text{eq}}(\mathbf{r}_2))$  wird die totale Korrelationsfunktion  $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1$  eingeführt. Diese hängt über die (inhomogene) Ornstein-Zernike-Gleichung

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int_V d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') c^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}') h(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2) \quad (2.27)$$

mit der direkten Korrelationsfunktion  $c^{(2)}$  aus Gl. (2.25) zusammen – zu ihrer Lösung wird allerdings bekanntermaßen noch eine „Brückenfunktion“ benötigt, die eine zweite Beziehung zwischen  $h$  und  $c^{(2)}$  herstellt [25, 28]. Mit Gl. (2.27) lässt sich die erste Gleichung der YBG-Hierarchie<sup>3</sup> umschreiben zu [22]

$$\nabla \ln \rho_{\text{eq}}(\mathbf{r}) = -(k_{\text{B}}T)^{-1} \nabla V_{\text{ext}} + \int_V d\mathbf{r}' c^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla \rho_{\text{eq}}(\mathbf{r}') \quad (2.28)$$

und ermöglicht die Bestimmung des inhomogenen Dichteprofiles  $\rho_{\text{eq}}$  bei bekanntem  $c^{(2)}$  – dazu muss also noch die Ornstein-Zernike-Gleichung durch die Wahl einer Brückenfunktion abgeschlossen werden. Dies kann durch eine geeignete Zerlegung der freien Energie  $\mathcal{F}^{\text{ex}}$  geschehen [28, 103]. Der hier für eine einkomponentige Flüssigkeit skizzierte Formalismus wurde z. B. in [40] allgemein für fluide Mischungen dargestellt. Er ermöglicht also prinzipiell die Berechnung der statistischen Eigenschaften von Kolloiden an einer fluiden Grenzfläche – und damit auch ihrer effektiven Wechselwirkung auf einer molekularen Skala. Dieser Zugang ist damit in einem gewissen Sinn komplementär zu dem in dieser Arbeit gewählten; wir sind hier jedoch an der Wechselwirkung zwischen größeren Kolloiden interessiert, für die molekulare Eigenschaften der Fluidteilchen nicht mehr wichtig sind.

In den meisten Situationen ist es nicht möglich, Gl. (2.23) oder äquivalent dazu die sich aus Gl. (2.27) ergebenden Integralgleichungen exakt zu lösen. Die klassische Dichtefunktional- oder Integralgleichungstheorie beruht deswegen auf mehr oder weniger zuverlässigen Näherungsverfahren, mit denen allerdings zumindest auf kleineren, molekularen Längenskalen sehr gute Resultate erzielt werden können (vgl. z. B. [23, 24, 104]). Dabei wird versucht, eine an das Problem angepasste Aufspaltung des Paarwechselwirkungspotentials der Fluidteilchen – z. B. wie oben besprochen in einen kurzreichweitigen repulsiven Kern (der im Extremfall die Teilchen als harte Kugeln approximiert [24]) und in einen längerreichweitigen attraktiven Teil – vorzunehmen und so eine gute Approximation der Abweichungen  $\mathcal{F}^{\text{ex}}$  vom idealen Gas-Wert der freien Energie zu erhalten [24]. Trotz dieser technischen Schwierigkeiten ist es erhellend, Gl. (2.28) in Hinblick auf die langreichweitigen Korrelationen an der Phasengrenzfläche genauer zu untersuchen – die Kapillarwellen lassen sich nämlich auch durch einige recht allgemeine Betrachtungen aus den mikroskopischen statistischen Gleichungen herleiten. Dies wurde von Wertheim mit Hilfe einer Matrizenmethode 1976 in einer wegweisenden Arbeit gezeigt [105], wir folgen hier jedoch der etwas einfacheren Darstellung von Evans [22].

---

<sup>3</sup>Die Yvon-Born-Green(YBG)-Hierarchie verknüpft die Ableitungen der analog zu Gl. (2.26) definierten Dichtekorrelationen miteinander und stellt einen sehr allgemeinen Formalismus zur statistischen Beschreibung inhomogener Systeme dar [25, 84]. Allerdings muss sie zur Lösung mit einer geeigneten Abbruchbedingung versehen werden, die die Dichtekorrelationsfunktion  $\mathcal{G}^{n+1}$  durch die  $\mathcal{G}^i$ ,  $i \leq n$ , beschreibt und die Hierarchie auf eine endliche Anzahl von Gleichungen reduziert.

### 2.3.1 Langreichweitige Korrelationen in der Grenzfläche

Bei einer flachen Grenzfläche senkrecht zur  $z$ -Achse hängt die Dichte nur von  $z$  ab, so dass sich Gl. (2.28) (mit dem Gravitationspotential (2.1) als  $V_{\text{ext}}$ ) zu [22]

$$\frac{\partial \rho_{\text{eq}}(z_1)}{\partial z_1} = -\frac{mg}{k_{\text{B}}T} \int d\mathbf{r}_2 \mathcal{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.29)$$

vereinfacht. Da die Ableitung von  $\rho$  im Bereich der Grenzfläche sicher nicht verschwindet (sondern bei einem stetigen Übergang der Dichten, von dem wir hier ausgehen wollen, einen endlichen Wert annimmt), muss das Integral in Gl. (2.29) im Limes  $g \rightarrow 0$  verschwindender Gravitation wie  $g^{-1}$  divergieren. Dies weist auf ein starkes Anwachsen der langreichweitigen Korrelationen hin.

Wertheim untersuchte dieses starke Anwachsen der Dichtekorrelationsfunktion  $\mathcal{G}$  genauer und fand, dass dieses nur die lateralen Korrelationen parallel zur Grenzfläche in einer engen Grenzflächenregion betrifft. Senkrecht zur Grenzfläche und außerhalb des Grenzflächenbereichs ist das Verhalten von  $\mathcal{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  im Prinzip durch einen exponentiellen Abfall mit der Bulk-Korrelationslänge  $\xi_{\text{b}}$  gekennzeichnet. Die lateralen Korrelationen lassen sich weiter durch die zweidimensionale Fouriertransformation

$$\widehat{\mathcal{G}}(\mathbf{q}, z_1, z_2) = \int d^2x \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) \mathcal{G}(\mathbf{x}, z_1, z_2) \quad (2.30)$$

mit  $\mathbf{r}_i = (\mathbf{x}_i = (x_i, y_i), z_i)$  und  $\mathbf{x} = \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2$  untersuchen, welche die Translations-symmetrie des Systems parallel zur Grenzfläche ausnutzt. Der führende Term in einer Entwicklung für kleine  $q = |\mathbf{q}|$ , der die langreichweitigen Fluktuationen mit großen Wellenlängen beschreibt, lautet [22, 85, 105]

$$\widehat{\mathcal{G}}(\mathbf{q}, z_1, z_2) \approx \frac{k_{\text{B}}T}{\gamma} \frac{\partial \rho_{\text{eq}}(z_1)}{\partial z_1} \frac{\partial \rho_{\text{eq}}(z_2)}{\partial z_2} \frac{1}{q^2 + \lambda_{\text{c}}^{-2}} + \mathcal{O}(q^{-4}). \quad (2.31)$$

Wie erwartet, zeigt  $\widehat{\mathcal{G}}(\mathbf{q}, z_1, z_2)$  außerhalb der Grenzflächenregion keine langreichweitigen Korrelationen, da dann die Ableitung der Dichte  $\rho_{\text{eq}}(z_i)$  verschwindet. Im Bereich der Grenzfläche,  $z_i \approx 0$ , zeigt Gl. (2.31) jedoch ein ähnliches Verhalten wie die (fouriertransformierte) Korrelationsfunktion der Kapillarwellen in Gl. (2.20). Dann zeigen die Dichtefluktuationen in  $\mathcal{G}(\mathbf{q}, z_1, z_2)$  im langwelligigen Regime ein asymptotisches Verhalten, wie es aus der Ornstein-Zernike-Theorie kritischer Systeme für die Korrelationsfunktion (bzw. dem damit verbundenen, in Streuexperimenten wichtigen, Strukturfaktor [84]) nahe eines Phasenübergangs zweiter Ordnung von Flüssigkeiten bekannt ist [106]. Statt durch die Bulk-Korrelationslänge  $\xi_{\text{b}}$  ist die Reichweite der horizontalen Korrelationen jedoch durch die Kapillarlänge  $\lambda_{\text{c}}$  aus Gl. (2.8) bestimmt und liegt damit typischerweise im Millimeterbereich. In diesem Sinne können fluide Grenzflächen also als zweidimensionale kritische Systeme betrachtet werden [22], die kritisches Verhalten allerdings nicht nur nahe des kritischen Punktes eines Phasenübergangs zweiter Ordnung zeigen. Dies unterstreicht die Analogie der durch die Kapillarwellen induzierten Fluktuationskräfte, die wir in dieser Arbeit betrachten werden, zum kritischen Casimir-Effekt [45, 46].

Die Kapillarwellen bestimmen also auch die lateralen Dichtekorrelationen in der mikroskopischen Theorie, wie sich durch sehr allgemeine Überlegungen zeigen lässt. Sie ergeben sich, wie wir in Abschnitt 2.2 besprochen hatten, aus der (Translations-)Symmetrie des zugrundeliegenden Systems bzw. deren spontane Brechung durch die Grenzfläche und stellen die damit verbundenen, leicht anregbaren Goldstone-Moden dar [22, 85].

### 2.3.2 Effektiver Grenzflächen-Hamiltonian – Erweiterungen zur Kapillarwellentheorie

Der Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  in Gl. (2.9) beschreibt Änderungen der freien Energie bei langwelligen Grenzflächenfluktuationen. Um die Gültigkeitsgrenzen dieses Ansatzes bei kurzen Wellenlängen angeben zu können, ist es hilfreich, die Verbindung von  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  zu der im vorangegangenen Abschnitt dargestellten mikroskopischen Theorie fluider Grenzflächen zu untersuchen. Prinzipiell ergibt sich der effektive Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  aus einem mikroskopischen Modell für die freie Energie durch Integration über alle Freiheitsgrade außer der Grenzflächenhöhe  $u(\mathbf{x})$ , also durch partielle Spurbildung [52]. Ein solches Vorgehen ist zum einen wünschenswert, um die führenden Korrekturterme bei kurzen Wellenlängen, also insbesondere Beiträge der Grenzflächenkrümmungen, zu bestimmen. Zum anderen ermöglicht es, die in der Kapillarwellentheorie auftauchenden Parameter aus den mikroskopischen Eigenschaften der Fluide zu bestimmen, also insbesondere die Oberflächenspannung  $\gamma$  und den zur Auswertung des Integrals (2.17) benötigten kurzwelligen Cutoff.

Diehl *et al.* leiteten das Drumhead-Modell (vgl. Gl. (2.6)) im Tieftemperaturlimites – der dem langwelligen Limes entspricht – durch partielle Spurbildung aus der Landau-Ginzburg-Theorie als mikroskopischem Modell her [107]. Dies wurde durch eine Entwicklung um die zu einer flachen Grenzfläche zwischen zwei thermodynamisch koexistierenden Phasen gehörenden *Mean-Field*-Lösung, dem sog. *Kink* (der durch ein  $\tanh$ -Profil gekennzeichnet ist), erreicht. Das Drumhead-Modell beschreibt also nicht nur die langwelligen Grenzflächenfluktuationen einfacher Flüssigkeiten, sondern einer ganzen Klasse von Systemen. Die rigorose Ableitung des effektiven Grenzflächen-Hamiltonian aus einer Bulk-Theorie, die (außerhalb des kritischen Bereiches) keine gute Beschreibung von Flüssigkeiten darstellt, unterstreicht den großen Anwendungsbereich und eine gewisse Universalität des Drumhead- bzw. des Kapillarwellen-Hamiltonian, wie sie für eine Beschreibung der Eigenschaften bei großen Wellenlängen natürlich auch durch Renormierungsgruppenansätze nahegelegt wird [33]. Allerdings stellt der Landau-Ginzburg-Hamiltonian selbst schon eine effektive Beschreibung dar, der nur langwellige Eigenschaften des zugrundeliegenden Systems erfasst, z. B. des Ising-Modells oder einer einfachen Flüssigkeit nahe ihres kritischen Punktes.

Als ein großes konzeptionelles Problem bei der Ableitung eines effektiven Grenzflächenhamiltonian aus einer molekularen Theorie für die beteiligten Fluide hat sich herausgestellt, dass an einer Grenzfläche stets zwei verschiedene Typen von Fluktuationen auftreten [89]. Dies sind zum ersten die Dichtefluktuationen im Bulk der Flüssigkeit(en), die auch bei einer einzelnen Phase vorhanden sind, und zum zweiten die Ka-

pillarwellen, die nach dem Goldstone-Theorem mit der spontanen Symmetriebrechung durch die Grenzfläche zusammenhängen. Eine verbreitete Vorstellung ist, dass die Dichtefluktuationen – wie ursprünglich von van der Waals beschrieben [108] – zur Ausbildung eines intrinsischen Dichteprofiles mit einem kontinuierlichen Übergang zwischen den Bulkdichten führen, der sich auf der Größenordnung der Bulk-Korrelationslänge abspielt. Zu diesen Dichtefluktuationen kommen dann die Grenzflächenfluktuationen noch hinzu. Buff, Lovett und Stillinger modellierten hingegen in ihrer Arbeit zur Kapillarwellentheorie das intrinsische Dichteprofil als Stufenfunktion, das durch die Kapillarwellen ausgeschmiert wird und so auch zu einem kontinuierlichen Übergang zwischen den Bulk-Dichten führt [35]. Dieser Übergang wird allerdings im Gegensatz zur van der Waals-Theorie nicht durch einen tanh-Verlauf, sondern durch eine Fehlerfunktion beschrieben. Die Vorstellung eines stufenartigen Dichteprofiles ist sicher nur eine Näherung und keineswegs zwangsläufig mit dem Kapillarwellen-Bild verbunden. So entwickelten Weeks [97] und später Weeks und Bedeaux [98] die Vorstellung, dass Fluktuationen bis zur Bulk-Korrelationslänge  $\xi_b$  für die Ausbildung des intrinsischen Dichteprofiles verantwortlich sind, während Fluktuationen größerer Wellenlängen durch die Kapillarwellentheorie beschrieben werden. Dieser Zugang berücksichtigt also beide Fluktuationstypen, die an Grenzflächen auftreten, allerdings ist die Auftrennung der beiden Bereiche etwas künstlich und kann nicht direkt aus mikroskopischen Betrachtungen begründet werden. Eine systematische Ableitung eines effektiven Grenzflächen-Hamiltonian aus einem mikroskopischen Dichtefunktionalansatz unter Berücksichtigung von Fluktuationen aller Wellenlängen gelang dann 1999 Mecke und Dietrich [89], deren Vorhersagen auch experimentell bestätigt wurden [109, 110]. In [102, 111] wurden diese Rechnungen auf Grenzflächenfluktuationen binärer Flüssigkeiten erweitert.

Der übliche Ansatz, die führenden, bei kurzen Wellenlängen wichtig werdenden Korrekturen zu  $\mathcal{H}_{cw}$  in einen effektiven Grenzflächenhamiltonian zu integrieren, stellt die Berücksichtigung der (lokalen) Krümmungen dar, so dass wir

$$\mathcal{H}_{\text{Helfrich}} = \frac{1}{2} \int d^2x \left[ \gamma (\nabla u(\mathbf{x}))^2 + \kappa_B (\Delta u(\mathbf{x}))^2 \right] \quad (2.32)$$

erhalten. Dabei ist  $\kappa_B$  die (phänomenologische) Biegesteifigkeit der Grenzfläche. Der Ansatz (2.32) ist die Gaußsche Näherung des Helfrich-Hamiltonian, der zur phänomenologischen Beschreibung fluktuierender Membranen verwendet wird [64]. In Gl. (2.32) wird u. a. zusätzlich zu der mit einer Flächenänderung verbundenen Energie berücksichtigt, dass Auslenkungen der einen Phase in die andere i. A. andere Kosten an freier Energie verursachen als umgekehrt [112]. Der zusätzliche Term in Gl. (2.32) lässt sich in den Ausdruck (2.12) für die Fouriertransformierte von  $\mathcal{H}_{cw}$  bzw. Gl. (2.20) für die Höhenkorrelationen einfügen, indem der  $q^2$ -Term mit einem zusätzlichen Faktor  $(1 + q^2 \kappa_B / \gamma)$  geschrieben wird. Dies wird oft mit Hilfe einer  $q$ -abhängigen Oberflächenspannung

$$\bar{\gamma}(q) = \gamma + \kappa_B q^2 + \mathcal{O}(q^4) \quad (2.33)$$

zum Ausdruck gebracht. Je nach Vorzeichen von  $\kappa_B$  werden also Wellen mit kleineren Wellenlängen bestraft bzw. begünstigt. Für fluide Membranen gilt  $\kappa_B > 0$ , in der Literatur über fluide Grenzfläche ist das Vorzeichen von  $\kappa_B$  noch umstritten.

In [89] wird ausgehend vom Dichtefunktional (2.24) für das großkanonische Potential ein effektiver Hamiltonian der Form (2.12) im Fourierraum mit  $q$ -abhängiger Oberflächenspannung abgeleitet.<sup>4</sup> Dieser behandelt die oben besprochene Problematik der verschiedenen Fluktuationstypen an Grenzflächen, also Bulk-Dichtefluktuationen und Kapillarwellen, und beschreibt insbesondere auch deren Übergangsbereich. Dies gelingt durch die Minimierung des Funktionals  $\Omega[\rho]$  unter der Bedingung, dass die Gibbsche Grenzfläche lokal durch die Funktion  $u(\mathbf{x})$  vorgegeben ist. Anschließend wird der effektive Hamiltonian

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}[u(\mathbf{x})] = \Omega[\rho_u(\mathbf{r})] - \Omega[\rho_{\text{eq}}(z)] \quad (2.34)$$

in den lokalen Krümmungen von  $u$  entwickelt, was dann auf die Fourierdarstellung (2.12) mit expliziten Ausdrücken für die Koeffizienten von  $\bar{\gamma}(q)$  in Abhängigkeit der Paarwechselwirkung  $w$  zwischen den Fluidteilchen führt. Interessanterweise zeigt sich für Flüssigkeiten, in denen der attraktive Teil der Wechselwirkung durch langreichweitige Potentiale bestimmt ist, also z. B. durch van-der-Waals-Kräfte in einem Lennard-Jones-Potential

$$w(r) = -\frac{w_0\sigma^6}{(\sigma^2 + r^2)^3} \quad (2.35)$$

angenähert werden kann, dass die Gradienten- und Krümmungsentwicklung des Drumhead-Modells bzw. des Helfrich-Hamiltonian in Gl. (2.32) versagen.<sup>5</sup> Dies liegt daran, dass die wellenlängenabhängige Oberflächenspannung  $\bar{\gamma}(q)$  dann nichtanalytisch ist, da der Koeffizient zweiter Ordnung in einer Entwicklung von  $\bar{\gamma}(q)$  in  $q^2$  (der Biegesteifigkeit  $\kappa_B$  in Gl. (2.33) entsprechend) divergiert, so dass eine Taylorentwicklung (um  $q = 0$ ) von  $\bar{\gamma}(q)$  wie in Gl. (2.33) nicht möglich ist. In diesem Fall können die Korrekturen zum Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  nicht wie in Gl. (2.32) in Termen erfasst werden, die lokal in der Grenzflächenposition  $u(\mathbf{x})$  bzw. deren Ableitungen sind [86–89]. Für große Wellenlängen reduziert sich  $\bar{\gamma}(q)$  jedoch auf die makroskopische Oberflächenspannung  $\gamma$ , die den Kapillarwellen-Hamiltonian bestimmt sowie makroskopische (und mesoskopische) Kapillareffekte beschreibt [114].

Die expliziten Berechnungen in [89] mit dem Wechselwirkungspotential (2.35) sagen bei kleineren Wellenlängen  $\lambda$  (also großen  $q = 2\pi/\lambda$ ) zunächst einen Abfall der Oberflächenspannung  $\bar{\gamma}(q)$  – was einer negativen Biegesteifigkeit entsprechen würde – und dann bei sehr kleinem  $\lambda$  einen steilen Anstieg von  $\bar{\gamma}(q)$  voraus [89]. Das bedeutet, dass  $\bar{\gamma}(q)$  ein Minimum hat, die Grenzfläche bei einer ausgezeichneten Wellenlänge also besonders weich ist. Die theoretischen Vorhersagen aus [89] wurden durch Röntgenstreuung unter streifendem Einfall an Grenzflächen verschiedener Flüssigkeiten experimentell bestätigt [109, 110]. Für Wasseroberflächen ergibt sich im Minimum ein Absinken der Oberflächenspannung auf ein Viertel ihres makroskopischen Wertes  $\bar{\gamma}(q \rightarrow 0)$  [109, 114] (allerdings wurden diese Vorhersagen aus [89] in einigen Arbeiten auch kritisiert, vgl. z. B. [115]). In den meisten Computersimulationen wird zwar ein

<sup>4</sup>Dieser lässt sich allerdings auch mit einem allgemeineren Ansatz bestimmen [113].

<sup>5</sup>Dies war zuvor auch schon in [86–88] in einer ähnlichen Rechnung, allerdings mit scharfem Grenzflächenprofil („Sharp-Kink-Approximation“), gezeigt worden.

Absinken von  $\bar{\gamma}(q)$  bei großen  $q$  gefunden, allerdings kein darauf folgender Wiederanstieg, also kein Minimum in der Oberflächenspannung [116, 117]. Dies hängt allerdings auch mit der Schwierigkeit zusammen, während der Simulation eine Grenzfläche für eine mikroskopische Teilchenkonfiguration zu definieren.

Bei großen Wellenlängen wird jedoch in Theorie, Experiment und Simulationen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Kapillarwellentheorie aus Abschnitt 2.2 gefunden, die abseits des kritischen Punktes in der Tat bis zu molekularen Längenskalen der Fluide gute Vorhersagen liefert, bevor dann die oben beschriebenen Korrekturen wichtig werden. Zur Untersuchung effektiver Wechselwirkungen zwischen Kolloiden, die auf Längenskalen deutlich oberhalb des Durchmessers der Fluidteilchen betrachtet werden, stellt die Kapillarwellentheorie also ein gutes Modell zur Beschreibung der Grenzflächenfluktuationen dar.

# Kapitel 3

## Kolloide an fluktuierenden Grenzflächen

In diesem Kapitel wird das in dieser Arbeit verwendete Modell zur Beschreibung von Kolloiden eingeführt, die an einer fluktuierenden Grenzfläche zwischen zwei Fluiden adsorbiert und bzgl. der flachen, ungestörten Grenzfläche rotationssymmetrisch sind. Die lateralen Korrelationen der Grenzflächenfluktuationen führen dazu, dass sich die freie Energie des Systems mit dem Abstand der Kolloide ändert, woraus eine *fluktuationsinduzierte* effektive Wechselwirkung oder thermische Casimir-Kraft zwischen den Teilchen resultiert.

Ausgehend von einem thermodynamischen Modell für die mit den (thermisch angelegten) Grenzflächenfluktuationen verbundenen Änderungen der freien Energie leiten wir einen effektiven Hamiltonian ab, der zwei Beiträge berücksichtigt: den der Kapillarwellen der Fluid-Fluid-Grenzfläche und den der Kontaktlinienfluktuationen auf den Kolloidoberflächen. Eine solche mesoskopische Beschreibung der Grenzflächenfluktuationen ist möglich, wenn alle relevanten Längenskalen (hier also insbesondere Kolloidradius und -abstand) deutlich oberhalb der Größe der Fluidmoleküle liegen.

Die Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}$  des Gesamtsystems, mit deren Hilfe wir die freie Energie bestimmen, kann dann als Funktionalintegral über alle möglichen Konfigurationen von Grenzfläche *und* Kontaktlinien dargestellt werden. Wie sich später zeigen wird, hängt die effektive Wechselwirkung sehr stark davon ab, wie die Fluktuationen der Kontaktlinien bei der Berechnung von  $\mathcal{Z}$  berücksichtigt werden. Wir werden daher bei der Herleitung des effektiven Hamiltonian einige physikalisch realisierbare Modelle für die Randbedingungen der Grenzfläche an der Dreiphasenkontaktlinie auf der Kolloidoberfläche besprechen und zeigen, wie sich die verschiedenen Fälle im Funktionalintegral für  $\mathcal{Z}$  darstellen lassen. Anschließend werden wir zwei verschiedene Methoden zur Berechnung der Funktionalintegrale vorstellen, deren jeweilige Vorzüge dann im folgenden Kapitel 4 diskutiert werden.

## 3.1 Effektiver Hamiltonian für an einer Grenzfläche adsorbierte Kolloide

### 3.1.1 Referenzkonfiguration

Wir betrachten zwei an der Grenzfläche zwischen zwei fluiden Phasen I und II adsorbierte Kolloide, die entweder kugelförmig mit Radius  $R$  oder zylindrisch mit Radius  $R$  und Höhe  $H_0 < R$  sind und deren Mittelpunkte sich im Abstand  $d$  zueinander befinden.

Der Youngsche Winkel wird über die Beziehung

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{I}} - \gamma_{\text{II}}}{\gamma} \quad (3.1)$$

eingeführt und gibt an, unter welchem Kontaktwinkel (gemessen durch die Phase II, die eine höhere (Massen-) Dichte als Phase I habe) die Grenzfläche auf die Kolloidoberfläche trifft (s. Abb. 3.1).<sup>1</sup> In Gl. (3.1) ist  $\gamma$  die Oberflächenspannung der Grenzfläche zwischen den Fluiden I und II, während  $\gamma_{\text{I}}$  und  $\gamma_{\text{II}}$  die Oberflächenspannungen der Kolloidoberfläche bzgl. der Phasen I bzw. II bezeichnen. Dabei muss  $|\gamma_{\text{I}} - \gamma_{\text{II}}| < \gamma$  gelten, so dass die Kolloidoberfläche nur teilweise durch die Fluide I und II benetzt wird. Wie bereits in der Einleitung 1 erwähnt wurde, sind solche Kolloide mit einer teilweise benetzenden Oberfläche sehr stark an die Grenzfläche gebunden mit Adsorptionsenergien von mehreren hundert  $k_{\text{B}}T$  auch für nanoskopische Kolloide [7, 8, 20].

Für Kolloide mit Radien  $R < 5\text{-}10 \mu\text{m}$  kann die Verformung des Meniskus aufgrund des Gewichts der Teilchen i. A. vernachlässigt werden [20]. Falls die Teilchen ungeladen sind, ist die Gleichgewichtskonfiguration dann durch eine flache Grenzfläche gegeben. Die Eintauchtiefe der Kolloide stellt sich dabei so ein, dass sich an der Dreiphasenkontaktlinie der Youngsche Kontaktwinkel ergibt. Im Falle kugelförmiger Teilchen erhalten wir einen Kreis mit Radius  $r_0 = R \sin \theta$  als Kontaktlinie, und die Eintauchtiefe des Kolloidmittelpunkts bzgl. des flachen Meniskus ist durch  $h_0 = -R \cos \theta$  gegeben (vgl. Abb. 3.1). Bei den zylindrischen Scheiben befindet sich die Dreiphasenlinie entweder an der oberen (bei  $\theta < \pi/2$ ) oder der unteren (bei  $\theta > \pi/2$ ) kreisförmigen Kante und hat damit den Radius  $r_0 = R$ .

Im Folgenden wählen wir diese Gleichgewichtsanordnung mit der flachen Grenzfläche  $S_{\text{men,ref}}$  als Referenzkonfiguration, bzgl. derer wir Änderungen der freien Energie bei Fluktuationen um dieses Gleichgewicht angeben werden. Da in dieser Referenzkonfiguration die Schnittflächen der Kolloide mit der Grenzfläche sowohl für Kugeln als auch für zylindrische Scheibchen durch Kreise  $S_{i,\text{ref}}$  gegeben sind, können wir beide Fälle innerhalb desselben Modells behandeln. Wir wählen unser Koordinatensystem so, dass der flache Referenzmeniskus  $S_{\text{men,ref}}$  durch die Ebene  $z = 0$  mit zwei kreisförmigen Löchern  $S_{i,\text{ref}}$  mit Radius  $r_0$  gegeben ist:  $S_{\text{men,ref}} = \mathbb{R}^2 \setminus \cup_{i=1}^2 S_{i,\text{ref}}$  (vgl. Abb. 3.2). Wir nehmen nun an, dass die Abweichungen der Grenzfläche vom Referenzmeniskus

---

<sup>1</sup>Das Youngsche Gesetz ergibt sich mit Hilfe einfacher geometrischer Überlegungen aus der Bedingung eines (lokalen) Kräftegleichgewichts an der Dreiphasenkontaktlinie *tangential* zur Kolloidoberfläche [19, 20].

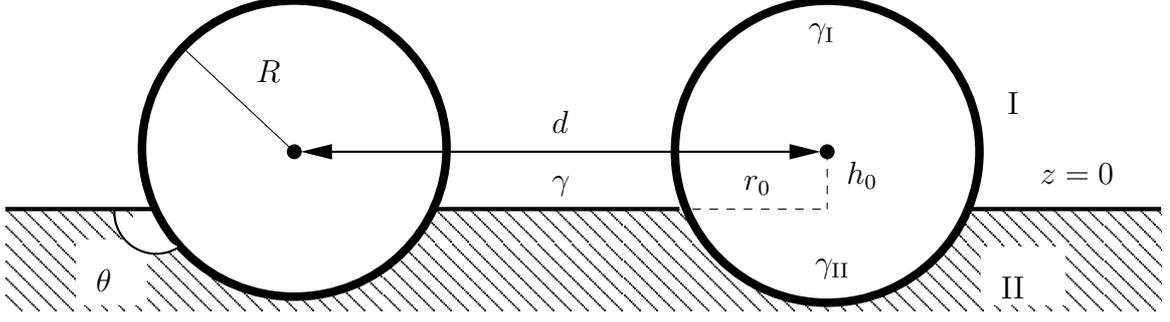


Abbildung 3.1: Seitenansicht der Referenzkonfiguration. Die Kolloide wurden hier als Kugeln angenommen, im Falle zylindrischer Scheiben liegen sie flach auf der Grenzfläche, vgl. Abb. 3.3.

$z = 0$  klein sind und keine Überhänge oder Einschlüsse der einen Phase in der anderen bilden. Dann kann die Grenzflächenposition mit Hilfe der Monge-Parametrisierung  $(x, y, z = u(x, y)) = (\mathbf{x}, z = u(\mathbf{x}))$  durch eine Funktion  $u$  der lateralen Koordinaten  $\mathbf{x} = (x, y)$  dargestellt werden. Das Ziel der weiteren Betrachtungen ist eine Entwicklung der effektiven freien Energie bis zur zweiten Ordnung in den Höhenfluktuationen der Grenzfläche und der Kontaktlinien.

### 3.1.2 Aufspaltung der freien Energie in Grenzflächen- und Randterme

Die Änderung der freien Energie bei thermischen Fluktuationen um die flache Referenzgrenzfläche wird durch die damit verbundenen Flächenänderungen *aller* beteiligter Grenzflächen bestimmt:

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \gamma \Delta A_{\text{men}} + \gamma_{\text{I}} \Delta A_{\text{I}} + \gamma_{\text{II}} \Delta A_{\text{II}} . \quad (3.2)$$

Hier ist die Änderung der Grenzfläche zwischen den Fluiden I und II durch  $\Delta A_{\text{men}}$  und die Änderung der Grenzfläche zwischen den Kolloiden mit Fluid I bzw. Fluid II durch  $\Delta A_{\text{I}}$  und  $\Delta A_{\text{II}}$  beschrieben (vgl. Abb. 3.1).

Für Höhenfluktuationen  $u$  der Grenzfläche mit Wellenlängen, die sehr viel größer als die molekulare Längenskala  $\sigma$  der Fluide sind, ist die Energie, die zur Erzeugung der zusätzlichen Oberfläche benötigt wird, durch

$$\begin{aligned} \gamma \Delta A_{\text{men}} &= \gamma \int_{S_{\text{men}}} d^2x \sqrt{1 + (\nabla u)^2} - \gamma \int_{S_{\text{men,ref}}} d^2x \\ &\approx \frac{\gamma}{2} \int_{S_{\text{men,ref}}} d^2x (\nabla u)^2 + \gamma \Delta A_{\text{proj}} \end{aligned} \quad (3.3)$$

gegeben. In Gl. (3.3) ist  $S_{\text{men}}$  die auf die Ebene  $z = 0$  projizierte Grenzfläche, und  $S_{\text{men,ref}}$  ist die oben beschriebene Referenzgrenzfläche. In der zweiten Zeile von Gl. (3.3)

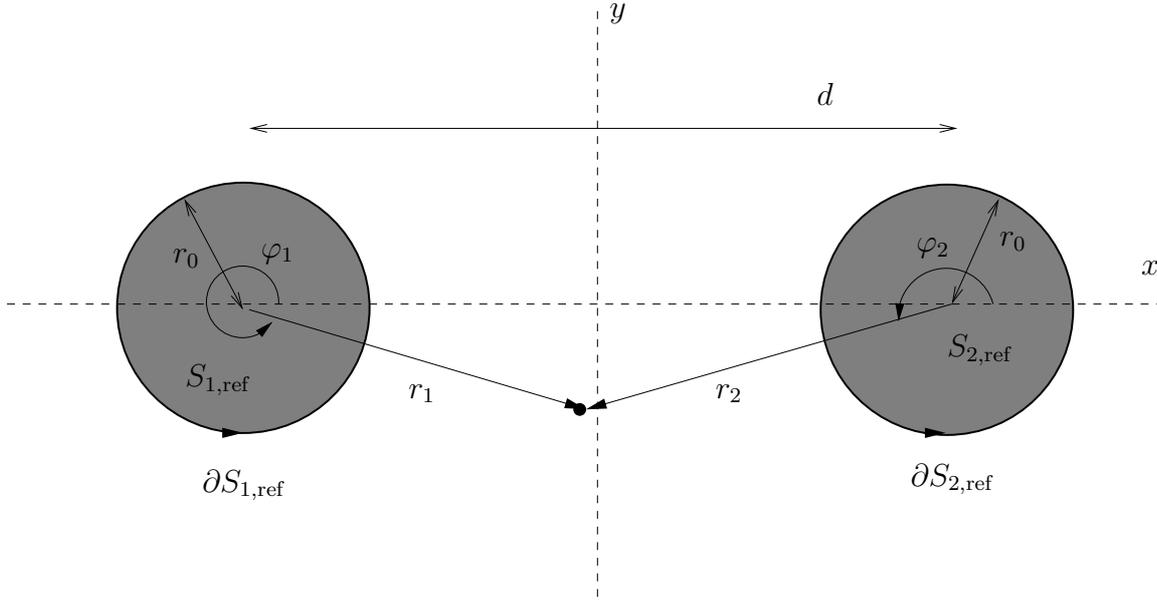


Abbildung 3.2: Referenzkonfiguration mit den zwei Kreisen  $S_{i,\text{ref}}$ , die die Projektion der Referenzkontaktlinie auf die Ebene  $z = 0$  darstellen. Die Kolloide können dabei durch Kugeln oder zylindrische Scheibchen gegeben sein.

wurde die Wurzel für kleine Gradienten  $|\nabla u| \ll 1$  entwickelt. Diese Entwicklung gilt also genau für die langwelligen Grenzflächenfluktuationen, an denen wir hier interessiert sind (vgl. die Diskussion in Kapitel 2). Der zweite Term der zweiten Zeile,

$$\Delta A_{\text{proj}} = \int_{S_{\text{men}} \setminus S_{\text{men,ref}}} d^2x, \quad (3.4)$$

stellt die Änderung der projizierten Meniskusfläche dar.

Mit den Gln. (3.2) und (3.3) lässt sich der gesamte effektive Hamiltonian des Systems in eine Summe

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_{\text{cw}} + \mathcal{H}_{\text{b}} \quad (3.5)$$

aus dem Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  und dem Kontaktlinienbeitrag

$$\mathcal{H}_{\text{b}} = \gamma \Delta A_{\text{proj}} + \gamma_{\text{I}} A_{\text{I}} + \gamma_{\text{II}} A_{\text{II}}, \quad (3.6)$$

der (zu quadratischer Ordnung [29]) nur von den Formen der Kontaktlinien und der vertikalen Position und Orientierung der Kolloide abhängt, aufspalten. Wegen der beiden ausgeschnittenen Kreise  $S_{i,\text{ref}}$  im Integrationsbereich  $S_{\text{men,ref}}$  hängt  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  und damit die Änderung der freien Energie  $\mathcal{H}_{\text{tot}}$  vom Abstand  $d$  der Kolloide ab. Wie in Kapitel 2 besprochen, zeigt der Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  sowohl eine kurzwellige als auch eine langwellige Divergenz. Der natürliche kurzwellige Cutoff ist durch den Durchmesser  $\sigma$  der Fluidteilchen gegeben, da auf dieser molekularen Längenskala das Kapillarwellenmodell keine sinnvolle Beschreibung der Grenzflächenfluktuationen mehr darstellt. An der langwelligen Divergenz zeigen die Kapillarwellen ihre Natur als

Goldstone-Moden. In realistischen Systemen werden die Kapillarwellen jedoch durch die Gravitation gedämpft. Berücksichtigen wir in  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  zusätzlich zu Gl. (3.3) noch die mit den Höhenfluktuationen der Grenzfläche verbundenen Änderungen der Gravitationsenergie, führt dies zu einem zusätzlichen Term („Masseterm“) im Kapillarwellen-Hamiltonian,

$$\mathcal{H}_{\text{cw}} = \frac{\gamma}{2} \int_{S_{\text{men,ref}}} d^2x \left[ (\nabla u)^2 + \frac{u^2}{\lambda_c^2} \right], \quad (3.7)$$

der einen langwelligen Cutoff zur Folge hat. In Gl. (3.7) haben wir die Kapillarlänge  $\lambda_c = [\gamma/(g|\varrho_{\text{I}} - \varrho_{\text{II}}|)]^{1/2}$  eingeführt. Dabei ist  $g$  die Gravitationskonstante und  $\varrho_i$  die Massendichte des Fluids  $i$ . In einfachen Flüssigkeiten liegt  $\lambda_c$  üblicherweise im Millimeterbereich und stellt deswegen bei weitem die größte Längenskala des Systems dar. In unseren weiteren Rechnungen wird  $\lambda_c$  ausschließlich die Rolle eines langwelligen Cutoffs des Kapillarwellen-Hamiltonian spielen, und wir werden unsere Ergebnisse stets im Limes  $\lambda_c \gg r_0$  und  $\lambda_c \gg d$  diskutieren. Wie wir später sehen werden, ist jedoch beim Grenzübergang  $\lambda_c \rightarrow \infty$  (der dem Limes  $g \rightarrow 0$  entspricht) Vorsicht geboten, da dann logarithmische Divergenzen auftreten [30]. Neben der Gravitation stellt die endliche Ausdehnung  $L$  des Systems einen üblichen Weg zur Einführung eines langwelligen Cutoffs dar. Die genaue Form, in der ein langwelliger Cutoff in  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  berücksichtigt wird, ist für die Ergebnisse auf der Längenskala der Kolloide jedoch nicht entscheidend [29]. So ergibt sich z. B. mit beiden Zugängen für die durch die Kapillarwellen verursachte Breite der Grenzfläche eine logarithmische Divergenz,  $\langle u(0)^2 \rangle \sim \ln \lambda_c [L]/\sigma$ .

Neben den thermischen Fluktuationen der Grenzfläche  $u$  selbst wollen wir hier auch Höhenfluktuationen der Kolloidmittelpunkte und der Kontaktlinien um ihre Referenzpositionen zulassen, die zu Änderungen der Grenzflächen Kolloid-Fluid I/II und der projizierten Meniskusfläche führen (also  $\Delta A_{\text{I/II}} \neq 0$  bzw.  $\Delta A_{\text{proj}} \neq 0$  in Gl. (3.6)). Im nächsten Abschnitt werden die damit verbundenen Änderungen der freien Energie für verschiedene Randbedingungen an die Kontaktlinien und die Kolloide diskutiert. Diese Randbedingungen haben – wie sich in Kapitel 4 zeigen wird – einen entscheidenden Einfluss auf die effektive Wechselwirkung zwischen den Kolloiden.

### 3.1.3 Kontaktlinien-Hamiltonian für verschiedene Randbedingungen

Um die mit den Kontaktlinienfluktuationen verbundenen Energieänderungen zu berechnen, führen wir die vertikale Position der Kontaktlinie auf Kolloid  $i$  als Funktion des Polarwinkels  $\varphi_i$ , der auf dem Referenzkontaktkreis  $\partial S_{i,\text{ref}}$  definiert ist, durch ihre Fouriertransformierte

$$f_i = u(\partial S_{i,\text{ref}}) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} P_{im} e^{im\varphi_i} \quad (3.8)$$

ein. Die Fourierkoeffizienten  $P_{im}$  werden im Folgenden als Kontaktlinienmultipole bezeichnet. Da  $f_i$  eine reelle Funktion ist, gilt für die Multipole  $P_{im} = P_{i-m}^*$ .

Wir werden zwei verschiedene physikalische Realisierungen von Randbedingungen für die Kontaktlinien auf den Kolloidoberflächen behandeln, deren Bedeutung wir im Folgenden detailliert besprechen werden:

- Fall (A): Die Kontaktlinien fluktuieren frei relativ zu den Kolloidoberflächen. Physikalisch entspricht diese Situation kugelförmigen Kolloiden mit glatten Oberflächen. Für die Fluktuationen der Kolloide selbst werden zwei Unterfälle unterschieden:
  - (A1) Die vertikalen Kolloidpositionen fluktuieren frei um ihre Referenzposition,  $h_i = h_{i0} + \Delta h_i$ . Dies entspricht dem allgemeinsten Fall eines freien Kolloids an einer Grenzfläche.
  - (A2) Die vertikalen Kolloidpositionen sind fixiert,  $\Delta h_i = 0$ . Dies kann z. B. durch ein externes Potential, das auf die Kolloide wirkt, erreicht werden. Wir werden den Fall eines harmonischen externen Potentials für die Kolloidhöhen, mit dem zwischen den Fällen (A1) und (A2) umgeschaltet werden kann, in Kapitel 6 noch ausführlicher besprechen. Im Fall (A2) kann die effektive Wechselwirkung zwischen den beiden Kolloiden statistisch interpretiert werden. Die Berechnung der freien Energie der fixierten Kolloide und der fluktuierenden Grenzfläche führt direkt auf die Paarkorrelationsfunktion  $g_{cc}(\Delta h_1, \Delta h_2, d)$  der Kolloide in einer Mischung der Fluidteilchen mit den Kolloiden (die, bei festgehaltenen Kolloidpositionen  $\Delta h_1 = \Delta h_2 = 0$ , das sog. *Potential of Mean Force* bestimmt [25]). Auf diesen Aspekt werden wir in Kapitel 4 noch einmal genauer zu sprechen kommen.

In beiden Fällen, (A1) und (A2), sind in der Entwicklung (3.8) alle Multipole zu berücksichtigen, im Fall (A1) kommt wegen der Fluktuationen der Kolloidpositionen noch  $\Delta h_i$  als zusätzlicher Freiheitsgrad hinzu.

- Fall (B): Die Kontaktlinien haften fest auf der Kolloidoberfläche und fallen deswegen stets mit den Referenzkontaktkreisen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  zusammen. Diese Situation entspricht zylindrischen Kolloiden oder kugelförmigen Teilchen mit einer sehr rauhen Oberfläche. Aber auch bei sog. Janusteilchen, die aus zwei verschiedenen Materialien zusammengesetzt sind, von denen eines eine erhöhte Affinität zu Fluid I, das andere zu Fluid II hat, ist die Kontaktlinie relativ zur Kolloidoberfläche fest [1, 2].<sup>2</sup> Innerhalb dieses Falles einer haftenden Kontaktlinie unterscheiden wir folgende Unterfälle, in denen verschiedene Kolloidfreiheitsgrade fixiert sind:
  - (B1) Die Positionen  $\Delta h_i$  der Kolloidmittelpunkte sind eingefroren. Dann stammen alle Fluktuationsbeiträge zur Zustandsfunktion von der Grenzfläche, die auf den Kolloiden Dirichlet-Randbedingungen  $u(\partial S_{i,\text{ref}}) = f_i = 0$  zu erfüllen hat. Wie der Fall (A2) kann (B1) wieder mit Hilfe der Paarkorrelationsfunktion der Kolloide in einer Mischung aus Kolloid- und Fluidteilchen

---

<sup>2</sup>Die Kontaktlinie fällt denn genau mit der Grenze zwischen diesen beiden Bereichen zusammen. In den letzten Jahren wurden bei den experimentellen Möglichkeiten zum maßgeschneiderten Design solcher Janusteilchen große Fortschritte erzielt, vgl. z. B. [1, 2, 118].

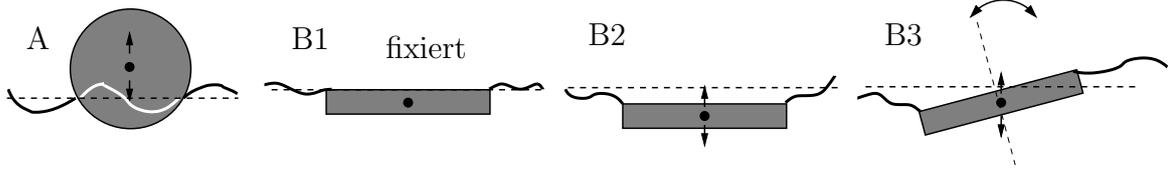


Abbildung 3.3: Skizze der verschiedenen Randbedingungen. Die fluktuierenden Freiheitsgrade sind jeweils angedeutet. In den Fällen (B1)-(B3) können die Zylinder auch durch (Janus-)Kugeln ersetzt werden, im Fall (A2) ist der Kolloidmittelpunkt festgehalten.

interpretiert werden, wobei die Kolloide hier durch Janusteilchen anstatt durch Kugeln gegeben sind.

- (B2) Die vertikale Position der Kolloide fluktuiert frei (verbunden mit kollektiven Höhenfluktuationen der Kontaktlinie). Dann sind in der Fourierentwicklung (3.8) nur die Kontaktlinienmonopole  $P_{i0}$  zu berücksichtigen.
- (B3) Die vertikale Position und die Orientierung der (körperfesten)  $z$ -Achse der Kolloide fluktuieren frei. Dies bedeutet, dass in der Entwicklung (3.8) nur Kontaktlinienmonopole und -dipole auftreten.

Die verschiedenen Randbedingungen sind in Abb. 3.3 schematisch dargestellt.

Die drei Beiträge zum Randhamiltonian  $\mathcal{H}_b$  (Gl. (3.6)) lassen sich durch die entsprechenden Flächenänderungen für die einzelnen Kolloide ausdrücken,  $\Delta A_{I/II} = \sum_i \Delta A_{i,I/II}$  und  $\Delta A_{\text{proj}} = \sum_i \Delta A_{i,\text{proj}}$ . Damit können wir ihn als Summe  $\mathcal{H}_b = \mathcal{H}_{1,b} + \mathcal{H}_{2,b}$  schreiben. Wir werden nun die  $\mathcal{H}_{i,b}$  für die verschiedenen Randbedingungen nach einer in [29] eingeführten Methode zu quadratischer Ordnung in den Kontaktlinienmultipolen  $P_m$  berechnen und dabei den Kolloidindex  $i$  unterdrücken.

Im Fall (A) einer frei fluktuierenden Kontaktlinie auf sphärischen Kolloiden tragen alle drei Flächen  $\Delta A_{I/II} \neq 0$  und  $\Delta A_{\text{proj}} \neq 0$  zu  $\mathcal{H}_b$  bei. Haftet die Kontaktlinie jedoch auf der Kolloidoberfläche (Fall B), gilt  $\Delta A_{I/II} = 0$ , und der Kontaktlinien-Hamiltonian wird nur durch  $\Delta A_{\text{proj}}$  bestimmt. Die projizierte Meniskusfläche ändert sich allerdings nicht, solange auch die Kolloide selbst fixiert sind ( $\Delta h = 0$ ) oder nur kollektive Höhenfluktuationen der Kontaktlinien zugelassen sind (Fälle (B1) und (B2)). Bei einer haftenden Kontaktlinie führen also nur die Fluktuationen der Orientierung (Fall (B3)) zu einem nichtverschwindenden  $\mathcal{H}_b$ . Im Folgenden wird zunächst der allgemeinere Fall (A) behandelt, woraus dann leicht auch  $\mathcal{H}_b$  für den Fall (B3) abgeleitet werden kann.

Wenn die Dreiphasenkontaktlinie nicht zu stark variiert und keine Überhänge hat, kann sie als Funktion des Polarwinkels  $\varphi$  bzgl. des Kreises  $\partial S_{\text{ref}}$  geschrieben werden. Bei einem sphärischen Kolloid ist ihr Abstand von der  $z$ -Achse dann durch

$$\begin{aligned} r_0(\varphi) &= [R^2 - [u(r_0(\varphi)) - h]^2]^{1/2} \\ &= [r_0^2 + 2h_0 [u(r_0(\varphi)) - \Delta h] + 2\Delta h u(r_0(\varphi)) - (\Delta h)^2 - u(r_0(\varphi))^2]^{1/2}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

gegeben. Dabei ist  $r_0(\varphi)$  der Radius der projizierten Kontaktlinie und  $r_0 = R \sin \theta$  der Radius der projizierten Referenzkontaktlinie. Zusätzlich geben in Gl. (3.9)  $u(r_0(\varphi))$  die

Höhe der Dreiphasenkontaktlinie und  $h = h_0 + \Delta h$  die Höhe des Kolloidmittelpunktes an, während  $h_0 = -R \cos \theta$  die Höhe des Kolloidmittelpunktes in der Referenzkonfiguration und  $\Delta h$  dessen Abweichung von der Referenzkonfiguration bezeichnen (vgl. Abb. 3.1). Unter Verwendung des Oberflächenmaßes auf der Kugel ergibt sich für den Anteil der Kolloidoberfläche in Kontakt mit Fluid I

$$\begin{aligned} A_{\text{I}} &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{r_0(\varphi)} dr \frac{r}{\sqrt{1 - r^2/R^2}} \\ &= -R \int_0^{2\pi} d\varphi [u(r_0(\varphi)) - h - R] , \end{aligned} \quad (3.10)$$

wobei in der zweiten Zeile  $u(r_0(\varphi)) - h = z_0(r_0(\varphi))$  den Abstand der Kontaktlinie vom Kolloidmittelpunkt in  $z$ -Richtung bedeutet. Wegen

$$A_{\text{II}} = 4\pi R^2 - A_{\text{I}} \quad (3.11)$$

gilt  $\Delta A_{\text{II}} = -\Delta A_{\text{I}}$ , so dass wir nach einigen Umformungen für die Oberflächenänderungen auf dem Kolloid im Vergleich zur Referenzkonfiguration

$$\begin{aligned} &\gamma_{\text{I}} \Delta A_{\text{I}} + \gamma_{\text{II}} \Delta A_{\text{II}} \\ &= -\gamma R \cos \theta \int_0^{2\pi} d\varphi [z(r_0(\varphi)) - z_0] \\ &= \frac{\gamma}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi [u(r_0(\varphi)) - \Delta h]^2 + \frac{\gamma}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi [r_0^2(\varphi) - r_0^2] \end{aligned} \quad (3.12)$$

schreiben können, wobei wir hier erneut  $z(r_0(\varphi)) = u(r_0(\varphi)) - h$ ,  $h_0 = -R \cos \theta = -z_0$  und schließlich Gl. (3.9) verwendet haben. Der zweite Term in Gl. (3.12), den wir durch das Einfügen des quadratischen Terms erhalten haben, beschreibt die Änderung der projizierten Meniskusfläche, die von dem Kolloid aus der Ebene  $z = 0$  ausgeschnitten wird. Indem wir nun im ersten Term in Gl. (3.12)  $u(r_0(\varphi)) \simeq u(r_0, \varphi) \equiv f(\varphi)$  ersetzen, d. h. anstatt der Kontaktlinienhöhe die Höhe des Meniskus am Referenzkontaktkreis  $\partial S_{\text{ref}}$  verwenden, erhalten wir

$$\gamma_{\text{I}} \Delta A_{\text{I}} + \gamma_{\text{II}} \Delta A_{\text{II}} \approx \frac{\gamma}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi [f - \Delta h]^2 + \frac{\gamma}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi [r_0^2(\varphi) - r_0^2] . \quad (3.13)$$

Diese Näherung ist zulässig, da sie nur Korrekturterme von mindestens dritter Ordnung in den Kontaktlinienmultipolen erzeugt, derweil wir uns hier auf eine Entwicklung bis zu quadratischer Ordnung beschränken [29].

Der zweite Beitrag zu  $\mathcal{H}_{\text{b}}$  in Gl. (3.6) stammt von der Änderung der projizierten Meniskusfläche und lautet

$$\gamma \Delta A_{\text{proj}} = \gamma \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{r_0(\varphi)}^{r_0} dr r = \frac{\gamma}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi [r_0^2 - r_0^2(\varphi)] . \quad (3.14)$$

Im Fall (A), in dem die Kontaktlinie auch relativ zur Kolloidoberfläche fluktuiert,  $\Delta A_{\text{I,II}} \neq 0$ , tragen sowohl Gl. (3.13) als auch (3.14) zu  $\mathcal{H}_{\text{b}}$  bei, was zur Aufhebung des

Beitrags von der projizierten Meniskusfläche aus Gl. (3.14) durch den zweiten Term in Gl. (3.13) führt. Unter Verwendung der Zerlegung (3.8) für  $f(\varphi)$  erhalten wir dann

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_b &\approx \frac{\gamma}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi [f(\varphi) - \Delta h]^2 \\ &= \frac{\pi\gamma}{2} \left[ 2(P_0 - \Delta h)^2 + 4 \sum_{m \geq 1} |P_m|^2 \right].\end{aligned}\quad (3.15)$$

Im Fall (B3) sind die Fluktuationen der Orientierung der vertikalen Achse der Kontaktlinienkreise  $\partial S_{\text{ref}}$  zu berücksichtigen. Dann gilt  $\Delta A_{\text{I,II}} = 0$ , aber  $\Delta A_{\text{proj}} \neq 0$ . Die mit diesen Orientierungsfluktuationen verbundenen Höhenfluktuationen der Kontaktlinie können durch  $f = P_1 e^{i\varphi} + P_{-1} e^{-i\varphi}$  parametrisiert werden, und die Projektion des gekippten Kreises auf die Referenzebene  $z = 0$  ist dann eine Ellipse. Nach Gl. (3.14) erhalten wir dann für  $\mathcal{H}_b$

$$\mathcal{H}_b \approx \pi\gamma (|P_1|^2 + |P_{-1}|^2). \quad (3.16)$$

## 3.2 Zustandsfunktion der Grenzflächen- und Kontaktlinienfluktuationen

Aus Gl. (3.7) in Abschnitt 3.1.1 ergibt sich, dass der effektive Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{tot}}$  über den Integrationsbereich des Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  implizit von der geometrischen Anordnung der beiden Kolloide abhängt. Folglich hängt auch die von den thermischen Fluktuationen der Grenzfläche bestimmte freie Energie vom lateralen Abstand  $d$  der Kolloide ab, was zu einer effektiven *fluktuationsinduzierten* Kraft

$$F(d) = -\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial d} \quad (3.17)$$

führt, die als Funktion des mittleren lokalen Abstands  $d$  der Kolloidmittelpunkte variiert. Die freie Energie in Gl. (3.17) ist durch die Zustandsfunktion der Grenzflächen- und Kontaktlinienfluktuationen bestimmt,

$$\mathcal{F}(d) = -k_B T \ln \mathcal{Z}(d). \quad (3.18)$$

Die Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}(d)$  in Gl. (3.18) kann durch ein Funktionalintegral über alle erlaubten Grenzflächenkonfigurationen  $u$  und die zugehörigen Randbedingungen  $f_i$  an den Referenzkontaktkreisen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  dargestellt werden. Die im letzten Abschnitt besprochenen Randbedingungen an den Kolloiden werden in den Funktionalintegralen durch  $\delta$ -Funktionen berücksichtigt, die die Kopplung des Grenzflächenfeldes  $u$  an die Kontaktlinienhöhen  $f_i$  sicherstellen [119, 120]:

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \mathcal{Z}_0^{-1} \int \mathcal{D}u \exp \left\{ -\frac{\mathcal{H}_{\text{cw}}[u]}{k_B T} \right\} \\ &\times \prod_{i=1}^2 \int \mathcal{D}f_i \prod_{\mathbf{x}_i \in \partial S_{i,\text{ref}}} \delta[u(\mathbf{x}_i) - f_i(\mathbf{x}_i)] \exp \left\{ -\frac{\mathcal{H}_{b,i}[f_i, \Delta h_i]}{k_B T} \right\}.\end{aligned}\quad (3.19)$$

Durch die Kopplung von  $u$  und  $f_i$  in den  $\delta$ -Funktionen in Gl. (3.19) haben – wie wir im anschließenden Kapitel 4 zeigen werden – die Kontaktlinien-Hamiltonians  $\mathcal{H}_{i,b}$  einen entscheidenden Einfluss auf die resultierende effektive Wechselwirkung zwischen den Kolloiden. Der Vorfaktor  $\mathcal{Z}_0^{-1}$  in Gl. (3.19) ist so zu wählen, dass  $\mathcal{Z}(d \rightarrow \infty) = 1$  gilt; er stellt die korrekte Regularisierung der Funktionalintegrale sicher.

Das Integralmaß  $\mathcal{D}f_i$  für die fluktuierenden Randbedingungen in Gl. (3.19) hängt von der betrachteten physikalischen Situation für die Dreiphasenkontaktlinie auf der Kolloidoberfläche ab und wird nun im Einzelnen für die verschiedenen in Abschnitt 3.1.3 besprochenen Fälle angegeben. Im Fall (A) frei fluktuierender Kontaktlinien haben wir über *alle* Kontaktlinienmultipole  $P_{im}$  aus der Entwicklung (3.8) zu integrieren und im Unterfall (A1) zusätzlich die Fluktuationen  $\Delta h_i$  der Kolloide zu berücksichtigen, so dass die entsprechenden Integrationsmaße durch

$$\int \mathcal{D}f_i = \int d\Delta h_i \prod_m dP_{im} \quad (\text{A1}) \quad \text{bzw.} \quad \int \mathcal{D}f_i = \int \prod_m dP_{im} \quad (\text{A2}) \quad (3.20)$$

gegeben sind. Haftet die Kontaktlinie fest auf der Kolloidoberfläche und ist zusätzlich die Höhe der Kolloidmittelpunkte eingefroren (Fall (B1)), so ist keine Integration über Randterme in Gl. (3.19) auszuführen. Im Fall (B2) kollektiver Höhenfluktuationen der Kontaktlinien ist über die Kontaktlinienmonopole und Kolloidhöhen, im Fall (B3) wegen der Orientierungsfluktuationen der Kolloidachsen zusätzlich über die Dipole zu integrieren:

$$\int \mathcal{D}f_i = \int d\Delta h_i dP_{i0} \delta(P_{i0} - \Delta h_i) \quad (\text{B2}), \quad (3.21)$$

$$\text{bzw.} \quad \int \mathcal{D}f_i = \int d\Delta h_i dP_{i0} dP_{i1} dP_{i-1} \delta(P_{i0} - \Delta h_i) \quad (\text{B3}). \quad (3.22)$$

Die  $\delta$ -Funktionen in den Gln. (3.21) und (3.22) stellen sicher, dass die Kontaktlinien auf den Kolloidoberflächen haften. Wegen der Bedingung  $P_{im} = P_{i-m}^*$  sind Real- und Imaginärteil der Kontaktlinienmultipole  $P_{i\pm m}$  nicht unabhängig, so dass wir das Maß  $dP_{im} dP_{i-m} \equiv d\text{Re}P_{im} d\text{Im}P_{i-m}$  definieren (vgl. hierzu auch [95, 96] und Abschnitt 2.2).

Wir weisen darauf hin, dass die Integralmaße  $\mathcal{D}f_i$  im Ausdruck (3.19) für die Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}$  für die Kolloide  $i = 1, 2$  nicht notwendigerweise übereinstimmen müssen. Das erlaubt uns, die effektive Wechselwirkung zwischen den Kolloiden für verschiedene Kombinationen von Randbedingungen zu berechnen.

In den folgenden Unterabschnitten werden wir zwei verschiedene Verfahren zur Berechnung der Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}(d)$  in Gl. (3.19) vorstellen, die es uns ermöglichen, die Ergebnisse aus verschiedenen Perspektiven zu diskutieren: (1) Das erste beruht auf einer Aufspaltung von  $\mathcal{Z}$  in einen Anteil des mittleren Feldes, der durch die zu den fluktuierenden Randbedingungen gehörende Lösung der Euler-Lagrange-Gleichung des Kapillarwellen-Hamiltonian für die Grenzfläche bestimmt ist, und einen Fluktuationsanteil, der nur von den Grenzflächenfluktuationen abhängt. Mit Hilfe dieses Zugangs wird sich erweisen, dass der Anteil des mittleren Feldes zu einer repulsiven und der Fluktuationsanteil zu einer attraktiven Casimir-Kraft führt. Das Zusammenspiel dieser

beiden Beiträge führt dazu, dass sich die führenden Terme im asymptotischen Bereich großer Kolloidabstände,  $d \gg r_0$ , gegenseitig aufheben. Diese gegenseitige Aufhebung hängt stark von den Randbedingungen ab. (2) Beim zweiten Verfahren wird die Grenzfläche künstlich in das Innere der Referenzkreise  $S_{i,\text{ref}}$  ausgedehnt. Mit Hilfe dieses zweiten Zugangs kann die asymptotische Casimir-Kraft in Multipol-Wechselwirkungen von Hilfsfeldern, welche auf  $S_{i,\text{ref}}$  definiert sind, entwickelt werden. Das Auftreten des unterschiedlichen Verhaltens im langreichweitigen Bereich kann direkt als Folge des Verschwindens bestimmter Hilfsfeldmultipole erklärt werden, welches durch die Randbedingungen gefordert wird.

### 3.2.1 Anteil des mittleren Feldes und Fluktuationsanteil

Da der Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  Gaußisch im Feld  $u$  für die lokale Grenzflächenhöhe ist, ist ein Standardverfahren zur Berechnung des Funktionalintegrals (3.19) die Aufspaltung

$$u = u_{\text{mf}} + v \quad (3.23)$$

des fluktuierenden Feldes  $u$  in ein mittleres Feld  $u_{\text{mf}}$  und einen Fluktuationsanteil  $v$ . Dabei stellt  $u_{\text{mf}}$  eine Lösung der Euler-Lagrange-Gleichung des Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  dar,

$$(-\Delta + \lambda_c^{-2}) u_{\text{mf}} = 0, \quad (3.24)$$

und gehorcht auf den Referenzkreisen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  den Randbedingungen

$$u_{\text{mf}}|_{\partial S_{i,\text{ref}}} = f_i. \quad (3.25)$$

Deswegen muss der Fluktuationsanteil auf  $\partial S_{i,\text{ref}}$  verschwinden,

$$v|_{\partial S_{i,\text{ref}}} = 0, \quad (3.26)$$

also Dirichlet-Randbedingungen erfüllen. Durch diese Aufspaltung kann die Zustandsfunktion als Produkt

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{\text{mf}} \mathcal{Z}_{\text{fluc}} \quad (3.27)$$

eines Fluktuationsanteils  $\mathcal{Z}_{\text{fluc}}$ , der unabhängig von den Randbedingungen ist, und eines Anteils des mittleren Feldes  $\mathcal{Z}_{\text{mf}}$ , der von den (u. U. selbst fluktuierenden) Randbedingungen abhängt, geschrieben werden. Diese Aufspaltung ist in Abb. 3.4 schematisch dargestellt.

Die einzelnen Beiträge zu Gl. (3.27) sind durch

$$\mathcal{Z}_{\text{fluc}} = \mathcal{Z}_0^{-1} \int \mathcal{D}v \prod_{i=1}^2 \prod_{\mathbf{x}_i \in \partial S_{i,\text{ref}}} \delta(v(\mathbf{x}_i)) \exp \left\{ -\frac{\mathcal{H}_{\text{cw}}[v]}{k_B T} \right\}, \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\text{mf}} = & \prod_{i=1}^2 \int \mathcal{D}f_i \exp \left\{ -\frac{\gamma}{2k_B T} \sum_i \int_{\partial S_{i,\text{ref}}} dl_i f_i(\mathbf{x}_i) (\partial_n u_{\text{mf}}(\mathbf{x}_i)) \right\} \\ & \times \exp \left\{ -\frac{\mathcal{H}_{\text{b},i}[f_i, \Delta h_i]}{k_B T} \right\} \end{aligned} \quad (3.29)$$

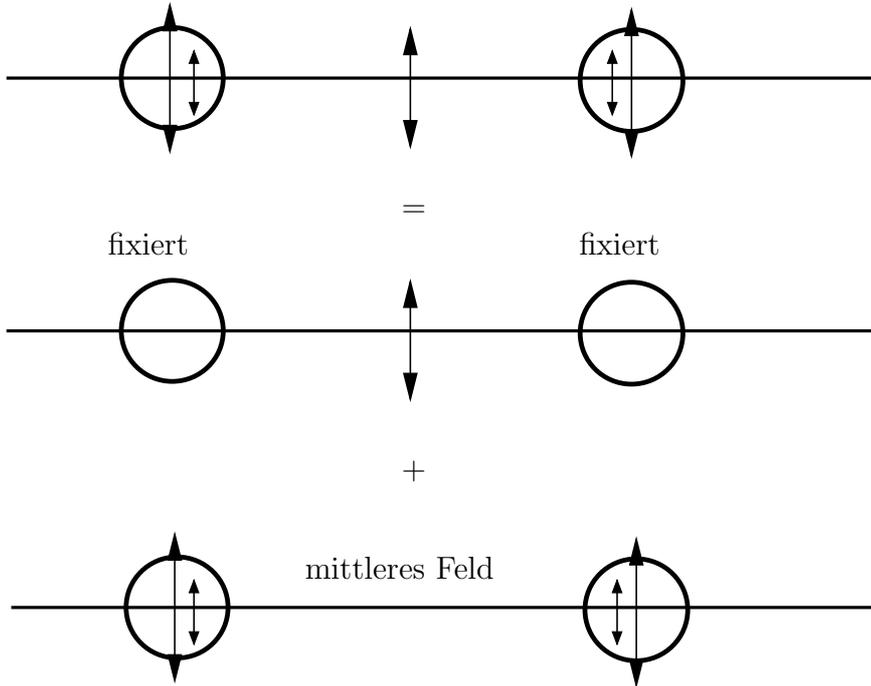


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Aufspaltung des vollen Problems in einen Fluktuationsanteil, der die Grenzflächenfluktuationen beschreibt und bei dem an den Kolloiden Dirichlet-Randbedingungen gelten, und einen Anteil des mittleren Feldes, der die Beiträge der fluktuierenden Randbedingungen enthält. Dabei sind sowohl die Fluktuationen der Kolloide selbst als auch Fluktuationen der Kontaktlinien auf den Kolloidoberflächen angedeutet.

gegeben. Dabei stellen die  $\delta$ -Funktionen in Gl. (3.28) das Verschwinden des fluktuierenden Feldes  $v$  auf den Kreisen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  sicher. Das Argument der ersten Exponentialfunktion im Ausdruck für  $\mathcal{Z}_{\text{mf}}$  ergibt sich mit dem ersten Greenschen Satz unter Verwendung der Gl. (3.24) für das mittlere Feld aus der zu  $u_{\text{mf}}$  gehörenden Meniskusenergie  $\mathcal{H}_{\text{cw}}[u_{\text{mf}}]$ . Dabei bedeutet  $\partial_n u_{\text{mf}}$  die Normalenableitung, die in das Innere des Kreises  $\partial S_{i,\text{ref}}$  zeigt. Die Ausdrücke für  $\mathcal{Z}_{\text{mf}}$  und  $\mathcal{Z}_{\text{fluc}}$  werden in Kapitel 4 separat berechnet.

Die Aufspaltung des Funktionalintegrals in einen Anteil des mittleren Feldes und einen Fluktuationsanteil mit Dirichlet-Randbedingungen ist äquivalent zur Standardmethode für die Berechnung des quantenmechanischen Pfadintegrals für ein einzelnes Teilchen in einem harmonischen Potential. Der Anteil des mittleren Feldes entspricht dabei der klassischen Wirkung bei fixierten Randbedingungen und das Ergebnis des Fluktuationsanteils der Fluktuationsdeterminante (vgl. hierzu z. B. [43]).

### 3.2.2 Alternatives Verfahren (Kardar-Methode)

Eine alternative Methode zur Berechnung der Zustandsfunktion zweier Kolloide und der fluktuierenden Grenzfläche ohne Aufspaltung in einen Anteil des mittleren Fel-

des und einen Fluktuationsanteil stellt die Ausdehnung des Grenzflächenhöhenfeldes  $u(x, y)$ , das in das Funktionalintegral für  $\mathcal{Z}$  eingeht, in das Innere der Kreise  $S_{i,\text{ref}}$  dar. Dazu muss das Maß des Funktionalintegrals um  $\mathcal{D}u(\mathbf{x})|_{\mathbf{x} \in S_{i,\text{ref}}}$  erweitert und der Integrationsbereich des Kapillarwellen-Hamiltonian (3.7) auf die beiden durch die Kolloide ausgeschnittenen Kreise  $S_{i,\text{ref}}$  ausgedehnt werden, so dass er den ganzen  $\mathbb{R}^2$  umfasst. Dabei ist natürlich zu beachten, dass sich physikalisch an der freien Energie durch diese Erweiterung nichts ändern darf. Da die zusätzlich eingeführte Grenzfläche im Inneren der Kreise  $S_{i,\text{ref}}$  fest durch die Kolloidoberfläche vorgegeben ist und deswegen nicht fluktuiert, trägt sie auch keine zusätzlichen Terme zur freien Energie bei. Ein ähnlicher Ansatz zur Berechnung der Zustandfunktion wurde von Kardar *et al.* [53] verwendet, um die effektiven Wechselwirkungen von Stäbchen auf fluktuierenden Membranen und Flüssigkeitsfilmen zu untersuchen. Deshalb werden wir dieses Verfahren im Folgenden auch als Kardar-Methode bezeichnen.

Auf dem Referenzkreis  $\partial S_{i,\text{ref}}$  ist das Grenzflächenfeld durch die Dreiphasenkontaktlinie gegeben,  $u(\partial S_{i,\text{ref}}) \equiv f_i$ . Wir setzen  $u$  nun durch

$$u(S_{i,\text{ref}}) \equiv f_{i,\text{ext}}(r_i, \varphi_i) = \sum_m \left( \frac{r_i}{r_0} \right)^{|m|} P_{im} e^{im\varphi_i} \quad (3.30)$$

stetig in das Innere des Kreises  $S_{i,\text{ref}}$  fort, wobei  $r_i$  und  $\varphi_i$  die Polarkoordinaten bzgl. des Kreises  $S_{i,\text{ref}}$  sind. Die Kontaktlinienmultipole  $P_{im}$  wurden in der Fourierentwicklung (3.8) der Kontaktlinie definiert und erfüllen  $P_{im} = P_{i-m}^*$ . Zu Gl. (3.30) ist noch zu bemerken, dass die Wahl von  $u(S_{i,\text{ref}})$  nicht eindeutig ist. Die einzige Voraussetzung, um das Funktionalintegral über das fluktuierende Grenzflächenfeld in der Zustandfunktion sinnvoll definieren zu können, ist die Stetigkeit von  $u$  an den Rändern  $\partial S_{i,\text{ref}}$ . Eine natürliche Wahl für die stetige Fortsetzung wäre die Oberflächenfunktion der Kolloide, also z. B. einer Kugel im Falle sphärischer Kolloide, da  $u(S_{i,\text{ref}})$  dann auch mit der physikalischen Grenzfläche zwischen der Kolloidoberfläche und der fluiden Phase I oder II ( $\theta < \pi/2$  bzw.  $\theta > \pi/2$ ) übereinstimmt. Für die weitere Rechnung wird sich jedoch die spezielle Wahl (3.30) als sehr günstig erweisen, da sie in  $S_{i,\text{ref}} \setminus \partial S_{i,\text{ref}}$  die Laplace-Gleichung  $\Delta f_{i,\text{ext}} = 0$  erfüllt – obwohl sie keiner physikalischen Grenzfläche entspricht und deswegen künstlich erscheinen mag. Die Ausdehnung des Integrationsbereichs

$$\Omega = \mathbb{R}^2 \setminus \cup_{i=1}^2 S_{i,\text{ref}} \longrightarrow \mathbb{R}^2 \quad (3.31)$$

im Kapillarwellen-Hamiltonian (3.7) erzeugt einen zusätzlichen Energiebeitrag

$$\begin{aligned} -\mathcal{H}_{i,\text{corr}} &= \frac{\gamma}{2} \int_{S_{i,\text{ref}}} d^2x \left[ (\nabla u)^2 + \frac{u^2}{\lambda_c^2} \right] \\ &\simeq 2\pi\gamma \sum_{m \geq 1} m |P_{im}|^2. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Die Beiträge des Gravitationsterms in  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$ , die von der Ordnung  $(r_0/\lambda_c)^2$  sind, wurden in Gl. (3.32) bereits vernachlässigt. Da die durch die Erweiterung (3.31) zusätzlich erzeugten Terme in Gl. (3.32) *nicht* konstant in den – möglicherweise fluktuierenden –

Kontaktlinienmultipolen sind, führen sie zu künstlichen Beiträgen zur Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}$ . Um diese unphysikalischen Beiträge auszugleichen, müssen wir den Korrekturterm  $\mathcal{H}_{i,\text{corr}}$  zum erweiterten Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}[\Omega \equiv \mathbb{R}^2]$  addieren. Der Gesamt-Hamiltonian lautet dann

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_{\text{cw}} + \sum_{i=1}^2 [\mathcal{H}_{i,\text{b}} + \mathcal{H}_{i,\text{corr}}] . \quad (3.33)$$

Wie in den vorigen Abschnitten lässt sich die Zustandsfunktion als ein Funktionalintegral über alle möglichen Konfigurationen der fluktuierenden Grenzfläche  $u$  und der Kontaktlinien  $f_i$  ausdrücken:

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_0^{-1} \int \mathcal{D}u \prod_{i=1}^2 \int \mathcal{D}f_i \prod_{\mathbf{x}_i \in S_{i,\text{ref}}} \delta[u(\mathbf{x}_i) - f_{i,\text{ext}}(\mathbf{x}_i)] \exp \left\{ -\frac{\mathcal{H}_{\text{tot}}[f_i, u]}{k_{\text{B}}T} \right\} . \quad (3.34)$$

Die  $\delta$ -Funktionen stellen hier wieder sicher, dass das Feld  $u$  innerhalb der Kreise  $S_{i,\text{ref}}$  – wie in Gl. (3.30) gefordert – mit der Funktion  $f_{i,\text{ext}}$  übereinstimmt. Im Gegensatz zur Gl. (3.19) erstreckt sich das Produkt in Gl. (3.34) allerdings über alle  $\mathbf{x} \in S_{i,\text{ref}}$  und nicht nur über die Kreislinien  $\partial S_{i,\text{ref}}$ . Wir werden die Berechnung der Zustandsfunktion in der Form (3.34) in Abschnitt 4.4 durchführen.

# Kapitel 4

## Fluktuationskraft für große Kolloidabstände

Das in dieser Arbeit verwendete Gaußsche Modell für die thermischen Grenzflächen- und Kontaktlinienfluktuationen erlaubt eine analytische Berechnung der führenden Terme der aus der Abstandsabhängigkeit der freien Energie  $\mathcal{F}(d)$  resultierenden Fluktuationskraft im asymptotischen Bereich  $r_0 \ll d \ll \lambda_c$ . In den folgenden Abschnitten werden wir zunächst die Zustandsfunktionen  $\mathcal{Z}_{\text{fluc}}$  und  $\mathcal{Z}_{\text{mf}}$  des Fluktuationsanteils bzw. des Anteils des mittleren Feldes getrennt auswerten. Aus diesen beiden Beiträgen erhalten wir die asymptotische Form der thermischen Casimir-Kraft für verschiedene Kombinationen von Randbedingungen auf den Kolloidoberflächen. In einem zweiten Zugang, der *Kardar*-Methode, werden wir diese dann direkt berechnen. Es stellt sich heraus, dass die Beiträge  $\mathcal{Z}_{\text{fluc}}$  der fluktuierenden Grenzfläche zu einer attraktiven Casimir-Kraft führen, während die Kontaktlinienfluktuationen in  $\mathcal{Z}_{\text{mf}}$  zu einer repulsiven Wechselwirkung führen, so dass sich eine Aufhebung der führenden Terme der Gesamtkraft ergibt, die stark von der genauen Form der Randbedingungen abhängt. Mit dem zweiten Zugang kann die starke Abhängigkeit des asymptotischen Verhaltens der Fluktuationskraft als eine Multipol-Multipol-Wechselwirkung interpretiert werden, bei der führende Multipole aufgrund der Randbedingungen an der Kontaktlinie verschwinden.

### 4.1 Beitrag der fluktuierenden Grenzfläche

Die Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}_{\text{fluc}}$  des Fluktuationsanteils aus Gl. (3.28) beschreibt den Effekt der Fluktuationen  $v$  der Grenzfläche um das mittlere Feld  $u_{\text{mf}}$ . Sie ist unabhängig vom jeweils betrachteten Modell für die Randbedingungen an der Dreiphasenkontaktlinie und liefert für alle Kombinationen von Randbedingungen den gleichen Beitrag zur Gesamtkraft. Im Falle fixierter Kontaktlinien auf beiden Kolloiden ((B1)–(B1)) bildet  $\mathcal{Z}_{\text{fluc}}$  sogar das volle Resultat, da dann der Anteil des mittleren Feldes wegen  $u_{\text{mf}} \equiv 0$  einen konstanten Faktor liefert ( $\mathcal{Z}_{\text{mf}} \equiv 1$ ).

Zur Berechnung von  $\mathcal{Z}_{\text{fluc}}$  benutzen wir die Fourierdarstellung der  $\delta$ -Funktionen in Gl. (3.28), die die Einhaltung der Dirichlet-Randbedingungen für das fluktuierende

Grenzflächenfeld  $v$  auf den Kreisen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  sicherstellen. Dazu führen wir Funktionalintegrale über Hilfsfunktionen  $\psi_i(\mathbf{x}_i)$  ein, die nur auf den Rändern  $\partial S_{i,\text{ref}}$  definiert sind und die an das Feld  $v(\mathbf{x})$  koppeln.<sup>1</sup> Dann lässt sich das Gaußsche Funktionalintegral über  $v$  ausführen, und wir erhalten

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\text{fluc}} &= \int \mathcal{D}v \int \prod_{i=1}^2 \mathcal{D}\psi_i \exp \left( -\frac{\mathcal{H}_{\text{cw}}[v(\mathbf{x})]}{k_{\text{B}}T} + i \sum_{i=1}^2 \int_{\partial S_i} dl_i \psi_i(\mathbf{x}_i) v(\mathbf{x}_i) \right) \\ &= \int \prod_{i=1}^2 \mathcal{D}\psi_i \exp \left\{ -\frac{k_{\text{B}}T}{2\gamma} \sum_{i,j=1}^2 \int_{\partial S_{i,\text{ref}}} dl_i \int_{\partial S_{j,\text{ref}}} dl_j \psi_i(\mathbf{x}_i) G(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \psi_j(\mathbf{x}_j) \right\}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Dabei ist  $dl_i$  das infinitesimale Linienelement auf dem Kontaktkreis  $\partial S_{i,\text{ref}}$ . In Gl. (4.1) haben wir die Greensfunktion  $G(\mathbf{x}) = K_0(|\mathbf{x}|/\lambda_c)/(2\pi)$  des Kapillarwellen-Hamiltonian eingeführt, die über die Gleichung

$$(-\Delta + \lambda_c^{-2}) G(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x}) \quad (4.2)$$

als der inverse Operator des Operators für das mittlere Feld aus Gl. (3.24) definiert ist.  $K_0$  ist die modifizierte Besselfunktion zweiter Art. Sind Kolloidabstand  $d$  und Referenzkreisradius  $r_0$  deutlich kleiner als die Korrelationslänge  $\lambda_c$  der Kapillarwellen,  $d/\lambda_c \ll 1$  und  $r_0/\lambda_c \ll 1$ , können wir die asymptotische Form

$$2\pi G(\mathbf{x}) \approx -\ln(\gamma_{\text{E}}|\mathbf{x}|/(2\lambda_c)) \quad (4.3)$$

von  $K_0$  für kleine Argumente benutzen mit der exponentierten Euler-Mascheroni-Konstanten  $\gamma_{\text{E}} \approx 1,781972$ .

Um die Integrale im Exponenten von Gl. (4.1) weiter zu vereinfachen, führen wir Multipolmomente der Hilfsfelder  $\psi_i$  als ihre Fouriertransformierten

$$\widehat{\psi}_{im} = \frac{r_0}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_i e^{im\varphi_i} \psi_i(\mathbf{x}_i(\varphi_i)) \quad (4.4)$$

auf den Kontaktkreisen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  ein. Die entsprechende Fourierreihendarstellung der Greensfunktion  $G(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$  wird in Anhang A berechnet. Unter Benutzung der Gln. (4.4), (A.5) und (A.6) können wir das Doppelintegral im Exponenten von Gl. (4.1) als Doppelsumme über die Fouriermomente schreiben. Diese setzt sich aus einem Selbstener-

---

<sup>1</sup>Diese Methode zur Behandlung von Randbedingungen in Funktionalintegralen wurde 1985 von Bordag zur Berechnung des quantenelektrodynamischen Casimir-Effekts eingeführt [119] und später von Li und Kardar zur Bestimmung der Casimir-Wechselwirkung eines skalaren Feldes verwendet [51], das z. B. die Goldstone-Moden in Supraleitern, eines Suprafluids (wie  $^4\text{He}$ ) oder – wie hier in unserem Fall – der fluktuierenden Grenzfläche beschreibt.

gieanteil

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\text{self}} &= \sum_i \int_{\partial S_{i,\text{ref}}} dl_i \int_{\partial S_{i,\text{ref}}} dl'_i \psi_i(\mathbf{x}_i) G(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}'_i|) \psi_i(\mathbf{x}'_i) \\ &= \sum_i \left[ -2\pi \ln \left( \frac{\gamma_e r_0}{2\lambda_c} \right) |\widehat{\psi}_{i0}|^2 + \sum_{n>0} \frac{2\pi}{n} |\widehat{\psi}_{in}|^2 \right], \end{aligned} \quad (4.5)$$

in dem über die Multipole auf demselben Kolloid summiert wird, und einem Wechselwirkungsanteil

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\text{int}} &= 2 \int_{\partial S_{1,\text{ref}}} dl_1 \int_{\partial S_{2,\text{ref}}} dl_2 \psi_1(\mathbf{x}_1) G(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|) \psi_2(\mathbf{x}_2) \\ &= 2\pi \left[ -2 \ln \left( \frac{\gamma_e d}{2\lambda_c} \right) \widehat{\psi}_{10} \widehat{\psi}_{20} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\substack{m,n=0 \\ m+n \geq 1}} \frac{(-1)^n}{m+n} \binom{m+n}{n} \left( \frac{r_0}{d} \right)^{m+n} \left( \widehat{\psi}_{1m} \widehat{\psi}_{2n} + \widehat{\psi}_{1-m} \widehat{\psi}_{2-n} \right) \right], \end{aligned} \quad (4.6)$$

in dem die Kopplung der Multipole von verschiedenen Kolloiden beschrieben ist, zusammen.

Setzen wir diese Ausdrücke in Gl. (4.1) ein, können wir die Funktionalintegrale über die Hilfsfelder  $\psi_i$  als Integrale über die Multipolmomente  $\widehat{\psi}_i$  schreiben und erhalten für die Zustandsfunktion

$$\mathcal{Z}_{\text{fluc}} = \int \prod_{i=1}^2 \mathcal{D}\psi_i \exp \left\{ -\frac{k_B T}{2\gamma} \begin{pmatrix} \widehat{\Psi}_1 \\ \widehat{\Psi}_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \widehat{\mathbf{G}}_{\text{self}} & \widehat{\mathbf{G}}_{\text{int}} \\ \widehat{\mathbf{G}}_{\text{int}} & \widehat{\mathbf{G}}_{\text{self}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \widehat{\Psi}_1 \\ \widehat{\Psi}_2 \end{pmatrix} \right\}. \quad (4.7)$$

Dabei enthalten die Vektoren  $\widehat{\Psi}_i = (\widehat{\psi}_{i0}, \widehat{\psi}_{i1}, \widehat{\psi}_{i-1}, \dots)$  die Multipolmomente der Hilfsfelder auf Kolloid  $i$ . Die Kopplungsmatrix  $\widehat{\mathbf{G}}$  im Exponenten von Gl. (4.7) enthält die Fouriermomente der Greensfunktion  $G(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$ , die wir durch das Umschreiben des Doppelintegrals im Exponenten von Gl. (4.1) zu einer Doppelsumme oben erhalten hatten. Sie hat eine Blockstruktur, wobei die Untermatrizen  $\widehat{\mathbf{G}}_{\text{self}}$ , deren Elemente die Kopplung zwischen Multipolmomenten auf demselben Kolloid beschreiben und in Gl. (4.5) gegeben sind, diagonal sind. Die Elemente der Blöcke  $\widehat{\mathbf{G}}_{\text{int}}$  beschreiben die Wechselwirkung von Multipolmomenten von verschiedenen Kolloiden und können aus Gl. (4.6) entnommen werden. Wie wir an Gl. (4.6) erkennen können, verschwinden alle Matrixelemente, die gerade Multipolmomente (also cos-Momente) mit ungeraden (also sin-Momenten) koppeln.

Aus Gl. (4.7) ergibt sich die freie Energie des Fluktuationsanteils zu

$$\mathcal{F}_{\text{fluc}} = -k_B T \ln Z_{\text{fluc}} = -\frac{1}{2} k_B T \ln \det \widehat{\mathbf{G}} \Big|_{\text{reg}}. \quad (4.8)$$

Da die Matrix  $\widehat{\mathbf{G}}$  unendlichdimensional und divergent ist, erfordert die Berechnung von  $\mathcal{F}_{\text{fluc}}$  im Prinzip eine entsprechende Regularisierung (reg) [51]. Nach Anwendung

des Logarithmus stammen die divergierenden Anteile jedoch ausschließlich von Summanden, die nicht von der geometrischen Anordnung der beiden Kolloide abhängen. Deshalb ist die Ableitung der freien Energie  $\mathcal{F}_{\text{fluc}}$  nach dem Kolloidabstand  $d$ , die der Casimir-Kraft entspricht, endlich. Das liegt daran, dass die physikalisch bedeutsamen Eigenschaften von  $\mathcal{Z}_{\text{fluc}}$  durch die Nebendiagonalelemente der Kopplungsmatrix  $\widehat{\mathbf{G}}$  bestimmt sind, die die Wechselwirkung der Kolloide in Abhängigkeit von  $d$  beschreiben, während der Selbstenergieanteil die korrekte Normierung dieser Wechselwirkung sicherstellt.<sup>2</sup>

Mit Hilfe der Zerlegungen aus den Gln. (4.5) und (4.6) können wir den Logarithmus in Gl. (4.8) systematisch nach Potenzen von  $r_0/d$  entwickeln,

$$\mathcal{F}_{\text{fluc}}(d) = \frac{k_{\text{B}}T}{2} \sum_n f_{2n}^{\text{fluc}} \left(\frac{r_0}{d}\right)^{2n}. \quad (4.9)$$

Dabei hängen die Koeffizienten  $f_{2n}^{\text{fluc}}$  noch von den Logarithmen  $-\ln(\gamma_{\text{E}}r_0/2\lambda_c)$  und  $-\ln(\gamma_{\text{E}}d/2\lambda_c)$  ab. Die Anzahl der Hilfsfeldmultipole  $\widehat{\psi}_i$ , die wir zur Berechnung der Koeffizienten in Gl. (4.9) berücksichtigen müssen, ist durch die gewünschte Ordnung der asymptotischen Entwicklung von  $\mathcal{F}_{\text{fluc}}$  in  $r_0/d$  vorgegeben. In Tab. 4.1 sind die führenden Koeffizienten  $f_{2n}^{\text{fluc}}$  der Entwicklung (4.9) angegeben.

Die einzelnen Beiträge zu den Koeffizienten  $f_{2n}^{\text{fluc}}$  können als Multipol-Multipol-Wechselwirkungen interpretiert werden, welche zu bestimmten Produkten von Matrixelementen aus  $\widehat{\mathbf{G}}$  gehören. So lassen sich z. B. die logarithmischen Terme in den Koeffizienten in Gl. (4.9) den Wechselwirkungen der Hilfsfeldmonopole zuordnen. Diese logarithmischen Terme sind auch dafür verantwortlich, dass die Grenzwerte  $\lim_{\lambda_c \rightarrow \infty} f_{2n}^{\text{fluc}}$  nicht existieren. In diesen logarithmischen Divergenzen kommen erneut die langreichweitigen Korrelationen der Kapillarwellen einer unendlich ausgedehnten Grenzfläche bei verschwindender Gravitation,  $g \rightarrow 0$ , zum Ausdruck. Genau diese langreichweitigen Korrelationen der Fluktuationen einer freien Grenzfläche führen auch zur logarithmischen Divergenz der Dicke der Grenzfläche mit der Systemgröße oder im Limes  $g \rightarrow 0$ , die wir in Abschnitt 2.2 bzw. Kapitel 3 angesprochen haben.

Der Grenzwert der Fluktuationkraft  $F_{\text{fluc}}$  hingegen bleibt im Limes  $\lambda_c \rightarrow \infty$  endlich. Im asymptotischen Bereich  $r_0/d \ll 1$  und  $d/\lambda_c \ll 1$  stammt der führende Beitrag vom Koeffizienten  $f_0^{\text{fluc}}$  und lautet

$$F_{\text{fluc}} = k_{\text{B}}T \frac{\partial}{\partial d} \ln \mathcal{Z}_{\text{fluc}} \rightarrow -\frac{k_{\text{B}}T}{2} \frac{1}{d \ln(d/r_0)} + \mathcal{O}(d^{-3}), \quad \frac{d}{r_0} \gg 1, \quad \frac{d}{\lambda_c} \rightarrow 0. \quad (4.10)$$

Dabei ist allerdings zu beachten, dass  $F_{\text{fluc}}$  hier im Limes  $\lambda_c \rightarrow \infty$  nur sehr langsam konvergiert mit einem führenden Korrekturterm, der mit  $1/(d \ln \lambda_c)$  nur logarithmisch verschwindet,

$$-\frac{\partial f_0^{\text{fluc}}}{\partial d} \xrightarrow{d/\lambda_c \ll 1} -\frac{1}{d \ln(d/r_0)} \left[ 1 - \frac{\ln(r_0/d)}{2 \ln(r_0/\lambda_c)} + \mathcal{O}((\ln(r_0/d))^2 / \ln(r_0/\lambda_c)^2) \right]. \quad (4.11)$$

<sup>2</sup>Vergleiche zu einer genaueren Darstellung dieses Sachverhalts [51] und Anh. B, in dem diese Form der Regularisierung explizit für die Casimir-Kraft zwischen zwei parallelen Linien gezeigt wird.

Tabelle 4.1: Führende Koeffizienten in Gl. (4.9), wie man sie durch die systematische Entwicklung des Logarithmus in der freien Energie  $\mathcal{F}_{\text{fluc}}$  erhält.

$2n$	$f_{2n}^{\text{fluc}}/k_{\text{B}}T$
0	$\ln \left[ \ln \left( \frac{\gamma_e r_0}{2\lambda_c} \right)^2 - \ln \left( \frac{\gamma_e d}{2\lambda_c} \right)^2 \right] \equiv \ln g_0^{\text{fluc}}$
2	$\frac{2 \ln \left( \frac{\gamma_e r_0}{2\lambda_c} \right)}{g_0^{\text{fluc}}}$
4	$-2 + \frac{1 + \ln \left( \frac{\gamma_e r_0}{2\lambda_c} \right) + 2 \ln \left( \frac{\gamma_e d}{2\lambda_c} \right)}{g_0^{\text{fluc}}} - \frac{1}{2} (f_2^{\text{fluc}})^2$
6	$-8 - \frac{1 + \frac{4}{3} \ln \left( \frac{\gamma_e r_0}{2\lambda_c} \right) - 4 \ln \left( \frac{\gamma_e d}{2\lambda_c} \right)}{g_0^{\text{fluc}}} - f_2^{\text{fluc}} \left[ f_4^{\text{fluc}} + \frac{1}{2} (f_2^{\text{fluc}})^2 \right] + \frac{1}{3} (f_2^{\text{fluc}})^3$
8	$\begin{aligned} & -31 + \frac{-1 - 114 \ln \left( \frac{\gamma_e r_0}{2\lambda_c} \right) + 60 \ln \left( \frac{\gamma_e d}{2\lambda_c} \right)}{12 g_0^{\text{fluc}}} \\ & - \frac{1}{2} \left[ f_4^{\text{fluc}} + \frac{1}{2} (f_2^{\text{fluc}})^2 \right]^2 - f_2^{\text{fluc}} \left[ f_6^{\text{fluc}} + \frac{1}{2} \left[ f_4^{\text{fluc}} + \frac{1}{2} (f_2^{\text{fluc}})^2 \right] - \frac{1}{3} (f_2^{\text{fluc}})^3 \right] \\ & + (f_2^{\text{fluc}})^2 \left[ f_4^{\text{fluc}} + \frac{1}{2} (f_2^{\text{fluc}})^2 \right] - \frac{1}{4} (f_2^{\text{fluc}})^4 \end{aligned}$

Beim Ergebnis (4.10) für die Fluktuationskraft ist zu beachten, dass die zugehörige freie Energie,  $\mathcal{F}(d) \sim \ln \ln(r_0/d)$  für  $d \rightarrow \infty$  nicht sinnvoll definiert ist, so dass die effektive Wechselwirkung zwischen den Kolloiden im Falle einer fixierten Kontaktlinie und fixierter Kolloide ((B1)–(B1)) nur bei endlichem  $\lambda_c$  physikalisch von Bedeutung ist.

## 4.2 Beitrag der fluktuierenden Kontaktlinie

Um den Beitrag  $\mathcal{Z}_{\text{mf}}$  (vgl. Gl. (3.29)) der Kontaktlinienfluktuationen zur gesamten Zustandsfunktion zu berechnen, müssen wir zunächst die Euler-Lagrange-Gleichung

$$(-\Delta + \lambda_c^{-2}) u_{\text{mf}}(\mathbf{x}) = 0 \quad (4.12)$$

für das mittlere Feld  $u_{\text{mf}}$  des Kapillarwellen-Hamiltonian (3.7) für  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^2 \setminus \cup_i S_{i,\text{ref}}$  lösen. Dabei soll  $u_{\text{mf}}$  die u. U. fluktuierenden Randbedingungen

$$u_{\text{mf}}(\mathbf{x}_i) = f_i(\mathbf{x}_i), \quad \mathbf{x}_i \in \partial S_{i,\text{ref}}, \quad (4.13)$$

für die wir verschiedene Modelle unterscheiden wollen (vgl. Abschnitt 3.1.3), auf den Referenzkreisen und  $u_{\text{mf}}(\mathbf{x}) \rightarrow 0$  für  $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$  erfüllen. Die Berechnung der exakten Lösung von Gl. (4.12) ist für den hier betrachteten Fall zweier kugelförmiger (oder zylindrischer) Kolloide an einer Grenzfläche sehr schwierig. Ähnliche Probleme sind von der Berechnung klassischer Kapillarkräfte zwischen Teilchen an einer fluiden Grenzfläche bekannt. Dabei ist Gl. (4.12) allerdings mit *von Neumann*-Randbedingungen anstatt der verallgemeinerten *Dirichlet*-Randbedingungen in Gl. (4.13) zu lösen (vgl. z. B. [29, 36, 121]). So ist in [36] eine Lösung (für *von Neumann*-Randbedingungen) in Bipolar-Koordinaten angegeben, die jedoch für unser Problem und die verallgemeinerten *Dirichlet*-Randbedingungen nicht praktikabel ist. Wir werden hier stattdessen eine approximative Lösungsmethode vorstellen, die uns einerseits analytische Resultate im für uns interessanten asymptotischen Bereich  $r_0 \ll d \ll \lambda_c$  ermöglicht, und die andererseits, wie wir später in Kapitel 5 beschreiben werden, eine sehr leistungsfähige Methode zur numerischen Berechnung des Anteils  $\mathcal{F}_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes zur freien Energie für beliebige Teilchenabstände darstellt. Ein ähnlicher Ansatz wurde zur Berechnung der klassischen Kapillarkraft zwischen kugelförmigen Kolloiden auch in [121] angewendet. Dazu setzen wir die Lösung zu Gl. (4.12) als eine Überlagerung

$$u_{\text{mf}}(\mathbf{x}) = u_1(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{10}) + u_2(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{20}) \equiv u_1(r_1, \varphi_1) + u_2(r_2, \varphi_2) \quad (4.14)$$

aus den allgemeinen Lösungen  $u_i$  von Gl. (4.12) mit nur einem Kreis als Rand an. In der Literatur wird dieser Ansatz oft auch als Superpositionsansatz bezeichnet. In Gl. (4.14) bedeutet  $\mathbf{x}_{i0}$  den Mittelpunkt des Kreises  $S_{i,\text{ref}}$ . Die allgemeinen Lösungen  $u_i$  der Gl. (4.12) für das mittlere Feld in Polarkoordinaten  $(r_i, \varphi_i)$  bzgl. der Referenzkontaktkreise  $S_{i,\text{ref}}$  (vgl. Abb. 3.2) können als Linearkombinationen

$$u_i(r_i, \varphi_i) = \sum_m A_{im} a_{im}(r_i, \varphi_i) \quad (4.15)$$

geschrieben werden. Die Funktionen  $a_{im}$  sind dabei durch

$$\begin{aligned} a_{i0}(r_i, \varphi_i) &= \frac{K_0(r_i/\lambda_c)}{K_0(r_0/\lambda_c)} \approx \frac{\ln(\gamma_e r_i/2\lambda_c)}{\ln(\gamma_e r_0/2\lambda_c)} \\ a_{im}(r_i, \varphi_i) &= \frac{K_m(r_i/\lambda_c)}{K_m(r_0/\lambda_c)} e^{im\varphi_i} \approx \left(\frac{r_0}{r_i}\right)^{|m|} e^{im\varphi_i} \end{aligned} \quad (4.16)$$

definiert und wurden gleich normiert, was sich in der weiteren Rechnung als nützlich erweisen wird. In der zweiten Beziehung in Gl. (4.16) wurde jeweils die asymptotische Form der modifizierten Besselfunktionen  $K_m$  für kleine Argumente,  $r_i/\lambda_c \ll 1$ , benutzt.

Da die Lösung (4.14) die Randbedingungen auf beiden Kreisen  $\partial S_{1,\text{ref}}$  und  $\partial S_{2,\text{ref}}$  erfüllen muss, projizieren wir  $u_{\text{mf}}$  auf den vollständigen Satz von Funktionen  $e^{im\varphi_1}$  auf  $\partial S_{1,\text{ref}}$  und  $e^{im\varphi_2}$  auf  $\partial S_{2,\text{ref}}$ .

Aus der Beziehung (4.13) für die Randbedingungen ergibt sich, dass die Entwicklungskoeffizienten dieser Projektionen gleich den Multipolmomenten der Kontaktlinien des entsprechenden Kreises aus der Entwicklung (3.8) der Kontaktlinienhöhen  $f_i$  sind. Dies führt auf ein lineares Gleichungssystem

$$\begin{aligned} A_{1m} + \sum_{n=-n_{\text{max}}}^{n_{\text{max}}} a_{1,mn} A_{2n} &= P_{1m} \\ A_{2m} + \sum_{n=-n_{\text{max}}}^{n_{\text{max}}} a_{2,mn} A_{1n} &= P_{2m} \end{aligned} \quad (4.17)$$

für die Koeffizienten  $A_{im}$  der  $u_i$ , die natürlich für Real- und Imaginärteile getrennt zu betrachten sind. Die Matrixelemente  $a_{1,mn}$  in Gl. (4.17) sind durch die Projektionskoeffizienten

$$a_{1,mn} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_1 e^{im\varphi_1} a_{2n}(r_2, \varphi_2) \quad (4.18)$$

und analog die  $a_{2,mn}$  durch die Projektionen von  $a_{1n}(r_1, \varphi_1)$  auf die  $e^{im\varphi_2}$  gegeben.

Im Prinzip haben wir in den Gl. (4.17) unendlich viele Fourierkoeffizienten zu berücksichtigen. Bei der näherungsweise Bestimmung der Lösung müssen wir jedoch die Entwicklung bei einer maximalen Ordnung  $n_{\text{max}}$  abbrechen. Im asymptotischen Bereich  $r_0 \ll d \ll \lambda_c$  ergeben sich in einer systematischen Entwicklung der freien Energie  $\mathcal{F}_{\text{mf}}$  nach  $r_0/d$  alle Koeffizienten korrekt bis zur Ordnung  $(r_0/d)^{2n_{\text{max}}}$ , so dass die Abbruchbedingung durch die gewünschte Ordnung der Entwicklung festgelegt ist. Wie die numerische Lösung des Gleichungssystems zeigt, konvergiert die Entwicklung (4.15) sehr schnell auch für kleine Kolloidabstände  $d$ , so dass sie bei  $n_{\text{max}} \approx 20$  abgebrochen werden kann.

Durch Umkehrung des linearen Gleichungssystems (4.17) können die Koeffizienten  $A_{im}$  als Linearkombination der Kontaktlinienmultipole geschrieben werden,

$$A_{im} = \sum_{j=1}^2 \sum_{n=-n_{\text{max}}}^{n_{\text{max}}} p_{imjn} P_{jn} \quad (4.19)$$

Zur Bestimmung der  $A_{im}$  für große Kolloidabstände  $d$  ist es hilfreich, die asymptotische Form der Funktionen  $a_{im}$  in die komplexe Ebene fortzusetzen und als  $a_{im} \simeq z_i^{-m}$  für  $m \geq 1$  bzw.  $a_{i0} \simeq \ln(\gamma_E z_i / 2\lambda_c) / \ln(\gamma_E r_0 / 2\lambda_c)$  zu schreiben, wobei  $z_i = r_i e^{i\varphi_i}$  ist. Die physikalisch sinnvollen Lösungen für das Grenzflächenfeld  $u_{mf}$  ergeben sich dann – wie bei Gl. (4.16) – aus dem Real- und dem Imaginärteil der so bestimmten Lösung. Nun drücken wir  $z_2(z_1) = -d + z_1$  durch die Koordinaten bzgl. des Kreises  $S_{1,\text{ref}}$  und umgekehrt  $z_1(z_2) = d + z_2$  für den Kreis  $S_{2,\text{ref}}$  aus. Mit Hilfe der Entwicklung

$$\frac{1}{z_1^m} = \frac{1}{d^m} + \frac{m}{d^{m+1}} z_2 + \frac{m(m+1)}{2d^{m+2}} z_2^2 + \dots \quad (4.20)$$

und analog für  $1/z_2^m$  können wir die Projektionskoeffizienten  $a_{1,mn}$  des Gleichungssystems (4.17) und damit auch die Koeffizienten  $p_{imjn}$  in Gl. (4.19) als Entwicklung nach  $r_0/d$  ausdrücken.

Setzen wir die Lösung (4.14) mit den Linearkombinationen (4.19) für die  $A_{im}$  in die Linienintegrale für die Energie  $\mathcal{H}[u_{mf}]$  des mittleren Feldes im Exponenten von Gl. (3.29) ein, können wir  $\mathcal{H}[u_{mf}]$  als quadratische Form der Kontaktlinienmultipole  $P_{im}$  ausdrücken:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{mf} &= -\frac{\gamma r_0}{2} \sum_i \int_0^{2\pi} d\varphi_i f_i(\varphi_i) \frac{\partial u_{mf}(\mathbf{x}(\varphi_i))}{\partial r_i} + \sum_i \mathcal{H}_{b,i}[f_i, \Delta h_i] \\ &= \frac{\gamma}{2} \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{f}}_1 \\ \hat{\mathbf{f}}_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{1,\text{self}} & \mathbf{E}_{\text{int}} \\ \mathbf{E}_{\text{int}} & \mathbf{E}_{2,\text{self}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{f}}_1 \\ \hat{\mathbf{f}}_2 \end{pmatrix} + \pi\gamma \sum_i (P_{i0} - \Delta h_i)^2. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Diese quadratische Form wird durch eine Matrix  $\mathbf{E}$  mit Blockstruktur charakterisiert. Dabei beschreiben die Untermatrizen  $\mathbf{E}_{i,\text{self}}$  die Kopplungsenergie der Multipolmomente  $f_i$  derselben Kontaktlinie, während die Elemente von  $\mathbf{E}_{\text{int}}$  die Kopplungsenergien der Multipole von verschiedenen Kontaktlinien enthalten. Die Elemente dieser Untermatrizen sind durch

$$E_{i,\text{self}}^{mn} = 2\pi\delta_{mn}(1 - \delta_{m0}) - \int_0^{2\pi} r_0 d\varphi_i e^{im\varphi_i} \sum_k p_{ikin} \frac{\partial}{\partial r_i} a_{ik}(r_i, \varphi_i), \quad (4.22)$$

$$E_{12,\text{int}}^{mn} = - \int_0^{2\pi} r_0 d\varphi_1 e^{im\varphi_1} \sum_k p_{2k1n} \frac{\partial}{\partial r_1} a_{2k}(r_2(\varphi_1), \varphi_2(\varphi_1)), \quad (4.23)$$

und analog für  $E_{21,\text{int}}^{mn}$  gegeben. Indem wir in  $E_{12,\text{int}}^{mn}$  erneut die komplexen Entwicklungen (4.20) der Funktionen  $a_{ik}$  in Potenzen von  $r_0/d$  verwenden und die Entwicklungen für die Koeffizienten  $p_{imjn}$  einsetzen, können wir im asymptotischen Bereich  $r_0 \ll d \ll \lambda_c$  auch die Matrixelemente  $E_{i,\text{self}}^{mn}$  und  $E_{12,\text{int}}^{mn}$  aus Gl. (4.22) bzw. (4.23) als Potenzreihe in  $r_0/d$  schreiben. Insgesamt erhalten wir dann für den Anteil des mittleren Feldes an der Zustandsfunktion aus Gl. (3.29)

$$\mathcal{Z}_{mf} = \int \prod_i \mathcal{D}f_i \exp \left\{ -\frac{\mathcal{H}_{mf}}{k_B T} \right\} \propto (\det \mathbf{E})^{-1/2} \quad (4.24)$$

Tabelle 4.2: Führende Koeffizienten  $f_{2n}^{\text{mf}}/k_{\text{B}}T$  der Entwicklung (4.25) des Anteils  $\mathcal{F}_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes für  $r_0/d \ll 1$  für symmetrische Randbedingungen auf den beiden Kolloiden. Die Koeffizienten  $f_n^{\text{fluc}}$  sind in Tab. 4.1 angegeben. Zur Darstellung der Koeffizienten im Fall (A2) (fluktuierende Kontaktlinie, aber fixierte Kolloide) führen wir noch die Abkürzung  $f_0^{\text{mf}'} = -\frac{1}{2} \ln \left[ 1 + 2 \ln \left( \frac{\gamma_e r_0}{2\lambda_c} \right) + g_0^{\text{fluc}} \right] = \frac{1}{2} \ln [g_0^{\text{mf}'} + g_0^{\text{fluc}}]$  ein.

2n	Fall (B2)	Fall (B3)	Fall (A1)	Fall (A2)
0	$-f_0^{\text{fluc}}$	$-f_0^{\text{fluc}}$	$-f_0^{\text{fluc}}$	$-f_0^{\text{fluc}} + f_0^{\text{mf}'}$
2	$-f_2^{\text{fluc}}$	$-f_2^{\text{fluc}}$	$-f_2^{\text{fluc}}$	$-f_2^{\text{fluc}}$
4	$-f_4^{\text{fluc}} - 2$	$-f_4^{\text{fluc}}$	$-f_4^{\text{fluc}}$	$-f_4^{\text{fluc}} + (g_0^{\text{mf}'}/(6f_0^{\text{mf}'}))$
6	$-f_6^{\text{fluc}} - 8$	$-f_6^{\text{fluc}}$	$-f_6^{\text{fluc}}$	$-f_6^{\text{fluc}} + (g_0^{\text{mf}'}/(3f_0^{\text{mf}'}))$
8	$-f_8^{\text{fluc}} - 31$	$-f_8^{\text{fluc}} - 18$	$-f_8^{\text{fluc}} - 2$	$-f_8^{\text{fluc}} - 2 - 1/(12f_0^{\text{mf}'}) - 1/(144(f_0^{\text{mf}'})^2)$

mit der Energie  $\mathcal{H}_{\text{mf}}$  aus Gl. (4.21). Zur Bestimmung des  $d$ -abhängigen Anteils von  $\mathcal{Z}_{\text{mf}}$  muss also die Determinante  $\det \mathbf{E}$  der Kopplungsmatrix  $\mathbf{E}$  der Kontaktlinienmultipole  $P_{im}$  berechnet werden. Das funktionale Maß in Gl. (4.24) ist, wie wir in Abschnitt 3.2 dargestellt haben, durch das Produkt  $\mathcal{D}f_i = d\Delta h_i \prod_{m=-M}^M dP_{im}$  gegeben. Dabei hängt  $M$  vom untersuchten Modell für die Randbedingungen an der Kontaktlinie ab; im Fall (A2) fixierter Kolloide fällt das Integral über  $\Delta h_i$  weg. Unter Verwendung der Potenzreihen in  $r_0/d$  für die Matrixelemente  $E_{i,\text{int}}^{mn}$  und  $E_{i,\text{self}}^{mn}$  können wir nun die freie Energie  $\mathcal{F}_{\text{mf}}(d) = \frac{1}{2}k_{\text{B}}T \ln \det \mathbf{E} + \text{const.}$  entwickeln und erhalten einen ähnlichen Ausdruck wie für den Fluktuationsanteil in Gl. (4.9),

$$\mathcal{F}_{\text{mf}}(d) = \frac{k_{\text{B}}T}{2} \sum_n f_{2n}^{\text{mf}} \left( \frac{r_0}{d} \right)^{2n}. \quad (4.25)$$

Die Koeffizienten  $f_{2n}^{\text{mf}}$  hängen hier – wie die Koeffizienten  $f_{2n}^{\text{fluc}}$  in Gl. (4.9) für den Fluktuationsanteil  $\mathcal{F}_{\text{fluc}}$  der freien Energie – von den Logarithmen  $-\ln(\gamma_e r_0/2\lambda_c)$  und  $-\ln(\gamma_e d/2\lambda_c)$  aus der Monopolselbstenergie bzw. den Monopolwechselwirkungen ab, zusätzlich zeigen die  $f_{2n}^{\text{mf}}$  allerdings noch eine starke Abhängigkeit von der Kombination der Randbedingungen an den beiden Kontaktlinien auf den Kolloidoberflächen, wie wir im Folgenden darstellen werden.

Wie in Kapitel 3 diskutiert, hängt das Integrationsmaß  $\mathcal{D}f_i$  des Funktionalintegrals in Gl. (4.24) vom betrachteten Fall für die Randbedingungen an der Kontaktlinie ab. Dabei unterscheiden wir die Fälle (A1): frei fluktuierende Kontaktlinie und Kolloide, (A2): fluktuierende Kontaktlinie, aber fixierte Kolloide, (B2): feste Kontaktlinie

und Höhenfluktuationen der Kolloide, und (B3): feste Kontaktlinie mit kollektiven Höhen- und Orientierungsfluktuationen der Kolloide. Der Anteil  $\mathcal{F}_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes trägt zu allen Kombinationen von Randbedingungen an den beiden Kontaktlinien zur Fluktuationkraft bei außer für den Fall (B1)–(B1), wenn auf beiden Kolloiden die Kontaktlinienfreiheitsgrade eingefroren sind. Der führende Term zur freien Energie bei großen Teilchenabständen  $d \gg r_0$  stammt von der Monopol-Monopol-Wechselwirkung der Kontaktlinien, die bei allen von uns betrachteten Fällen auftritt (außer (B1), den wir in diesem Abschnitt aber nicht weiter betrachten wollen). Er führt stets zu einer repulsiven effektiven Kraft, die jedoch noch von den Randbedingungen für  $\Delta h_i$  abhängt. In allen Fällen außer (A2) wird über  $\Delta h_i$  integriert, so dass durch die Substitution  $\Delta h_i \rightarrow (P_{i0} - \Delta h_i)$  im Funktionalintegral (4.24) der  $P_{i0}$ -Beitrag von  $\mathcal{H}_b$  (der letzte Term in Gl. (4.21)) wegfällt. Dann ist der führende Term des Anteils des mittleren Feldes an der effektiven Kraft für  $r_0 \ll d$  im Limes  $\lambda_c \rightarrow \infty$  durch

$$F_{\text{mf}} = k_B T \frac{\partial}{\partial d} \ln \mathcal{Z}_{\text{mf}} \rightarrow \frac{k_B T}{2} \frac{1}{d \ln(d/r_0)} + \mathcal{O}(d^{-3}), \quad \frac{d}{r_0} \gg 1, \frac{d}{\lambda_c} \rightarrow 0 \quad (4.26)$$

gegeben. Die führenden Beiträge des Anteils des mittleren Feldes und des Fluktuationsanteils sind dann also von gleicher Stärke, aber umgekehrtem Vorzeichen, und heben sich gegenseitig auf. Abhängig von den untersuchten Randbedingungen finden wir  $f_{2n}^{\text{mf}} = -f_{2n}^{\text{fluc}}$  bis zu einer bestimmten Ordnung  $n$ , bis zu der also die attraktiven Kraftbeiträge von  $\mathcal{F}_{\text{fluc}}$  durch genauso starke repulsive von  $\mathcal{F}_{\text{mf}}$  aufgehoben werden. Für symmetrische Randbedingungen an den beiden Kontaktlinien sind die Koeffizienten  $f_{2n}^{\text{mf}}$  bis  $n = 4$  in Tab. 4.2 dargestellt.

Im symmetrischen Fall (A2)–(A2) fluktuieren die Kolloidhöhen nicht, es gilt also  $\Delta h_i = 0$  in Gl. (4.21), und wir erhalten in der Monopolselbstenergie einen zusätzlichen quadratischen Term in  $P_{i0}$ , der von  $\mathcal{H}_b$  stammt und zu einem zusätzlichen logarithmischen Beitrag im Koeffizienten  $f_{2n}^{\text{mf}}$  führt (vgl. Tab. 4.2). Im Limes  $\lambda_c \rightarrow \infty$  ist der führende Term der effektiven Kraft bei großen Kolloidabständen  $d \gg r_0$  dann durch

$$F_{\text{mf}} = k_B T \frac{\partial}{\partial d} \ln \mathcal{Z}_{\text{mf}} \rightarrow \frac{k_B T}{2} \frac{1}{d \ln(d/r_0)(1 + \ln d/r_0)} + \mathcal{O}(d^{-3}), \quad \frac{d}{r_0} \gg 1, \frac{d}{\lambda_c} \rightarrow 0 \quad (4.27)$$

gegeben.  $F_{\text{mf}}$  ist also repulsiv, fällt allerdings schneller ab als in Gl. (4.26). Wie wir Tab. 4.2 für den Fall (A2)–(A2) entnehmen können, führt der zusätzliche Term  $\propto P_{i0}^2$  in der Monopolselbstenergie von  $\mathcal{H}_{\text{mf}}$  zu einer komplizierteren Form der Koeffizienten  $f_{2n}^{\text{mf}}$  der Entwicklung (4.25) der freien Energie  $\mathcal{F}_{\text{mf}}$  bzgl. der Koeffizienten  $f_{2n}^{\text{fluc}}$ . Insbesondere für gemischte Randbedingungen auf den beiden Kolloiden, wenn also verschiedene Randbedingungen an den Kontaktlinien kombiniert werden, ergeben sich dadurch zusätzliche logarithmische Terme zu den  $f_{2n}^{\text{mf}}$ , deren Beiträge zur Kraft  $F_{\text{mf}}$  logarithmisch verschwinden. Diese Terme werden zwar im Limes  $\lambda_c \rightarrow 0$  Null, in einer konkreten experimentellen Realisierung oder in Computersimulationen können sie jedoch aufgrund der endlichen Systemgröße wichtig werden.

Im nächsten Abschnitt werden wir die gesamte thermische Casimir-Kraft, die sich aus Fluktuationsanteil und Anteil des mittleren Feldes zusammensetzt, diskutieren und

dabei noch einmal genauer auf gemischte Randbedingungen auf den beiden Kolloiden eingehen.

### 4.3 Resultierende Fluktuationkraft

Nachdem wir in den beiden vorangegangenen Abschnitten die  $1/d$ -Asymptotik sowohl des Fluktuationsanteils als auch des Anteils des mittleren Feldes bestimmt haben, wollen wir nun die gesamte Fluktuationkraft diskutieren, die sich wegen  $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_{\text{fluc}}\mathcal{Z}_{\text{mf}}$  aus  $F = F_{\text{fluc}} + F_{\text{mf}}$  ergibt. Wie wir oben gesehen haben, hängt das Resultat für das mittlere Feld von der Art der betrachteten Randbedingungen ab. In allen betrachteten Fällen führt die  $1/d$ -Entwicklung des Anteils des mittleren Feldes an der Zustandsfunktion (für  $\lambda_c \rightarrow \infty$ ) zu einer repulsiven effektiven Wechselwirkung zwischen den Kolloiden, während der Beitrag des Fluktuationsanteils attraktiv ist. Die gesamte Casimir-Kraft ist dann durch ein interessantes Zusammenspiel der zweidimensionalen „Bulk“-Fluktuationen und der eindimensionalen Kontaktlinienfluktuationen, die sich auf den zweidimensionalen „Bulk“ durch eine Änderung des zugehörigen mittleren („Bulk“-)Feldes auswirken, gekennzeichnet.

Fügen wir die Entwicklungen (4.25) und (4.9) des mittleren Feld- bzw. des Fluktuationsanteils der freien Energie zusammen, können wir die gesamte Casimir-Kraft als eine Potenzreihe in  $r_0/d$  schreiben:

$$F(d) = -\frac{k_B T}{2} \frac{\partial}{\partial d} \sum_n [f_{2n}^{\text{mf}} + f_{2n}^{\text{fluc}}] \left(\frac{r_0}{d}\right)^{2n}. \quad (4.28)$$

In Tab. 4.3 sind die resultierenden Casimir-Kräfte für verschiedene Kombinationen der in Abschnitt 3.1.3 besprochenen Randbedingungen zusammengefasst.

Sind die Kontaktlinienfreiheitsgrade  $P_{im}$  auf beiden Kolloiden eingefroren (Fall (B1)–(B1)), gilt  $f_{2n}^{\text{mf}} = 0$  für alle  $n$ , und die gesamte Casimir-Kraft ist durch den langreichweitigen Fluktuationsanteil  $F_{\text{fluc}}$  in Gl. (4.10) gegeben. Wie wir Tab. 4.2 für die Koeffizienten  $f_{2n}^{\text{mf}}$  für übereinstimmende Randbedingungen auf den beiden Kolloiden entnehmen können, gilt – außer im Fall (A2)–(A2) –, dass sich bei fluktuierenden Randbedingungen die führenden attraktiven Koeffizienten des Fluktuationsanteils bzw. die repulsiven des Anteils des mittleren Feldes bis zu einer bestimmten Ordnung gegenseitig aufheben,  $f_{2n}^{\text{fluc}} = -f_{2n}^{\text{mf}}$ . Durch die Sonderstellung der Fälle (B1)–(B1) und (A2)–(A2) wird noch einmal unterstrichen, dass sich diese beiden Fälle auch physikalisch von den anderen unterscheiden: Wie schon in Abschnitt 3.1.3 erwähnt, hängen die zugehörigen freien Energien mit den Paarkorrelationsfunktionen  $g_{cc}(\Delta h_1, \Delta h_2, d)$  der Kolloide in einem Kolloid-Fluid-Gemisch zusammen. Im Falle zweier fixierter Kolloide ( $\Delta h_i \equiv 0$ ) an einer fluiden Grenzfläche entspricht das durch die freie Energie  $\mathcal{F}$  bestimmte effektive Wechselwirkungspotential dem sog. *Potential of Mean Force*, das durch

$$\mathcal{F} = -k_B T \ln g_{cc}(\Delta h_1, \Delta h_2, d) \quad (4.29)$$

definiert ist [25]. Bickel *et al.* finden für die Paarkorrelationsfunktion punktförmiger Teilchen mit einem effektiven Grenzflächenmodell (dem der Helfrich-Hamiltonian zugrunde liegt) in [122] die Beziehung

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &\propto [\mathbf{G}(0)^2 - \mathbf{G}(d)^2]^{-1/2} \\ &\propto \int d\psi_1 d\psi_2 \exp \left[ -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \mathbf{G}(0) & \mathbf{G}(d) \\ \mathbf{G}(d) & \mathbf{G}(0) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \right], \end{aligned} \quad (4.30)$$

wobei  $\mathbf{G}(d) = \langle u(d)u(0) \rangle$  die Höhenkorrelationsfunktion der fluktuierenden Grenzfläche ist [51], also (bis auf einen Vorfaktor  $k_B T / \gamma$ ) unserer Greenschen Funktion entspricht. Gleichung (4.30) stimmt formal mit unserer Rechnung für den Fluktuationsanteil  $\mathcal{Z}_{\text{fluc}}$  überein, wenn nur die Hilfsfeldmonopole  $\psi_{i0}$  berücksichtigt werden und  $r_0 = 0$  gesetzt wird. Dabei ist allerdings zu beachten, dass bei einer zweidimensionalen fluiden Grenzfläche der Limes  $r_0 \rightarrow 0$  punktförmiger Teilchen nicht existiert – wie wir in Abschnitt 2.2.1 bei der Berechnung der Grenzflächendicke  $W^2 \equiv \mathbf{G}(0)$  gesehen hatten, erfordert die Divergenz des Kapillarwellen-Hamiltonian bei kleinen Wellenlängen einen oberen Cutoff  $q_{\text{max}} = 2\pi/\sigma$ . Unterhalb der molekularen Längenskala  $\sigma$  der Fluide stellt das Kapillarwellenmodell keine geeignete Beschreibung der Grenzflächenfluktuationen dar. Deswegen lässt sich der Ansatz (4.30) aus [122] nicht direkt auf die Berechnung der Fluktuationskraft zwischen Kolloiden anwenden, deren endliche Ausdehnung (mit Radius  $r_0$ ) sich hier als wichtig zur korrekten Beschreibung der effektiven Wechselwirkung erweist. In einem mikroskopischen Ansatz ist die Verallgemeinerung von Gl. (2.31) aus Abschnitt 2.3.1 zu bestimmen – für eine einfache Flüssigkeit hatte sich dort ergeben, dass das langwellige Verhalten der Dichtekorrelationsfunktion der Fluide parallel zur Grenzfläche durch einen Ornstein-Zernike-ähnlichen Verlauf gekennzeichnet ist [22, 106] (und sich genau darin die Kapillarwellen zeigen). Auf kleineren Längenskalen zeigt sich dann in einem mikroskopischen Modell natürlich die molekulare Struktur der Fluide.

Fluktuiert die Kontaktlinie bei festgehaltenen Kolloiden (Fall (A2)–(A2)), bleibt in Gl. (4.28) ein Beitrag nullter Ordnung erhalten. Im Limes  $\lambda_c \rightarrow \infty$  finden wir für die Gesamtkraft den – ähnlich wie bei (B1)–(B1) langsam abfallenden – attraktiven Ausdruck

$$F \rightarrow -\frac{k_B T}{2} \frac{1}{d(1 + \ln d/r_0)}. \quad (4.31)$$

Für sehr große Kolloidabstände geht dieses Ergebnis – genauso wie das für den Fall (A2)–(B1) (vgl. Tab. 4.3) – in dasjenige für den Fall (B1)–(B1) aus Gl. (4.10) über. Asymptotisch werden also die den Korrelationsfunktionen der Kolloid-Fluid-Mischungen entsprechenden Fälle alle durch dieselbe effektive Wechselwirkung beschrieben. Der langsame logarithmische Abfall der Casimir-Kraft ist durch das asymptotische Verhalten der Besselfunktion  $K_0$  bestimmt, die die Korrelationen der Kapillarwellen beschreibt (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Wir weisen abschließend noch darauf hin, dass kürzlich Maciołek *et al.* eine thermische Casimir-Kraft  $F \sim -k_B T / (2d \ln d/r_0)$  zwischen zwei festgehaltenen (Gitter-) Punkten an der Grenzfläche in einem dreidimensionalen raumzentrierten *Solid-on-*

*Solid*-Modell (BCSOS)<sup>3</sup> fanden [123]. Dieses Gittermodell lässt sich mit Hilfe feldtheoretischer Methoden exakt lösen; an der Übereinstimmung der Resultate zeigt sich erneut der große Anwendungsbereich des Kapillarwellenmodells zur Beschreibung langwelliger Fluktuationen an einer Grenzfläche. Wie schon in Kapitel 2 betont, führen Renormierungsgruppentransformationen (einiger) Gittermodelle [33, 34] oder die (dem langwelligeren Limes entsprechende) Niedrigtemperatur-Entwicklung des Landau-Ginzburg-Modells [107] auf den Drumhead- und damit auch auf den Kapillarwellen-Hamiltonian für die Grenzflächenfluktuationen. An der (eindimensionalen) Grenzfläche eines zweidimensionalen Ising-Modells, das sich durch Transfermatrix-Rechnung exakt lösen lässt, wurde in [123] übrigens eine thermische Casimir-Kraft

$$F_{1D} \sim -\frac{k_B T}{2d} = -\frac{k_B T}{2} \frac{\partial}{\partial d} \ln [G(0)^2 - G(d)^2] \quad (4.32)$$

gefunden. Hier ist die effektive Wechselwirkung durch die Korrelationsfunktion  $G(d) \sim \lambda_c \exp(-d/\lambda_c)$  des eindimensionalen Kapillarwellenmodells bestimmt. Wie wir schon in Abschnitt 2.2.1 bei der Berechnung der Dicke der Grenzfläche gesehen haben, zeigt das eindimensionale im Gegensatz zum zweidimensionalen Kapillarwellenmodell keine Divergenz bei kleinen Wellenlängen, und auch die Casimir-Kraft kann hier im Limes  $r_0 \rightarrow 0$  eines punktförmigen Teilchens, ohne Berücksichtigung einer endlichen Kolloid-ausdehnung, bestimmt werden.

Bei Berücksichtigung gemischter Randbedingungen an den beiden Kontaktlinien finden wir nur im Fall (A2)–(B1) einen Beitrag  $f_0^{\text{fluc}} + f_0^{\text{mf}} \neq 0$ , der für  $\lambda_c \rightarrow \infty$  nicht verschwindet (vgl. Tab. 4.3). Für alle anderen Kombinationen von Randbedingungen heben sich nicht nur die führenden Terme von  $F_{\text{mf}}$  und  $F_{\text{fluc}}$  auf, sondern für  $\lambda_c \rightarrow \infty$  wegen  $f_2^{\text{fluc}} = -f_2^{\text{mf}}$  auch die nächsthöhere Ordnung. In den einfachsten Fällen (B2)–(B2) und (B1)–(B2), also für Monopolfluktuationen der Kontaktlinie, finden wir jedoch  $f_4^{\text{mf}} + f_4^{\text{fluc}} = -2$ , so dass sich im Limes  $\frac{d}{r_0} \gg 1$ ,  $\frac{d}{\lambda_c} \rightarrow 0$  eine (attraktive) Gesamtkraft

$$F = -\frac{4k_B T}{r_0} \left(\frac{r_0}{d}\right)^5. \quad (4.33)$$

ergibt. Allerdings gilt es hier zu beachten, dass im Falle gemischter Randbedingungen logarithmische Terme in den Koeffizienten  $f_2^{\text{mf}}$  auftreten, die für große Kapillarlängen  $\lambda_c$  nur sehr langsam verschwinden. Auf diese logarithmischen Korrekturterme kommen wir Ende des nächsten Abschnitts noch einmal zurück.

---

<sup>3</sup>Das *SOS*-Modell wird häufig zur Beschreibung der thermischen Fluktuationen von Festkörperoberflächen verwendet. Solche Oberflächen zeigen ab einer bestimmten Temperatur  $T_R$  (unterhalb der Schmelztemperatur) Aufrauhung (die sog. *Roughening Transition*); oberhalb  $T_R$  werden die thermischen Fluktuationen der Oberfläche sehr wichtig, diese erscheint nun *rauh* – ähnlich zu der in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Divergenz der Grenzflächendicke im Kapillarwellenmodell [30, 52]. In der Tat werden die langwelligeren Eigenschaften der thermischen Oberflächenfluktuationen oberhalb  $T_R$  auch sehr gut von einem kontinuierlichen Modell erfasst, in dem der Kapillarwellen-Hamiltonian mit einem periodischen Potential verbunden wird, das den kristallinen Charakter des Festkörpers beschreibt [30]. In diesem Sinne stellt das *SOS*-Modell eine Diskretisierung des Kapillarwellenmodells dar.

Für die (gemischten) Fälle (B1)–(B3), (B2)–(B3), (B1)–(A1), (B2)–(A1) und (B2)–(A2) verschwinden für  $\frac{d}{r_0} \gg 1$ ,  $\frac{d}{\lambda_c} \rightarrow 0$  auch die Koeffizienten vierter Ordnung in der freien Energie, so dass wir für die Gesamtkraft

$$F \propto \frac{k_B T}{r_0} \left( \frac{r_0}{d} \right)^7 \quad (4.34)$$

finden. Interessanterweise ist  $F$  hier jedoch nur für die Kombinationen (B1)–(B3) und (B2)–(B3) attraktiv, in den Fällen (B1)–(A1), (B2)–(A1) und (B2)–(A2) aber repulsiv. Allerdings treten bei (B1)–(B3) und (B1)–(A1) – wie oben in zweiter Ordnung – logarithmisch verschwindende Terme bei den Koeffizienten  $f_4^{\text{mf}}$  der freien Energie auf.

In den symmetrischen Fällen (B3)–(B3) und (A1)–(A1), wenn also bei haftender Kontaktlinie Höhen- und Orientierungsfluktuationen (also Kontaktlinienmonopole und -dipole) bzw. im allgemeinen Fall (A1) alle Multipole und die Kolloidhöhen berücksichtigt werden, gilt auch  $f_4^{\text{mf}} = -f_4^{\text{mf}}$  und  $f_6^{\text{mf}} = -f_6^{\text{mf}}$ . Der erste nichtverschwindende Koeffizient in der Entwicklung (4.28) ist dann  $f_8^{\text{mf}} + f_8^{\text{fluc}} = -18$  für (B3)–(B3) und  $f_8^{\text{mf}} + f_8^{\text{fluc}} = -2$  für (A1)–(A1). Diese Beiträge sind attraktiv, stammen also vom Fluktuationsanteil, und führen zu einer Gesamtkraft

$$F \propto -\frac{k_B T}{r_0} \left( \frac{r_0}{d} \right)^9. \quad (4.35)$$

Auch für die Kombinationen (B3)–(A1) und (B3)–(A2) finden wir  $F \propto d^{-9}$ , allerdings ist die effektive Kraft in beiden Fällen repulsiv.

Die resultierende Gesamtkraft ist also in allen symmetrischen Fällen für die Randbedingungen an den Kontaktlinien attraktiv. In den unsymmetrischen Fällen, in denen verschiedene Randbedingungen an den beiden Kontaktlinien betrachtet werden, ist die asymptotische effektive Kraft für  $\frac{d}{r_0} \gg 1$ ,  $\frac{d}{\lambda_c} \rightarrow 0$  jedoch repulsiv für (B1)–(A1) und wenn die Fälle (B2) und (B3) einer festen Kontaktlinie auf dem einen Kolloid mit den Fällen (A1) und (A2) einer frei fluktuierenden Kontaktlinie kombiniert werden. Eine solche Abhängigkeit des Vorzeichens der Fluktuationskraft von den Randbedingungen ist auch vom kritischen Casimir-Effekt bekannt, bei dem sich gleiche Ränder („like boundaries“) anziehen und ungleiche Ränder („unlike boundaries“) abstoßen [46].

Die Unabhängigkeit der effektiven Wechselwirkungen zwischen den Kolloiden in Tab. 4.3 von der Oberflächenspannung  $\gamma$  hängt mit dem Gaußschen Charakter der Grenzflächenfluktuationen im Kapillarwellenmodell zusammen. Durch die Reskalierung  $u \rightarrow u/\sqrt{\gamma}$  des Grenzflächenfeldes  $u(\mathbf{x})$  verschwindet die explizite Abhängigkeit des Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{tot}}$  von  $\gamma$ . Nach Integration über  $u$  und Bildung des Logarithmus sind die  $d$ -abhängigen Terme der freien Energie und damit auch die effektive Wechselwirkung unabhängig von  $\gamma$ . Vorsicht ist allerdings beim Limes  $\lambda_c \rightarrow \infty$  geboten: Dieser ist nur dann physikalisch sinnvoll, wenn die Oberflächenspannung endlich bleibt und stattdessen die Ursache für die Dämpfung der Kapillarwellen (d. h. die Gravitation) verschwindet. Wird stattdessen der Limes  $\gamma \rightarrow \infty$  betrachtet, ist der quadratische Grenzflächen-Hamiltonian nicht länger gültig. Die Längenskala der Grenzflächenfluktuationen ist durch den Moleküldurchmesser  $\sigma$  der Fluide gegeben, die zugehörige Energieskala durch  $\gamma\sigma^2$  ( und liegt für einfache Flüssigkeiten damit im Bereich der thermischen Energie  $k_B T$ ). Im Limes  $\gamma \rightarrow \infty$  wird diese Energieskala also auch unendlich; die

Tabelle 4.3: Gesamte Casimir-Kraft (in Einheiten von  $k_B T/r_0$ ) für verschiedene Kombinationen von Randbedingungen auf den beiden Kolloiden und für  $\lambda_c \rightarrow \infty$  (führende Terme, die logarithmisch verschwinden, wurden vernachlässigt).

Koll. 1	Koll. 2	(B1)	(B2)	(B3)	(A1)	(A2)
(B1)		$-\frac{1}{2} \frac{1}{(d/r_0) \ln(d/r_0)}$	$-4 \left(\frac{r_0}{d}\right)^5$	$-12 \left(\frac{r_0}{d}\right)^7$	$+4 \left(\frac{r_0}{d}\right)^7$	$-\frac{r_0/d}{1 + 2 \ln(d/r_0)}$
(B2)			$-4 \left(\frac{r_0}{d}\right)^5$	$-12 \left(\frac{r_0}{d}\right)^7$	$+4 \left(\frac{r_0}{d}\right)^7$	$+2 \left(\frac{r_0}{d}\right)^7$
(B3)				$-72 \left(\frac{r_0}{d}\right)^9$	$+24 \left(\frac{r_0}{d}\right)^9$	$+12 \left(\frac{r_0}{d}\right)^9$
(A1)					$-8 \left(\frac{r_0}{d}\right)^9$	$-\frac{3 + 12 \ln(d/r_0)}{16 \ln(d/r_0)} \left(\frac{r_0}{d}\right)^5$
(A2)						$-\frac{1}{2} \frac{r_0/d}{1 + \ln(d/r_0)}$

Grenzfläche kann dann nicht mehr durch den Kapillarwellen-Hamiltonian beschrieben werden, und die freie Energie der Grenzflächenverformungen lässt sich dann nicht mehr allein durch eine nur lokal von  $u$  abhängige Funktion darstellen.

Mit der alternativen *Kardar-Methode*, die wir im nächsten Abschnitt vorstellen werden, lassen sich die Koeffizienten in Gl. (4.28) direkt zu  $f_{2n}^{\text{Kardar}} = f_{2n}^{\text{fluc}} + f_{2n}^{\text{mf}}$  bestimmen. Dieser Zugang erlaubt uns, die hier gefundene sehr starke Abhängigkeit der Potenzgesetze, die das Verhalten der Casimir-Kraft für große Kolloidabstände beschreiben, von den Randbedingungen an den Kontaktlinien unter einem anderen Blickwinkel zu interpretieren. Dabei werden wir zeigen, dass die Koeffizienten  $f_{2n}^{\text{Kardar}}$  als Wechselwirkungskoeffizienten zweidimensionaler Multipole von Hilfsfeldern (analog zu „Ladungsdichten“ auf den Kolloiden), die auf  $S_{i,\text{ref}}$  definiert sind, aufgefasst werden können. Die verschiedenen Randbedingungen führen zum Verschwinden bestimmter Hilfsfeldmultipole, so dass die führende Ordnung der gesamten Fluktuationskraft dann durch die Wechselwirkung der ersten nichtverschwindenden Hilfsfeldmultipole auf den Referenzkreisen  $S_{i,\text{ref}}$  bestimmt ist.

## 4.4 Kardars Methode

Zur direkten Berechnung der Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}$ , also ohne Aufspaltung in einen Fluktuationsanteil und einen Anteil des mittleren Feldes, gehen wir von der Darstellung (3.34) aus Abschnitt (3.2.2) aus. Darin wird das Grenzflächenfeld  $u(\mathbf{x})$  künstlich in die Referenzkreise  $S_{i,\text{ref}}$  hinein ausgedehnt und die dadurch entstehenden Zusatzterme zur Oberflächenenergie durch einen Korrektur-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{corr}}$ , Gl. (3.32), ausgegli-

chen. Wie in Abschnitt 4.1 können wir durch die Einführung geeigneter Hilfsfelder  $\Psi_i$  die  $\delta$ -Funktionen, die in Gl. (3.34) sicherstellen, dass das Feld  $u$  an den Kolloidoberflächen nicht frei fluktuieren kann, durch ihre Fourierdarstellung ersetzen. Im Gegensatz zu Abschnitt 4.1 sind die  $\Psi_i$  nun aber nicht auf den Kreislinien  $\partial S_{i,\text{ref}}$ , sondern auf den *zweidimensionalen* Kreisflächen  $S_{i,\text{ref}}$  definiert:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}u \int \prod_{i=1}^2 \mathcal{D}\psi_i \int \mathcal{D}f_i \exp \left\{ -\frac{\mathcal{H}_{\text{tot}}[f_i, u]}{k_B T} + i \int_{S_{i,\text{ref}}} d^2x \psi_i(\mathbf{x}) [u(\mathbf{x}) - f_{i,\text{ext}}(\mathbf{x})] \right\}. \quad (4.36)$$

Die Funktionen  $f_{i,\text{ext}}$  legen die stetige Fortsetzung der Grenzfläche  $u$  in das Innere der Kreise  $S_{i,\text{ref}}$  fest und wurden in Gl. (3.30) durch eine Multipolentwicklung in Abhängigkeit der Kontaktlinienmomente  $P_{im}$  definiert. Der Gesamt-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{tot}}$  in Gl. (4.36),

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \frac{\gamma}{2} \int_{\mathbb{R}^2} d^2x \left[ (\nabla u)^2 + \frac{u^2}{\lambda_c^2} \right] + \frac{\pi\gamma}{2} \sum_i \left[ 2(P_{i0} - \Delta h_i)^2 + 4 \sum_{m \geq 1} (1-m) |P_{im}|^2 \right], \quad (4.37)$$

enthält neben Kapillarwellen- und Kontaktlinienbeiträgen noch die oben erwähnten Korrekturterme (vgl. Abschnitt 3.2.2).

#### 4.4.1 Auswirkung der Randbedingungen

Bevor wir das (Gaußsche) Funktionalintegral über  $\mathcal{D}u$  in Gl. (4.36) berechnen, wollen wir den Effekt der Randbedingungen an der Kontaktlinie für die Funktionalintegrale in Gl. (4.36) genauer untersuchen. Dazu führen wir ähnlich wie in Abschnitt 4.1 durch Einsetzen eines  $\mathbb{1}$ -Operators

$$\mathbb{1} = \int \prod_{i=1}^2 \prod_m d\Psi_{im} \delta \left( \Psi_{im} - \int_{S_i} d^2x (r/r_0)^{|m|} e^{-im\varphi} \psi(\mathbf{x}) \right) \quad (4.38)$$

in den Ausdruck (4.36) für  $\mathcal{Z}$  die Multipole  $\Psi_{im}$  der Hilfsfelder  $\Psi_i$  ein.

Da die Hilfsfelder  $\Psi_i$  in Gl. (4.36) – im Gegensatz zu den Rechnungen zum Fluktuationsanteil in Abschnitt 4.1 – nicht nur an das fluktuierende Grenzflächenfeld  $u$ , sondern auch an die Kontaktlinie  $f_i$  koppeln, sind die Multipole niederster Ordnung nun in Abhängigkeit von den Randbedingungen bestimmten Beschränkungen unterworfen. Für die Fälle (B2), (B3) und (A1) stellen wir fest, dass der Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{tot}}$  in Gl. (4.37) nach einer Variablensubstitution  $\Delta h_i \rightarrow \Delta h_i - P_{i0}$  im Funktionalintegral (4.36) für  $\mathcal{Z}$  sowohl von den Monopolen  $P_{i0}$  als auch von den Dipolen  $P_{i\pm 1}$  der Kontaktlinien  $f_i$  unabhängig ist. Die einzige Abhängigkeit von diesen Momenten tritt über die Kopplung an die Funktion  $f_{i,\text{ext}}$  im komplexen Exponenten auf. Im Fall (A2) ist  $\Delta h_i = 0$ , so dass  $\mathcal{H}_{\text{tot}}$  zwar unabhängig von den Dipolen  $P_{i\pm 1}$ , nicht jedoch von den Monopolen  $P_{i0}$  ist. Führen wir nun – unter Berücksichtigung der Definition des Integrationsmaßes  $\mathcal{D}f_i$  für die verschiedenen Randbedingungen (vgl. Abschnitt 3.2) –

Tabelle 4.4: Übersicht über die verschwindenden Hilfsfeldmultipole  $\Psi_{im}$ , die sich nach Gl. (4.39) aus den verschiedenen Fällen für die Randbedingungen an der Kontaktlinie auf den Kolloidoberflächen ergeben. Bei unserer Wahl des Kontaktlinien-Hamiltonian  $\mathcal{H}_b$  fluktuieren alle Momente von den Quadrupolen aufwärts stets frei, vgl. hierzu jedoch Abschnitt 4.4.4.

Fall (B1)	Monopol	Dipol	Quadrupol	...
Fall (B2)	<del>Monopol</del>	Dipol	Quadrupol	...
Fall (B3)	<del>Monopol</del>	<del>Dipol</del>	Quadrupol	...
Fall (A1)	<del>Monopol</del>	<del>Dipol</del>	Quadrupol	...
Fall (A2)	Monopol	<del>Dipol</del>	Quadrupol	...

die Integrationen über  $P_{i0}$  und  $P_{i\pm 1}$  aus, finden wir

$$\mathcal{Z} \sim \begin{cases} \int \prod_{i=1}^2 \prod_m d\Psi_{im} \dots \delta(\Psi_{i0}) \dots & \text{Fall (B2)} \\ \int \prod_{i=1}^2 \prod_m d\Psi_{im} \dots \delta(\Psi_{i0}) \delta(\Psi_{i-1}) \delta(\Psi_{i1}) \dots & \text{Fälle (A1) und (B3)} \\ \int \prod_{i=1}^2 \prod_m d\Psi_{im} \dots \delta(\Psi_{i-1}) \delta(\Psi_{i1}) \dots & \text{Fall (A2)} \end{cases} \quad (4.39)$$

Wenn also die Kontaktlinie auf der Kolloidoberfläche haftet, kollektive Höhenfluktuationen der Kontaktlinie aber zugelassen sind (Fall (B2)), verschwinden die Monopole  $\psi_{i0}$  des Hilfsfeldes. Treten zusätzlich Dipolfuktuationen  $P_{i\pm 1}$  der Kontaktlinie auf (Fälle (A) und (B3)), verschwinden auch die Dipole  $\Psi_{i\pm 1}$ . Fluktuiert die Kontaktlinie frei auf der Kolloidoberfläche, sind aber die Kolloide selbst fixiert (Fall (A2)), verschwinden die Dipole  $\Psi_{i\pm 1}$ , aber nicht die Monopole  $\Psi_{i0}$ . Für höhere Multipole gelten bei unserer Wahl des Kontaktlinien-Hamiltonian (3.15) keine solchen Beschränkungen, vgl. hierzu jedoch Abschnitt 4.4.4 weiter unten. In Tab. 4.4 zeigen wir eine Übersicht über alle zur Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}$  beitragenden Hilfsfeldmultipolfuktuationen für die verschiedenen Randbedingungen.

Mit diesen Beschränkungen der Hilfsfelder im Hinterkopf kehren wir nun zurück zu Gl. (4.36). Nach der Integration über das fluktuierende Feld  $u$  erhalten wir den

Ausdruck

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = & \int \prod_{i=1}^2 \mathcal{D}\psi_i \int \mathcal{D}f_i \exp \left\{ -\frac{k_B T}{2\gamma} \sum_{i,j=1}^2 \int_{S_{i,\text{ref}}} d^2x_i \int_{S_{j,\text{ref}}} d^2x_j \psi_i(\mathbf{x}_i) G(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \psi_j(\mathbf{x}_j) \right. \\ & \left. - \frac{\pi\gamma}{2k_B T} \left[ 2(P_{i0} - h_i)^2 + 4 \sum_{m \geq 1} (1-m) |P_{im}|^2 \right] - i \sum_{i=1}^2 \int_{S_{i,\text{ref}}} d^2x \psi(\mathbf{x}) f_{i,\text{ext}}(\mathbf{x}) \right\} \end{aligned} \quad (4.40)$$

für die Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}$ . Dabei ist  $G = K_0/2\pi$  wie in Gl. (4.1) die Greensfunktion des Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$ .

Unter Benutzung der Multipolentwicklung der asymptotischen Form der Greensfunktion,  $2\pi G(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|) \simeq -\ln(\gamma_e |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|/2\lambda_c)$  (für  $\lambda_c \gg d \gg r_0$ ), aus Anhang A lässt sich der Exponent in Gl. (4.40) nach einigen Umformungen aufspalten in einen Wechselwirkungsanteil, der die Multipole  $\Psi_{im}$  von verschiedenen Kolloiden koppelt, einen Selbstenergieanteil, der von den Multipolmomenten  $\Psi_{im}$  vom selben Kolloid  $i$  abhängt, und einem Restterm, der sich aus dem Kontaktlinien-Hamiltonian  $\mathcal{H}_b$  und dem Korrektur-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{corr}}$  zusammensetzt:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} = & \int \prod_{i=1}^2 \prod_m d\Psi_{im} \int \mathcal{D}f_i \exp \left\{ -\frac{k_B T}{2\gamma} (\mathcal{H}_{\text{int}}[\Psi_{1m}, \Psi_{2m}] + \mathcal{H}_{i,\text{self}}[\Psi_{im}]) \right\} \times \\ & \exp \left( -\frac{\pi\gamma}{2k_B T} \left[ 2(P_{i0} - h_i)^2 + 4 \sum_{m \geq 1} (1-m) |P_{im}|^2 \right] - i \sum_m \Psi_{im} P_{im} \right). \end{aligned} \quad (4.41)$$

Der Wechselwirkungsteil lässt sich als Bilinearform

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{int}} &= 2 \int_{S_{1,\text{ref}}} d^2x_1 \int_{S_{2,\text{ref}}} d^2x_2 \psi_1(\mathbf{x}_1) G(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|) \psi_2(\mathbf{x}_2) \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[ -2 \ln \left( \frac{\gamma_e d}{2\lambda_c} \right) \Psi_{10} \Psi_{20} \right. \\ & \quad \left. + \sum_{\substack{l_1, l_2=0 \\ l_1+l_2 \geq 0}} \frac{(-1)^{l_2}}{l_1+l_2} \binom{l_1+l_2}{l_2} \left( \frac{r_0}{d} \right)^{l_1+l_2} (\Psi_{1l_1} \Psi_{2l_2} + \Psi_{1-l_1} \Psi_{2-l_2}) \right] \end{aligned} \quad (4.42)$$

der Multipole  $\Psi_{im}$  der Hilfsfelder schreiben, wobei wir die Koeffizienten in Gl. (4.42)

aus Gl. (A.5) in Anhang A entnehmen können. Die Selbstenergie ist durch

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{k_B T}{2\gamma} \mathcal{H}_{i,\text{self}}\right) &= \int \prod_{i=1}^2 \mathcal{D}\psi_i \delta\left(\Psi_{im} - \int_{S_i} d^2x (r/r_0)^{|m|} e^{-im\varphi} \psi_i(\mathbf{x})\right) \\ &\times \exp\left(-\frac{k_B T}{2\gamma} \int_{S_{i,\text{ref}}} d^2x \int_{S_{i,\text{ref}}} d^2x' \psi_i(\mathbf{x}) G(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) \psi_i(\mathbf{x}')\right) \\ &\times \exp\left(-i \int_{S_{i,\text{ref}}} d^2x \psi_i(\mathbf{x}) f_{i,\text{ext}}(\mathbf{x}) + i \sum_m \Psi_{im} P_{im}\right) \end{aligned} \quad (4.43)$$

festgelegt. Ihre etwas aufwändigere Berechnung werden wir im folgenden Unterabschnitt besprechen.

#### 4.4.2 Berechnung der Selbstenergie

Der Selbstenergieanteil aus Gl. (4.43) kann in einer ähnlichen Weise wie von Golestanian *et al.* in [53] berechnet werden. Zunächst eliminieren wir die  $\delta$ -Funktionen, indem wir konjugierte Multipolmomente  $\tilde{\Psi}_{im}$  der Hilfsfeldmultipole  $\Psi_{im}$  einführen:

$$\begin{aligned} &\delta\left(\Psi_{im} - \int_{S_{i,\text{ref}}} d^2x (r/r_0)^{|m|} e^{-im\varphi} \psi_i(\mathbf{x})\right) \\ &= \int d\tilde{\Psi}_{im} \exp\left(i\tilde{\Psi}_{im} \left[\Psi_{im} - \int_{S_{i,\text{ref}}} d^2x (r/r_0)^{|m|} e^{-im\varphi} \psi_i(\mathbf{x})\right]\right). \end{aligned} \quad (4.44)$$

Dann können wir  $\mathcal{Z}_{i,\text{self}} = \exp\{-k_B T/(2\gamma) \mathcal{H}_{i,\text{self}}\}$  in der Form

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{i,\text{self}} &= \int \prod_m d\tilde{\Psi}_{im} \int \mathcal{D}\psi_i \exp\left\{-\frac{k_B T}{2\gamma} \int_{S_{i,\text{ref}}} d^2x \int_{S_{i,\text{ref}}} d^2x' \psi_i(\mathbf{x}) G(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) \psi_i(\mathbf{x}') \right. \\ &\quad \left. -i \int_{S_{i,\text{ref}}} d^2x \psi_i(\mathbf{x}) \sum_m \left(\frac{r_i}{r_0}\right)^{|m|} (P_{im} + \tilde{\Psi}_{im}) e^{im\varphi_i} + i \sum_{m=-\infty}^{\infty} (P_{im} + \tilde{\Psi}_{im}) \Psi_{im}\right\} \end{aligned} \quad (4.45)$$

schreiben. Das Funktionalintegral  $\int \mathcal{D}\psi_i$  in Gl. (4.45) kann in ein Funktionalintegral über ein bestimmtes Beschränkungen unterworfenen Höhenfeld  $\mathbf{h}(\mathbf{x})$  umgeformt werden; dies entspricht einer Umkehrung des Schrittes von Gl. (3.34) zu Gl. (4.40):

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{i,\text{self}} &= \int \prod_m d\tilde{\Psi}_{im} \exp\left\{i \sum_{m=-\infty}^{\infty} (P_{im} + \tilde{\Psi}_{im}) \Psi_{im}\right\} \\ &\times \int \mathcal{D}\mathbf{h} \prod_{\mathbf{x}_i \in S_{i,\text{ref}}} \delta\left(\mathbf{h}(\mathbf{x}_i) - \sum_m \left(\frac{r_i}{r_0}\right)^{|m|} (P_{im} + \tilde{\Psi}_{im}) e^{im\varphi_i}\right) \\ &\times \exp\left\{-\frac{\gamma}{2k_B T} \int d^2x \left[(\nabla\mathbf{h})^2 + \frac{\mathbf{h}^2}{\lambda_c^2}\right]\right\}. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Die  $\delta$ -Funktionen in Gl. (4.46) beschreiben die Beschränkungen des Feldes  $\mathbf{h}$  im Bereich  $S_{i,\text{ref}}$ . Dieser Beitrag kann direkt berechnet werden, so dass sich für das verbleibende Funktionalintegral

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{i,\text{self}} &\stackrel{\lambda_c \rightarrow \infty}{\approx} \int \prod_m d\tilde{\Psi}_{im} \exp \left\{ -\frac{2\pi\gamma}{k_{\text{B}}T} \sum_{m \geq 1} m |P_{im} + \tilde{\Psi}_{im}|^2 + i \sum_m (P_{im} + \tilde{\Psi}_{im}) \Psi_{im} \right\} \\ &\times \int \mathcal{D}\mathbf{h} \prod_{\mathbf{x}_i \in \partial S_{i,\text{ref}}} \delta \left( \mathbf{h}(\mathbf{x}_i) - \sum_m (P_{im} + \tilde{\Psi}_{im}) e^{im\varphi_i} \right) \\ &\times \exp \left\{ -\frac{\gamma}{2k_{\text{B}}T} \int_{\mathbb{R}^2 \setminus S_{i,\text{ref}}} d^2x \left[ (\nabla \mathbf{h})^2 + \frac{\mathbf{h}^2}{\lambda_c^2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.47)$$

ergibt. Dabei fixieren die  $\delta$ -Funktionen  $\mathbf{h}$  an den Rändern  $\partial S_{i,\text{ref}}$  des Integrationsbereichs. Indem wir wie in Gl. (3.23) das Hilfsfeld in zwei Teile aufspalten,  $\mathbf{h} = \mathbf{h}_0 + \mathbf{h}_1$ , wobei  $(-\Delta + \lambda_c^{-2})\mathbf{h}_0 = 0$  und  $\mathbf{h}_1$  Dirichlet-Randbedingungen  $\mathbf{h}_1(\mathbf{x}_i)|_{\partial S_{i,\text{ref}}} = 0$  erfüllt, und zweimal den Greenschen Satz auf das Integral im Exponenten der Gl. (4.47) anwenden, erhalten wir

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{i,\text{self}} &= \int \prod_m d\tilde{\Psi}_{im} \exp \left\{ -\frac{2\pi\gamma}{k_{\text{B}}T} \sum_{m \geq 1} |m| |P_{im} + \tilde{\Psi}_{im}|^2 + i \sum_{m=-\infty}^{\infty} (P_{im} + \tilde{\Psi}_{im}) \Psi_{im} \right\} \\ &\times \exp \left\{ -\frac{\gamma}{2k_{\text{B}}T} \oint_{\partial S_{i,\text{ref}}} d\mathbf{x} \mathbf{h}_0(\mathbf{x}) \nabla \mathbf{h}_0(\mathbf{x}) \right\} \\ &\times \int \mathcal{D}\mathbf{h}_1 \prod_{\mathbf{x} \in \partial S_{i,\text{ref}}} \delta(\mathbf{h}_1(\mathbf{x})) \exp \left\{ -\frac{k_{\text{B}}T}{2\gamma} \int_{\mathbb{R}^2 \setminus S_{i,\text{ref}}} d^2x \left[ (\nabla \mathbf{h}_1)^2 + \frac{\mathbf{h}_1^2}{\lambda_c^2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Das Funktionalintegral über  $\mathbf{h}_1$  ergibt nur einen konstanten Faktor unabhängig von allen Multipolmomenten und wird im Folgenden vernachlässigt. Um das Linienintegral in Gl. (4.48) zu berechnen, schreiben wir die allgemeine Lösung der Differentialgleichung für  $\mathbf{h}_0$  in  $\mathbb{R}^2 \setminus S_{i,\text{ref}}$  als  $\mathbf{h}_0(\mathbf{x}) = \sum_m (K_m(r/\lambda_c)/K_m(r_0/\lambda_c)) C_m e^{im\varphi}$  (vgl. Abschnitt 4.2). Durch Vergleich mit den Randbedingungen können wir die Koeffizienten direkt als  $C_m = P_{im} + \tilde{\Psi}_{im}$  identifizieren. Das Linienintegral ergibt dann  $2\pi |P_{im} + \tilde{\Psi}_{im}|^2 f(m)$ , wobei  $f(m) = |m|$  ( $|m| \geq 1$ ) und  $f(0) \approx -1/(\ln(\gamma_e r_0/2\lambda_c))$  (für  $r_0 \ll \lambda_c$ ) gilt, so dass sich der Selbstenergieanteil schließlich zu

$$\mathcal{Z}_{i,\text{self}} = \int \prod_m d\tilde{\Psi}_{im} \exp \left\{ -\frac{4\pi\gamma}{k_{\text{B}}T} \sum_{m \geq 0} \frac{f(m)}{1 + \delta_{m0}} |P_{im} + \tilde{\Psi}_{im}|^2 + i \sum_{m=-\infty}^{\infty} (P_{im} + \tilde{\Psi}_{im}) \Psi_{im} \right\} \quad (4.49)$$

ergibt. Damit erhalten wir für  $\mathcal{H}_{i,\text{self}}$  (bis auf unwichtige additive Konstanten)

$$\mathcal{H}_{i,\text{self}} = -|\Psi_{i0}|^2 \frac{\ln(\gamma_e r_0/2\lambda_c)}{2\pi} + \sum_{m>0} \frac{|\Psi_{im}|^2}{2\pi|m|}. \quad (4.50)$$

### 4.4.3 Berechnung der effektiven Kraft

Mit Hilfe der Gln. (4.42) und (4.50) lässt sich der Exponent im Funktionalintegral (4.41) für die Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}$  in Matrixschreibweise darstellen:

$$\mathcal{Z} = \int \prod_{i=1}^2 \prod_m \mathcal{D}\Psi_{im} \mathcal{D}f_i \exp \left\{ -\frac{k_B T}{2\gamma} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}^\dagger \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{H}}_{\text{self}} & \hat{\mathbf{H}}_{\text{int}} \\ \hat{\mathbf{H}}_{\text{int}} & \hat{\mathbf{H}}_{\text{self}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} \right\}. \quad (4.51)$$

Die Vektoren  $\Psi_i = (\Psi_{i0}, P_{i0}, \Psi_{i1}, P_{i1}, \Psi_{i-1}, P_{i-1}, \dots)$  enthalten nun jedoch im Gegensatz zu den  $\hat{\Psi}_i$  in Abschnitt 4.1 nicht nur die Multipole der Hilfsfelder, sondern auch diejenigen der Kontaktlinie. Die Blockmatrix  $\mathbf{H}$  beschreibt die Kopplung dieser Multipolmomente. Die Elemente des Selbstenergieblocks  $\hat{\mathbf{H}}_{\text{self}}$ , die die Wechselwirkung der Multipole desselben Kolloids charakterisieren, können aus den Gln. (4.41) und (4.50) entnommen werden. Die Elemente der Wechselwirkungsmatrix  $\hat{\mathbf{H}}_{\text{int}}$  sind durch die Kopplungsenergie der Hilfsfeldmultipolmomente  $\Psi_{im}$  der Kontaktlinien verschiedener Kolloide gegeben und können aus dem Ausdruck (4.42) für die Wechselwirkungsenergie  $\mathcal{H}_{\text{int}}$  entnommen werden. Alle Matrixelemente, die andere als die gerade besprochenen Multipole verkoppeln, verschwinden.

Wie in den Gln. (4.7) und (4.24) für  $\mathcal{Z}_{\text{fluc}}$  bzw.  $\mathcal{Z}_{\text{mf}}$  ist der Exponent auch in Gl. (4.51) als quadratische Form gegeben, hier jedoch von Multipolen der Hilfsfelder und der Kontaktlinie gemeinsam. Die Zustandsfunktion ist somit durch  $\det \mathbf{H}$  bestimmt, und die asymptotische Form der freien Energie für große Teilchenabstände  $d \gg r_0$  ergibt sich durch die Entwicklung des Logarithmus dieser Determinante nach  $r_0/d$ . Dies führt schließlich auf dieselbe Form für die (Gesamt-)Casimir-Kraft wie in Gl. (4.28):

$$F(d) = -\frac{k_B T}{2} \frac{\partial}{\partial d} \sum_n f_{2n}^{\text{Kardar}} \left( \frac{r_0}{d} \right)^{2n}. \quad (4.52)$$

Dabei gilt – wie erwartet – für die Entwicklungskoeffizienten

$$f_{2n}^{\text{Kardar}} = f_{2n}^{\text{fluc}} + f_{2n}^{\text{mf}}. \quad (4.53)$$

Im Gegensatz zur vorherigen Rechnung in Abschnitt 4.3, bei der sich die verschiedenen Potenzgesetze für die Casimir-Kraft durch die gegenseitige Aufhebung eines attraktiven Fluktuationsanteils und eines repulsiven Anteils des mittleren Feldes bis zu einer von den Randbedingungen abhängigen Ordnung in  $r_0/d$  ergeben haben, lassen sich die führenden Terme nun in sehr natürlicher Weise interpretieren. Die  $f_{2n}^{\text{Kardar}}$  können als Wechselwirkungskoeffizienten der fluktuierenden zweidimensionalen Hilfsfeldmultipole auf den Referenzkreisen  $S_{i,\text{ref}}$  aufgefasst werden, ähnlich zu fluktuierenden „Ladungsdichten“ auf den Kolloiden (vgl. [74]).

In diesem Bild ist  $n = p_1 + p_2$  und  $p_i$  die Ordnung des auf Kolloid  $i$  definierten Multipols. Die Wechselwirkung zwischen den Hilfsfeldmultipolen  $\Psi_{1p_1}$  und  $\Psi_{2p_2}$  in  $\hat{\mathbf{H}}_{\text{int}}$  verhält sich dann nach Gl. (4.42) wie  $(r_0/d)^{p_1+p_2}$ . Der führende Term zur Fluktuationskraft ergibt sich aus den ersten nichtverschwindenden Multipolen  $\Psi_{ip'_i}$  der Hilfsfelder

und der Struktur von  $\det \widehat{\mathbf{H}}$  zu  $F(d) \propto 1/d^{2(p'_1+p'_2)+1}$  für  $p'_i > 0$ . Bei  $p'_1 = p'_2 = 0$  erhalten wir eine logarithmische Abhängigkeit der Kraft wie  $F(d) \propto 1/(d \ln d)$  im Fall (B1)–(B1) oder  $F(d) \propto 1/[d(1 + \ln d)]$  im Fall (A2)–(A2).

Wie in Abschnitt 4.4.1 oben dargestellt, führen die unterschiedlichen Randbedingungen zu bestimmten Beschränkungen für die Hilfsfeldmultipole  $\Psi_{im}$  nach Gl. (4.39). So führen die Fluktuationen des Kontaktlinienmonopols zu einem verschwindenden Hilfsfeldmonopol, und ein fluktuierender Kontaktliniendipol entspricht einem verschwindenden Hilfsfelddipol. Die Fluktuationen höherer Kontaktlinienmultipole führen jedoch nicht zum Verschwinden weiterer Hilfsfeldmultipole, sondern zu einer Änderung in der Amplitude des führenden Terms in der effektiven Kraft (wie z. B. durch Vergleich der Resultate für die Kombinationen (B3)–(B3) und (A1)–(A1) in Tab. 4.3 festgestellt werden kann). Nach Gl. (4.39) stammt also der führende Term von  $F(d)$  in den symmetrischen Fällen (B1)–(B1) und (A2)–(A2) von einer Monopol-Monopol-Wechselwirkung, im Falle (B2)–(B2) von einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung und in den Fällen (A1)–(A1) und (B3)–(B3) von einer Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung.

Die Potenzgesetze für gemischte Randbedingungen ergeben sich nach demselben Prinzip. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Hilfsfeldmonopole bei gemischten Randbedingungen, die nur für (B1) und (A2) von Null verschieden sind, zu Wechselwirkungsbeiträgen führen können, die im Limes  $r_0/\lambda_c \rightarrow 0$  logarithmisch verschwinden, so dass die asymptotische Casimir-Kraft durch die nächsthöhere Multipolwechselwirkung bestimmt wird (vgl. Tab. 4.3). So finden wir für die Kombination (B1)–(B2) einen Term zweiter Ordnung (Monopol-Dipol) in der freien Energie, welcher einen zusätzlichen attraktiven Beitrag

$$F \simeq + \frac{k_B T}{r_0} \frac{1}{\ln(\gamma_E r_0 / 2\lambda_c)} \left(\frac{r_0}{d}\right)^3 \quad (4.54)$$

zur Gesamtkraft beiträgt, der bei endlichem  $\lambda_c$  für große Kolloidabstände deutlich langsamer abfällt als Gl. (4.33). Im Fall (A2)–(B2) muss der Logarithmus im Nenner von Gl. (4.54) durch  $[\ln(\gamma_E r_0 / 2\lambda_c) - 1]$  ersetzt werden.

Die Bedingungen verschwindender Monopole und Dipole der Hilfsfelder in Abschnitt 4.4.1 ergaben sich aus der Unabhängigkeit des Gesamt-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{tot}}$  von den Kontaktlinienmonopolen und -dipolen. Diese hatte sich aber erst aus der Einführung des Korrektur-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{corr}}$  ergeben, dessen Bedeutung für die korrekte Berechnung der fluktuationsinduzierten effektiven Kraft zwischen den beiden Kolloiden sich hier also sehr eindrücklich zeigt (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Nach den obigen Überlegungen hängt die Ordnung des führenden Terms der Fluktuationskraft im asymptotischen Bereich  $r_0 \ll d$  großer Kolloidabstände und  $\lambda_c \rightarrow \infty$  wie folgt von den Randbedingungen an der Kontaktlinie ab:

- Verschwinden die Monopole auf beiden Kolloiden, gilt  $F(d) \propto 1/d^{2(p'_1+p'_2)+1}$ , wobei  $p'_i > 0$  die Ordnung des ersten nichtverschwindenden Hilfsfeldmultipol auf Kolloid  $i$  ist.
- Bei fluktuierenden Hilfsfeldmonopolen auf beiden Kolloiden erhalten wir eine logarithmische Abhängigkeit der effektiven Wechselwirkung. Wie in Abschnitt 4.3

beschrieben, gehen die Ergebnisse für die verschiedenen Fälle (B1)–(B1), (A2)–(A2) und (B1)–(A2) bei sehr großen Kolloidabständen ineinander über. Das asymptotische Verhalten ist dann durch  $F \sim -1/(d \ln d/r_0)$  beschrieben.

- Ist der Hilfsfeldmonopol nur auf einem der beiden Kolloide ungleich Null, so verschwindet der führende Term, der von der Wechselwirkung des nichtverschwindenden Monopols auf dem zweiten Kolloid mit einem höheren Multipol vom ersten Kolloid stammt, logarithmisch im Limes  $\lambda_c \rightarrow \infty$ . Der erste nichtverschwindende Term in diesem Limes stammt dann von einer höheren Multipol-Wechselwirkung.
- Eine Ausnahme zur letzten Regel bildet der Fall (A1)–(A2), bei dem der führende Term der Kraft von der Monopol-Quadrupol-Wechselwirkung der fluktuierenden Hilfsfelder stammt (vgl. Tab. 4.3).

Die Beschränkungen für die Fluktuationen der Hilfsfeldmultipole in Abhängigkeit von den Randbedingungen sind in Tab. 4.4 zusammengefasst.

#### 4.4.4 Konstruktion eines Kontaktlinien-Hamiltonian mit verschwindender Fluktuationskraft

In Abschnitt 4.4.1 hatten wir gesehen, dass die Hilfsfeldmonopole und -dipole  $\Psi_{i0}$  bzw.  $\Psi_{i\pm 1}$  verschwinden, weil der Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{tot}}$  unabhängig von den Kontaktlinienmonopolen und -dipolen  $P_{i0}$  bzw.  $P_{i\pm 1}$  ist. Diese Beobachtung lässt sich leicht verallgemeinern: Ist die Summe aus Kontaktlinien-Hamiltonian  $\mathcal{H}_b$  und Korrektur-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{corr}}$  unabhängig von  $P_{im}$ , führt die Integration über diesen Kontaktlinienmultipol zu einer Deltafunktion für den zugehörigen Hilfsfeldmultipol  $\Psi_{im}$  im Funktionalintegral für die Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}$ . Wäre die Summe aus Kontaktlinien-Hamiltonian und Korrektur-Hamiltonian also Null, würden alle Hilfsfeldmultipole  $\Psi_{im}$  verschwinden und deswegen auch alle Koeffizienten  $f_{2n}^{\text{Kardar}}$  in der Entwicklung der Casimir-Kraft nach  $r_0/d$  – dann wäre also die gesamte Casimir-Kraft Null! Dieser Fall tritt für den Kontaktlinien-Hamiltonian [124]

$$\mathcal{H}_{b,i} = 2\pi\gamma \sum_{m \geq 1} m |P_{im}|^2 \quad (4.55)$$

$$= \frac{\gamma}{16\pi} \int_{\partial S_{i,\text{ref}}} d\varphi \int_{\partial S_{i,\text{ref}}} d\varphi' \frac{[f_i(\varphi) - f_i(\varphi')]^2}{\sin^2 \left[ \frac{1}{2}(\varphi - \varphi') \right]} \quad (4.56)$$

ein. Wir sehen also, dass der Kontaktlinien-Hamiltonian nichtlokal in der Kontaktlinienhöhe  $f_i(\varphi)$  sein muss, um die Casimir-Kraft zum Verschwinden zu bringen.

Den Korrektur-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{corr}}$  hatten wir in Abschnitt 3.2.2 eingeführt, um den Beitrag der Kapillarwellen, der sich aus der (künstlichen) Erweiterung der Grenzfläche in das Innere der Referenzkreise  $S_{i,\text{ref}}$  ergeben hatte, auszugleichen. Physikalisch bedeutet die Bedingung  $\mathcal{H}_b + \mathcal{H}_{\text{corr}} = 0$  also, dass die Kontaktlinienfluktuationen energetisch

genau den wegen der Gegenwart der Kolloide „fehlenden“ Kapillarwellenbeiträgen entsprechen. Da die Grenzflächenfluktuationen in diesem Fall energetisch die Anwesenheit der Kolloide nicht „bemerken“, verschwindet die effektive, fluktuationsinduzierte Wechselwirkung zwischen den beiden Kolloiden.

# Kapitel 5

## Numerische Berechnung der effektiven Wechselwirkung für beliebige Kolloidabstände

Für mittlere Abstände  $d \simeq r_0$  können die höheren Terme in der Entwicklung (4.28) der thermischen Casimir-Kraft nicht mehr vernachlässigt werden. Dann ist eine analytische Berechnung der Fluktuationskraft – wie im vorigen Kapitel für das asymptotische Verhalten bei großen Kolloidabständen  $r_0 \ll d \ll \lambda_c$  – nicht mehr möglich, sondern die effektive Wechselwirkung muss numerisch bestimmt werden. Wir werden dies in diesem Kapitel, wie in den Abschnitten 4.1 und 4.2 für den langreichweitigen Teil der Casimir-Kraft geschehen, für den Fluktuationsanteil  $F_{\text{fluc}}$  und den Anteil  $F_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes getrennt durchführen. Die entsprechenden numerischen Methoden werden wir in den nächsten beiden Abschnitten vorstellen.

Im Limes sehr kleiner Kolloidabstände,  $H = d - 2r_0 \ll r_0$ , kann das führende asymptotische Verhalten der Casimir-Kraft unter Verwendung der Derjaguin-Näherung analytisch berechnet werden [71, 125]. Diese war ursprünglich 1934 zur (näherungsweise) Berechnung der van der Waals-Wechselwirkung zwischen Körpern mit gekrümmten Oberflächen entwickelt worden. Dabei werden die gekrümmten Oberflächen zunächst im Stile von Treppenfunktionen durch gegenüberliegende parallele Flächenstücke angenähert. Dann wird das bekannte Resultat der van der Waals-Kraftdichte zwischen parallelen Flächen über die gegenüberliegenden parallelen Oberflächenabschnitte integriert [126–129]. Später wurde dieses Konzept auf andere Gebiete der Physik verallgemeinert [130], wo es auch unter dem Namen *Proximity Force Approximation* bekannt ist. Eine wichtige Rolle spielt diese *Proximity Force Approximation* bei Rechnungen zum (quantenfeldtheoretischen) Casimir-Effekt zwischen Körpern, die von der klassischen Anordnung zweier paralleler Platten abweichen. Analytische Ausdrücke in komplexen geometrischen Anordnungen sind besonders wichtig wegen ihrer Bedeutung für experimentelle Bestätigungen des Casimir-Effekts, in denen häufig eine Kugel-Platte-Konfiguration gewählt wird [67]. Ein grundsätzliches Problem der Derjaguin-Näherung, das auch in der aktuellen Forschung ausgiebig untersucht wird [72, 73, 131, 132], bleibt jedoch, dass ihr Gültigkeitsbereich nur schwer eingeschätzt werden kann. Drei

wesentliche Approximationen sind dabei wichtig [126]. Zum einen muss der (kleinste) Abstand zwischen den beiden gegenüberliegenden Oberflächen viel kleiner sein als ihre Krümmungsradien, damit diese überhaupt durch flache parallele Teilflächen genähert werden können. Weiterhin muss die Wechselwirkungsenergiedichte schnell genug abfallen, so dass nur gegenüberliegende Flächenstücke einen signifikanten Beitrag zur Wechselwirkung liefern. Das größte Problem stellt allerdings die in der Derjaguin-Näherung vorausgesetzte paarweise Additivität der beteiligten Kräfte dar, die weder für van der Waals- noch für Casimir-Kräfte<sup>1</sup> gegeben ist. Die Grenzen dieser Annahme lassen sich leider nur schwer abschätzen [74].

Wir werden in diesem Kapitel die asymptotische Form der Fluktuationskraft zwischen den Kolloiden bei kleinen Abständen mit der Derjaguin-Näherung berechnen und anschließend die analytischen Resultate für kleine und für große Kolloidabstände  $d$  mit den Ergebnissen der numerischen Rechnungen vergleichen. Dies wird uns erlauben, den Gültigkeitsbereich der jeweiligen Näherungen abschätzen zu können.

## 5.1 Numerische Berechnung des Fluktuationsanteils

Ausgangspunkt für die numerische Berechnung des Fluktuationsanteils  $F_{\text{fluc}}$  der Casimir-Kraft für beliebige Abstände  $d$  zwischen den Kolloiden ist der Ausdruck (4.1) für die Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}_{\text{fluc}}$ . In diesem Ausdruck hatten wir bereits die  $\delta$ -Funktionen, die das Verschwinden des Grenzflächenprofils  $u(\mathbf{x})$  an den Kontaktlinien sicherstellen, mit Hilfe von Funktionalintegralen über Hilfsfelder  $\psi_i(\mathbf{x}_i)$ , die auf den Kreislinien  $\partial S_{i,\text{ref}}$  definiert sind, durch ihre Fourierdarstellung ersetzt. Dann ließ sich das Gaußsche Integral über  $\mathcal{D}u$  ausführen, so dass in Gl. (4.1) nur noch die Integrale über die Felder  $\psi_i$  übrig blieben. Zur numerischen Auswertung dieser Funktionalintegrale orientieren wir uns an einer Methode, die von Büscher und Emig in [73] eingeführt wurde.

Zur Diskretisierung der Integrale im Exponenten von Gl. (4.1) führen wir auf den Kontaktlinienkreisen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  ein äquidistantes Gitter

$$\varphi_{ii'} = (2\pi/N)i' , \quad 0 \leq i' < N \quad (5.1)$$

für die Polarwinkel  $\varphi_i$  ein. Dann können wir das Doppelintegral über die Kreise  $\partial S_{i,\text{ref}}$  als Doppelsumme schreiben und die Funktionalintegrale über die Hilfsfelder  $\psi_i$  durch gewöhnliche Gaußsche Integrale über die  $\psi_i(\mathbf{x}_i(\varphi_{ii'}))$  ersetzen (wie gewöhnlich zur Diskretisierung von Funktionalintegralen vorgegangen wird [133]):

$$\mathcal{D}\psi_i \simeq \prod_{i'=0}^{N-1} d\psi_i(\mathbf{x}_i(\varphi_{ii'})) . \quad (5.2)$$

---

<sup>1</sup>Wir wollen hier auf den gemeinsamen Ursprung der van der Waals- und der (quantenelektrodynamischen) Casimir-Wechselwirkung hinweisen. Beide beruhen auf Quanten- (und thermischen) Fluktuationen: der (dielektrischen) Materie bei der van der Waals-Wechselwirkung und des (durch Materie) beschränkten Vakuums bei der Casimir-Wechselwirkung [47, 126]. In der Lifshitz-Theorie werden diese beiden Phänomene dann auch gemeinsam behandelt [66].

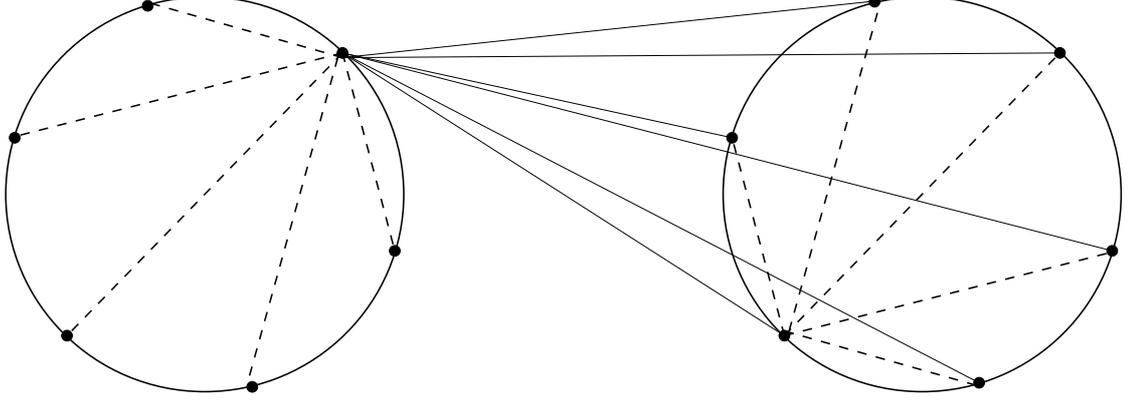


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Diskretisierung der Doppelintegrale über die Kontaktlinienkreise im Exponenten des Funktionalintegrals für  $\mathcal{Z}_{\text{fluc}}$  für  $N = 6$ . Die gestrichelten Linien stellen die Matrixelemente der Selbstenergieblöcke der Kopplungsmatrix dar, die durchgezogenen die Nebendiagonalblöcke, die die Wechselwirkung zwischen den Kreisen beschreiben.

Die Kopplung der  $\psi_i(\mathbf{x}_i(\varphi_{ij}))$  im Exponenten von  $\mathcal{Z}_{\text{fluc}}$  wird durch die Blockmatrix

$$G_{ii'}^{jj'} = G(|\mathbf{x}_i(\varphi_{ii'}) - \mathbf{x}_j(\varphi_{jj'})|) \quad (5.3)$$

beschrieben, wobei  $G(|\mathbf{x}|) = K_0(|\mathbf{x}|)/2\pi$  wieder die Greensfunktion des (freien) Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  und  $K_0$  die modifizierte Besselfunktion zweiter Art ist. Die Elemente  $G_{ii'}^{ii'}$  der Diagonalblöcke verbinden die Punkte  $\mathbf{x}_i(\varphi_{ii'})$  und  $\mathbf{x}_i(\varphi_{ii''})$  auf demselben Kreis und die Nebendiagonalblöcke die Punkte verschiedener Kreise. In der numerischen Implementierung müssen wir aufgrund der Diskretisierung einen kurzwelligen Cutoff  $s \ll r_0$  einführen und  $G(0) \equiv K_0(s)/2\pi$  setzen. In den numerischen Rechnungen zeigt sich, dass die Ergebnisse für  $s \ll 2\pi r_0/N$  und große  $N$  sehr schnell unabhängig von der genauen Wahl dieses Cutoffs werden (der Cutoff muss allerdings auf jeden Fall kleiner als der kürzeste Abstand zwischen den beiden Kreisen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  sein). In Abb. 5.1 wird die Diskretisierung (5.1) der Kreise  $\partial S_{i,\text{ref}}$  veranschaulicht. Schematisch dargestellt sind auch die Verbindungen zwischen den Gitterpunkten durch die Matrixelemente (5.3).

Nach der Ausführung der Gaußschen Integrale über die  $\psi_i(\mathbf{x}_i(\varphi_{ii'}))$ , Bildung des Logarithmus und Vernachlässigung  $d$ -unabhängiger divergenter Terme erhalten wir den Ausdruck

$$\mathcal{F}_{\text{fluc}} = \frac{1}{2} k_B T \ln \det [\mathbf{G}_\infty^{-1} \mathbf{G}(d)] \quad (5.4)$$

für die freie Energie des Fluktuationsanteils. Dabei enthält  $\mathbf{G}_\infty \equiv \lim_{d \rightarrow \infty} \mathbf{G}(d)$  die Selbstenergiebeiträge und wird zur Regularisierung der freien Energie benötigt [51, 131]. Zur numerischen Bestimmung der effektiven Wechselwirkung ist es jedoch sinnvoller, die Casimir-Kraft direkt zu bestimmen. Leiten wir Gl. (5.4) nach dem Kolloidabstand  $d$  ab, erhalten wir

$$F_{\text{fluc}}(d) = -\frac{1}{2} k_B T \text{tr} [\mathbf{G}(d)^{-1} \partial_d \mathbf{G}(d)] . \quad (5.5)$$

Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, dass Gl. (5.5) keine divergenten Teile mehr enthält, die eine Regularisierung erfordern. Dies führt zu einer schnelleren Konvergenz im Vergleich zu Gl. (5.4) und erleichtert deswegen die numerische Berechnung erheblich. Die inverse Matrix  $\mathbf{G}(d)^{-1}$  lässt sich mit einer LU-Zerlegung (vgl. [134]) berechnen, und zur Bestimmung der Elemente von  $\partial_d \mathbf{G}(d)$  verwenden wir die Beziehung  $K'_0 = -K_1$  und dann Standardverfahren zur Auswertung der modifizierten Besselfunktionen [134]. Es zeigt sich, dass die numerische Berechnung von  $F_{\text{fluc}}$  nach Gl. (5.5) auch für kleine  $d$  mit  $N \approx 5000$  konvergiert. Wegen des großen Speicherbedarfs für die Matrizen  $\mathbf{G}(d)^{-1}$  und  $\partial_d \mathbf{G}(d)$  benötigen wir jedoch eine Rechenzeit von ca. 30 Stunden für jeden einzelnen Abstand  $d$  auf einem Standard-PC. Wir werden die numerischen Resultate in Abschnitt 5.4 genauer diskutieren. Es zeigt sich insbesondere eine sehr gute Übereinstimmung mit den analytischen Ausdrücken für  $F_{\text{fluc}}$  bei kleinen und bei großen Kolloidabständen.

## 5.2 Numerische Berechnung des Anteils des mittleren Feldes

Die numerische Berechnung der Casimir-Kraft  $F_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes kann sehr effizient mit der in Abschnitt 4.2 beschriebenen Methode durchgeführt werden. Um komplexe Zahlen zu vermeiden, verwenden wir allerdings in der numerischen Implementierung Sinus- und Kosinus-Moden anstatt der Fouriermoden. Die entsprechenden Gleichungen in Abschnitt 4.2 lassen sich durch die Benutzung ihrer Real- und Imaginärteile direkt umschreiben. Über die numerische Auswertung der Integrale für die Projektionskoeffizienten  $a_{i,mn}$  in Gl. (4.18) und die Auflösung des linearen Gleichungssystems (4.17) können wir die Elemente  $E_{i,\text{self}}^{mn}$  und  $E_{12,\text{int}}^{mn}$  der Matrix  $\mathbf{E}$  berechnen (vgl. Gln. (4.22) und (4.23)). Die Berechnung von  $\ln(\det \mathbf{E})$  ergibt dann den Anteil  $\mathcal{F}_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes an der freien Energie, aus der wir durch numerische Ableitung nach  $d$  schließlich den Beitrag  $F_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes zur Kraft erhalten. Dieses Verfahren erweist sich als sehr effizient, es erlaubt die Bestimmung von  $F_{\text{mf}}$  innerhalb weniger Sekunden. Die numerischen Rechnungen zeigen, dass es genügt, ungefähr  $n_{\text{max}} \approx 20$  Moden in der Entwicklung (4.14) der  $u_i$  in Abschnitt 4.2 zu berücksichtigen, um Konvergenz der Resultate auch für kleine Kolloidabstände  $d$  zu erzielen.

Abschließend wollen wir zur direkten numerischen Berechnung der Casimir-Kraft zwischen den Kolloiden noch bemerken, dass eine Implementierung der Kardar-Methode sehr schwierig ist, da die Hilfsfelder  $\Psi_i$  in diesem Fall auf den zweidimensionalen Kreisflächen  $S_{i,\text{ref}}$  definiert sind. Eine Diskretisierung dieser Flächen mit  $N \approx 5000$  wie im vorigen Abschnitt zur Berechnung von  $F_{\text{fluc}}$  würde nicht ausreichen, einer deutlich feineren Diskretisierung sind aber durch den hohen Speicherbedarf und die verfügbare Rechenzeit Grenzen gesetzt.

## 5.3 Fluktuationskraft für kleine Kolloidabstände – Derjaguin-Näherung

Bevor wir die numerischen Ergebnisse diskutieren, wollen wir noch eine analytische Abschätzung des asymptotischen Verhaltens der Casimir-Kraft für kleine Kolloidabstände in der Derjaguin-Näherung berechnen. Während die Rechnungen für große Abstände,  $r_0 \ll d \ll \lambda_c$ , eine starke Abhängigkeit der Gesamtkraft von den Randbedingungen an den Kontaktlinien gezeigt hatten, die sich aus einem Zusammenspiel des attraktiven Beitrags des Fluktuationsanteils und des repulsiven Beitrags vom Anteil des mittleren Feldes ergaben, finden wir im entgegengesetzten Limes  $H = d - 2r_0 \ll r_0$  eine viel schwächere Abhängigkeit von der genauen Form der Randbedingungen. Es zeigt sich, dass in diesem Regime beide Beiträge sehr groß werden, das Anwachsen des attraktiven Fluktuationsanteils dasjenige des repulsiven Beitrags des mittleren Feldes allerdings bei weitem übertrifft, so dass wir bei kleinen Abständen eine starke attraktive Gesamtkraft finden.

Durch diesen starken Anstieg bei kleinen Abständen wird die Casimir-Kraft auch für experimentelle Untersuchungen in diesem Bereich wichtig, da dann ein bedeutender Beitrag zur Gesamtwechselwirkung zwischen den Kolloiden von der Fluktuationskraft erwartet werden kann. Dieser starke attraktive Beitrag zur Wechselwirkung kann z. B. zur Koagulation von Kolloiden an Flüssigkeitsgrenzflächen führen. Wir werden diesen Punkt in Abschnitt 6.1 noch genauer diskutieren und dabei insbesondere die Fluktuationskraft mit der van der Waals-Kraft vergleichen, die bei kleinen Teilchenabständen ebenfalls sehr stark wird.

### 5.3.1 Fluktuationsanteil für kleine Abstände

Die Derjaguin-Näherung besteht darin, die lokale (Linien-)Kraftdichte  $f_{2d}(\tilde{h})$  auf den Kontaktlinien durch diejenige zweier paralleler Linien im Abstand  $\tilde{h}$  zu ersetzen und dann über die beiden gegenüberliegenden Kontaktlinienhalbkreise zu integrieren, um die gesamte effektive Kraft zwischen den Kolloiden zu erhalten.

Li und Kardar stellten ein allgemeines Verfahren zur Bestimmung der Casimir-Wechselwirkung zwischen zwei  $(D - 1)$ -dimensionalen parallelen Oberflächen in einem  $D$ -dimensionalen korrelierten (Gaußschen) Fluid vor, das an den Oberflächen *Dirichlet*-Randbedingungen erfüllt, und leiteten für den Fall  $D = 3$  auch einen expliziten Ausdruck für die Fluktuationskraft her [51]. Diese Methode lässt sich direkt auf unseren Fall einer zweidimensionalen fluktuierenden Grenzfläche, die von zwei parallelen Linien begrenzt wird, übertragen. Die entsprechende Rechnung ist in Anhang B dargestellt; als Ergebnis für die Kraftdichte erhalten wir

$$f_{2d}(\tilde{h}) = -k_B T \frac{\pi}{24\tilde{h}^2} . \quad (5.6)$$

Die Integration des Ausdrucks (5.6) über die durch eine Treppenfunktion angenäherten

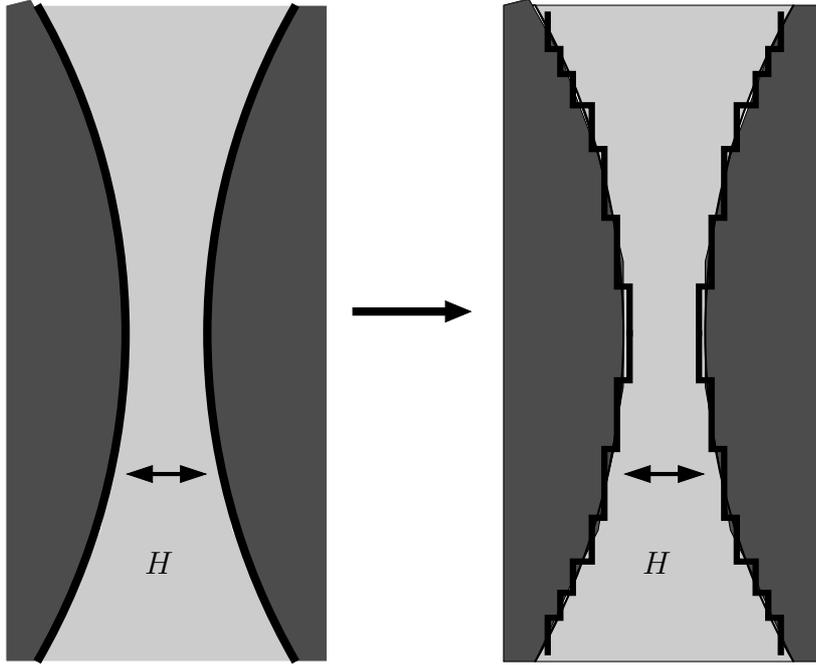


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Derjaguin-Näherung, bei der die gekrümmten Kreislinien durch Treppenfunktionen angenähert werden und anschließend über alle gegenüberliegenden parallelen Linienelemente integriert wird.

Kontaktlinienkreise  $\partial S_{i,\text{ref}}$  (schematisch dargestellt in Abb. 5.2) führt dann auf

$$\begin{aligned}
 F_{\text{fluc}} &\approx -2 \frac{\pi k_{\text{B}} T}{24} \int_0^{r_0} dy \frac{1}{\left(H + 2r_0 - 2\sqrt{r_0^2 - y^2}\right)^2} \\
 &\xrightarrow{r_0/H \rightarrow \infty} -k_{\text{B}} T \frac{\pi^2}{48} \frac{r_0^{1/2}}{H^{3/2}} + \mathcal{O}(H^{-1/2})
 \end{aligned} \tag{5.7}$$

für den führenden Beitrag des Fluktuationsanteils der Casimir-Kraft im Limes kleiner Kolloidabstände  $H/r_0 \ll 1$ . Wir weisen darauf hin, dass dieser starke Anstieg für  $H \rightarrow 0$  eine Konsequenz der endlichen (mesoskopischen) Ausdehnung der Kolloide ist. Er tritt nicht auf, wenn die Teilchen als punktförmige Objekte modelliert werden [122].

Der Ausdruck (5.7) für die Fluktuationskraft  $F_{\text{fluc}}$  divergiert für  $H \rightarrow 0$ . Dabei ist jedoch zu beachten, dass für Kolloidabstände  $H$  in der Größenordnung der molekularen Längenskala  $\sigma$  der Fluide das Kapillarwellenmodell, das wir hier verwenden, nicht mehr gültig ist. In diesem Limes kann die effektive Wechselwirkung bestimmt werden, indem die Bildung eines Benetzungsfilmes um die Kolloide mitberücksichtigt wird [135, 136], was zu einer endlichen Kraft für  $H \rightarrow 0$  führt.

### 5.3.2 Anteil des mittleren Feldes für kleine Abstände

Die Abschätzung des Beitrags des mittleren Feldes zur gesamten Fluktuationkraft bei kleinen Teilchenabständen  $H = d - 2r_0 \ll r_0$  ist etwas komplizierter. Wir werden uns dabei zunächst auf den Fall (B2) kollektiver Höhenfluktuationen der Kontaktlinien (Monopolfluktuationen, s. Abschnitt 3.1.3) beschränken und anschließend kurz den allgemeinen Fall diskutieren. Ein Vergleich mit den exakten numerischen Resultaten im nächsten Abschnitt zeigt, dass das führende Verhalten der Divergenz von  $F_{\text{mf}}$  für  $H \rightarrow 0$  allein unter Berücksichtigung der Kontaktlinienmonopole schon korrekt erfasst wird und die Hinzunahme höherer Multipolmomente nur zu einem zusätzlichen Vorfaktor führt. Dies steht in einem deutlichen Gegensatz zum Verhalten bei großen Kolloidabständen, bei denen die genaue Form der Randbedingungen einen großen Einfluss auf das Skalenverhalten der gesamten Casimir-Kraft hat, vgl. Abschnitt 4.3.

Um die Derjaguin-Approximation anzuwenden, berechnen wir das mittlere Feld zwischen zwei parallelen Linien  $\partial\Omega_{1/2}$ , auf denen das Feld – entsprechend den Monopol-Randbedingungen – durch den fluktuierenden Wert  $u_{\text{mf}}(\partial\Omega_i) = P_{i0}$  vorgegeben ist. Die zugehörige Energie  $\mathcal{H}_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes in Gl. (4.21) kann mit Hilfe einer  $2 \times 2$ -Matrix  $\mathbf{E}$  dargestellt werden (vgl. Abschnitt 4.2). Nachdem wir  $\mathbf{E}$  diagonalisiert haben, können wir dafür auch

$$\mathcal{H}_{\text{mf}} = \frac{\gamma L_y}{2} (e_s Z^2 + e_a (\Delta z)^2) \quad (5.8)$$

schreiben. Hierbei sind  $e_s$  und  $e_a$  die Eigenwerte von  $\mathbf{E}$ , und  $Z = P_{10} + P_{20}$  und  $\Delta z = P_{10} - P_{20}$  sind die symmetrische bzw. die antisymmetrische Überlagerung von  $u_{\text{mf}}$  an den Rändern  $\partial\Omega_i$ .  $L_y$  ist die Länge der Randlinie. Bis auf einen Faktor entsprechen die Liniendichten  $e_s$  und  $e_a$  den Energien der mittleren Felder, die zu den Lösungen der Euler-Lagrange-Gleichung (4.12) mit symmetrischen ( $u_s|_{\partial\Omega_{1/2}} = Z$ ) bzw. antisymmetrischen ( $u_a|_{\partial\Omega_{1/2}} = \pm\Delta z$ ) Randbedingungen gehören. Die allgemeine Lösung ist dann durch  $u_{\text{mf}} = (u_s + u_a)/2$  gegeben. Im Limes  $\lambda_c \rightarrow \infty$  wird die Euler-Lagrange-Gleichung zur Laplace-Gleichung  $\Delta u_{\text{mf}} = 0$ . Für zwei parallele Linien  $\partial\Omega_i$  mit einem Abstand von  $\tilde{h}$  in  $x$ -Richtung sind die symmetrische und die antisymmetrische Lösung durch  $u_a = (2\Delta z/\tilde{h})x$  bzw.  $u_s = \text{const.}$  gegeben. Für die zugehörigen Liniendichten erhalten wir  $e_s = 0$  und  $e_a = 4/\tilde{h}$ . Das Verschwinden von  $e_s$  bedeutet, dass eine kollektive vertikale Verschiebung der Grenzfläche keine Energie kostet, wie es im Limes verschwindender Gravitation  $g \rightarrow 0$  auch zu erwarten ist. Allerdings führt  $e_s = 0$  zu einer Divergenz des Integrals über  $Z$  in der Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}_{\text{mf}}$ , die physikalisch hier jedoch nicht von Bedeutung ist und vernachlässigt werden kann.

Nun wenden wir, ähnlich wie in Gl. (5.7), die Derjaguin-Näherung an, um die zur antisymmetrischen Mode  $u_a$  gehörende Energie  $E_a$  für zwei Kreise im Abstand  $H$  zu berechnen:

$$E_a \approx 2\gamma \int_0^{r_0} dy \frac{2(\Delta z)^2}{H + 2r_0 - 2\sqrt{r_0^2 - y^2}} \approx 2\pi \gamma (\Delta z)^2 \sqrt{\frac{r_0}{H}} + \mathcal{O}(1). \quad (5.9)$$

Der von  $H$  abhängige Teil des Beitrags des mittleren Feldes zur freien Energie ergibt

sich daraus zu

$$\mathcal{F}_{\text{mf}} \simeq -k_{\text{B}}T \ln \int d(\Delta z) \exp(-E_a/k_{\text{B}}T) = -(k_{\text{B}}T/4) \ln(H/r_0) + \text{const} . \quad (5.10)$$

Für den führenden (divergierenden) Anteil der effektiven Kraft  $F_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes erhalten wir daraus im Limes sehr kleiner Kolloidabstände,  $H = d - 2R \rightarrow 0$ ,

$$F_{\text{mf}}(h \rightarrow 0) \approx \frac{k_{\text{B}}T}{4H} . \quad (5.11)$$

$F_{\text{mf}}$  ist wie für große Teilchenabstände repulsiv, steigt allerdings für verschwindendes  $H$  nicht so stark an wie  $F_{\text{fluc}}$ . Für kleine Kolloidabstände wird die Gesamtkraft also durch  $F_{\text{fluc}}$  dominiert und ist durch eine stark anwachsende attraktive Wechselwirkung gegeben.

Es erscheint physikalisch weniger plausibel, die Derjaguin-Näherung auch auf höhere Kontaktlinienmultipole  $n$  anzuwenden, insbesondere wenn  $H \lesssim R/n$  gilt, da die Linienenergiedichte dann auf deutlich kleineren Längenskalen als der Wellenlänge verwendet würde. Führen wir die obige Rechnung trotzdem durch, so finden wir im Bereich  $H \lesssim R/n$  eine Kraft des mittleren Feldes, die langsamer als  $1/H$  ansteigt. Für  $H \ll R/n$  hingegen ergibt sich dann erneut das Verhalten wie in der Rechnung für die Monopole, beides in sehr guter Übereinstimmung mit den numerischen Rechnungen (vgl. Abb. 5.3 weiter unten).

## 5.4 Vergleich der analytischen und der numerischen Ergebnisse

Die in den Abschnitten 5.1 und 5.2 besprochenen numerischen Methoden erlauben uns die Berechnung des Fluktuationsbeitrags bzw. des Beitrags des mittleren Feldes zur thermischen Casimir-Kraft für beliebige Kolloidabstände  $d$ . Die Gesamtkraft erhalten wir dann als Summe  $F = F_{\text{fluc}} + F_{\text{mf}}$ . In diesem Abschnitt werden wir die numerischen Ergebnisse für verschiedene Randbedingungen diskutieren und dabei insbesondere mit den analytischen Resultaten für große Kolloidabstände,  $d \gg r_0$ , aus Kapitel 4 und mit der Derjaguin-Näherung für die Fluktuationskraft bei kleinen Abständen,  $H = d - 2r_0 \ll r_0$ , aus Abschnitt 5.3 vergleichen. Dies ermöglicht uns, den Gültigkeitsbereich der asymptotischen Formen für die effektive Wechselwirkung abzuschätzen.

In allen betrachteten Fällen für die Randbedingungen, (A1)-(A2) und (B1)-(B3), finden wir eine sehr gute Übereinstimmung der numerischen Ergebnisse mit den analytischen Vorhersagen für die langreichweitige Asymptotik in Tab. 4.3 für Teilchenabstände  $d \gtrsim 5r_0$  (vgl. mit Abb. 5.4-5.6). Für kleine Abstände hängt die Fluktuationskraft viel weniger von der speziellen Form der Randbedingungen an den Kontaktlinien ab. In diesem Bereich dominiert die Divergenz des Fluktuationsanteils  $\propto -H^{-3/2}$ , die zu allen Fällen beiträgt, die Gesamtkraft und führt zu einer starken attraktiven Wechselwirkung zwischen den Kolloiden.

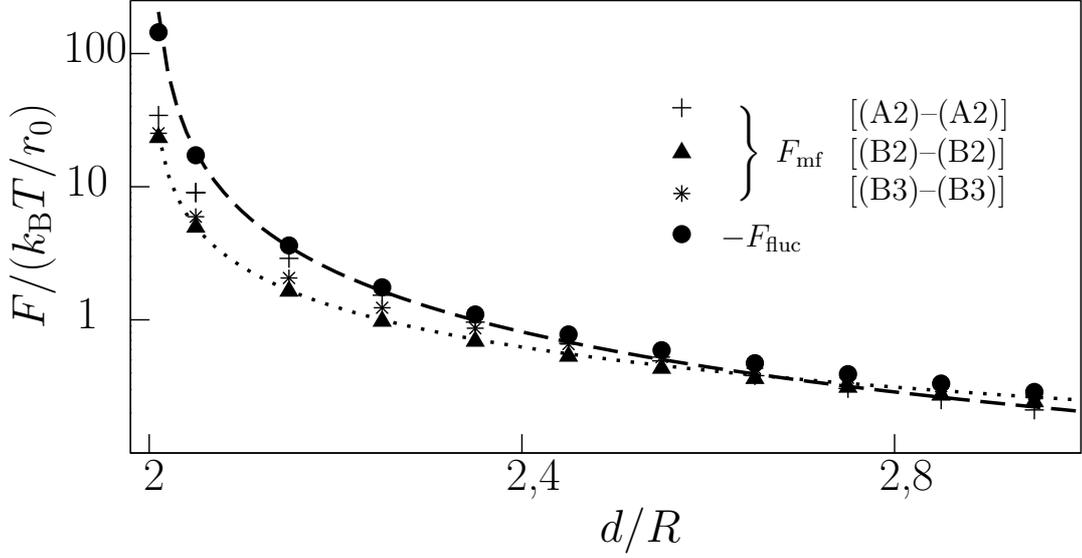


Abbildung 5.3: Vergleich der analytischen und numerischen Ergebnisse im Bereich kleiner Kolloidabstände  $H = d - 2r_0 \lesssim r_0$  für den Fluktuationsbeitrag  $-F_{\text{fluc}}$  und für den Beitrag  $F_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes zur effektiven Kraft ( $r_0/\lambda_c = 10^{-6}$ ). Dabei stellt die gestrichelte Linie die Derjaguin-Näherung aus Gl. (5.7) für den Fluktuationsanteil und die gepunktete die Derjaguin-Näherung für den Anteil des mittleren Feldes aus Gl. (5.11) dar. Die numerischen Ergebnisse für den Anteil des mittleren Feldes für verschiedene Randbedingungen (Sterne für (B3)–(B3), Dreiecke für (B2)–(B2) bzw. Kreuze für (A2)–(A2)) werden bei kleinen  $H$  durch die Monopole ( $\sim +1/H$ ) dominiert und sind deutlich kleiner als  $F_{\text{fluc}}$ .

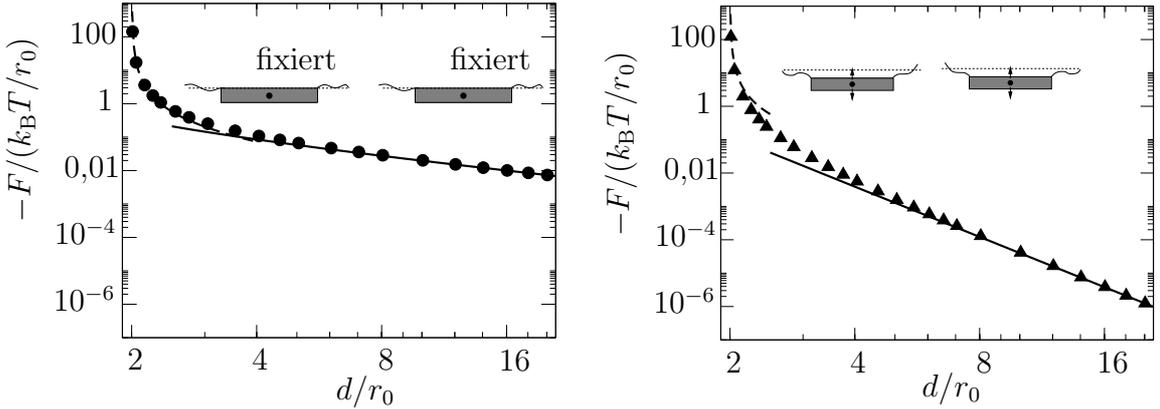


Abbildung 5.4: Numerisch berechnete Fluktuationskraft (Symbole, für  $r_0/\lambda_c = 10^{-6}$ ) für den Fall fixierter Kolloide und Kontaktlinien (Fall (B1), links) und den Fall fixierter Kontaktlinien, aber fluktuierender Kolloidhöhen (Fall (B2), rechts). Dazu sind jeweils das Derjaguin-Resultat für den Fluktuationsanteil,  $F_{\text{fluc}} \propto -H^{-3/2}$  (gestrichelt), und die Asymptotik der Gesamtkraft für große Kolloidabstände,  $F \propto -1/(d \ln d/r_0)$  für (B1) bzw.  $F \propto -d^{-5}$  für (B2), gezeigt.

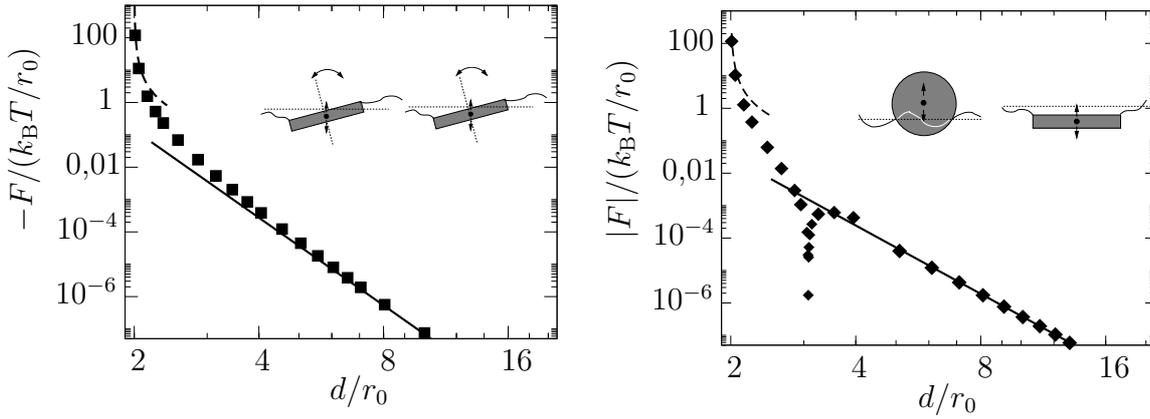


Abbildung 5.5: Vergleich der numerischen Resultate für die Casimir-Kraft (Symbole, für  $r_0/\lambda_c = 10^{-6}$ ) mit den analytischen Ausdrücken in den asymptotischen Bereichen für große Kolloidabstände  $d \gg r_0$  (durchgezogene Linien) und für kleine Oberflächenabstände  $H = d - 2r_0 \ll r_0$  (gestrichelte Linien) für den symmetrischen Fall (B3)–(B3) (links) und den asymmetrischen Fall (A1)–(B1) (rechts). Wegen des Vorzeichenwechsels der Kraft für asymmetrische Randbedingungen, der durch die Zacke angezeigt wird, haben wir rechts deren Betrag dargestellt.

In Abb. 5.3 werden die Derjaguin-Näherungen für den Fluktuationsbeitrag  $F_{\text{fluc}}$  aus Gl. (5.7) und den Beitrag  $F_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes aus Gl. (5.11) dargestellt und mit den numerischen Resultaten für verschiedene Randbedingungen verglichen. Bei sehr kleinen Abständen  $H$  zwischen den Kolloidoberflächen wird  $F_{\text{mf}}$  durch die Kontaktlinienmonopole bestimmt. Die Beiträge der höheren Multipole werden für  $H \rightarrow 0$  immer unbedeutender. Im Fall (B1)–(B1) (fixierte Kolloide und feste Kontaktlinie), bei dem die Fluktuationskraft allein durch den Fluktuationsbeitrag  $F_{\text{fluc}}$  gegeben ist, beschreibt die Derjaguin-Approximation – wie in Abb. 5.4 zu sehen ist – die numerischen Ergebnisse auch für mittlere Kolloidabstände  $r_0/H = r_0/(d - 2r_0) \leq 5$ . Von den Darstellungen der Fälle mit symmetrischen Randbedingungen (A), (B2) und (B3) in den Abbildungen 5.4–5.6 erkennen wir jedoch, dass der repulsive Beitrag vom Anteil des mittleren Feldes mit der schwächeren Divergenz  $\sim 1/H$  für einen schnellen Abfall der Gesamtkraft bei Kolloidabständen  $r_0/H \geq 1$  führt.

Bei wachsendem Kolloidabstand  $d$  konvergieren die numerischen Resultate gegen die Potenzgesetze aus Tab. 4.3, die die langreichweitige Asymptotik beschreiben. Bei festgehaltenen Kolloiden ( $\Delta h_i \equiv 0$ ) ist die langreichweitige Asymptotik der Fluktuationskraft durch den langsamen Abfall  $\propto -1/(d \ln d/r_0)$  im Fall (B1)–(B1) bzw.  $\propto -1/(d(1 + \ln d/r_0))$  im Fall (A2)–(A2) geprägt. Allerdings führt im Fall (A2)–(A2) der repulsive Beitrag von den Kontaktlinienfluktuationen bei kleineren Abständen zu einem schnelleren Abfall der Fluktuationskraft, so dass die numerischen Ergebnisse in diesem Fall auch für kleinere Abstände  $d \gtrsim 3r_0$  schon sehr gut mit dem asymptotischen Resultat für große Abstände übereinstimmen (vgl. Abb. 5.6). Durch den schnellen Abfall in den Fällen (A1)–(A1) und (B3)–(B3) ist die Gesamtkraft kurzreichweitig. Wegen

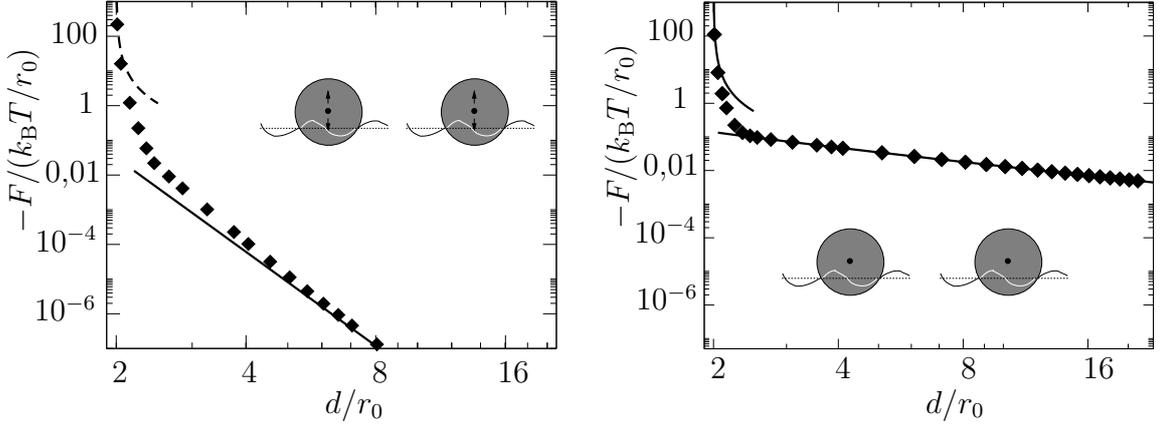


Abbildung 5.6: Gesamte Fluktuationskraft (für  $r_0/\lambda_c = 10^{-6}$ ) bei einer frei auf der Kolloidoberfläche fluktuierenden Kontaktlinie, links für fluktuierende (Fall (A1)), rechts für festgehaltene Kolloide (Fall (A2)). Gezeigt sind jeweils die numerischen Ergebnisse (Symbole) sowie die analytischen Ausdrücke für kleine Kolloidabstände  $H = d - 2r_0 \ll r_0$  (gestrichelte Linie, siehe Gl. (5.7)) und für große Kolloidabstände  $d \gg r_0$  (durchgezogene Linie, siehe Gl. (4.35)).

dieses schnellen Abfalls  $\propto -d^{-9}$  ist bei der numerischen Berechnung der Casimir-Kraft in diesen Fällen zu beachten, dass die beiden konkurrierenden attraktiven und repulsiven Beiträge fast den gleichen Betrag haben. Deswegen sind unsere numerischen Methoden, die auf der Addition dieser beiden Größen beruhen, für größere Abstände mit numerischen Unsicherheiten belegt und liefern für  $d \geq 15$  keine zuverlässigen Resultate mehr.

In Abb. 5.5 ist die Fluktuationskraft für die gemischten Randbedingungen (A1)–(B1) gezeigt. Für  $d \gtrsim 5r_0$  stimmen die numerischen Ergebnisse sehr gut mit den analytischen Resultaten überein, die für die langreichweitige Asymptotik der effektiven Wechselwirkung eine *repulsive* Kraft  $\propto +d^{-7}$  vorhersagen. Bei kleinen Abständen  $d \lesssim 3r_0$  spielt allerdings – wie wir auch oben schon gesehen haben – der repulsive Beitrag des mittleren Feldes im Vergleich zum Fluktuationsbeitrag nur eine untergeordnete Rolle. Wegen des starken Anstiegs  $\propto -H^{-3/2}$  dominiert hier  $F_{\text{fluc}}$  und führt zu einer attraktiven Gesamtkraft. Der Übergang von einer attraktiven zu einer repulsiven Wechselwirkung führt zu einem Vorzeichenwechsel der Fluktuationskraft bei  $d \approx 3r_0$ , der in den numerischen Ergebnissen in Abb. 5.5 durch die scharfe Zacke angezeigt wird. Durch dieses Verhalten werden zwei wichtige Ergebnisse der letzten beiden Kapitel noch einmal unterstrichen: Bei kleinen Abständen hängt die Fluktuationskraft kaum von den Randbedingungen an den Kontaktlinien ab und ist stets attraktiv, während das asymptotische Verhalten der Wechselwirkung bei großen  $d$  stark von der genauen Form der Randbedingungen abhängt und – bei asymmetrischen Randbedingungen – sogar zu einem Vorzeichenwechsel der Kraft führen kann.



# Kapitel 6

## Anwendungen der Fluktuationskraft und Effekte äußerer Felder

In diesem Kapitel werden wir die Fluktuationskraft zwischen den Kolloiden in Hinblick auf mögliche Anwendungen und experimentelle Realisierungen diskutieren.

Bei kleinen Abständen ist die Fluktuationskraft sehr stark und attraktiv und kann deswegen in Experimenten zur Koagulation der Kolloide an der Grenzfläche führen. Allerdings ist in diesem Bereich in vielen Systemen auch die van der Waals-Kraft sehr stark, so dass wir die Stärke beider Wechselwirkungen vergleichen und Möglichkeiten zu ihrer Unterscheidung aufzeigen werden.

Das Fixieren der Kolloide, wie es in den Randbedingungen der Fälle (A2) und (B1) vorausgesetzt wird, kann in einem Experiment z. B. durch Laser-Pinzetten [137, 138] realisiert werden. Mit einem solchen Aufbau erreicht man allerdings i. A. keine ideale Fixierung der Teilchen. Eine realistischere Beschreibung dieser Situation stellt stattdessen ein externes Potential endlicher Breite dar, das die vertikale Bewegung der Kolloide einschränkt. Die Berücksichtigung eines äußeren Potentials führt im Vergleich zu frei fluktuierenden Kolloiden in der Tat zu einer Abnahme des repulsiven Beitrags zur Fluktuationskraft, der vom Anteil des mittleren Feldes stammt. Die gesamte Fluktuationskraft wird deswegen durch den attraktiven und langreichweitigen Term (4.10) des Fluktuationsanteils dominiert, fällt für große Kolloidabstände also deutlich langsamer ab. Das genaue Ausmaß dieser Zunahme der Fluktuationskraft kann dabei durch die Stärke der äußeren Potentiale gezielt beeinflusst werden. Da die Laserpinzetten am Gradienten des Brechungsindex angreifen, ist hier jedoch darauf zu achten, dass die Brechungsindizes der beiden Fluide, die die Grenzfläche bilden, aneinander angepasst werden müssen, um eine Wechselwirkung der Grenzfläche mit dem Laserstrahl zu verhindern. Deswegen sind Laserpinzetten auch nicht geeignet, Teilchen an der Grenzfläche eines Kolloid-Polymer-Gemisches festzuhalten, da dann die Fluide selbst aus (kleineren) Kolloiden bestehen, die in den Fokus des Laserstrahls gezogen würden. Solche Kolloid-Polymer-Gemische werden z. B. verwendet, um Grenzflächen mit *ultrakleiner* Oberflächenspannung zu erzeugen [90]. Diese Grenzflächen haben eine Vielzahl äußerst

interessanter Eigenschaften [82], die von denen einfacher Flüssigkeiten völlig verschiedenen sind. Wegen der deutlich erniedrigten Kapillarlänge (im Mikro- statt im Millimeterbereich, bei gleichzeitig vergrößerter Amplitude der Kapillarwellen ebenfalls im Mikro- statt im Nanometerbereich [82]) ist es in diesen Systemen möglich, die Kapillarwellen durch Videomikroskopie im Ortsraum zu beobachten. Diese besonderen Eigenschaften machen die Kolloid-Polymer-Gemische auch für Anwendungen der in dieser Arbeit besprochenen Fluktuationskräfte interessant, bei denen dann größere Kolloide an der Grenzfläche adsorbiert sind. Allerdings muss ein äußeres Potential für die großen Kolloide an der Grenzfläche durch eine andere Methode realisiert werden, z. B. durch magnetische Pinzetten, die auf magnetische Teilchen wirken, oder durch räumliche Einschränkung der Kolloidbewegung mittels paralleler Platten, die einen schmalen Kanal formen. Dabei bleibt aber als experimentelle Herausforderung, die Fluktuationskraft von der direkten magnetischen Wechselwirkung zwischen den Kolloiden oder von möglichen „finite-size“-Effekten von den Kanalwänden zu separieren.

Im nächsten Abschnitt werden wir zunächst die van der Waals-Kraft und die Fluktuationskraft bei kleinen Kolloidabständen vergleichen. Anschließend werden wir unser Modell aus Kapitel 3 um externe Potentiale erweitern. Dies ermöglicht uns zum einen, die Fixierung der Kolloide z. B. durch Laserpinzetten zu beschreiben, andererseits können wir so aber auch die effektiven Wechselwirkungen in geladenen Systemen charakterisieren. Im letzten Abschnitt werden wir dann noch untersuchen, wie sich die Berücksichtigung einer Linienspannung an der Dreiphasenkontaktlinie auf der Kolloidoberfläche auf die Fluktuationskraft auswirkt. Wie wir bereits gesehen haben, üben die Fluktuationen der Kontaktlinie bei großen Kolloidabständen einen großen Einfluss auf die resultierende Fluktuationskraft aus. Bisher haben wir die mit den Längenfluktuationen der Kontaktlinie verbundenen Änderungen der freien Energie nicht gesondert berücksichtigt. Wir werden diese Näherung durch einen zusätzlichen Linienspannungsterm in unserem effektiven Hamiltonian untersuchen.

## 6.1 Vergleich der Fluktuationskraft mit der van der Waals-Kraft bei kleinen Kolloidabständen

Im vorigen Kapitel hatten wir gesehen, dass der Einfluss der Randbedingungen an den Kontaktlinien auf die resultierende Fluktuationskraft bei kleinen Kolloidabständen,  $H = d - 2r_0 \ll r_0$ , viel weniger stark ausprägt ist als bei großen Kolloidabständen,  $d \gg r_0$ . Wie wir im Rahmen der Derjaguin-Näherung zeigen konnten, wird die effektive Kraft in diesem Regime durch den Fluktuationsanteil dominiert, der zu allen Typen von Randbedingungen beiträgt und für kleine Abstände einen starken Anstieg  $\propto -H^{-3/2}$  zeigt. Diese starke attraktive Wechselwirkung ist auch für experimentelle Anwendungen interessant und kann eine wichtige Rolle bei der Aggregation von Kolloiden an fluiden Grenzflächen spielen. Allerdings wird für kleine Kolloidabstände typischerweise auch die *van der Waals*-Wechselwirkung stark und führt ebenfalls zu einer starken Tendenz der Kolloide zu koagulieren, falls sie nicht durch eine repulsive

Wechselwirkung kompensiert wird.<sup>1</sup> Um den Einfluss dieser beiden Kräfte vergleichen zu können, werden wir im Folgenden einige typische Situationen diskutieren.

Für sphärische Kolloide lautet das bekannte Derjaguin-Ergebnis für die van der Waals-Kraft bei kleinen Abständen [126]

$$F_{\text{Derj}}^{\text{vdW}} = -\frac{A_{\text{H}}}{12\pi} \frac{R}{H^2}. \quad (6.1)$$

Dabei ist die (effektive<sup>2</sup>) Hamakerkonstante  $A_{\text{H}}$  durch die frequenzabhängigen dielektrischen Permittivitäten sowohl der Kolloide als auch der Fluide bestimmt. Gleichung (6.1) zeigt einen stärkeren Anstieg für  $H \rightarrow 0$  als die Fluktuationkraft  $F_{\text{fluc}}$  aus Gl. (5.7). Da die Hamakerkonstante üblicherweise im Bereich  $A_{\text{H}} \approx 1 \dots 10 k_{\text{B}}T$  liegt, dominiert die van der Waals-Kraft  $F_{\text{Derj}}^{\text{vdW}}$  die Casimir-Kraft für kleine  $H$ . Für kleinere Hamakerkonstanten  $A_{\text{H}}/k_{\text{B}}T < (\pi^3/4)\sqrt{H/R}$ , die durch eine Anpassung der Brechungsindizes („index matching“) von Kolloiden und Fluiden erreicht werden können, finden wir jedoch  $|F_{\text{fluc}}| > |F_{\text{Derj}}^{\text{vdW}}|$  und damit einen größeren Einfluss der Fluktuationkraft auf die Kolloidaggregation an der Grenzfläche.

Für zwei zylindrische Kolloide der Höhe  $H_0$  führt die Derjaguin-Näherung für die van der Waals-Kraft auf

$$F_{\text{Derj}}^{\text{vdW}} = -\frac{A_{\text{H}}}{24} \frac{H_0}{H^2} \frac{R}{H^{1/2}}, \quad (6.2)$$

falls der kleinste Abstand zwischen den Kolloidoberflächen sehr viel kleiner als Zylinderradius und -höhe ist,  $H \ll R, H_0$ . Der Anstieg der van der Waals-Kraft für  $H \rightarrow 0$  ist hier sogar noch stärker als in Gl. (6.1) für Kugeln.

Für sehr dünne zylindrische (dz) Scheibchen, für die  $H_0 \ll H \ll R$  gilt, führt die Integration über die atomaren Paarpotentiale  $\sim r^{-6}$ , die für die van der Waals-Kraft verantwortlich sind, auf den Ausdruck

$$F_{\text{dz}}^{\text{vdW}} = -A_{\text{H}} \frac{15\pi^2}{48} \frac{H_0^2}{H^2} \sqrt{\frac{R}{H}} \frac{1}{H}. \quad (6.3)$$

In diesem Fall gilt also  $F_{\text{vdW}}/F_{\text{fluc}} = 15(A_{\text{H}}/k_{\text{B}}T)(H_0/H)^2 \ll 1$ , so dass für dünne Zylinder mit  $H_0 \ll H \ll R$  die Koagulation der Kolloide gänzlich durch die Fluktuationkraft getrieben wird.

Die Fluktuationkraft kann also die Tendenz von Kolloiden, an Grenzflächen auszuflocken, stark erhöhen. Dieser Effekt ist unabhängig von Materialparametern, so lange sich das System im Kapillarwellenregime ( $H \gg \sigma$ ) befindet. Für Kolloidabstände  $H$

---

<sup>1</sup>Ausführliche Diskussionen der van der Waals-Kraft, ihrer Abhängigkeit von der Geometrie und ihrer Bedeutung in experimentellen Situationen sind z. B. in den Büchern [126–129] zu finden. Am Rande sei noch einmal bemerkt, dass auch die van der Waals-Kraft eine Fluktuationswechselwirkung ist – allerdings quantenelektrodynamischen Ursprungs (siehe hierzu auch [47]). Casimir hatte die nach ihm benannte Kraft übrigens bei Untersuchungen der van der Waals-Kraft gefunden – nach einem Hinweis von Bohr, dass hier Vakuumfluktuationen eine Rolle spielen müssten [139].

<sup>2</sup>An Grenzflächen ist die Behandlung der van der Waals-Wechselwirkung i. A. etwas komplizierter als im Volumen der Flüssigkeiten, kann jedoch durch Einführung einer *effektiven* Hamakerkonstante auf den gleichen Formalismus zurückgeführt werden [140].

im Bereich der molekularen Längenskala der Fluide ist das Kapillarwellenmodell nicht mehr gültig, und die (gesamte) effektive Wechselwirkung zwischen Kolloiden kann im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie für (klassische) Flüssigkeiten unter Berücksichtigung eines Benetzungsfilmes um die Kolloide behandelt werden [135, 136].

Um die Fluktuationskraft von der van der Waals-Kraft in einem Experiment unterscheiden zu können, schlagen wir drei Szenarien vor. Das erste ist die Schwächung der van der Waals-Kraft durch die oben angesprochene Anpassung der Brechungsindizes und die damit verbundene Absenkung der Hamakerkonstante. Dadurch wird der Einfluss der Fluktuationskraft erhöht. Zweitens dominiert für dünne Scheiben die Fluktuationskraft bei kleinen Abständen die attraktive Wechselwirkung zwischen den Kolloiden unabhängig von den dielektrischen Eigenschaften des Systems. Ein dritter Mechanismus besteht darin, die Kolloide mit einer Hülle aus einem leichten Polymermaterial zu versehen und so die van der Waals-Kraft zu reduzieren. Dann ist in Gl. (5.7) für die Fluktuationskraft der Oberfläche-zu-Oberfläche(ozo)-Abstand  $H = H_{\text{ozo}}$  zwischen den Polymerhüllen zu verwenden, während in Gl. (6.1) für die van der Waals-Kraft der Abstand  $H = H_{\text{Kern}} > H_{\text{ozo}}$  zwischen den Kernen der beiden Kolloide eingeht. Bei einer ausreichend dicken Polymerhülle wird die Fluktuationskraft dann die Wechselwirkung bei kleinen Abständen dominieren.

## 6.2 Äußere Kräfte auf Kolloide und Grenzfläche

In diesem Abschnitt werden wir den Einfluss äußerer Potentiale auf die effektive Wechselwirkung zwischen den Kolloiden an der Grenzfläche untersuchen. Dabei wollen wir zum einen zeigen, wie die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel, in denen wir die Casimir-Kräfte zwischen den Kolloiden betrachtet hatten, die nur durch die Einschränkung der thermischen Fluktuationen der Grenzfläche vermittelt werden, durch äußere Potentiale und Felder modifiziert werden. Zweitens werden wir auch auf die durch die äußeren Kräfte induzierten „klassischen“ Kapillarkräfte eingehen und diese mit den Fluktuationskräften vergleichen.

Zu diesem Zweck werden wir das in Kapitel 3 beschriebene Modell für zwei Kolloide an einer Grenzfläche sowohl um ein auf die Grenzfläche wirkendes Druckfeld als auch um auf die Kolloide wirkende äußere Kräfte erweitern. Bei Letzteren werden wir uns auf eine konstante Kraft in  $z$ -Richtung und harmonische Potentiale konzentrieren. Die konstante Kraft enthält die Gravitation sowie elektrostatische Kräfte und den Druck, der durch die Fluide auf die Kolloide ausgeübt wird (also die Summe aus hydrostatischem und osmotischem Druck), während harmonische Potentiale z. B., wie oben besprochen, durch Laserpinzetten realisiert werden können. Ein (inhomogenes) Druckfeld, das an der Grenzfläche angreift, ist z. B. in Situationen wichtig, in denen die Kolloide Oberflächenladungen tragen und zumindest eines der Fluide auch Ladungen (in Form von Ionen) enthält. Dieses Druckfeld führt, wie die Kräfte auf die Kolloide, zu einer Verformung des Meniskus und damit zu einer Kapillarkraft zwischen den Kolloiden [29, 40, 76, 141]. Es kommt durch unterschiedliche Brechungsindizes in den Fluiden zustande, welche Sprünge im elektrischen Feld verursachen, und führt zu

einem zusätzlichen Term zum Kapillarwellen-Hamiltonian (3.7) in der freien Energie der Grenzfläche in Kapitel 3. In diesem Zusammenhang interessiert uns besonders, wie sich dieser Term auf die Fluktuationskraft auswirkt (in einer weitergehenden Betrachtung wäre dies besonders im Hinblick auf eine Casimir-Kraft bei fluktuierenden Hintergrundfeldern interessant, vgl. z. B. mit [142] für den quantenelektrodynamischen Casimir-Effekt bei fluktuierenden Hintergrundfeldern). Auf die mit dem Druckfeld verbundene klassische Kapillarkraft werden wir hier nicht eingehen, sondern verweisen stattdessen auf die Literatur, z. B. [29, 39, 40, 75, 76, 141].

Im nächsten Abschnitt werden wir zunächst unser Modell für die freie Energie aus Kapitel 3 entsprechend den obigen Überlegungen erweitern. Der zugehörige effektive Grenzflächen-Hamiltonian lässt sich – ähnlich der Aufspaltung in den Anteil des mittleren Feldes und den Fluktuationsanteil in Kapitel 3 – in einen Teil, der zum Gleichgewichtsmeniskus gehört, und einen Teil, der die Fluktuationen um dieses Gleichgewicht beschreibt, trennen. Diese beiden Teile werden für die angesprochenen Spezialfälle diskutiert.

### 6.2.1 Effektiver Hamiltonian bei äußeren Kräften

In Kapitel 3 hatten wir den effektiven Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{tot}}$  für zwei rotationssymmetrische Kolloide an einer fluktuierenden Grenzfläche zwischen zwei Fluiden abgeleitet, indem wir die Änderung der freien Energie aufgrund der Flächenänderungen betrachteten, die sich bei kleinen Auslenkungen aus der Referenzkonfiguration ergaben. Diese Referenzkonfiguration ist durch die flache Grenzfläche  $z = 0$  und Kolloidhöhen  $h_{i0} = -R \cos \theta$  gegeben, so dass an der Dreiphasenkontaktlinie das Youngsche Gesetz erfüllt ist. Sie entspricht in Abwesenheit äußerer Kräfte<sup>3</sup> der Gleichgewichtskonfiguration. Zusätzlich zu den dort betrachteten Grenzflächenänderungen sollen hier nun auch Energieänderungen berücksichtigt werden, die sich aufgrund äußerer Kräfte ergeben, die an der vertikalen Position  $h_i$  der Kolloide bzw. der Höhe  $u(\mathbf{x})$  der Grenzfläche angreifen. Den effektiven Grenzflächen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{tot}}$  aus Gl. (3.5) werden wir entsprechend erweitern und dabei wieder alle Terme bis zur quadratischen Ordnung in den Auslenkungen aus der Referenzkonfiguration berücksichtigen.

Bei den äußeren Potentialen  $V_i(h_i)$  für die Kolloide beschränken wir uns auf den Fall einer konstanten Kraft  $F_i \mathbf{e}_z$  in  $z$ -Richtung und den Fall harmonischer Potentiale  $V_i = D_i/2(h_i - \bar{h}_i)^2$ , die senkrecht zur Referenzgrenzfläche auf die Teilchen wirken. Einer Verschiebung  $\Delta h_i$  des Kolloidmittelpunktes aus seiner Referenzposition  $h_{i0}$  in  $z$ -Richtung entspricht dann eine Energieänderung

$$V_i(\Delta h_i) = -F_i \Delta h_i \quad (6.4)$$

im Falle einer konstanten Kraft auf Kolloid  $i$  bzw.

$$V_i(\Delta h_i) = \frac{1}{2} D_i (\Delta h_i - \Delta h_{i0})^2 \quad (6.5)$$

---

<sup>3</sup>Voraussetzung für einen flachen Gleichgewichtsmeniskus ist also eigentlich auch  $g \neq 0$ . Die durch die Gewichtskraft auf die Kolloide verursachte Meniskusverformung kann aber für Kolloide mit Radius kleiner als 5-10  $\mu\text{m}$  in der Regel vernachlässigt werden [20], wie wir bereits erwähnt haben.

im Falle eines harmonischen Potentials mit einer Kraftkonstante  $D_i$  auf Kolloid  $i$ . Dabei ist wie in Kapitel 3  $\Delta h_i = h_i - h_{i0}$ , während  $\Delta h_{i0} = \bar{h}_i - h_{i0}$  die Abweichung des Minimums  $\bar{h}_i$  des harmonischen Potentials von der Referenzlage  $h_{i0}$  des Kolloidmittelpunktes angibt.<sup>4</sup>

Das auf die Referenzgrenzfläche wirkende Druckfeld  $\Pi(\mathbf{x})$  entspricht einer vertikalen Kraft pro Flächenelement und setzt sich im Falle geladener Kolloide aus der Differenz der  $zz$ -Komponente des Maxwell'schen Spannungstensors direkt über und unter der Grenzfläche und der Druckdifferenz (inklusive des osmotischen Drucks bei einer unterschiedlichen Ionenkonzentration in den beiden Fluiden), die über die Grenzfläche wirkt, zusammen [29].  $\Pi > 0$  soll dabei einer nach oben weisenden Kraft entsprechen.

Wie in [29] gezeigt wird, lässt sich bei einer nicht zu großen Gesamtkraft auf den Meniskus die Änderung der freien Energie bei einer Auslenkung  $u$  der Grenzfläche aus der Referenzkonfiguration in  $z$ -Richtung als

$$\mathcal{H}_{\text{inter}} \simeq - \int_{S_{\text{men}}} d^2x \Pi(\mathbf{x}) u(\mathbf{x}) \simeq - \int_{S_{\text{men,ref}}} d^2x \Pi(\mathbf{x}) u(\mathbf{x}) \quad (6.6)$$

schreiben. Dabei wird in der ersten Näherung das Druckfeld  $\bar{\Pi}(\mathbf{x}, z)$  an der Position  $(\mathbf{x}, z = u(\mathbf{x}))$  durch seinen Wert  $\Pi(\mathbf{x})$  in der Referenzkonfiguration sowie in der zweiten die projizierte Meniskusfläche  $S_{\text{men}}$  durch  $S_{\text{men,ref}}$  ersetzt. Die Näherungen, die wir in Kapitel 3 zur Ableitung des Kapillarwellen- und des Kontaktlinien-Hamiltonian durchgeführt haben, bleiben hier gültig, solange die äußeren Kräfte auf der durch die Oberflächenspannung gesetzten Skala klein sind. Dazu muss für die äußeren Kräfte auf die Kolloide  $F_i \ll 2\pi\gamma r_0$ ,  $D_i\Delta h_{i0} \ll 2\pi\gamma r_0$  gelten, und die durch das Druckfeld auf den Meniskus ausgeübte Gesamtkraft muss  $\int_{S_{\text{men,ref}}} d^2x \Pi(\mathbf{x}) \ll 2\pi\gamma r_0$  erfüllen.<sup>5</sup> Die Bedingung für das harmonische Potential bedeutet, dass dessen Minimum nicht zu stark von der Referenzposition  $h_{i0}$  der Kolloide abweichen darf.

Insgesamt erhalten wir mit den Gln. (6.4), (6.5) und (6.6) sowie dem Ausdruck (3.5) für  $\mathcal{H}_{\text{tot}}$  aus Kapitel 3 nun also

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{tot,ext}} &= \mathcal{H}_{\text{cw}} + \sum_{i=1}^2 [\mathcal{H}_{i,b} + V(\Delta h_i)] + \mathcal{H}_{\text{inter}} \\ &= \frac{\gamma}{2} \int_{S_{\text{men,ref}}} d^2x \left[ (\nabla u)^2 + \lambda_c^{-2} u^2 - \frac{2}{\gamma} \Pi u \right] \\ &\quad + \frac{\gamma}{2} \sum_{i=1}^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_i [u(\mathbf{x}_i) - h_i]^2 + \sum_{i=1}^2 V_i(\Delta h_i) \end{aligned} \quad (6.7)$$

<sup>4</sup>Tatsächlich gibt Gl. (6.5) nicht genau die Energiedifferenz  $V_i(h_i) - V_i(h_{i0})$  zwischen der Lage des Kolloids und der Referenzposition an, sondern wir haben – der Übersichtlichkeit halber – noch eine quadratische Ergänzung vorgenommen, die allerdings nur zu konstanten Zusatztermen führt und an den Ergebnissen nichts ändert.

<sup>5</sup>Anhand einer systematischen perturbativen Entwicklung der durch die externen Kräfte hervorgerufenen Meniskusverformung und der zugehörigen freien Energie in den obigen „kleinen“ externen Parametern kann gezeigt werden, dass Korrekturterme nicht zu weiteren quadratischen Termen im effektiven Hamiltonian führen [29].

für den neuen effektiven Hamiltonian, in dem zusätzlich die Änderungen der freien Energie bei Berücksichtigung äußerer Potentiale einbezogen sind.

### 6.2.2 Klassische und Fluktuationswechselwirkung

Die klassische Kapillarwechselwirkung zwischen zwei Kolloiden wird durch die Verformung des (flachen) Gleichgewichtsmeniskus durch die externen Kräfte verursacht. Diese führt zu einer Abstandsabhängigkeit  $\mathcal{H}_{\text{tot,ext}}^{\text{eq}}(d)$  der freien Energie im Gleichgewicht. Die Fluktuationskraft ist durch die thermischen Fluktuationen um diesen neuen Gleichgewichtsmeniskus bestimmt.

Die Gleichgewichtskonfiguration minimiert den effektiven Hamiltonian in Gl. (6.7). Zu ihrer Berechnung minimieren wir  $\mathcal{H}_{\text{tot,ext}}$  zuerst bzgl. der Höhenverschiebung  $\Delta h_i$  der Kolloidmittelpunkte [29],

$$\left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \Delta h_i} \right|_{\text{eq}} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \Delta h_{i,\text{eq}} = \bar{u}_{i,\text{eq}} - \frac{1}{2\pi\gamma} \left. \frac{\partial V_i}{\partial \Delta h_i} \right|_{\text{eq}} \quad (6.8)$$

wobei wir hier die mittlere Kontaktlinienhöhe

$$\bar{u}_i = \frac{1}{2\pi r_0} \int_{\partial S_{i,\text{ref}}} dl_i u(\mathbf{x}_i) \quad (6.9)$$

auf dem Referenzkreis  $\partial S_{i,\text{ref}}$  eingeführt haben. Die Variation der freien Energie  $\mathcal{H}_{\text{tot,ext}}$  nach der Meniskushöhe  $u$  führt schließlich auf die Euler-Lagrange-Gleichung

$$\left. \frac{\delta \mathcal{H}}{\delta u} \right|_{u=u_{\text{eq}}} = 0 \quad \Longrightarrow \quad (-\Delta + \lambda_c^{-2}) u_{\text{eq}} = \frac{1}{\gamma} \Pi \quad (6.10)$$

für den Gleichgewichtsmeniskus  $u_{\text{eq}}$ , die sich aus der Gleichung (3.24) für das mittlere Feld des Kapillarwellen-Hamiltonian aus Abschnitt 3.2.1 und einer Inhomogenität aufgrund des Druckfeldes  $\Pi$  zusammensetzt. Als Randbedingungen zur Gl. (6.10) an den Referenzkreisen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  erhalten wir [143]

$$\left. \frac{\partial u}{\partial n_i} \right|_{\text{eq}} = \frac{u_{\text{eq}} - \Delta h_{i,\text{eq}}}{r_0} = \frac{u_{\text{eq}} - \bar{u}_{i,\text{eq}}}{r_0} + \frac{1}{2\pi\gamma r_0} \left. \frac{\partial V_i}{\partial \Delta h_i} \right|_{\text{eq}}, \quad (6.11)$$

wobei  $\partial/\partial n_i$  die nach außen gerichtete Normalenableitung an den Kreisen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  ist [29]. Als zusätzliche Randbedingung sollen die Abweichungen des Meniskus von der flachen Grenzfläche im Unendlichen abgeklungen sein,  $u_{\text{eq}}(|\mathbf{x}| \rightarrow \infty) = 0$ .

Um nun sowohl den Beitrag der klassischen Kapillarkraft aufgrund der Meniskusverformung als auch denjenigen der Fluktuationskraft zur effektiven Wechselwirkung zu bestimmen, spalten wir das Grenzflächenprofil und die Höhe der Kolloide jeweils in zwei Anteile

$$u = u_{\text{eq}} + u_{\text{fl}}, \quad (6.12)$$

$$\Delta h_i = \Delta h_{i,\text{eq}} + \Delta h_{i,\text{fl}} \quad (6.13)$$

auf, die das Gleichgewicht bzw. die thermischen Fluktuationen um dieses Gleichgewicht beschreiben. Diese Aufspaltung ähnelt der Trennung des Grenzflächenfeldes in ein mittleres Feld  $u_{\text{mf}}$  und einen Fluktuationsanteil  $v$  in Gl. (3.23) in Abschnitt 3.2.1. Es ist jedoch zu beachten, dass  $u_{\text{eq}}$  den (von Neumann-) Randbedingungen (6.11) genügt, während  $u_{\text{mf}}$  das mittlere Feld ist, das zu den Fluktuationen  $u_{\text{fl}}$  gehört,

$$u_{\text{fl}} = u_{\text{mf}} + v, \quad (6.14)$$

und die (Dirichlet-) Randbedingungen  $u_{\text{mf}}(\partial S_{i,\text{ref}}) = f_i$  aus Gl. (3.8) erfüllt, die den thermischen Fluktuationen der Kontaktlinie um ihre Gleichgewichtslage entsprechen. Deshalb darf  $u_{\text{mf}}$  auf keinen Fall mit  $u_{\text{eq}}$  verwechselt werden.

Mit den Aufspaltungen (6.12) und (6.13) lässt sich der effektive Hamiltonian (6.7) umschreiben zu

$$\begin{aligned} & \mathcal{H}_{\text{tot,ext}}[u_{\text{eq}} + u_{\text{fl}}; \{\Delta h_{i,\text{eq}} + \Delta h_{i,\text{fl}}\}] \\ &= \mathcal{H}_{\text{tot,ext}}[u_{\text{eq}}; \{\Delta h_{i,\text{eq}}\}] + \mathcal{H}_{\text{tot,ext}}[u_{\text{fl}}; \{\Delta h_{i,\text{fl}}\}] \\ &+ \gamma \int_{S_{\text{men,ref}}} d^2x [\nabla u_{\text{eq}} \cdot \nabla u_{\text{fl}} + \lambda_c^{-2} u_{\text{eq}} u_{\text{fl}}] \\ &+ \frac{\gamma}{r_0} \sum_{i=1}^2 \int_{\partial S_{i,\text{ref}}} dl_i (\Delta h_{i,\text{eq}} - u_{\text{eq}}) (\Delta h_{i,\text{fl}} - u_{\text{fl}}) + \sum_{i=1}^2 \bar{V}_i(\Delta h_{i,\text{eq}}, \Delta h_{i,\text{fl}}). \end{aligned} \quad (6.15)$$

Die erste Zeile auf der rechten Seite von Gl. (6.15) beschreibt die Energiebeiträge, die von der Gleichgewichtskonfiguration  $\{u_{\text{eq}}, \Delta h_{i,\text{eq}}\}$  bzw. den Fluktuationen  $\{u_{\text{fl}}, \Delta h_{i,\text{fl}}\}$  allein abhängen. In der zweiten und der dritten Zeile sind die Kopplungsenergien des Gleichgewichtsmeniskus mit den Grenzflächenfluktuationen aus  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  bzw.  $\mathcal{H}_{i,b}$  dargestellt. Der Kopplungsterm  $\bar{V}_i$  der Kolloidhöhen  $\Delta h_{i,\text{eq}}$  und  $\Delta h_{i,\text{fl}}$ , der von den externen Kolloidpotentialen  $V_i$  stammt, verschwindet bei einer konstanten Kraft  $F_i$ , d. h.  $\bar{V}_i = 0$ , und lautet

$$\bar{V}_i = D_i \Delta h_{i,\text{eq}} \Delta h_{i,\text{fl}} \quad (6.16)$$

bei einem harmonischen Potential. Unter Ausnutzung des Greenschen Satzes, der Euler-Lagrange-Gleichung (6.10) und der Randbedingungen (6.11) lassen sich die Kopplungsterme, die vom Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  stammen, umformen zu

$$\begin{aligned} & \gamma \int_{S_{\text{men,ref}}} d^2x [\nabla u_{\text{eq}} \cdot \nabla u_{\text{fl}} + \lambda_c^{-2} u_{\text{eq}} u_{\text{fl}}] \\ &= \gamma \int_{S_{\text{men,ref}}} d^2x u_{\text{fl}} (-\Delta + \lambda_c^{-2}) u_{\text{eq}} + \gamma \sum_{i=1}^2 \int_{\partial S_{i,\text{ref}}} dl_i u_{\text{fl}} \partial_{n_i} u_{\text{eq}} \\ &= \gamma \int_{S_{\text{men,ref}}} d^2x u_{\text{fl}} \frac{1}{\gamma} \Pi + \gamma \sum_{i=1}^2 \int_{\partial S_{i,\text{ref}}} dl_i u_{\text{fl}} \left( -\frac{u_{\text{eq}} - \Delta h_{i,\text{eq}}}{r_0} \right). \end{aligned} \quad (6.17)$$

Durch Vergleich mit den Gln. (6.7) und (6.15) erkennen wir, dass der Kopplungsterm von  $u_{\text{fl}}$  an das Druckfeld  $\Pi$  durch einen entsprechenden Term in  $\mathcal{H}_{\text{tot,ext}}[u_{\text{fl}}]$  kompensiert

wird. Interessanterweise sind also die Höhenfluktuationen  $u_{\text{fl}}$  der Grenzfläche energetisch unabhängig von einem externen Druckfeld auf den Meniskus, solange dieses, wie in Gl. (6.6), nur linear an die Grenzflächenhöhe  $u$  koppelt.

Der Randterm in der letzten Zeile von Gl. (6.17) lässt sich mit den Kopplungstermen aus Gl. (6.15), die vom Kontaktlinien-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{i,b}$  stammen, weiter zusammenfassen zu

$$\begin{aligned} & \gamma \sum_{i=1}^2 \int_{\partial S_{i,\text{ref}}} dl_i \left[ u_{\text{fl}} \left( -\frac{u_{\text{eq}} - \Delta h_{i,\text{eq}}}{r_0} \right) + \left( \frac{\Delta h_{i,\text{eq}} - u_{\text{eq}}}{r_0} \right) (\Delta h_{i,\text{fl}} - u_{\text{fl}}) \right] \\ &= \frac{\gamma \Delta h_{i,\text{fl}}}{r_0} \sum_{i=1}^2 \int_{\partial S_{i,\text{ref}}} dl_i (\Delta h_{i,\text{eq}} - u_{\text{eq}}) \\ &= -\gamma \Delta h_{i,\text{fl}} \left. \frac{\partial V_i}{\partial \Delta h_i} \right|_{\text{eq}}. \end{aligned} \quad (6.18)$$

In der letzten Zeile wurde hier noch die Beziehung (6.8) für die Gleichgewichtshöhe  $\Delta h_{i,\text{eq}}$  der Kolloidmittelpunkte ausgenutzt. Bei einer konstanten äußeren Kraft auf die Kolloide heben sich die Terme aus Gl. (6.18) und das Kolloidpotential bei Fluktuationen um die Gleichgewichtslage,  $V_i(\Delta h_i) = -F_i \Delta h_{i,\text{fl}}$ , gegenseitig auf, während sie im Falle eines harmonischen Kolloidpotentials durch den Kopplungsterm  $\tilde{V}_i = D_i \Delta h_{i,\text{eq}} \Delta h_{i,\text{fl}}$  kompensiert werden.

Damit verschwinden in der freien Energie für eine Aufspaltung gemäß den Gln. (6.12) und (6.13) alle Kopplungsterme zwischen Gleichgewichtskonfiguration und Fluktuationen ums Gleichgewicht. Insgesamt schreibt sich der effektive Hamiltonian dann

$$\mathcal{H}_{\text{tot,ext}} = \mathcal{H}_{\text{tot,ext}}[u_{\text{eq}}, \Pi; \Delta h_{i,\text{eq}}] + \mathcal{H}_{\text{cw}}[u_{\text{fl}}] + \sum_{i=1}^2 \left[ \mathcal{H}_{i,b} + \tilde{V}(\Delta h_{i,\text{fl}}) \right]. \quad (6.19)$$

Dabei haben wir das externe Potential  $\tilde{V}_i(\Delta h_{i,\text{fl}})$  für die Fluktuationen  $\Delta h_{i,\text{fl}}$  der Kolloidposition um ihre Gleichgewichtshöhe  $h_{i0} + \Delta h_{i,\text{eq}}$  eingeführt, welches im Falle einer konstanten äußeren Kraft verschwindet und im Falle eines harmonischen Potentials durch

$$\tilde{V}_i = \frac{1}{2} D_i (\Delta h_{i,\text{fl}})^2 \quad (6.20)$$

gegeben ist. Aus Gl. (6.19) ergibt sich, dass die Fluktuationen  $u_{\text{fl}}$  und  $\Delta h_{i,\text{fl}}$  der Grenzfläche bzw. der Kolloide, die für die in den vorangegangenen Kapiteln besprochene thermische Casimir-Kraft zwischen den Kolloiden verantwortlich sind, nur von einem harmonischen äußeren Potential abhängen. Im Falle einer linearen Kopplung des fluktuierenden Freiheitsgrades an die konstante äußere Kraft wird der Einfluss des externen Potentials auf die freie Energie des Systems vollkommen durch die Gleichgewichtskonfiguration beschrieben. Eine konstante äußere Kraft  $F_i$  auf die Kolloide oder ein (in Gl. (6.6) als Funktion von  $z$  als konstant angenähertes) Druckfeld  $\Pi(\mathbf{x})$  auf den Meniskus führen also nur zu einer klassischen Kapillarkraft zwischen den Kolloiden, lassen die Fluktuationswechselwirkung aber unverändert. Um also einen Effekt eines – möglicherweise selbst fluktuierenden – Hintergrundfeldes  $\Pi$ , das an  $u$  koppelt, auf die

„nichtklassische“ effektive Wechselwirkung zu beobachten, müssen in Gl. (6.6) höhere Terme berücksichtigt werden oder der Zusammenhang zwischen Fluktuationen der Ladungsverteilungen und Fluktuationen des Druckfeldes genauer untersucht und in das obige Modell aufgenommen werden.

In den folgenden Abschnitten werden wir nun die hier allgemein abgeleiteten Ergebnisse zur Berechnung der klassischen Kapillarkraft für die Spezialfälle konstanter äußerer Kräfte auf die Kolloide oder harmonischer Potentiale verwenden und insbesondere im zweiten Fall die Auswirkungen auf die Fluktuationkraft diskutieren. Die Berechnung des Gleichgewichtsmeniskus bei nichtverschwindendem Druckfeld,  $\Pi \neq 0$  ist etwas aufwändiger und hängt natürlich von der genauen Form von  $\Pi(\mathbf{x})$  ab. Dies wird z. B. in [40] diskutiert.

### 6.2.3 Konstante äußere Kraft auf die Kolloide

Um die durch die Verformung des Gleichgewichtsmeniskus  $u_{\text{eq}}$ , die durch die (konstante) äußere Kraft verursacht wird, vermittelte effektive Wechselwirkung zwischen den Kolloiden zu berechnen, bestimmen wir zunächst explizit diese neue Gleichgewichtskonfiguration, die sich aus den Minimierungsbedingungen für den effektiven Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{tot,ext}}$  im vorangegangenen Abschnitt ergibt. Aus der Bedingung (6.8) erhalten wir

$$\Delta h_{i,\text{eq}} = \bar{u}_{\text{eq},i} + \frac{F_i}{2\pi\gamma} \quad (6.21)$$

für die vertikale Verschiebung des Kolloidmittelpunktes im Vergleich zu seiner Referenzposition  $h_{i0}$ . Dabei ist  $\bar{u}_{i,\text{eq}}$  nach Gl. (6.9) die mittlere Kontaktlinienhöhe im Gleichgewicht auf Kolloid  $i$ .

Die Lösung der Euler-Lagrange-Gleichung (6.10) bei verschwindendem Druckfeld,  $\Pi \equiv 0$ , lässt sich wie in Gl. (4.14) in Abschnitt 4.2 als eine Superposition  $u_{\text{eq}}(\mathbf{x}) = u_1(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{i0}) + u_2(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{20})$  schreiben, wobei  $\mathbf{x}_{i0}$  den Mittelpunkt des Kreises  $\partial S_{i,\text{ref}}$  bezeichnet. Stellen wir  $u_i$  wieder als Linearkombinationen aus den (polaren) Multipolen aus Gl. (4.15) dar (die Gl. (6.10) für  $\Pi \equiv 0$  erfüllen), ergibt sich durch Projektion der Randbedingungen (6.11) für die Normalenableitung  $\partial_n u_{\text{eq}}$  auf den vollständigen Funktionensatz  $e^{im\varphi_i}$  ein lineares System für die Entwicklungskoeffizienten  $A_{im}$  – ähnlich der Gl. (4.17) in Abschnitt 4.2.

Durch eine systematische Entwicklung des Gleichungssystems nach  $r_0/d$  erhalten wir für die führenden Terme des Gleichgewichtsmeniskus  $u_{\text{eq}}$  im asymptotischen Bereich  $r_0 \ll d \ll \lambda_c$  den Ausdruck

$$\begin{aligned} u_{\text{eq}} \simeq & -\frac{F_1}{2\pi\gamma} \ln\left(\frac{\gamma_e r_1}{2\lambda_c}\right) - \frac{F_2 r_0}{2\pi\gamma d} \left(\frac{r_0}{r_1}\right) \cos(\varphi_1) \\ & - \frac{F_2}{2\pi\gamma} \ln\left(\frac{\gamma_e r_2}{2\lambda_c}\right) - \frac{F_1 r_0}{2\pi\gamma d} \left(\frac{r_0}{r_2}\right) \cos(\varphi_2). \end{aligned} \quad (6.22)$$

Die Polarkoordination  $r_i$  und  $\varphi_i$  bzgl. der Referenzkreise  $\partial S_{i,\text{ref}}$  sind in Abb. 3.2 festgelegt. Das durch die Meniskusverformung induzierte effektive Potential zwischen den

Kolloiden ist schließlich durch

$$\begin{aligned} V_{\text{men}}(d) &= \mathcal{H}_{\text{tot,ext}}^{\text{eq}}(d) - \sum_i \mathcal{H}_{i,\infty}^{\text{eq}} \\ &\approx \frac{F_1 F_2}{2\pi\gamma} \ln \frac{\gamma_e d}{2\lambda_c} + \frac{F_1^2 + F_2^2}{4\pi\gamma} \left(\frac{r_0}{d}\right)^2 \end{aligned} \quad (6.23)$$

gegeben [29]. Dabei ist  $\mathcal{H}_{i,\infty}^{\text{eq}}$  die effektive (Gleichgewichts-)Energie eines Systems mit einem einzelnen Kolloid. Der erste Term in der zweiten Zeile von Gl. (6.23) stellt die bekannte logarithmische Flotationskraft dar [20, 29, 37, 38]. In ungeladenen Systemen, also in Abwesenheit elektrostatischer Kräfte auf die Kolloide, stellt üblicherweise die Gewichtskraft den Hauptbeitrag der äußeren Kraft auf die Kolloide dar. Die durch die Gravitation verursachte Meniskusverformung kann jedoch, wie schon mehrmals betont wurde, für Mikrometerteilchen üblicherweise vernachlässigt werden [20, 29, 38]: Ist  $F_i$  die (um den Auftrieb korrigierte) Gewichtskraft auf die Kolloide, kann der Vorfaktor des Logarithmus in Gl. (6.23) für Kolloide mit einer Massendichte in der Größenordnung von  $1 \text{ g cm}^{-3}$  und  $\gamma \simeq 5 \cdot 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$  bei Raumtemperatur zu  $F_i^2/(2\pi\gamma) \sim (R/10 \mu\text{m})^6 k_B T$  abgeschätzt werden [29]. Bei Kolloidradien  $R$  deutlich kleiner als  $10 \mu\text{m}$  ist die aus dem Gewicht der Kolloide resultierende Kapillarwechselwirkung also in der Tat sehr viel kleiner als die thermische Energie  $k_B T$ . In geladenen Systemen treten zusätzliche elektrostatische Kräfte auf die Kolloide auf, allerdings ist dann i. A. auch  $\Pi \neq 0$ , so dass die effektive Wechselwirkung nicht durch die einfache Form in Gl. (6.23) beschrieben wird [40]. Insbesondere verschwindet im Falle eines mechanisch isolierten Systems der führende logarithmische Term [76]. Stattdessen ist das asymptotische Verhalten der Wechselwirkung durch ein effektives Potential  $\propto -d^{-3}$  bestimmt [40]. Der zweite Term in Gl. (6.23) beschreibt das führende Verhalten der Kapillarwechselwirkung, wenn nur an einem der Kolloide eine äußere Kraft angreift. Dieser Beitrag führt zu einer repulsiven Kraft zwischen den Kolloiden.

Da die Fluktuationen  $\Delta h_{i,\text{fl}}$  der Kolloidposition nicht an eine konstante externe Kraft koppeln, ist die Fluktuationkraft unverändert durch die Ergebnisse aus den Kapiteln 4 und 5 bestimmt, zu der nun noch die sich aus Gl. (6.23) ergebende klassische Kapillarkraft hinzukommt. Die relative Wichtigkeit dieser beiden Beiträge in der gesamten effektiven Wechselwirkung zwischen den beiden Kolloiden wird durch das Verhältnis der Amplituden  $F_i^2/\gamma$  und  $k_B T$  der Kapillarwechselwirkung bzw. der Fluktuationswechselwirkung bestimmt.

## 6.2.4 Harmonisches Kolloid-Potential

### Klassische Kapillarwechselwirkung

Der Gleichgewichtsmeniskus  $u_{\text{eq}}$  und die Kapillarwechselwirkung  $V_{\text{men}}(d)$  für harmonische äußere Potentiale lassen sich auf dieselbe Weise wie im letzten Abschnitt für eine konstante Kraft berechnen. So erhalten wir aus Gl. (6.8) für die Verschiebung der Kolloidmittelpunkte im Gleichgewicht den Ausdruck

$$\Delta h_{i,\text{eq}} = \frac{2\pi\gamma \bar{u}_{\text{eq},i} + D_i \Delta h_{i0}}{2\pi\gamma + D_i}. \quad (6.24)$$

Der Gleichgewichtsmeniskus  $u_{\text{eq}}$  selbst lässt sich wieder als eine Entwicklung wie in Gl. (4.14) schreiben. Die allgemeine Lösung des sich aus den Randbedingungen (6.11) ergebenden linearen Gleichungssystems für die Entwicklungskoeffizienten ist etwas länglich, so dass wir hier nur zwei interessante Spezialfälle diskutieren. Im symmetrischen Fall identischer Potentiale für beide Kolloide finden wir, dass das effektive Wechselwirkungspotential  $V_{\text{men}}$  im Limes  $\lambda_c \rightarrow \infty$  verschwindet. Ohne Gravitation ( $g = 0$ ) kostet eine parallele Verschiebung der gesamten Grenzfläche keine Energie. Deshalb reagiert das System auf die harmonischen Kolloidpotentiale  $V_i$  durch eine gemeinsame Verschiebung der flachen Grenzfläche und der Kolloide in eine neue Gleichgewichtslage  $u_{\text{eq}} \equiv \Delta h_{i0}$  und  $\Delta h_{i,\text{eq}} = \Delta h_0 (= \Delta h_{i0})$ , so dass sich die Kolloidmittelpunkte wegen  $h_{i,\text{eq}} = \bar{h} (= \bar{h}_{i0})$  in den Minima der harmonischen Potentiale befinden. Aufgrund der fehlenden Meniskusdeformationen gibt es dann keine Kapillarwechselwirkung. Der führende Term von  $V_{\text{men}}$  bei kleinen  $1/\lambda_c$  ist durch

$$V_{\text{men}} \simeq \frac{4\pi\gamma\Delta h_0^2 \ln(\gamma_e d/2\lambda_c)}{(2\pi\gamma/D - \ln(\gamma_e r_0/2\lambda_c))(2\pi\gamma/D - \ln(\gamma_e r_0 d/4\lambda_c^2))} \quad (6.25)$$

gegeben.

Falls die Minima der harmonischen Potentiale jedoch nicht übereinstimmen, finden wir noch einen zusätzlichen Term

$$V_{\text{men}} \xrightarrow{\lambda_c \rightarrow \infty} \frac{\pi\gamma(\Delta h_{01} - \Delta h_{02})^2}{1 + \pi\gamma(1/D_1 + 1/D_2) + \ln d/r_0}, \quad (6.26)$$

der im Limes  $\lambda_c \rightarrow \infty$  nicht verschwindet.

### Fluktuationswechselwirkung

Im Gegensatz zu konstanten äußeren Kräften auf die Kolloide oder den Meniskus führt ein harmonisches Kolloidpotential nicht nur zu einer klassischen Kapillarkraft, sondern auch zu einem Zusatzterm  $\tilde{V}_i(\Delta h_{i,\text{fl}}) = (D_i/2)(\Delta h_{i,\text{fl}})^2$  im effektiven Hamiltonian für die Fluktuationen  $\Delta h_{i,\text{fl}}$  und  $u_{\text{fl}}$  um ihre Gleichgewichtslagen (vgl. Gln. (6.19) und (6.20)). Allerdings hat dieses zusätzliche Potential  $\tilde{V}_i(\Delta h_{i,\text{fl}})$  für die Fluktuationen der Kolloidhöhen im Gegensatz zum ursprünglichen äußeren harmonischen Potential  $V_i(\Delta h_i)$  in Gl. (6.5) sein Minimum bei  $\Delta h_{i,\text{fl}} = 0$ . Indem wir  $\tilde{V}_i$  zum Kontaktlinien-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{i,b}[f_i, \Delta h_{i,\text{fl}}]$  aus Gl. (3.15) hinzufügen, kann die Berechnung der Fluktuationskraft zwischen den Kolloiden anhand derselben Methode wie in Kapitel 4 bzw. 5 erfolgen.

Dazu spalten wir erneut die Grenzflächenfluktuationen  $u_{\text{fl}}$  in ein mittleres Feld und einen Fluktuationsanteil auf,  $u_{\text{fl}} = u_{\text{mf}} + v$ . Das mittlere Feld erfüllt an der Kontaktlinie die (fluktuierenden) Randbedingungen  $u_{\text{mf}}(\partial S_{i,\text{ref}}) = f_i$  aus Gl. (3.25), während die Grenzflächenfluktuationen am Rand verschwinden,  $v(\partial S_{i,\text{ref}}) = 0$ .<sup>6</sup>

<sup>6</sup>Wir weisen noch einmal darauf hin, dass diese (zweite) Aufspaltung des Grenzflächenfeldes nicht mit derjenigen in Gl. (6.12) in Gleichgewichtsmeniskus  $u_{\text{eq}}$  und Fluktuationen  $u_{\text{fl}}$  um dieses Gleichgewicht verwechselt werden darf. Zwar erfüllen (bei verschwindendem Druckfeld  $\Pi \equiv 0$ ) sowohl das Gleichgewichtsfeld  $u_{\text{eq}}$  als auch der mittlere Feld-Anteil  $u_{\text{mf}}$  der Grenzflächenfluktua-

Da die Kolloidpositionen  $\Delta h_{i,\text{fl}}$  im Kontaktlinien-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{i,\text{b}}$  in Gl. (3.15) nur an die Kontaktlinienmonopole koppeln, können die entsprechenden Integrationen direkt ausgeführt werden. Wegen der unterschiedlichen funktionalen Integrationsmaße für die verschiedenen Randbedingungen an der Kontaktlinie (vgl. Abschnitt 3.2) hängt das Ergebnis jedoch davon ab, ob wir eine relativ zur Kolloidoberfläche frei fluktuierende (Fall (A)) oder eine auf der Kolloidoberfläche haftende (Fall (B)) Kontaktlinie betrachten. Im ersten Fall erhalten wir wegen

$$\int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta h_{i,\text{fl}}) \exp\left(-\frac{D_i}{2k_{\text{B}}T} (\Delta h_{i,\text{fl}})^2 - \frac{\pi\gamma}{k_{\text{B}}T} [P_{i0} - \Delta h_{i,\text{fl}}]^2\right) \\ \sim \exp\left(-\frac{1}{2k_{\text{B}}T} \frac{2\pi\gamma}{1 + 2\pi\gamma/D_i} P_{i0}^2\right) \quad (6.27)$$

einen zusätzlichen Beitrag zur Selbstenergie  $E_{\text{self}}^{00}$  in Gl. (4.22) für die Kontaktlinienmonopole, der zur Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes  $u_{\text{mf}}$  beiträgt. Im Fall (B) wird dieser zusätzliche Term wegen der  $\delta$ -Funktion im Integrationsmaß  $\mathcal{D}f_i$ , die das Haften der Kontaktlinie sicherstellt (vgl. Gl. (3.21)), zu

$$\int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta h_{i,\text{fl}}) \delta(P_{i0} - \Delta h_{i,\text{fl}}) \exp\left(-\frac{D_i}{2k_{\text{B}}T} (\Delta h_{i,\text{fl}})^2 - \frac{\pi\gamma}{k_{\text{B}}T} [P_{i0} - \Delta h_{i,\text{fl}}]^2\right) \\ \sim \exp\left(-\frac{D_i}{2k_{\text{B}}T} P_{i0}^2\right). \quad (6.28)$$

Wir weisen noch einmal darauf hin, dass die Integration über die Kolloidhöhenfluktuationen in Abschnitt 4.2 außer im Fall (A2) keine Beiträge zur Monopolselbstenergie ergeben hatte, da der Ausdruck nach einer Translation  $\Delta h_{i,\text{fl}} \rightarrow (P_{i0} - \Delta h_{i,\text{fl}})$  unabhängig von  $P_{i0}$  war.

Die zusätzlichen Beiträge zur Energie  $\mathcal{H}_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes (vgl. Gl. (4.21) in Abschnitt 4.2) aus den Gln. (6.27) und (6.28) für die Fälle (A) bzw. (B), die beide quadratisch in den Monopolen  $P_{i0}$  sind, lassen sich gemeinsam behandeln, indem wir die jeweiligen Vorfaktoren durch  $\pi\gamma/(2k_{\text{B}}T) o_i^{\text{RB}}$  abkürzen. Dabei ist  $o_i^{\text{A}} = 2/(1 + 2\pi\gamma/D_i)$  im Fall (A) einer frei fluktuierenden bzw.  $o_i^{\text{B}} = D_i/(\pi\gamma)$  im Fall (B) einer haftenden Kontaktlinie. Die so ergänzte Monopol-Monopol-Kopplung in den Selbstenergietermen von  $\mathcal{H}_{\text{mf}}$  führt zu Modifikationen der Determinante der Matrix  $\mathbf{E}$  aus Gl. (4.21), durch die die freie Energie  $\mathcal{F}_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes bestimmt ist. Für den führenden Beitrag zur Fluktuationskraft  $F_{\text{mf}}$  im asymptotischen Bereich großer Kolloidabstände,  $r_0 \ll d \ll \lambda_c$ , finden wir schließlich

$$F_{\text{mf}} \stackrel{\lambda_c \rightarrow \infty}{=} \frac{k_{\text{B}}T}{2} \frac{1}{d \ln d/r_0} \frac{1}{1 + \frac{o_1 o_2 \ln(d/r_0)}{o_1 + o_2}}. \quad (6.29)$$

---

tionen  $u_{\text{fl}}$  die Euler-Lagrange-Gleichung (3.24) des Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$ , allerdings gehorcht  $u_{\text{eq}}$  den von Neumann-Randbedingungen (6.11), während  $u_{\text{mf}}$  die verallgemeinerten Dirichlet-Randbedingungen (3.25) an der fluktuierenden Kontaktlinie  $f_i$  erfüllt. Insofern stellt  $u_{\text{mf}}$  nur ein mathematisches Hilfsmittel dar, das uns die Berechnung (aber auch die physikalische Interpretation der einzelnen Beiträge) der Fluktuationskraft erleichtert.

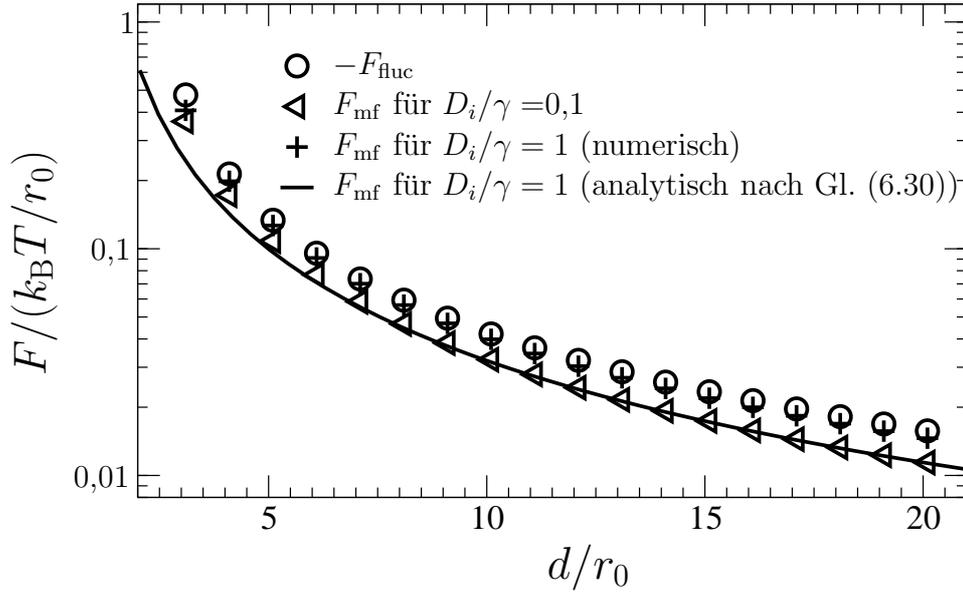


Abbildung 6.1: Numerische Berechnung des Beitrags  $F_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes zur Fluktuationskraft mit einem harmonischen äußeren Kolloidpotential für verschiedene Potentialstärken  $D_1 = D_2$  im Falle einer festen Kontaktlinie (Fall (B)). Zum Vergleich ist der Fluktuationsanteil  $-F_{\text{fluc}}$  gezeigt, der noch zu  $F_{\text{mf}}$  addiert werden muss, um die Gesamtkraft zu erhalten. Wie wir erkennen können, gewinnt der Fluktuationsanteil mit zunehmendem  $D_i/\gamma$  an Bedeutung. Das analytische Resultat für das asymptotische Verhalten von  $F_{\text{mf}}$  zeigt eine gute Übereinstimmung mit den numerischen Ergebnissen für größere Kolloidabstände  $d/r_0 \gtrsim 5$ . (Für die Rechnung wurde  $r_0/\lambda_c = 10^{-6}$  gewählt.)

Die Berücksichtigung eines harmonischen Potentials für die Kolloide führt also im Vergleich zu Gl. (4.26) zu einem verminderten Beitrag  $F_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes zur gesamten Fluktuationskraft, wobei die Amplitude von  $F_{\text{mf}}$  mit wachsender Stärke  $D_i$  des Potentials abnimmt. Zur Bestimmung der gesamten Casimir-Kraft ist noch der Beitrag  $F_{\text{fluc}}$  des Fluktuationsanteils hinzuzufügen. Im Falle identischer Potentiale an den beiden Kolloiden ( $D_1 = D_2$ ) erhalten wir also für die gesamte Fluktuationskraft  $F = F_{\text{mf}} + F_{\text{fluc}}$  bei großen Kolloidabständen und im Limes  $\lambda_c \rightarrow \infty$

$$F = -\frac{k_B T}{2} \frac{1/d}{2\pi\gamma/D_1 + \ln d/r_0} \quad (\text{B}) \quad (6.30)$$

$$\text{bzw.} \quad F = -\frac{k_B T}{2} \frac{1/d}{1 + 2\pi\gamma/D_1 + \ln d/r_0} \quad (\text{A}). \quad (6.31)$$

Im Fall (B) einer auf der Kolloidoberfläche haftenden Kontaktlinie kann somit der führende Term des Beitrags des mittleren Feldes zur Casimir-Kraft (bei großen Kolloidabständen  $r_0/d \ll 1$ ) gezielt durch ein externes harmonisches Potential an- bzw. ausgeschaltet werden. Im Limes  $D_i \rightarrow 0$  erhalten wir – wie für ein verschwindendes äußeres Potential erwartet – in beiden Fällen (A) und (B) das Ergebnis (4.26) aus

Abschnitt 4.2 für  $F_{\text{mf}}$ . Die repulsive Kraft  $F_{\text{mf}}$  annulliert sich mit dem attraktiven Beitrag gleicher Stärke vom Fluktuationsanteil, so dass der führende Term der gesamten Fluktuationskraft dann in (starker) Abhängigkeit von der genauen Form der Randbedingungen in Tab. 4.3 angegeben ist.  $D_i = 0$  entspricht dabei den Fällen (A1), (B2) bzw. (B3), für die die Höhenfluktuationen der Kolloide nicht durch externe Potentiale eingeschränkt sind.

Im entgegengesetzten Limes  $D_i \rightarrow \infty$  ergibt sich jedoch aus Gl. (6.29) für eine feste Kontaktlinie (Fall (B))  $F_{\text{mf}} \rightarrow 0$ . Das unendlich starke harmonische Potential entspricht dem Fall (B1) eingefrorener Kolloidpositionen, in dem die gesamte Casimir-Kraft durch den langreichweitigen Fluktuationsanteil  $F_{\text{fluc}}$  aus Gl. (4.10) bestimmt ist. Für eine frei fluktuierende Kontaktlinie (Fall (A)) ist dieser Effekt weniger stark ausgeprägt. Dann verschwindet der Beitrag (6.29) des mittleren Feldes im Limes  $D_i \rightarrow \infty$  nicht, sondern wird im Vergleich zu Gl. (4.26) (die dem Fall (A1) entspricht) nur um einen Faktor  $1/(1 + \ln d/r_0)$  erniedrigt, so dass wir in diesem Grenzwert wieder das Ergebnis (4.27) fixierter Kolloide, aber frei fluktuierender Kontaktlinie (Fall (A2)) erhalten. Ein harmonisches Potential wachsender Stärke beschreibt dann den Übergang von frei fluktuierenden Kolloiden (Fall (A1)) zu fixierten Kolloiden (Fall (A2)).

Auch die numerische Berechnung der Fluktuationskraft mit den harmonischen Kolloidpotentialen erfolgt wie in Kapitel 5 beschrieben, nur dass jetzt bei der Berechnung des Beitrags des mittleren Feldes die Potentiale  $\tilde{V}_i(\Delta h_{i,\text{fl}})$  berücksichtigt werden müssen. In Abb. 6.1 sind die numerischen Ergebnisse für den Beitrag  $F_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes im Falle einer fixierten Kontaktlinie (B) für verschiedene Potentialstärken  $D_1 = D_2$  gezeigt und mit  $F_{\text{fluc}}$  verglichen. Wir erkennen die wachsende Dominanz des Fluktuationsanteils  $F_{\text{fluc}}$  über  $F_{\text{mf}}$  bei zunehmender Potentialstärke  $D_i$ .

Abbildung 6.2 zeigt die gesamte Fluktuationskraft  $F = F_{\text{mf}} + F_{\text{fluc}}$  für eine frei fluktuierende Kontaktlinie (Fall (A)). Für freie Kolloide (Fall (A1)) hatten wir in Kapitel 4 für das asymptotische Verhalten bei  $r_0 \ll d$  eine schnell abfallende Kraft  $F \propto -d^{-9}$  gefunden, während fixierte Kolloide (Fall (A2)) zu einem viel langsameren Abfall  $F \propto -1/[d(1 + \ln d/r_0)]$  führten. Ein externes harmonisches Potential bietet nun die Möglichkeit, zwischen diesen beiden Grenzfällen hin- und herzuschalten. Bei endlichem  $D_i/\gamma$  setzt sich jedoch wegen des schnellen Abfalls  $\propto -d^{-9}$  des von den harmonischen Potentialen unabhängigen Beitrags der viel langsamer abfallende Ausdruck (6.31) für das asymptotische Verhalten der Fluktuationskraft  $F$  durch, wenn der Kolloidabstand einen gewissen Wert überschreitet (für die in Abb. 6.2 gewählten Parameter erfolgt dieser Übergang im asymptotischen Verhalten sogar schon für  $d/r_0 \approx 5$ ).

Bei sehr kleinen Kolloidabständen,  $H = (d - 2r_0) \ll r_0$ , ist die Gesamtkraft durch den Fluktuationsanteil  $F_{\text{fluc}}$  dominiert. Sie hängt dann nicht sehr stark von den Randbedingungen für das mittlere Feld an der Kontaktlinie ab, wie wir schon in Kapitel 5 gezeigt hatten. Dieses Bild ändert sich auch mit den zusätzlichen Kolloidpotentialen nicht, wie wir z. B. in Abb. 6.2 erkennen können.

Der Einfluss der externen harmonischen Potentiale, die auf die Kolloidpositionen wirken, auf die gesamte effektive Wechselwirkung zwischen den Kolloiden ist sowohl im Falle der klassischen Kapillarwechselwirkung, die durch die Gln. (6.23)-(6.26) beschrieben wird, als auch für die Fluktuationskraft (6.29) durch das Verhältnis  $D_i/\gamma$

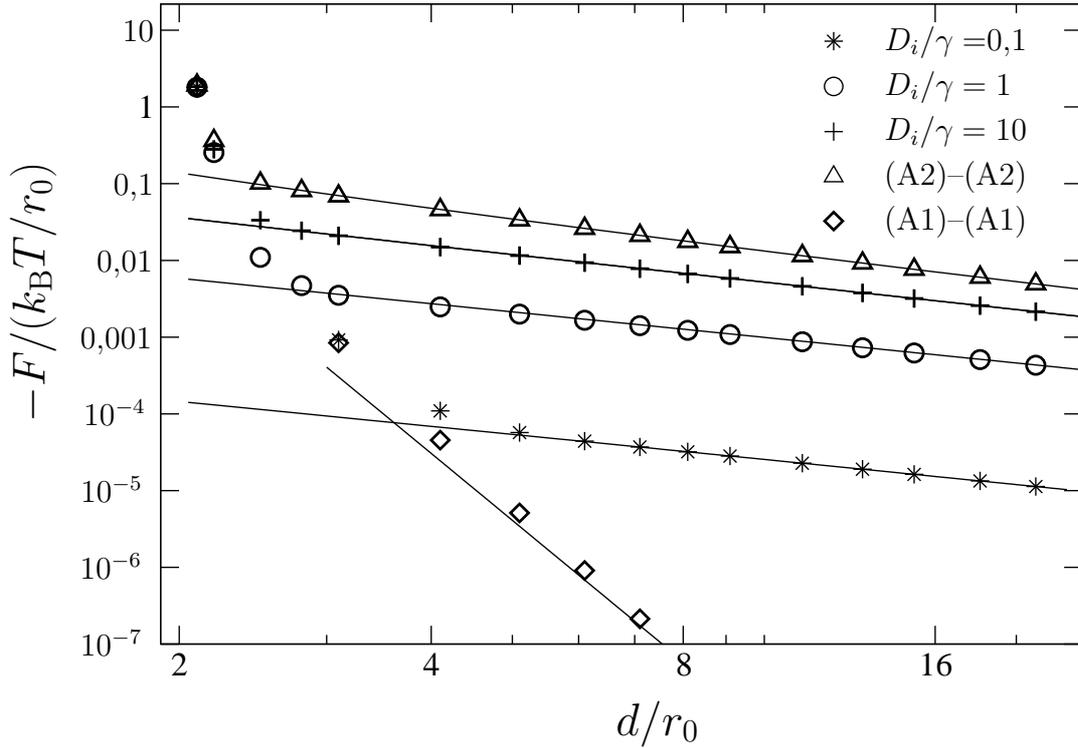


Abbildung 6.2: Negative gesamte Fluktuationkraft  $-F = -F_{\text{fluc}} - F_{\text{mf}}$  bei frei fluktuierender Kontaktlinie (Fall (A)) für verschiedene Stärken  $D_i/\gamma$  der harmonischen Kolloidpotentiale (für  $r_0/\lambda = 10^{-6}$ ). Die durchgezogenen Linien zeigen die analytischen Ergebnisse für große Kolloidabstände, in sehr guter Übereinstimmung mit den numerischen Resultaten. Gezeigt sind auch die beiden Grenzfälle frei fluktuierender Kolloidpositionen ((A1),  $D_i = 0$ ) und fixierter Kolloide ((A2),  $D_i \rightarrow \infty$ ).

von Federhärte  $D_i$  und Oberflächenspannung  $\gamma$  festgelegt. Bei typischen Werten für die Oberflächenspannung im Bereich von  $\gamma \simeq 10$  mN/m und einer Federhärte von  $D_i \simeq 10^{-3}$ -1 mN/m für das harmonische Potential, wie sie durch Laserpinzetten heute technisch erreicht werden kann [137, 138], kann die Kapillarkraft gegenüber der Casimir-Kraft, die proportional zur thermischen Energie  $k_B T$  ist, vernachlässigt werden. Für steilere harmonische Potentiale oder geringere Oberflächenspannungen ( $\gamma/D_i \leq 1$ ), wie sie z. B. bei Kolloid-Polymer-Mischungen gefunden werden [90], ergibt sich jedoch ein wachsender Einfluss der äußeren Potentiale. Dann wird der Anteil  $F_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes an der Fluktuationkraft beträchtlich reduziert. Insgesamt führt dies zu einer stärker attraktiven Casimir-Kraft, weil der Fluktuationsanteil  $F_{\text{fluc}}$  im Vergleich zu  $F_{\text{mf}}$  dominiert. Andererseits nimmt in diesem Bereich auch der Einfluss der klassischen Kapillarkraft zu, welche dann durchaus die Stärke der Fluktuationkraft erreichen kann.

## 6.3 Berücksichtigung der Linienspannung bei den Kontaktlinienfluktuationen

Bisher hatten wir im effektiven Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{tot}}$  der beiden Kolloide an einer Grenzfläche nur diejenigen Energiebeiträge berücksichtigt, die mit den Flächeninhaltsänderungen der Grenzflächen aufgrund der Meniskusfluktuationen  $u$  und der Kontaktlinienfluktuationen  $f_i$  verbunden sind (vgl. Kapitel 3). Dabei hat sich gezeigt, dass die resultierende Fluktuationkraft im asymptotischen Bereich  $r_0 \ll d \ll \lambda_c$  großer Kolloidabstände stark von der genauen Form der Kontaktlinienfluktuationen abhängt (s. Tab. 4.3).

Zusätzlich zu den Flächenänderungen  $\Delta A_{\text{proj}}$  und  $\Delta A_{\text{I}}$ , die bisher den Kontaktlinien-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{b}}$  gebildet haben, wollen wir nun auch die mit den Fluktuationen  $f_i$  verbundenen Längenänderungen  $\Delta \ell$  der Kontaktlinie berücksichtigen. Diese Längenfluktuationen führen zu einem Zusatzterm  $\Delta \mathcal{F}_{\text{lin}} = \tau \Delta \ell$  in den Änderungen der freien Energie aus Gl. (3.6), wobei  $\tau$  die Linienspannung der Kontaktlinie ist [8]. Zur genauen Definition und einer ausführlichen Diskussion vieler konzeptioneller Aspekte der Linienspannung verweisen wir auf [144].<sup>7</sup> Da die Länge der Kontaktlinie für die Fälle (B1)-(B3) konstant ist, werden wir uns im Folgenden auf die Fälle (A) einer frei auf der Kolloidoberfläche fluktuierenden Kontaktlinie konzentrieren und uns dabei auf die langreichweitige Asymptotik der Fluktuationkraft beschränken (bei kleinen Abständen spielt die genaue Form des Kontaktlinien-Hamiltonian keine entscheidende Rolle).

Die Berücksichtigung der Linienspannung  $\tau$  in der freien Energie der Kolloide und der Grenzfläche führt zu einer (i. A. kleinen) Verschiebung der Gleichgewichtskonfiguration, die phänomenologisch durch ein *modifiziertes* Youngsches Gesetz beschrieben werden kann [8]. Dieses ist durch eine transzendente Gleichung,  $\cos \bar{\theta} = \cos \theta / [1 - \tau / (R\gamma \sin \bar{\theta})]$ , für den modifizierten Kontaktwinkel  $\bar{\theta}$  gegeben, wobei der ursprüngliche Kontaktwinkel  $\theta$  durch Gl. (3.1) bestimmt ist. In der Gleichgewichtskonfiguration ist nun die Eintauchtiefe der (kugelförmigen) Kolloide durch  $h_0 = -R \cos \bar{\theta}$  bestimmt, so dass das modifizierte Youngsches Gesetz durch einen flachen Meniskus erfüllt wird. Die Kontaktlinie ist dann durch einen Kreis mit Radius  $r_0 = R \sin \bar{\theta}$  gegeben, wobei  $R$  der Radius des Kolloids ist. Wie in Kapitel 3 wählen wir diese Gleichgewichtskonfiguration als Referenzzustand, um den wir die freie Energie entwickeln und uns wie bisher auf Terme bis zur quadratischen Ordnung in den Kontaktlinienmultipolen  $P_{im}$  beschränken. Die quadratischen Beiträge zum Kontaktlinien-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{b}}$ , die sich in Kapitel 3 aus dieser Entwicklung ergeben haben und die die Fluktuationen um die Gleichgewichtskonfiguration bestimmen, bleiben von der Verschiebung der Referenzkonfiguration unberührt. Auf einen zusätzlichen linearen Term werden wir gleich noch eingehen. Unter Berücksichtigung der Linienspannung führen die thermischen Fluktuationen  $f_i$  der Kontaktlinie (vgl. Gl. (3.8)) nun für einen kugelförmigen

---

<sup>7</sup>Die Linienspannung an einer Dreiphasenkontaktlinie stellt nach wie vor ein aktives Gebiet aktueller Forschung dar. Das hängt damit zusammen, dass es sowohl theoretisch als auch experimentell schwierig ist, sie eindeutig zu bestimmen [144]. Auch über das Vorzeichen herrscht keine Einigkeit – im Gegensatz zur Oberflächenspannung kann für die Linienspannung nicht aus Stabilitätsgründen auf ein positives Vorzeichen geschlossen werden.

Kolloid zu einem Zusatzterm

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{i,\text{lin}} &= \tau \int_0^{2\pi} d\varphi_i \left[ \sqrt{r_0(\varphi_i)^2 + [\partial_\varphi r_0(\varphi_i)]^2 + [\partial_\varphi u(r_0(\varphi), \varphi)]^2} - r_0 \right] \\
&\simeq \frac{\tau}{2r_0} \int_0^{2\pi} d\varphi_i \left[ -\frac{R^2}{r_0^2} (f_i - \Delta h_i)^2 + 2h_0 (f_i - \Delta h_i) + \frac{R^2}{r_0^2} (\partial_\varphi f_i)^2 \right] \\
&\rightarrow \frac{\pi R^2 \tau}{2r_0^3} \left[ -2 (P_{i0} - \Delta h_i)^2 + 4 \sum_{m=1}^{\infty} (m^2 - 1) |P_{im}|^2 \right] \quad (6.32)
\end{aligned}$$

in den Änderungen der freien Energie bei Abweichungen von der Referenzkonfiguration, den wir zum ursprünglichen Kontaktlinien-Hamiltonian  $\mathcal{H}_b$  hinzufügen müssen. In Gl. (6.32) ist der Radius  $r_0(\varphi)$  der projizierten Kontaktlinie durch Gl. (3.9) gegeben. In der zweiten Zeile von Gl. (6.32) wurde die Wurzel für kleine  $u$  und  $\Delta h_i$  entwickelt und wie in Abschnitt 3.1.3 für die Höhe der Kontaktlinie  $u(r_0(\varphi), \varphi) \simeq u(r_0, \varphi) = f_i(\varphi)$  genähert. Der lineare Term in der zweiten Zeile von Gl. (6.32) fällt gegen einen entsprechenden Term umgekehrten Vorzeichens aus der Entwicklung der Flächenbeiträge in Kapitel 3 weg, wenn die Entwicklung um die neue Gleichgewichtsconfiguration mit dem modifizierten Youngschen Winkel  $\bar{\theta}$  durchgeführt wird. Der erste Term in der letzten Zeile von Gl. (6.32) stammt von kollektiven Höhenfluktuationen der Kontaktlinie und ist bei positiver Linienspannung negativ – durch eine Verschiebung zu kleineren Kontaktkreisradien wird deren Länge und damit auch ihre freie Energie kleiner. Bei negativen Linienspannungen ist dieser Term jedoch positiv und bestrebt, den Kontaktkreisradius zu maximieren. Der Gleichgewichtskontaktwinkel  $\bar{\theta}$  rückt deshalb für abnehmendes  $\tau < 0$  in Richtung  $\pi/2$ . Zu beachten ist das starke Anwachsen ( $\propto 1/\sin^3 \bar{\theta}$ ) von  $\mathcal{H}_{i,\text{lin}}$  für kleiner werdende Kontaktwinkel  $\bar{\theta} \rightarrow 0$ . Zu große Werte für die Linienspannung  $\tau$  oder auch zu kleine für den Kontaktwinkel (der wiederum von  $\tau$  abhängt, s. o.) führen zu einer Destabilisierung der Kontaktlinie und einer Desorption der Kolloide von der Grenzfläche [8], so dass unser Modell in diesem Fall erweitert werden muss. Der zweite Term in Gl. (6.32) stammt hingegen von den Auslenkungen um die durch  $P_{i0}$  vorgegebene mittlere Kontaktlinienhöhe und ist für  $\tau > 0$  positiv. Für  $\tau < 0$  ist er jedoch negativ und begünstigt die Auslenkungen der Kontaktlinie, während die Oberflächenspannung den damit verbundenen Meniskusfluktuationen entgegenwirkt. Der gesamte effektive Hamiltonian der Grenzfläche und der beiden Kolloide lässt sich unter Berücksichtigung der neuen Beiträge als

$$\mathcal{H}_{\text{tot}} = \mathcal{H}_{\text{cw}} + \sum_{i=1}^2 [\mathcal{H}_{i,b} + \mathcal{H}_{i,\text{lin}}] \quad (6.33)$$

schreiben. Die Linienspannungsterme  $\mathcal{H}_{i,\text{lin}}$  können formal als Zusatzterm zum ursprünglichen Kontaktlinien-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{i,b}$  (aus Gl. (3.15)) behandelt werden, da sie nur von den Multipolmomenten  $P_{im}$  der Kontaktlinie abhängen. Sie tragen damit nur zum Anteil des mittleren Feldes bei, der Fluktuationsanteil bleibt von der Linienspannung unberührt. Das asymptotische Verhalten der Fluktuationskraft für große Kolloidabstände,  $r_0 \ll d \ll \lambda_c$ , bestimmt sich analog zu Kapitel 4, indem bei der Berechnung des Beitrags  $\mathcal{F}_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes zur freien Energie im Ausdruck (4.21)

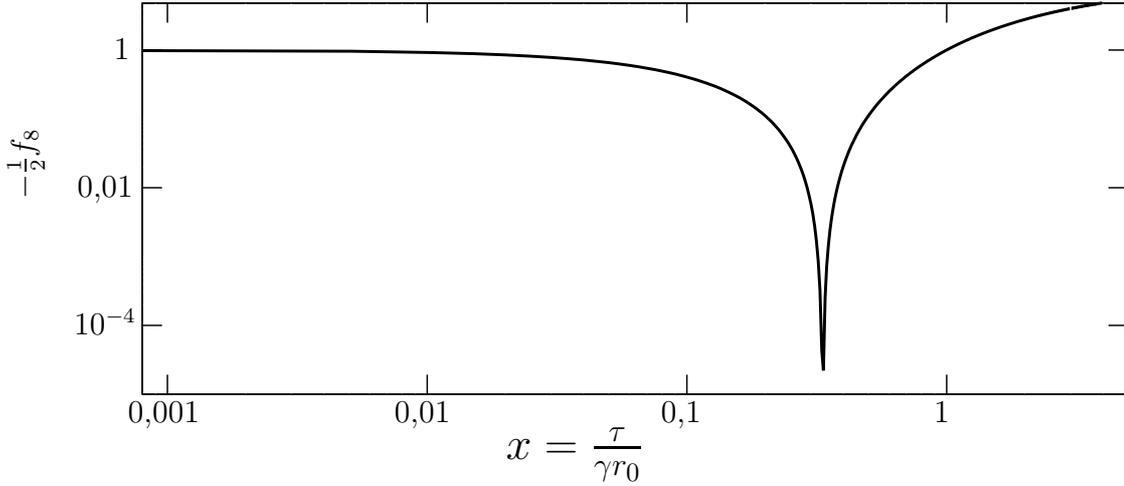


Abbildung 6.3: Der Koeffizient  $\frac{1}{2}f_8 = \frac{1}{2}f_8^{\text{fluc}} + \frac{1}{2}f_8^{\text{mf}}$  in der Entwicklung der freien Energie nach Potenzen von  $r_0/d$  (vgl. z. B. Gl. (4.28)) im asymptotischen Bereich großer Kolloidabstände,  $r_0 \ll d \ll \lambda_c$ , als Funktion des Verhältnisses  $x = \tau/(\gamma r_0)$  von Linien- und Oberflächenspannung bei einem Kontaktwinkel  $\bar{\theta} = \theta = \pi/2$  ( $r_0 = R \sin \bar{\theta}$  ist der Referenzkreisradius). Für kleine  $x$  geht  $\frac{1}{2}f_8$  gegen  $-1$ , und wir erhalten die aus Kapitel 4 bekannten Resultate.

für die Energie  $\mathcal{H}_{\text{mf}}$  des mittleren Feldes zusätzlich der Linienspannungsterm  $\mathcal{H}_{i,\text{lin}}$  berücksichtigt wird und anschließend  $\mathcal{F}_{\text{mf}}$  und  $\mathcal{F}_{\text{fluc}}$  addiert werden.

Wie schon in Kapitel 4 in  $\mathcal{H}_{i,b}$  fällt nun auch in  $\mathcal{H}_{i,\text{lin}}$  der von den Kontaktlinienmonopolen  $P_{i0}$  abhängige Beitrag nach einer Substitution  $\Delta h_i \rightarrow (P_{i0} - \Delta h_i)$  im Funktionalintegral für  $\mathcal{Z}_{\text{mf}}$  weg, wenn die Kolloidhöhen  $\Delta h_i$  frei fluktuieren (Fall (A1)). Wie wir in Gl. (6.32) erkennen können, verschwindet auch der Dipolbeitrag ( $m = 1$ ) in  $\mathcal{H}_{i,\text{lin}}$ , so dass im Fall (A1) der führende von  $\tau$  abhängige Beitrag zu  $\mathcal{F}_{\text{mf}}$  von den Quadrupol-Wechselwirkungen der Kontaktlinien stammt und von achter Ordnung in  $r_0/d$  ist. In Abschnitt 4.2 hatten wir gesehen, dass sich im Fall (A1)–(A1) die führenden Koeffizienten  $f_{2n}^{\text{fluc}}$  bzw.  $f_{2n}^{\text{mf}}$  in den Entwicklungen der freien Energie gegenseitig aufheben, so dass der erste nichtverschwindende Term in der Fluktuationswechselwirkung ebenfalls achter Ordnung war. Unter Berücksichtigung der Linienspannungsterme  $\mathcal{H}_{i,\text{lin}}$  (ohne  $P_{i0}$ -abhängige Terme) wird nun dieser Koeffizient achter Ordnung modifiziert,

$$\frac{1}{2}f_8 = \frac{1}{2}f_8^{\text{fluc}} + \frac{1}{2}f_8^{\text{mf}} = \frac{-1 + R^2\tau/(\gamma r_0^3)(6 - 9R^2\tau/(\gamma r_0^3))}{[1 + R^2\tau/(\gamma r_0^3)]^2}, \quad (6.34)$$

und hängt vom Verhältnis der Linien- zur Oberflächenspannung und vom Kontaktwinkel  $\bar{\theta}$  ab. Das asymptotische Verhalten der gesamten Fluktuationkraft für  $\frac{r_0}{d} \ll 1$ ,  $\frac{d}{\lambda_c} \ll 1$  ist dann wie in Abschnitt 4.3 durch  $F_{\text{fluc}} \rightarrow 8(k_B T/2r_0)f_8 (r_0/d)^9$  bestimmt, wobei nun jedoch der durch die Linienspannung  $\tau$  modifizierte Koeffizient  $f_8$  aus Gl. (6.34) zu verwenden ist. In Abb. 6.3 ist  $\frac{1}{2}f_8$  als Funktion von  $x = \tau/(\gamma r_0)$  bei einem Kontaktwinkel  $\bar{\theta} = \pi/2$  dargestellt. Für  $x \lesssim 0,1$  stimmt  $\frac{1}{2}f_8$  praktisch mit dem bisherigen Wert  $-1$  aus Abschnitt 4.3 überein. Dies bedeutet, dass für kleine  $\tau \lesssim (\gamma r_0/10)$  der Effekt

der Linienspannung in der Tat vernachlässigt werden kann. Bei typischen Werten der Linien- und der Oberflächenspannung von  $\tau \approx 10^{-11}$  N bzw.  $\gamma \approx 5 \cdot 10^{-2}$  Nm und einem Kolloidradius von  $r_0 \approx 50$  nm ist  $x \approx 4 \cdot 10^{-3}$ , so dass die Vernachlässigung von  $\tau$  eine gute Näherung darstellt und die Fluktuationskraft durch die Ergebnisse in Kapitel 4 beschrieben wird. Mit wachsendem  $x$  steigt  $f_8$  zunächst an und erreicht bei  $x = 1/3$  (und  $\bar{\theta} = \pi/2$ ) sein Maximum  $f_8 = 0$ , so dass dann also auch der Koeffizient achter Ordnung verschwindet. Bei weiter wachsendem  $x$  sinkt  $f_8$  wieder ab und erreicht schließlich den Grenzwert  $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{2} f_8 = -9$  so dass wir für sehr große Linienspannungen dasselbe Ergebnis wie im Fall (B3) (vgl. Tab. 4.2) erhalten, das durch die Fluktuationen der Kontaktlinienmonopole  $P_{i0}$  und -dipole  $P_{i1}$  bestimmt ist. Formal bedeutet dies, dass große  $\tau$  zu einer Unterdrückung der Fluktuationen der Kontaktlinienmultipole  $P_{im}$  mit  $m \geq 2$  führen. Dies entspricht einer auf der Kolloidoberfläche fixierten Kontaktlinie, so dass wie im Fall (B3) nur die durch  $P_{i0}$  und  $P_{i1}$  beschriebenen Höhen- und Orientierungsfluktuationen der Kolloide zugelassen sind. Dabei ist allerdings zu beachten, dass zu große Linienspannungen  $\tau > r_0^3 \gamma / R^2$  zu einer Desorption der Kolloide von der Grenzfläche führen (wie durch Vergleich der Gln. (6.32) und (3.15) gezeigt werden kann), so dass die Kolloide im Gleichgewicht nicht mehr an der Grenzfläche gefangen sind. Bei negativen Linienspannungen divergiert der Ausdruck (6.34) für  $\tau \rightarrow -\gamma r_0^3 / R^2$ . Dann sind die Kontaktlinien- und Grenzflächenfluktuationen durch das oben angesprochene Wechselspiel zwischen Linien- und Oberflächenspannung bestimmt: Die Kontaktlinienfluktuationen werden durch die negative Linienspannung begünstigt, durch den Einfluss der Oberflächenspannung aber unterdrückt. Insgesamt werden sie deswegen in diesem Bereich energetisch kaum bestraft, so dass starke Fluktuationen der Kontaktlinien resultieren. Diese führen zu einer Instabilität des hier verwendeten Gaußschen Modells, welches zu einer genaueren Beschreibung dieses Bereichs starker Kontaktlinienfluktuationen durch zusätzliche, nichtlineare Beiträge ergänzt werden sollte.

Im Fall (A2) fixierter Kolloidhöhen tragen jedoch auch die Kontaktlinienmonopole  $P_{i0}$  zur Fluktuationskraft bei. Deswegen hatten wir in Gl. (4.27) bzw. in Gl. (4.31) einen viel langsamer abfallenden Ausdruck ( $\sim -1/[d(1 + \ln d/r_0)]$ ) für die Kraft als im Fall (A1) gefunden. Unter Berücksichtigung der Linienspannung verändert sich hier der führende Term der gesamten Fluktuationskraft zu

$$F = -\frac{k_B T}{2} \frac{1 - \tau R^2 / (\gamma r_0^3)}{d(1 + [1 - \tau R^2 / (\gamma r_0^3)] \ln d/r_0)} . \quad (6.35)$$

Auch im Fall (A2) wird die Fluktuationskraft also durch zusätzliche Terme modifiziert, die durch den Parameter  $(R/r_0)^2 x = x / \sin^2 \bar{\theta}$  kontrolliert werden und wie schon im Fall (A1) bei typischen Werten für die Linienspannung nur einen geringen Einfluss auf die resultierende thermische Casimir-Kraft haben.

# Kapitel 7

## Ellipsoide an Grenzflächen

In diesem Kapitel werden wir die klassische Kapillarwechselwirkung zwischen ellipsoidförmigen Kolloiden an einer fluiden Grenzfläche untersuchen. Bisher hatten wir uns bei der Untersuchung effektiver, durch die Grenzfläche vermittelter Wechselwirkungen zwischen Kolloiden auf Teilchen beschränkt, die rotationssymmetrisch zur Normalen auf der Ebene der Grenzfläche sind. Solche Teilchen führen in Abwesenheit äußerer Kräfte nicht zu einer statischen Verformung des Meniskusprofils. Für Kolloide mit Radien kleiner als  $10\ \mu\text{m}$  kann auch die allgegenwärtige Gravitationkraft auf die Kolloide vernachlässigt werden, so dass der Gleichgewichtsmeniskus flach ist und keine *statische* Kapillarkraft auftritt. Stattdessen ist die effektive Wechselwirkung zwischen den Teilchen dann durch die thermischen Fluktuationen der Grenzfläche und der Kolloide um ihre Gleichgewichtslage bestimmt. Diese Fluktuations- oder Casimir-Kraft haben wir in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich behandelt.

Allerdings können statische Verformungen der Grenzfläche auch in Abwesenheit äußerer Kräfte auf die Kolloide oder den Meniskus durch die Form der Teilchen hervorgerufen werden. Dies ist dann der Fall, wenn der Kolloid nicht symmetrisch ist bzgl. Rotationen um eine Achse parallel zur Normalen der ungestörten Grenzfläche. Das Youngsche Gesetz fordert, dass entlang der Kontaktlinie der Winkel zwischen der Grenzflächennormalen und der Normalen auf der Kolloidoberfläche durch den Kontaktwinkel  $\theta$  gegeben ist. Für ein anisotropes Teilchen kann diese Bedingung nicht durch eine flache Grenzfläche erfüllt werden, so dass die Kontaktlinie nicht in der Ebene der ungestörten Grenzfläche liegen wird. Die hieraus resultierende Meniskusverformung um einen einzelnen Kolloid kann in Form einer Multipolentwicklung dargestellt werden [13, 77, 78]. Das asymptotische Verhalten bei großen Abständen vom Kolloid wird i. A. durch das Quadrupolmoment bestimmt. Da Monopol und Dipol wegen des Kräfte- bzw. Drehmomentgleichgewichts an der Kontaktlinie verschwinden, stellt dieser den führenden Multipol in einer solchen Entwicklung dar. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Quadrupolen hängt von ihrer Orientierung in der Ebene der Grenzfläche ab und fällt  $\propto d^{-4}$  mit dem Abstand ab [13, 42].

Die Berechnung des Grenzflächenprofils um ein ellipsoidförmiges Teilchen stellt ein schwieriges numerisches Problem dar. Bei der Bestimmung der exakten Gleichgewichtsgrenzfläche muss eine nichtlineare partielle Differentialgleichung (die Young-Laplace-

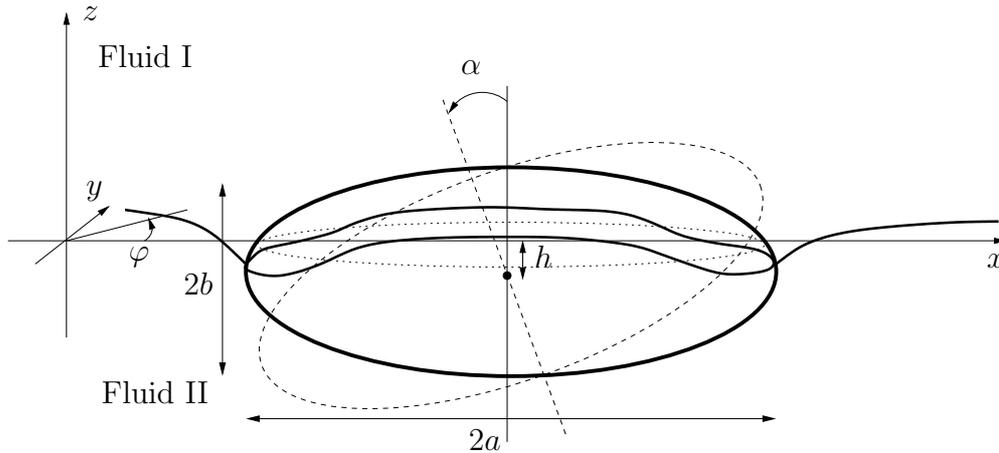


Abbildung 7.1: Ellipsoid (mit großer bzw. kleiner Halbachse  $a > b$ ) an fluiden Grenzfläche. Die Schnittfläche des Ellipsoids mit der Ebene  $z = 0$  (gepunktet), die Höhe  $h$  des Ellipsoidmittelpunktes, ein um den Winkel  $\alpha$  verkippter Ellipsoid (gestrichelt) und der Polarwinkel  $\varphi$  sind eingezeichnet. Zudem ist der Verlauf der Dreiphasenkontaktlinie auf der Kolloidoberfläche angedeutet.

Gleichung [19, 20]) mit freien Randbedingungen gelöst werden, da die Position der Kontaktlinie auf der Ellipsoidoberfläche nicht bekannt ist. Dies kann durch iterative Verfahren erfolgen [42, 79], allerdings dauert die Berechnung des Meniskusprofils schon für eine einzige Teilchenkonfiguration auf einem Standard-PC typischerweise zu lang für praktische Anwendungen.

Wir stellen hier eine alternative Methode vor, die die Bestimmung einer perturbativen Lösung in Form einer Entwicklung in (elliptische) Multipole erlaubt – ähnlich zur Bestimmung des mittleren Feldes bei der Berechnung der Fluktuationkraft zwischen rotationssymmetrischen Kolloiden in Gl. (4.14) in Abschnitt 4.2. Dazu entwickeln wir das Funktional der freien Energie für Ellipsoide und Grenzfläche um eine geeignet gewählte Referenzkonfiguration und lösen die daraus resultierende Differentialgleichung mit *festen* Rändern an den Kolloiden. Dadurch wird eine deutliche Vereinfachung für das Problem der Berechnung der Kapillarwechselwirkung zwischen den Kolloiden erzielt. Wir werden hier sowohl die Meniskusverformung um einen einzelnen Ellipsoiden als auch die effektive, durch die verformte Grenzfläche vermittelte Wechselwirkung zwischen zwei Kolloiden bestimmen und anschließend einige Anwendungen diskutieren.

## 7.1 Effektiver Hamiltonian für Ellipsoide an einer fluiden Grenzfläche

Wir modellieren die anisotropen Kolloide durch gestreckte („zigarrenförmige“) Rotationsellipsoide, bei denen die große Halbachse  $a$  mit der Rotationsachse zusammenfällt

und die durch die Gleichung

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{b^2} = 1 \quad \Longleftrightarrow \quad (1 - e^2)x^2 + y^2 + z^2 = b^2 \quad (7.1)$$

mit  $(1 - e^2) = \frac{b^2}{a^2}$  und  $a > b$  charakterisiert sind. In diesem Kapitel werden wir uns auf Beiträge zur freien Energie beschränken, die aus Grenzflächenänderungen resultieren und proportional zur Oberflächenspannung sind. Äußere Potentiale und die Linien- spannung werden vernachlässigt. Bei einem Kontaktwinkel  $\theta$  zwischen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  ist die stabilste Lage eines gestreckten Ellipsoids aus thermodynamischen Gründen durch die flache Lage gegeben, in der die große Halbachse parallel zur Ebene  $z = 0$  ist (vgl. Abb. 7.1), da dann der durch das Kolloid ausgeschnittene Anteil der fluiden Grenzfläche maximal ist [7], wie unter der vereinfachenden Annahme, dass der Meniskus um das Ellipsoid flach bleibt, gezeigt werden kann.

Beim entgegengesetzten Fall eines flachgedrückten („linsenförmigen“) Rotations- ellipsoids mit  $b > a$  liegt der Kolloid aus denselben thermodynamischen Gründen flach auf der Grenzfläche. Für „linsenförmige“ Rotationsellipsoide kann dann auch die Youngsche Bedingung durch einen flachen Meniskus erfüllt werden – bei geeigneter Eintauchtiefe des Kolloids. Wegen der Rotationssymmetrie um die  $z$ -Achse kann dieser Fall ähnlich zu den kugel- oder zylinderförmigen Kolloiden in den vorangegangenen Kapiteln behandelt werden, so dass sich keine anisotrope effektive Wechselwirkung zwischen den Kolloiden ergibt.

### 7.1.1 Aufspaltung der freien Energie in einen Grenzflächen- und einen Kontaktlinienbeitrag

Wir werden hier zunächst den Fall eines einzelnen Kolloids besprechen. Die Über- tragung der so abgeleiteten Ausdrücke auf zwei Ellipsoide erfolgt dann, indem über die entsprechenden Beiträge bei beiden Kolloiden summiert wird. Zur Parametrisie- rung der Grenzfläche verwenden wir wie bisher die Monge-Parametrisierung  $(x, y, z = u(x, y)) \equiv (\mathbf{x}, u(\mathbf{x}))$ , und die vertikale Position des Ellipsoidmittelpunktes ist durch  $h$  gegeben. Die Ableitung eines effektiven Hamiltonian für die Grenzfläche und das Ellipsoid, aus dem wir dann den Gleichgewichtsmeniskus und die zugehörige Positi- on des Kolloids bestimmen können, erfolgt ähnlich wie in Kapitel 3 für die Kugeln oder zylinderförmigen Scheibchen durch eine Entwicklung der freien Energie um eine Referenzkonfiguration  $u_{\text{ref}}(\mathbf{x})$  und  $h_{\text{ref}}$ , die durch

$$u = u_{\text{ref}} + v \quad \text{und} \quad h = h_{\text{ref}} + \Delta h \quad (7.2)$$

gegeben ist und später genauer bestimmt wird. Die Änderungen der freien Energie bei Abweichungen von der Referenzkonfiguration können wir dann gemäß

$$\Delta \mathcal{F}_{\text{Ell}} = \gamma \Delta A_{\text{men}} + \gamma_{\text{I}} \Delta A_{\text{I}} + \gamma_{\text{II}} \Delta A_{\text{II}} = \mathcal{F}_{\text{men}} + \mathcal{F}_{\text{b}} \quad (7.3)$$

in einen Meniskusbeitrag  $\mathcal{F}_{\text{men}}$  und einen Kontaktlinienbeitrag  $\mathcal{F}_{\text{b}}$  aufspalten. Dabei ge- ben  $\Delta A_{\text{men}}$  die Änderung der Meniskusfläche und  $\Delta A_{\text{I,II}}$  die Änderungen der Ellipsoid- oberfläche in Kontakt mit Fluid I bzw. II bzgl. der Referenzkonfiguration an, während

$\gamma$  bzw.  $\gamma_{I,II}$  die zugehörigen Oberflächenspannungen bezeichnen (vgl. Abb. 7.1). Wir werden die Entwicklung der beiden Beiträge  $\mathcal{F}_{\text{men}}$  und  $\mathcal{F}_b$  nun getrennt vornehmen.

Der Meniskusbeitrag in Gl. (7.3) ist durch

$$\mathcal{F}_{\text{men}} = \gamma \Delta A_{\text{men}} - \gamma \Delta A_{\text{proj}} = \gamma \int_{S_{\text{men,ref}}} d^2x \left( \sqrt{1 + (\nabla u)^2} - \sqrt{1 + (\nabla u_{\text{ref}})^2} \right) \quad (7.4)$$

gegeben. Er beschreibt den Unterschied in der Grenzflächenenergie, den wir durch Integration über den auf die Ebene  $z = 0$  projizierten Referenzmeniskus  $u_{\text{ref}}$  erhalten. Die Projektion der Referenzgrenzfläche ist dabei mit  $S_{\text{men,ref}}$  bezeichnet. Alle weiteren Beiträge zur freien Energie sind im Kontaktlinienanteil  $\mathcal{F}_b$  zusammengefasst. Insbesondere enthält er einen Term  $\gamma \Delta A_{\text{proj}} \simeq \gamma \int_{S_{\text{men}} \setminus S_{\text{men,ref}}} d^2x$ , der die Differenz der projizierten Meniskusfläche im Vergleich zur Referenzkonfiguration berücksichtigt – wobei Beiträge dritter und höherer Ordnung in  $u$  vernachlässigt sind.

Sind die Gradienten sowohl des Referenzmeniskus als auch der Abweichungen davon klein, gilt also  $|\nabla u_{\text{ref}}| \ll 1$ ,  $|\nabla v| \ll 1$ , können wir die Wurzeln in Gl. (7.4) entwickeln und erhalten zu quadratischer Ordnung

$$\mathcal{F}_{\text{men}} \approx \frac{\gamma}{2} \int_{S_{\text{men,ref}}} d^2x \left[ (\nabla[u_{\text{ref}} + v])^2 - (\nabla u_{\text{ref}})^2 \right] \quad (7.5)$$

Im Unterschied zum Kapillarwellen-Hamiltonian  $\mathcal{H}_{\text{cw}}$  in Gl. (3.7) (der die Änderungen der freien Energie bei Abweichungen vom *flachen* Referenzmeniskus  $u_{\text{ref}} \equiv 0$  beschreibt) haben wir hier den Beitrag der Gravitation gleich vernachlässigt – er spielt auf der uns interessierenden Längenskala von wenigen Mikrometern keine Rolle und wird hier nicht zur Regularisierung langwelliger Energiebeiträge benötigt.

Mit den Bezeichnungen  $S_{\text{men}}$  für die auf die Ebene  $z = 0$  projizierte Grenzfläche und der Parametrisierung  $z_{\text{Ell}}(x, y; h)$  der Ellipsoidoberfläche, die von der Höhe  $h$  des Ellipsoidmittelpunktes abhängt, erhalten wir aus den Gln. (7.3) und (7.4) schließlich den Ausdruck

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_b &= \gamma_I \Delta A_I + \gamma_{II} \Delta A_{II} + \gamma \Delta A_{\text{proj}} \\ &\simeq \gamma \int_{S_{\text{men,ref}} \setminus S_{\text{men}}} d^2x \left( \cos \theta \sqrt{1 + (\nabla z_{\text{Ell}})^2} - 1 \right) \\ &= \gamma \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{r_0(\varphi)}^{r(\varphi)} dr r \left( \cos \theta \sqrt{1 + (\nabla z_{\text{Ell}})^2} - 1 \right) \end{aligned} \quad (7.6)$$

für den Kontaktlinienbeitrag zu den Änderungen  $\mathcal{F}_{\text{Ell}}$  der freien Energie. Dabei haben wir ausgenutzt, dass auf der Ellipsoidoberfläche  $\Delta A_I = -\Delta A_{II}$  gilt. In Gl. (7.6) geben  $r_0 = r_0(\varphi)$  und  $r(\varphi) = r_0(\varphi) + \Delta r(\varphi)$  die polaren Radien der Ränder  $\partial S_{\text{men,ref}}$  bzw.  $\partial S_{\text{men}}$  an, entsprechen also den Radien der projizierten Kontaktlinie, welche der Referenzmeniskus  $u_{\text{ref}}$  bzw. ein beliebiger Meniskus  $u$  mit der Ellipsoidoberfläche formt. Der Kontaktwinkel ist wie in Gl. (3.1) durch  $\cos \theta = (\gamma_I - \gamma_{II})/\gamma$  bestimmt.

In den nächsten beiden Abschnitten werden wir eine funktionale Taylorentwicklung von  $\mathcal{F}_b$  bei Abweichungen aus der Referenzkonfiguration durchführen. Dabei betrachten

wir Variationen  $\tilde{v}_\varphi = v(r(\varphi)) - \Delta h$  der Kontaktlinie auf der Ellipsoidoberfläche oder Drehungen der großen Ellipsoidhalbachse um einen Winkel  $\alpha$  zur Ebene  $z = 0$ ; die zugehörigen Referenzpositionen sind durch  $\tilde{v}_\varphi = 0$  und  $\alpha_{\text{ref}} = 0$  (entsprechend einem flach auf der Grenzfläche liegenden Ellipsoid, vgl. Abb. 7.1) gegeben. Dieser zusätzliche Freiheitsgrad  $\alpha$  ist im Falle zweier Kolloide an der Grenzfläche wichtig. Ein einzelner Kolloid liegt flach auf der Grenzfläche, die Anwesenheit eines zweiten Kolloids führt jedoch dazu, dass dann beide mit ihren Spitzen in die Flüssigkeit eintauchen. Formal lautet die gesuchte Entwicklung bis zur zweiten Ordnung

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_b[\tilde{v}] &= \int d\varphi \left. \frac{\delta \mathcal{F}_b}{\delta \tilde{v}_\varphi} \right|_{\text{ref}} \tilde{v}_\varphi + \left. \frac{\partial \mathcal{F}_b}{\partial \alpha} \right|_{\text{ref}} \alpha \\ &+ \frac{1}{2} \int d\varphi \int d\varphi' \left. \frac{\delta^2 \mathcal{F}_b}{\delta \tilde{v}_\varphi \delta \tilde{v}_{\varphi'}} \right|_{\text{ref}} \tilde{v}_\varphi \tilde{v}_{\varphi'} + \int d\varphi \left. \frac{\delta^2 \mathcal{F}_b}{\delta \tilde{v}_\varphi \delta \alpha} \right|_{\text{ref}} \tilde{v}_\varphi \alpha + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \mathcal{F}_b}{\partial \alpha^2} \right|_{\text{ref}} \alpha^2 \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (7.7)$$

Wir werden nun zunächst eine geeignete Wahl für die Referenzkonfiguration vorstellen und anschließend die Entwicklungskoeffizienten in Gl. (7.7) bestimmen.

### 7.1.2 Referenzkonfiguration

Zur Bestimmung der Referenzkonfiguration gehen wir zunächst von der Situation eines flach auf der Grenzfläche liegenden Ellipsoids aus, so dass der Winkel zwischen großer Halbachse und der  $z = 0$ -Ebene  $\alpha = 0$  ist (s. o.). Aus Symmetriegründen verschwinden Terme, die linear in  $\alpha$  (bzw. in der ersten Ableitung  $\partial_\alpha \mathcal{F}_b$ , vgl. Gl. (7.7)) sind, bei einer Entwicklung von  $\mathcal{F}_b$  um diese Konfiguration.

Die Position der Kontaktlinie in der Referenzkonfiguration legen wir nun durch die Bedingung fest, dass die erste Variation  $\delta \mathcal{F}_b$  des Randbeitrags zur freien Energie  $\mathcal{F}_{\text{Ell}}$  in Gl. (7.7) bei einer Variation  $\delta \tilde{v}_\varphi$  der Kontaktlinie auf der Ellipsoidoberfläche verschwindet, dass also

$$\left. \frac{\delta \mathcal{F}_b}{\delta \tilde{v}_\varphi} \right|_{\text{ref}} = \left. \frac{dr(\varphi)}{d\tilde{v}_\varphi} \frac{\delta \mathcal{F}_b}{\delta r(\varphi)} \right|_{\text{ref}} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Longrightarrow \quad 1 + |\nabla z_{\text{Ell}}|^2 = \frac{1}{\cos^2 \theta} \quad (7.8)$$

gilt. Wir bezeichnen mit  $S_{\text{ref}} = \mathbb{R}^2 \setminus S_{\text{men,ref}}$  die Fläche, die die Projektion der Referenzkontaktlinie  $u_{\text{ref}}(r_0(\varphi))$  aus der Ebene  $z = 0$  ausschneidet (wobei wir von einem unendlich ausgedehnten Meniskus ausgehen), und erhalten dann aus Gl. (7.8) für den Radius der Projektion  $\partial S_{\text{ref}}$  der Referenzkontaktlinie selbst

$$r_0(\varphi)^2 = \frac{b^2 \sin^2 \theta}{1 - e^2 \cos^2 \varphi [1 + \cos^2 \theta (1 - e^2)]}. \quad (7.9)$$

Die Projektion der Referenzkontaktlinie ist also durch eine Ellipse mit Exzentrizität  $e_r^2 = e^2 [1 + \cos^2 \theta (1 - e^2)]$  und kleiner Halbachse  $b_r = b \sin \theta$  gegeben<sup>1</sup>:  $(x, y) \in \partial S_{\text{ref}} \iff x^2/a_r^2 + y^2/b_r^2 = 1$ .

<sup>1</sup>Daraus ergibt sich sofort die große Halbachse der Referenzellipse zu  $a_r^2 = b_r^2/(1 - e_r^2)$ .

Im Vergleich zu den Ellipsen mit der durch die Kolloidgeometrie vorgegebenen Exzentrizität  $e$ , die sich durch Schnitte mit Ebenen parallel zur großen Halbachse der Ellipsoide ergeben, ist die Referenzellipse also gestreckt,  $e_r > e$ . Die zugehörige Höhe der Referenzkontaktlinie ist durch  $z_0(\varphi)^2 = z_{\text{Ell}}(r_0(\varphi))^2 = [b^2 - r_0(\varphi)^2(1 - e^2 \cos^2 \varphi)]$  gegeben. Die Referenzkontaktlinie ist also (für  $\theta < \pi/2$ ) an den Spitzen des Ellipsoids nach unten gedrückt,  $z_0(0) < z_0(\pi/2)$ .<sup>2</sup>

Geometrisch bedeutet die Bedingung (7.8), dass an der Referenzkontaktlinie der Winkel zwischen Kolloidoberfläche und der  $z$ -Achse durch den Kontaktwinkel  $\theta$  gegeben ist – für kleine Meniskusvariationen  $|\nabla u| \ll 1$ , die wir hier voraussetzen, scheint dies eine geeignete Wahl für die Referenzkontaktlinie zu sein, die nur zu kleinen Abweichungen  $v$  des Gleichgewichtsmeniskus von der Referenzkonfiguration führt. Den Referenzmeniskus  $u_{\text{ref}}(\mathbf{x})$  legen wir nun durch die Bedingung fest, dass  $u_{\text{ref}}$  selbst eine Minimalfläche ist, in führender Ordnung also die Laplace-Gleichung

$$\Delta u_{\text{ref}} = 0 \quad (7.10)$$

erfüllt. Die Randbedingung an der Kontaktlinie lautet dabei  $u_{\text{ref}}|_{r_0(\varphi)} = z_{\text{Ell}}(r_0(\varphi); h_{\text{ref}})$ . Wegen der Höhenvariation  $z_{\text{Ell}}(r_0(\varphi); h_{\text{ref}})$  ist  $u_{\text{ref}}$  nicht flach und verletzt die Youngsche Bedingung (3.1), die den Winkel  $\theta$  zwischen Meniskus- und Ellipsoidnormalen fordert, also zumindest leicht. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu sphärischen oder zylinderförmigen Kolloiden, bei denen die flache Referenzkonfiguration im kräftefreien Fall auch gleichzeitig die Gleichgewichtslösung darstellte (vgl. Kapitel 3 und [29]).

Wir weisen darauf hin, dass durch diese Wahl der Referenzkonfiguration auch der Integrationsbereich  $S_{\text{men,ref}}$  des Meniskusbeitrags  $\mathcal{F}_{\text{men}}$  in Gl. (7.5) festgelegt ist. Mit Gl. (7.10) und unter Benutzung des Greenschen Satzes können wir  $\mathcal{F}_{\text{men}}$  umschreiben zu

$$\mathcal{F}_{\text{men}} \approx \frac{\gamma}{2} \int_{S_{\text{men,ref}}} d^2x (\nabla v)^2 + \gamma \int_{\partial S_{\text{ref}}} dl v \partial_n u_{\text{ref}} \quad (7.11)$$

und damit den Kopplungsterm zwischen  $u_{\text{ref}}$  und  $v$  auf ein Integral über die Referenzellipse  $\partial S_{\text{ref}}$  abwälzen. Dabei ist  $dl$  das infinitesimale Linienelement auf  $\partial S_{\text{ref}}$ , und die Normalenableitung weist in das Äußere von  $S_{\text{men,ref}}$  (also in das Innere der Referenzellipse  $S_{\text{ref}}$ ).

### 7.1.3 Kontaktlinienbeitrag zur freien Energie

Im letzten Abschnitt haben wir die Referenzkonfiguration festgelegt, indem wir forderten, dass die erste Variation von  $\mathcal{F}_b$  nach  $\tilde{v}_\varphi$  und  $\alpha$  in Gl. (7.7) verschwindet. Mit diesen Definitionen können wir nun auch die Terme zweiter Ordnung in der Entwicklung von  $\mathcal{F}_b$  bestimmen und erhalten als Näherung des Kontaktlinienbeitrags zu den Änderungen der freien Energie bei Abweichungen von der Referenzkonfiguration den

---

<sup>2</sup>Hier ist die Höhe  $z_0(\varphi) = z_{\text{Ell}}(r_0(\varphi))$  relativ zur Höhe  $h_{\text{ref}}$  des Ellipsoidmittelpunktes angegeben.

Ausdruck

$$\mathcal{F}_b \approx \frac{\gamma}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi \left\{ R_{zz}(\varphi) [v - \Delta h]^2 + 2e^2 x R_{z\alpha} \alpha [v - \Delta h] + e^2 R_{\alpha\alpha} \alpha^2 \right\}. \quad (7.12)$$

Mit Hilfe von Gl. (7.12) werden wir in den folgenden Abschnitten eine (approximative) Lösung für den Gleichgewichtsmeniskus bestimmen. Die Koeffizienten  $R_{zz}$ ,  $R_{\alpha\alpha}$  und  $R_{z\alpha}$  ergeben sich durch die zweifache Variaton von  $\mathcal{F}_b$  aus Gl. (7.6) nach  $\tilde{v}_\varphi$  bzw.  $\alpha$  und der entsprechenden gemischten Ableitung. Wegen der Berücksichtigung der Orientierung  $\alpha$  der großen Ellipsoidachse (bzgl. der Ebene  $z = 0$ ) ist ihre Berechnung recht aufwändig. Es zeigt sich, dass die Beiträge  $\gamma \cos \theta \Delta A_I$  und  $\gamma \Delta A_{\text{proj}}$  getrennt betrachtet werden müssen. Deswegen stellen wir die ausführliche Rechnung in Anhang C dar und zeigen hier nur die Resultate:

$$R_{zz}(\varphi) = \frac{b^2 \sin^2 \theta}{r_0(\varphi)^2 (1 - e^2 \cos^2 \varphi)^2}, \quad (7.13)$$

$$R_{z\alpha}(\varphi) = -\frac{1}{1 - e^2 \cos^2 \varphi} \left[ 1 - \frac{z_0(\varphi)^2 / r_0(\varphi)^2}{1 - e^2 \cos^2 \varphi} \right] + \frac{\cos^2 \theta [(1 - e^2) + b^2 / r_0(\varphi)^2]}{(1 - e^2 \cos^2 \varphi)^2}, \quad (7.14)$$

$$R_{\alpha\alpha}(\varphi) = \frac{1}{1 - e^2 \cos^2 \varphi} \left[ r_0(\varphi)^2 \cos^2 \varphi - \frac{z_0^2 (1 + e^2 \cos^2 \varphi)}{1 - e^2 \cos^2 \varphi} \right] + \frac{\cos^2 \theta}{2(1 - e^2 \cos^2 \varphi)^3} \left[ 2b^2 (1 - e^2 \cos^2 \varphi) (1 + \cos^2 \varphi_i (1 + e^2 \sin^2 \varphi)) - (1 - e^2)(b^2 - z_0(\varphi)^2) (1 + e^2 \cos^2 \varphi (1 - 2e^2 \sin^2 \varphi)) \right]. \quad (7.15)$$

Die Verallgemeinerung auf zwei Ellipsoide erfolgt, indem über die Randterme von beiden Kolloiden summiert wird,  $\mathcal{F}_{1,b} + \mathcal{F}_{2,b}$ , und der Integrationsbereich von  $\mathcal{F}_{\text{men}}$  zu  $\mathbb{R}^2 \setminus \cup_{i=1}^2 S_{i,\text{ref}}$  verändert wird, also die Referenzellipsen  $S_{i,\text{ref}}$  von beiden Kolloiden aus der Ebene  $z = 0$  ausgeschnitten werden.

## 7.2 Berechnung des Gleichgewichtsmeniskus

Die Gleichgewichtskonfiguration der Ellipsoide an der Grenzfläche minimiert die im letzten Abschnitt abgeleitete freie Energie. Wir werden die entsprechende Rechnung zunächst für ein einzelnes Kolloid betrachten und anschließend auf den Fall zweier Teilchen erweitern.

### 7.2.1 Minimierung der freien Energie

Die Minimierung von  $\mathcal{F}_{\text{Ell}}$  bei festem  $\alpha$  und  $v$  führt auf die Gleichung

$$\left. \frac{\partial \mathcal{F}_b}{\partial \Delta h} \right|_{\text{eq}} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \Delta h_{\text{eq}} = \frac{\overline{R_{zz}v}}{\overline{R_{zz}}} - e^2 \alpha \frac{\overline{R_{z\alpha}x}}{\overline{R_{zz}}} \quad (7.16)$$

für die vertikale Abweichung  $\Delta h$  des Ellipsoidmittelpunkts von der Referenzposition  $h_{\text{ref}}$  im Gleichgewicht. Dabei haben wir die Abkürzung

$$\bar{f} \equiv \int_0^{2\pi} d\varphi f(\varphi) \quad (7.17)$$

für das nullte Moment der Funktion  $f$  bei Integration über die Referenzellipse  $\partial S_{\text{ref}}$  eingeführt. Die Minimierung der freien Energie bzgl. der Orientierung  $\alpha$  der großen Halbachse des Ellipsoids führt auf die Bedingung

$$\left. \frac{\partial \mathcal{F}_b}{\partial \alpha} \right|_{\text{eq}} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \alpha_{\text{eq}} = -\frac{\overline{R_{z\alpha}xv}}{\overline{R_{\alpha\alpha}}} + \Delta h \frac{\overline{R_{z\alpha}x}}{\overline{R_{\alpha\alpha}}} . \quad (7.18)$$

Die Gleichungen (7.16) und (7.18) sind über den gemischten Koeffizienten  $R_{z\alpha}$  gekoppelt, wegen  $\overline{R_{z\alpha}x} = 0$  können wir diese Terme aber im Folgenden vernachlässigen. Die Abweichungen  $v_{\text{eq}}$  vom Referenzmeniskus  $u_{\text{ref}}$  erfüllen die Euler-Lagrange-Gleichung

$$\Delta v_{\text{eq}} = 0 \quad (7.19)$$

des Meniskusbeitrags  $\mathcal{F}_{\text{men}}$  zur freien Energie aus Gl. (7.11). Wegen Gl. (7.10) erfüllt auch der Gleichgewichtsmeniskus  $u = u_{\text{ref}} + v_{\text{eq}}$  die Laplace-Gleichung  $\Delta u = 0$ . Die Randbedingungen für  $v_{\text{eq}}$  an der Referenzellipse  $\partial S_{\text{ref}}$  (bzw. an den beiden Referenzellipsen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  bei zwei Ellipsoiden an der Grenzfläche) lauten

$$\frac{\partial(u_{\text{ref}} + v_{\text{eq}})}{\partial n} = -\frac{d\varphi}{dl} \left\{ R_{zz}(\varphi)[v_{\text{eq}} - \Delta h_{\text{eq}}] + e^2 x R_{z\alpha} \alpha_{\text{eq}} \right\} . \quad (7.20)$$

Dabei weist die Normalenableitung  $\partial/\partial n$  in das Äußere von  $S_{\text{men,ref}}$  [143]. Der Beitrag  $\partial_n u_{\text{ref}}$  auf der linken Seite von Gl. (7.20) stammt von dem Randterm in Gl. (7.11), während sich die rechte Seite mit der Ableitung des Polarwinkels  $\varphi$  nach dem Linienelement  $dl$  der Referenzellipse  $\partial S_{\text{ref}} = r_0(\varphi)$  aus der Variation von  $\mathcal{F}_b$  nach  $v$  ergibt.

Physikalisch bedeuten die Bedingungen (7.16) bzw. (7.18), dass im Gleichgewicht die vertikale Gesamtkraft des Meniskus auf das Kolloid und das Drehmoment auf die große Halbachse für Drehungen aus der Ebene  $z = 0$  heraus verschwinden müssen. Die Gleichungen (7.16) und (7.20) zeigen, dass die Bestimmung der Gleichgewichtskonfiguration unabhängig von der Wahl der vertikalen Position  $h_{\text{ref}}$  des Ellipsoids in der Referenzkonfiguration erfolgt. Eine beliebige Verschiebung von  $h_{\text{ref}}$  wird durch eine entsprechende negative Verschiebung in  $\Delta h$  ausgeglichen. In den weiteren Rechnungen werden wir jedoch  $h_{\text{ref}} = -\bar{z}_{\text{Ell}}(r_0(\varphi))$  verwenden. Dadurch wird die Höhe der Ebene  $z = 0$  bzgl. des Ellipsoidmittelpunkts so gewählt, dass sie mit der mittleren Höhe der

Referenzkontaktlinie übereinstimmt. Als weitere Randbedingung wird gefordert, dass die Meniskusdeformation im Unendlichen verschwindet,  $u(|\mathbf{x}| \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ .

Die hier vorgestellte Reduzierung des ursprünglichen Problems der Grenzflächenberechnung mit einer unbekanntem Kontaktlinie auf der Ellipsoidoberfläche auf die Lösung der Laplace-Gleichung mit einer lokalen Randbedingung an einer festen Randlinie, die durch die Projektion der Referenzkontaktlinie bestimmt ist, stellt eine große Vereinfachung dar. Sie erlaubt eine deutlich schnellere Berechnung des Gleichgewichtsmeniskus. Die hier verwendete Methode einer Aufspaltung in einen Meniskus- und einen Kontaktlinienbeitrag mit anschließender Taylorentwicklung um eine Referenzkonfiguration entspricht dem Vorgehen in Kapitel 3; sie war ursprünglich in [29] zur Bestimmung der Meniskusverformung um kugelförmige Kolloide unter Einfluss externer Potentiale eingeführt worden.

### 7.2.2 Multipolentwicklung in elliptischen Koordinaten

Da die Projektion  $\partial S_{\text{ref}}$  der Referenzkontaktlinie selbst eine Ellipse ist, bietet sich zur Berechnung des Gleichgewichtsmeniskus entsprechend der im letzten Abschnitt vorgestellten Euler-Lagrange-Gleichungen die Verwendung von elliptischen Koordinaten<sup>3</sup> in der  $x$ - $y$ -Ebene an. Wir werden zunächst den Meniskus um einen einzelnen Ellipsoiden mit Hilfe einer Entwicklung in „elliptische“ Multipole bestimmen und diese Entwicklung im Sinne eines Superpositionsansatzes wie in Abschnitt 4.2 anschließend auch zur Berechnung des Grenzflächenprofils um zwei Kolloide benutzen.

Der Zusammenhang zwischen (zweidimensionalen) elliptischen<sup>4</sup> und kartesischen Koordinaten ist durch

$$x = a_r e_r \cosh s \cos t \quad (7.21)$$

$$y = a_r e_r \sinh s \sin t \quad (7.22)$$

gegeben, wobei  $0 \leq s < \infty$  und  $0 \leq t \leq 2\pi$  gilt. Die Isolinien der Koordinaten  $s$  und  $t$  sind durch Ellipsen bzw. Hyperbeln gegeben,

$$\frac{x^2}{a_r^2 e_r^2 \cosh^2 s} + \frac{y^2}{a_r^2 e_r^2 \sinh^2 s} = 1, \quad (7.23)$$

$$\frac{x^2}{a_r^2 e_r^2 \cos^2 t} - \frac{y^2}{a_r^2 e_r^2 \sin^2 t} = 1, \quad (7.24)$$

welche bei unserer Wahl der Parameter in Gl. (7.21) zur Referenzellipse konfokal sind (vgl. Abb. 7.2). Die Koordinate  $t$  gibt dabei den asymptotischen Winkel der Hyperbeläste aus Gl. (7.24) an. Für die Rechnungen mit zwei Ellipsoiden an der Grenzfläche

<sup>3</sup>Vergleiche hierzu Steven Weinbergs *First Law of Theoretical Physics* [151]: „You can use any variables at all to analyze a problem, but if you use the wrong variables you'll be sorry.“

<sup>4</sup>In drei Dimensionen werden die von uns verwendeten Koordinaten auch als elliptisch-zylindrisch bezeichnet, da sie die  $z$ -Koordinate unverändert lassen.

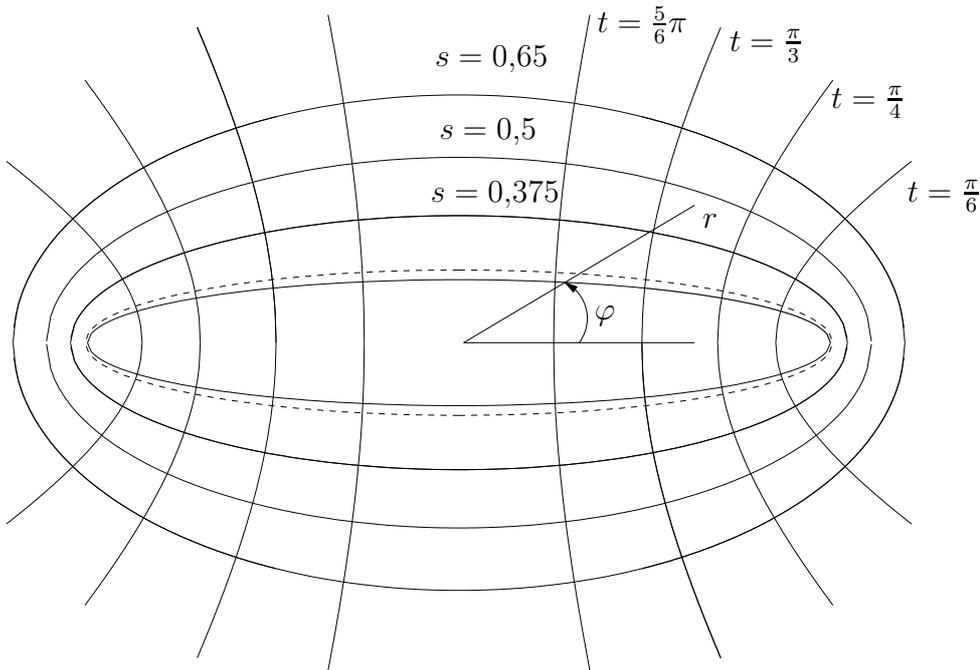


Abbildung 7.2: Isolinien der elliptischen Koordinaten für  $a_r e_r = 0,978$ , die Linien konstanten  $s$  sind durch konfokale Ellipsen, diejenigen konstanten  $t$  durch konfokale Hyperbeln gegeben. Die Brennpunkte liegen bei  $(\pm a_r e_r, 0)$ . Die Parameter entsprechen einer Referenzkonfiguration zu einem Ellipsoid mit Achsenverhältnis  $a/b = 5 (= (1 - e^2)^{-1/2})$  mit Kontaktwinkel  $\theta = 60^\circ$  zwischen Grenzfläche und Ellipsoidoberfläche (dem entspricht dann  $s_0 = \operatorname{acosh}(1/e_r) \approx 0,18$ ). Die dicke Linie kennzeichnet die Referenzellipse, gestrichelt eingezeichnet ist auch die Projektion des Ellipsoids auf die  $x$ - $y$ -Ebene. Wir sehen, dass die Referenzellipse im Vergleich zur ursprünglichen Ellipse etwas gestreckt ist, bei den hier gewählten Parametern berühren sich die beiden an den Spitzen fast.

werden wir später auch noch folgende Beziehungen zur Umrechnung in Polarkoordinaten  $r$  und  $\varphi$  (bzgl. des Mittelpunkts der Referenzellipse) benötigen:

$$s = \operatorname{arcosh} \sqrt{\chi^+}, \quad (7.25)$$

$$t = \arccos \sqrt{\chi^-}. \quad (7.26)$$

Dabei haben wir die Hilfsgröße

$$\chi^\pm = \frac{1}{2a_r^2 e_r^2} \left\{ a_r^2 e_r^2 + r^2 \pm \sqrt{(a_r^2 e_r^2 + r^2)^2 - 4a_r^2 e_r^2 r^2 \cos^2 \varphi} \right\} \quad (7.27)$$

eingeführt. Aus den Gln. (7.25) und (7.27) finden wir für das asymptotische Verhalten der elliptischen Koordinaten bei großen Abständen vom Mittelpunkt

$$e^s \approx \frac{2r}{a_r e_r} + \left( \frac{a_r e_{\text{ref}}}{2r} \right) (1 - 2 \cos^2 \varphi) + \mathcal{O}((a_r e_r)^3 / r^3). \quad (7.28)$$

### 7.2.3 Gleichgewichtsmeniskus um einen einzelnen Ellipsoiden

Die Laplace-Gleichung (7.19) lautet in elliptischen Koordinaten

$$\Delta u(s, t) = \frac{1}{a_r^2 e_r^2 (\sinh^2 s + \sin^2 t)} \left( \frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) u(s, t) = 0. \quad (7.29)$$

Der Vorfaktor stammt von den Skalenfaktoren der Koordinatentransformation,  $h_s = \sqrt{(\partial_s x)^2 + (\partial_s y)^2} = \sqrt{(\partial_t x)^2 + (\partial_t y)^2} = h_t$ . Die allgemeine Lösung (für den *gesamten* Gleichgewichtsmeniskus  $u = u_{\text{ref}} + v$ ) für einen einzelnen Ellipsoiden setzen wir als eine Entwicklung

$$u(s, t) = A_0 \frac{s}{s_0} + \sum_{m \geq 1} e^{-m(s-s_0)} [A_m \cos(mt) + B_m \sin(mt)] \quad (7.30)$$

an, wobei mit  $s_0 = a \cosh(1/e_r)$  die Referenzellipse  $\partial S_{\text{ref}}$  parametrisiert ist. Die Koeffizienten  $A_m$  und  $B_m$  werden im Folgenden als elliptische Multipolmomente der Ordnung  $m$  bezeichnet. Sie müssen aus Gl. (7.20) für die Randbedingungen an der Referenzellipse bestimmt werden, die in elliptischen Koordinaten

$$\begin{aligned} \partial_s u - \frac{b_r/a_r}{1 - e_r^2 \sin^2 t} \left\{ R_{zz} u + R_{zz} \frac{\overline{R_{zz} u}}{R_{zz}} + e^2 x R_{z\alpha} \frac{\overline{R_{z\alpha} x u}}{R_{\alpha\alpha}} \right\} \\ = - \frac{b_r/a_r}{1 - e_r^2 \sin^2 t} \left\{ R_{zz} u_{\text{ref}} + R_{zz} \frac{\overline{R_{zz} u_{\text{ref}}}}{R_{zz}} + e^2 x R_{z\alpha} \frac{\overline{R_{z\alpha} x u_{\text{ref}}}}{R_{\alpha\alpha}} \right\} \end{aligned} \quad (7.31)$$

für den Gleichgewichtsmeniskus  $u$  lautet, wobei schon Gl. (7.16) für die Verschiebung  $\Delta h$  des Ellipsoidmittelpunktes und Gl. (7.18) für die Drehung  $\alpha$  der großen Halbachse eingesetzt ist,  $v = u - u_{\text{ref}}$  ersetzt und nach  $u$ -abhängigen Termen aufgelöst wurde. Zudem haben wir in Gl. (7.31) unter Verwendung der Beziehungen  $\partial_n u = (1/h_s) \partial_s u$  und  $\partial \varphi / \partial \ell = (1/h_t) \partial_t \varphi$  noch den Vorfaktor  $\partial_t \varphi = \tanh s_0 / (\cos^2 t + \tanh^2 s_0 \sin^2 t) = (b_r/a_r) / (1 - e_r^2 \sin^2 t)$  eingeführt.

Durch Einsetzen der Multipolentwicklung (7.30) und Projektion der Randbedingungen (7.31) auf den vollständigen Funktionensatz  $\{\cos(mt), \sin(mt)\}$  auf der Referenzellipse  $\partial S_{\text{ref}}$  erhalten wir ein lineares Gleichungssystem für die Multipolmomente  $A_m$  und  $B_m$ ,

$$\left( \frac{\delta_{0m}}{s_0} - m \right) A_m + \sum_{m \geq 0} \left[ \widehat{A}_{mn}^c A_n + (1 - \delta_{0m}) \widehat{B}_{mn}^c B_n \right] = \widehat{D}_m^c \quad (7.32)$$

$$-m B_m + \sum_{m \geq 1} \left[ \widehat{A}_{mn}^s A_n + \widehat{B}_{mn}^s B_n \right] = \widehat{D}_m^s, \quad (7.33)$$

wobei die erste Gleichung für alle  $m \geq 0$  und die zweite für alle  $m \geq 1$  gilt, da die sin-Momente für  $m = 0$  verschwinden. Zur Abkürzung sind in den Gln. (7.32) und (7.33) die cos- und sin-Momente einer Funktion  $f(t)$  auf  $\partial S_{\text{ref}}$  entsprechend

$$\widehat{f}_m^c = \left( 1 - \frac{\delta_{0m}}{2} \right) \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} dt \cos(mt) f(t) \quad \text{bzw.} \quad \widehat{f}_m^s = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} dt \sin(mt) f(t) \quad (7.34)$$

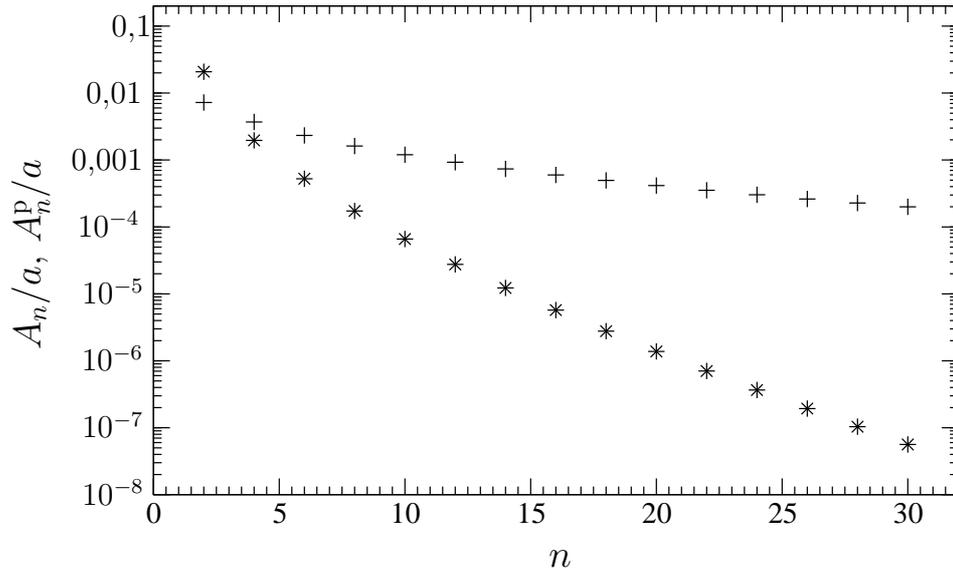


Abbildung 7.3: Vergleich der elliptischen Multipole  $A_{2n}$  (Sterne, nach Gl. (7.32)) mit den polaren  $A_{2n}^p$  (Kreuze, nach Gl. (7.35)) für einen Gleichgewichtsmeniskus um ein Ellipsoid mit Achsenverhältnis  $b/a = 5$  und Kontaktwinkel  $\theta = 66^\circ$  (die ungeraden Multipolmomente  $A_{2n+1}$  und  $A_{2n+1}^p$  sowie die sin-Momente  $B_m, B_m^p$  verschwinden aus Symmetriegründen).

definiert. Der erste Term in Gl. (7.32) bzw. Gl. (7.33) stammt von den Normalenableitungen  $\partial_s u$ , während die Koeffizienten  $\hat{A}_{mn}^i$  und  $\hat{B}_{mn}^i$  die cos- und sin-Momente der geschweiften Klammer auf der linken Seite von Gl. (7.31) sind, die wir mit Hilfe der Multipolentwicklung von  $u$  erhalten. Die Koeffizienten  $\hat{D}_m^i$  sind die Momente des inhomogenen Terms auf der rechten Seite der Differentialgleichung (7.31).

Aus dem linearen Gleichungssystem (7.32) können wir nun die elliptischen Multipolmomente  $A_m$  und  $B_m$  numerisch mit denselben Methoden berechnen, die wir in Abschnitt 5.2 bei der Bestimmung des mittleren Feld-Anteils der Fluktuationkraft zwischen rotationssymmetrischen Kolloiden verwendet haben. Zwar ist die Implementierung des Gleichungssystems (7.32) numerisch etwas aufwändiger als desjenigen in Abschnitt (5.2), nichtsdestotrotz stellt sich die Methode aber auch hier als sehr effizient heraus und liefert die Entwicklungskoeffizienten für den Gleichgewichtsmeniskus innerhalb von Sekundenbruchteilen. Die Entwicklung (7.30) konvergiert typischerweise schon, wenn Multipole mit einer maximalen Ordnung zwischen  $m_{\max} = 30$  bis  $m_{\max} = 50$  berücksichtigt werden.

Statt der Entwicklung in elliptische Multipole hätten wir natürlich auch die allgemeine Lösung der Laplace-Gleichung in Polarkoordinaten,

$$u(r, \varphi) = A_0^p \ln \frac{r}{a} + \sum_{m>0} \left(\frac{a}{r}\right)^m [A_m^p \cos(m\varphi) + B_m^p \sin(m\varphi)] , \quad (7.35)$$

verwenden können. Unter Verwendung der asymptotischen Form der elliptischen Mul-

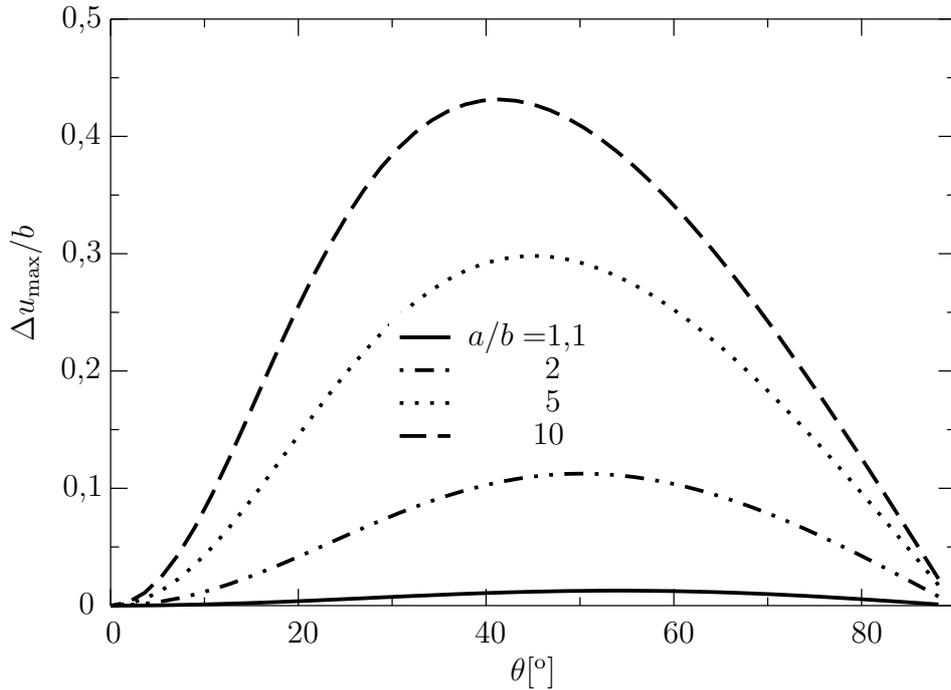


Abbildung 7.4: Maximale Meniskushöhendifferenz  $\Delta u_{\max}(\theta)$  an der Kontaktlinie als Funktion des Kontaktwinkels  $\theta$  für verschiedene Achsenverhältnisse. Das Maximum von  $\Delta u_{\max}$  liegt bei Kontaktwinkeln zwischen  $40^\circ$  und  $50^\circ$  und verschiebt sich für wachsende Exzentrizität  $e$  nach links. Bei Kolloiden mit neutraler Benetzung  $\theta = 90^\circ$  ist  $\Delta u_{\max} = 0$ .

tipole in Gl. (7.28) und durch Vergleich mit Gl. (7.32) erkennen wir, dass die Koeffizienten  $A_m$  und  $B_m$  der Ordnung  $m$  durch eine Überlagerung polarer Multipole der Ordnung  $n \geq m$  gegeben sind. In Abb. 7.3 ist die Konvergenz der Entwicklungen in elliptische (Gl. (7.32)) bzw. polare (Gl. (7.35)) Multipole am Beispiel eines Ellipsoids mit Achsenverhältnis  $a/b = 5$  und einem Kontaktwinkel  $\theta = 66^\circ$  dargestellt. Der führende Multipol ist hier durch den Quadrupol ( $m = 2$ ) gegeben, Monopol und Dipol verschwinden aus Symmetriegründen (diese beschreiben die absolute Höhe bzw. die Verkippung der Kontaktlinie bzgl. der  $z$ -Achse, ihr Verschwinden ist somit mit dem Verschwinden der an der Kontaktlinie wirkenden vertikalen Kraft bzw. des Drehmoments auf das Ellipsoid verbunden [13, 77]). Während die Entwicklung in elliptische Multipole gut konvergiert und eine schnelle Bestimmung des Gleichgewichtsmeniskus in praktischen Anwendungen erlaubt, zeigt die Entwicklung in polare Multipole eine sehr langsame Konvergenz. So finden wir z. B. das Verhältnis  $A_{30}/A_2 \approx 10^{-6}$ , aber nur  $A_{30}^p/A_2^p \approx 0,03$ , die elliptischen Koordinaten erweisen sich also in der Tat als viel besser an die Symmetrie des Problems angepasst. Dies ist allerdings auch auf das hier verwendete relativ große Achsenverhältnis zurückzuführen. Sind die Kolloide hingegen nahezu sphärisch,  $a/b \gtrsim 1$ , konvergiert die Entwicklung in polare Multipole schnell [42].

Die genaue Form des Gleichgewichtsmeniskus um einen Ellipsoid hängt stark vom

Kontaktwinkel  $\theta$  und dem Achsenverhältnis  $a/b$  ab. In Abb. 7.4 ist der Einfluss dieser Größen auf den maximalen Höhenunterschied  $\Delta u_{\max}$  des Meniskus entlang der Kontaktlinie dargestellt. Die Verformung des Gleichgewichts-meniskus wird durch den (für  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  negativen) elliptischen Quadrupol dominiert, und der maximale Höhenunterschied wird zwischen Ellipsoidspitze und -seite angenommen,  $\Delta u_{\max} = u(s_0, t = \pi/2) - u(s_0, t = 0)$ . Dieser maximale Höhenunterschied an der Kontaktlinie liefert uns auch eine erste Abschätzung zur Größenordnung der Kapillarkraft zwischen zwei Kolloiden, von der man in unserem linearisierten Modell erwarten kann, dass sie sich ungefähr wie  $\sim \gamma(\Delta u_{\max})^2$  verhält. Mit  $\gamma \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$  können wir so für  $a/b = 10$  und eine große Halbachse  $a = 10 \mu\text{m}$  eine Wechselwirkungsenergie in der Größenordnung von  $10^5$ - $10^6 k_B T$  abschätzen, was recht gut mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmt [41]. Wir werden diesen Punkt aber gleich noch genauer untersuchen. In Abb. 7.4 erkennen wir, dass  $\Delta u_{\max}$  als Funktion des Kontaktwinkels zwischen  $\theta = 40^\circ$  und  $\theta = 55^\circ$  ein Maximum annimmt, dessen genaue Lage vom Achsenverhältnis  $a/b$  abhängt und sich mit wachsender Exzentrizität  $e$  zu kleineren Winkeln  $\theta$  verschiebt. Im Verhältnis zur kleinen Halbachse  $b$  wächst  $\Delta u_{\max}$  mit der Exzentrizität an.

#### 7.2.4 Gleichgewichtsmeniskus um zwei Ellipsoide

Um anhand des bisher entwickelten Formalismus auch die durch die Meniskusverformung hervorgerufene Kapillarwechselwirkung zwischen *zwei* Ellipsoiden an der Grenzfläche berechnen zu können, müssen wir unser Modell für das Funktional  $\mathcal{F}_{\text{Ell}}[v; \Delta h, \alpha]$  für die freie Energie des Systems in Gl. (7.3) auf diesen Fall erweitern.

Da die Änderungen der freien Energie bei Verschieben der Kontaktlinie auf der Kolloidoberfläche unabhängig von einem zweiten Teilchen sind, können wir die Randbeiträge  $\mathcal{F}_{i,b}$  der beiden Ellipsoide  $i = 1, 2$  aus Gl. (7.12) addieren. Im Beitrag  $\mathcal{F}_{\text{men}}$  des Meniskus in Gl. (7.11) haben wir dem zweiten Ellipsoid Rechnung zu tragen, indem wir die Referenzellipsen  $S_{i,\text{ref}}$  beider Kolloide aus der Ebene  $z = 0$  ausschneiden. Damit ändert sich der Integrationsbereich in Gl. (7.11) gemäß  $S_{\text{men,ref}} = \mathbb{R}^2 \setminus S_{\text{ref}} \longrightarrow S_{\text{men,ref}} = \mathbb{R}^2 \setminus \cup_{i=1}^2 S_{i,\text{ref}}$ . Insgesamt erhalten wir so den Ausdruck

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\text{Ell}} &= \frac{\gamma}{2} \int_{\mathbb{R}^2 \setminus \cup_{i=1}^2 S_{i,\text{ref}}} d^2x (\nabla v)^2 + \gamma \sum_{i=1}^2 \int_{\partial S_{i,\text{ref}}} dl_i v \partial_n u_{\text{ref}} \\ &+ \frac{\gamma}{2} \sum_{i=1}^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_i \{ R_{zz}(\varphi_i) [v - \Delta h_i]^2 + 2e^2 x R_{z\alpha} \alpha_i [v - \Delta h_i] + e^2 R_{\alpha\alpha} \alpha_i^2 \} \end{aligned} \quad (7.36)$$

für die freie Energie von zwei Ellipsoiden an der Grenzfläche.

Wie wir in Abb. 7.5 erkennen können, hängt jetzt der projizierte Referenzmeniskus  $S_{\text{men,ref}}$  und damit über den Integrationsbereich von  $\mathcal{F}_{\text{men}}$  implizit auch  $\mathcal{F}_{\text{Ell}}$  sowohl vom Abstand  $d$  der Kolloidmittelpunkte als auch von der Orientierung  $\phi_i$  der Referenzellipsen ab. Auch der Referenzmeniskus  $u_{\text{ref}}$  ändert sich durch Anwesenheit eines zweiten Kolloids. Neben der Laplace-Gleichung (7.10) hat er nun die Randbedingung

$u_{\text{ref}}(r_0(\varphi_i)) = z_{\text{Ell}}(r_0(\varphi_i); h_{\text{ref}})$  an beiden Referenzkontaktlinien  $\partial S_{i,\text{ref}}$  zu erfüllen. In Gl. (7.36) müssen wir nun insbesondere den Orientierungsfreiheitsgrad  $\alpha_i$  der großen Halbachse von Kolloid  $i$  bzgl. der Ebene  $z = 0$  berücksichtigen: Bei festem Abstand  $d$  der Mittelpunkte und Orientierungen  $\phi_i$  der großen Halbachse *in* der Ebene (vgl. Abb. 7.5) führt die Anwesenheit des zweiten Ellipsoids dazu, dass Kolloid 1 mit seiner Spitze in die Flüssigkeit II eintaucht und Ellipsoid 2 umgekehrt. Es gilt dann also  $\alpha_i \neq 0$ ; die numerischen Ergebnisse zeigen allerdings, dass dieser zusätzliche Freiheitsgrad nur zu kleinen Änderungen ( $\lesssim 1\%$ ) des resultierenden Gleichgewichtsmeniskus und der Kapillarwechselwirkung führt und deswegen nicht genauer untersucht werden soll.

Die Minimierung der freien Energie  $\mathcal{F}_{\text{Ell}}$  zur Bestimmung des Gleichgewichtsmeniskus um die beiden Ellipsoide (bei vorgegebenem Abstand  $d$  und Orientierung  $\phi_i$  der Ellipsoide) führt auf dieselben Gleichungen wie in Abschnitt 7.2 bis auf die Tatsache, dass wir nun sowohl die Höhe  $\Delta h_i$  und die Orientierung  $\alpha_i$  in den Gln. (7.16) bzw. (7.18) für beide Kolloide zu berechnen haben als auch die Randbedingungen (7.20) für die Meniskushöhe  $v$  an beiden Referenzellipsen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  erfüllen müssen.

Zur Lösung der Laplace-Gleichung (7.29) für den Gleichgewichtsmeniskus  $u$  für  $\mathbf{x} \in S_{\text{men,ref}} = \mathbb{R}^2 \setminus (S_{1,\text{ref}} \cup S_{2,\text{ref}})$  zu den Randbedingungen (7.31) an *beiden* Ellipsen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  setzen wir die Superposition

$$u(\mathbf{x}) = u_1(s_1, t_1) + u_2(s_2, t_2) \quad (7.37)$$

an, wobei die  $u_i$  durch die (elliptische) Multipolentwicklung (7.30) bzgl. der Ellipse  $S_{i,\text{ref}}$  gegeben sind und  $(s_i, t_i)$  die Parametrisierung von  $\mathbf{x}$  in den entsprechenden elliptischen Koordinaten bezeichnet. Eine entsprechende Aufspaltung ist zwar auch für den Referenzmeniskus  $u_{\text{ref}}$  und die Abweichungen  $v$  möglich, d. h.  $u_{\text{ref}} = u_{1,\text{ref}} + u_{2,\text{ref}}$  bzw.  $v = v_1 + v_2$ . Die  $u_{i,\text{ref}}$  sind hier allerdings *nicht* durch die Referenzmeniski eines einzelnen Ellipsoids gegeben, sondern müssen gemeinsam mit den  $v_i$  einzeln bestimmt werden, so dass es einfacher ist, den Gleichgewichtsmeniskus wie schon im Einzelkolloidfall direkt zu bestimmen.

In der häufig verwendeten Superpositionsnäherung [29, 37, 152] werden in Gl. (7.37) für den Zweikolloidmeniskus die im letzten Abschnitt berechneten  $u_i$  für einen einzelnen Kolloid eingesetzt. Das so gebildete  $u$  verletzt allerdings die Randbedingungen: Der Beitrag von  $u_1$  an der Ellipse  $\partial S_{2,\text{ref}}$  und umgekehrt für  $u_2$  wird nicht berücksichtigt. Nichtsdestotrotz führt die Superpositionsnäherung bei größeren Kolloidabständen  $d$  oft zu brauchbaren Resultaten. Wenn  $d$  jedoch in der Größenordnung des (doppelten) Teilchendurchmessers liegt, muss allerdings die volle Lösung für zwei Kolloide bestimmt werden, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten (vgl. hierzu die Diskussion der Superpositionsnäherung für geladene Kugeln an einer Grenzfläche in [145]).

Einsetzen der allgemeinen Lösung (7.37) in Gl. (7.31) und Projektion auf die Funktionen  $\{\cos(mt_i), \sin(mt_i)\}$  an beiden Referenzellipsen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  führt auf das lineare Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} \hat{\mathbf{A}}_{1,\text{self}} & \hat{\mathbf{A}}_{12,\text{cross}} \\ \hat{\mathbf{A}}_{21,\text{cross}} & \hat{\mathbf{A}}_{2,\text{self}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A}_1 \\ \mathbf{A}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{D}}_1 \\ \hat{\mathbf{D}}_2 \end{pmatrix} \quad (7.38)$$

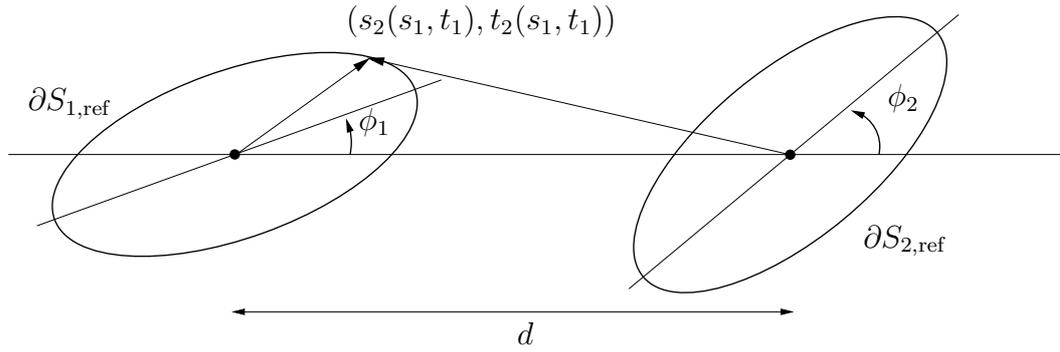


Abbildung 7.5: Projektion  $S_{\text{men,ref}}$  der Referenzkonfiguration auf die Ebene  $z = 0$  mit den beiden Referenzellipsen  $S_{1,\text{ref}}$  und  $S_{2,\text{ref}}$ . Ihre Orientierung ist durch die Winkel  $\phi_i$  zwischen großer Halbachse der Referenzellipsen und Verbindungsline ihrer Mittelpunkte angegeben.

für die elliptischen Multipole  $\mathbf{A}_i = (A_{i0}, A_{i1}, \dots, B_{i1}, \dots)$ , wobei wir hier cos- und sin-Momente zusammengefasst haben. Die Elemente der Diagonalblöcke  $\hat{\mathbf{A}}_{i,\text{self}}$  und der inhomogenen Terme  $\hat{\mathbf{D}}_i$  entsprechen denjenigen in Gl. (7.32) für den Einzelkolloidmeniskus, während die Nebendiagonalblöcke  $\hat{\mathbf{A}}_{12,\text{cross}}$  die Beiträge der Projektionen

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} dt_1 \cos(mt_1) \left[ \partial_{s_1} u_2 - (\partial_{t_1} \varphi_1) \left\{ R_{zz}(t_1) u_2 + \left( R_{zz}(t_1) / \overline{R_{zz}(t_1)} \right)^{(1)} \overline{R_{zz}(t_1)} u_2^{(1)} + \dots \right\} \right] \quad (7.39)$$

der  $u_2$ -abhängigen Terme auf der linken Seite der Gl. (7.31) für die Randbedingungen an  $\partial S_{1,\text{ref}}$  auf den Funktionensatz  $\{\cos(mt_1)\}$  enthalten (und analog zu Gl. (7.39) für die Projektionen auf den Funktionensatz  $\{\sin(mt_1)\}$ ). Umgekehrt sind die Elemente von  $\hat{\mathbf{A}}_{21,\text{cross}}$  durch die Projektionen der  $u_1$ -abhängigen Terme der Gl. (7.31) für  $\partial S_{2,\text{ref}}$  auf den Funktionensatz  $\{\cos(mt_2), \sin(mt_2)\}$  gegeben. Der hochgestellte Index (1) in Gl. (7.39) soll andeuten, dass hier über  $t_1$  integriert wird (vgl. Gl. (7.17)).

Die größte Schwierigkeit bei der numerischen Berechnung der Multipolmomente  $\mathbf{A}_i$  durch Inversion des Gleichungssystems (7.38) stellen die Parametrisierungen  $(s_2(s_1 = s_0, t_1), t_2(s_0, t_1))$  der Ellipse  $\partial S_{1,\text{ref}}$  durch die elliptischen Koordinaten bzgl.  $S_{2,\text{ref}}$  und umgekehrt dar (vgl. dazu die Skizze in Abb. 7.5). Hier erweist es sich als hilfreich, den Umweg über Polarkoordinaten bzgl. der Mittelpunkte der  $S_{i,\text{ref}}$  zu gehen. Die Parametrisierung  $(r_2(r_1, \varphi_1), \varphi_2(r_1, \varphi_1))$  von  $\partial S_{1,\text{ref}}$  lässt sich mit elementarer Trigonometrie bestimmen. Lokal auf den Referenzellipsen  $\partial S_{i,\text{ref}}$  lassen sich die  $(r_i, \varphi_i)$  mit Hilfe der Beziehungen (7.25) und (7.26) in elliptische Koordinaten  $(s_i = s_0, t_i)$  umrechnen.

Die Kenntnis des Gleichgewichtsmeniskus erlaubt uns nun, die durch die Verformung der Grenzfläche vermittelte Kapillarwechselwirkung zwischen den beiden Ellipsoiden in Abhängigkeit ihres Abstands und ihrer Orientierung zu berechnen. Wir werden dies im folgenden Abschnitt auf verschiedene Fragestellungen anwenden.

## 7.3 Effektive Kapillarwechselwirkung zwischen zwei Ellipsoiden

### 7.3.1 Kapillarkraft und Kapillardrehmoment

Das durch die Meniskusverformung zwischen den beiden Kolloiden erzeugte effektive Potential ist durch

$$\begin{aligned} V_{\text{men}}^{\text{Ell}}(d, \phi_1, \phi_2) &= \mathcal{F}_{\text{men,ref}}(d, \phi_1, \phi_2) + \mathcal{F}_{\text{men}}(d, \phi_1, \phi_2) + \mathcal{F}_{\text{b}}(d, \phi_1, \phi_2) \\ &= \frac{\gamma}{2} \int_{S_{\text{men,ref}}} d^2x (\nabla u)^2 + \mathcal{F}_{\text{b}}(d, \phi_1, \phi_2) \end{aligned} \quad (7.40)$$

definiert [29, 145]. Wie wir im letzten Abschnitt gesehen hatten, hängt im Falle zweier Ellipsoide an der Grenzfläche auch der Referenzmeniskus  $u_{\text{ref}}$  vom Abstand  $d$  und der Orientierung  $\phi_i$  der beiden Kolloide ab. Deswegen genügt es in Gl. (7.40) nicht, nur den Meniskusbeitrag  $\mathcal{F}_{\text{men}}$  zur freien Energie aus Gl. (7.5) zu berücksichtigen, der von den Abweichungen vom Referenzmeniskus stammt. Stattdessen muss die Grenzflächenenergie  $\mathcal{F}_{\text{men,ref}}$  von  $u_{\text{ref}}$  explizit berücksichtigt werden, fällt allerdings gegen einen entsprechenden Term in Gl. (7.5) heraus, so dass wir im effektiven Potential  $V_{\text{men}}^{\text{Ell}}$  schließlich den bekannten Beitrag des Gleichgewichtsmeniskus  $u$  finden. Der Kontaktlinienbeitrag  $\mathcal{F}_{\text{b}}$  dagegen, der die Unterschiede in der freien Energie im Vergleich zur Referenzkonfiguration angibt, hängt nur von der Position  $u_{\text{ref}}(r_0(\varphi_i)) = z_{\text{Ell}}(r_0(\varphi_i); h_{\text{ref}})$  der Referenzkontaktlinie auf der Kolloidoberfläche von Ellipsoid  $i$  ab, und diese ist unabhängig von der Anwesenheit des zweiten Kolloids. Die Abhängigkeit von  $d$  und  $\phi_i$  in  $\mathcal{F}_{\text{b}}$  stammt hier allein von den Abweichungen  $v(r_0(\varphi_i))$ ,  $\Delta h_i$  und  $\alpha_i$  des Meniskus, der Kolloidhöhen und -orientierungen von der Referenzkonfiguration – allerdings berechnen wir die Meniskusabweichungen nur indirekt über  $v(r_0(\varphi_i)) = u(r_0(\varphi_i)) - u_{\text{ref}}(r_0(\varphi_i))$ , wie wir im letzten Abschnitt betont hatten.<sup>5</sup>

Setzen wir die Multipolentwicklungen (7.30) für die beiden Beiträge  $u_i$  zum Gleichgewichtsmeniskus  $u$  in den Ausdruck (7.40) ein, können wir das effektive Potential  $V_{\text{men}}^{\text{Ell}}$  als Bilinearform in den Multipolmomenten  $A_{im}$  und  $B_{im}$  schreiben. Deren Koeffizientenmatrix hat eine Blockstruktur – ähnlich zu Gl. (4.21) für die Energie des mittleren Feldes bei der Berechnung des Beitrags der fluktuierenden Kontaktlinien zur Fluktuationkraft in Abschnitt 4.2. Dabei geben die Diagonalblöcke die Kopplung der Multipolmomente vom selben Ellipsoid an, die Nebendiagonalblöcke hingegen die Kopplung der Multipolmomente von verschiedenen Kolloiden.

Die Kapillarkraft zwischen zwei Ellipsoiden, die in Richtung des Abstandsvektors ihrer Mittelpunkte wirkt, ist durch die Ableitung

$$F_{\text{cap}} = -\frac{\partial V_{\text{men}}^{\text{Ell}}}{\partial d} \quad (7.41)$$

<sup>5</sup>Wegen  $\Delta u_{\text{ref}} = 0$  lässt sich die Referenzmeniskusenergie  $\mathcal{F}_{\text{men,ref}}$  zwar in ein Randintegral über die beiden Referenzellipsen umformen (vgl. Gl. (7.11)). Dieses hängt jedoch nicht nur von der Position  $u_{\text{ref}}(r_0(\varphi_i))$ , sondern auch von der Normalenableitung des Referenzmeniskus an den Rändern  $\partial S_{i,\text{ref}}$  ab – und diese ändert sich mit dem Kolloidabstand  $d$  bzw. den Orientierungen  $\phi_i$ , vgl. Gl. (7.20).

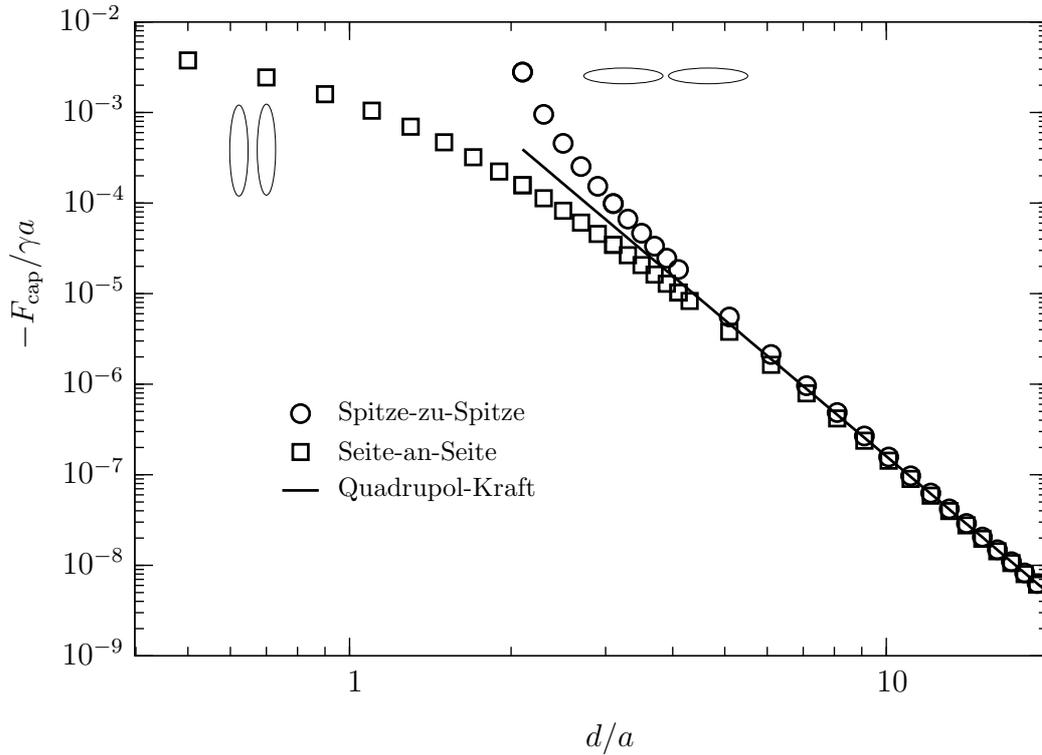


Abbildung 7.6: Kapillarkraft zwischen zwei Ellipsoiden mit Achsenverhältnis  $b/a = 5$  bei einem Kontaktwinkel  $\theta = 66^\circ$ , die zueinander in einer Seite-an-Seite- bzw. Spitze-zu-Spitze-Anordnung stehen. Zum Vergleich zeigt die durchgezogene Linie die entsprechende (polare) Quadrupol-Wechselwirkung, für die die Kapillarkraft  $\propto -d^{-5}$  verläuft. (Man beachte, dass sich die Ellipsoide in der Seite-an-Seite-Konfiguration viel näher kommen können mit der doppelten kleinen Halbachse  $2b$  als minimalem Abstand.)

gegeben. Zu ihrer numerischen Berechnung haben wir also die Entwicklungskoeffizienten des Gleichgewichtsmeniskus und die zugehörige effektive Wechselwirkung  $V_{\text{men}}^{\text{Ell}}$  zu bestimmen und müssen diese dann numerisch ableiten [134].

Analog erhalten wir das durch die Meniskusverformung auf das Ellipsoid  $i$  ausgeübte Drehmoment

$$T_{i,\text{cap}} = -\frac{\partial V_{\text{men}}^{\text{Ell}}}{\partial \phi_i}, \quad (7.42)$$

das in der Ebene  $z = 0$  auf die Orientierung  $\phi_i$  der großen Halbachse der Ellipse  $S_{i,\text{ref}}$  wirkt.

In Abb. 7.6 ist die numerisch bestimmte Kapillarkraft  $F_{\text{cap}}$  zwischen den beiden Ellipsoiden für ein Achsenverhältnis  $a/b = 5$  und einen Kontaktwinkel  $\theta = 66^\circ$  gezeigt. Die effektive Wechselwirkung ist sowohl für die Spitze-zu-Spitze- ( $\phi_1 = \phi_2 = 0$ ) als auch für die Seite-an-Seite-Anordnung, bei der die großen Halbachsen der Referenzellipsen senkrecht zur Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte stehen ( $\phi_1 = \phi_2 = \pi/2$ , vgl. Abb. 7.5), für alle Kolloidabstände attraktiv. Ihr asymptotischer Verlauf für große Teil-

chenabstände  $d \gg a$  stimmt in beiden Fällen sehr gut mit einer (polaren) Quadrupol-Kraft zwischen den Ellipsoiden überein. Die effektive Kapillarwechselwirkung der polaren Quadrupole (aus der Entwicklung (7.35)) ist dabei durch die Form

$$V_{\text{quad}}(d, \phi_1, \phi_2) \propto -\gamma U_0 \left(\frac{a}{d}\right)^4 \cos(2\phi_1 + 2\phi_2) \quad (7.43)$$

gekennzeichnet [13, 77], die für die beiden in Abb. 7.6 gezeigten Anordnungen eine attraktive Kapillarkraft gleicher Stärke vorhersagt. Für kleinere Kolloidabstände  $d/a \lesssim 4$  zeigen die numerischen Ergebnisse dagegen deutliche Abweichungen vom Quadrupolverhalten nach Gl. (7.43). In diesem Bereich ist die Kapillarkraft nicht durch ein Potenzgesetz beschrieben, sondern verläuft steiler als durch Gl. (7.43) vorhergesagt in der Spitze-zu-Spitze- und flacher in der Seite-an-Seite-Anordnung – eine Anpassung an ein effektives Potenzgesetz ergibt also im ersten Fall einen Exponenten  $< -5$ , im zweiten jedoch  $> -5$ . Die experimentelle Untersuchung der Kapillarkraft in [41] ergab  $F_{\text{cap}} \propto -d^{-4.1 \pm 0.2}$  für die Seite-an-Seite-, aber  $F_{\text{cap}} \propto -d^{-5 \pm 0.3}$  für die Spitze-zu-Spitze-Konfiguration, zeigte also in Übereinstimmung mit den numerischen Ergebnissen in Abb. 7.6 einen flacheren Verlauf in der Seite-an-Seite-Anordnung. Die Messungen wurden mit Achsenverhältnissen  $a/b$  zwischen 3 und 4,3 in einem begrenzten Bereich  $d/a \lesssim 4$  durchgeführt, also genau dort, wo Abweichungen vom Quadrupolverhalten erwartet werden. Interessant wären weitere Experimente in einem größeren Abstandsreich, um einen quantitativen Vergleich mit den theoretischen Resultaten zu ermöglichen.

Der Grund für diese Abweichungen vom (polaren) Quadrupolpotential (7.43) bei kleinen Abständen liegt darin, dass die Meniskusverformungen durch den *elliptischen* Quadrupol in der Entwicklung (7.30) dominiert werden. Wie in Abb. 7.3 zu erkennen ist, enthält dieser auch Beiträge höherer polarer Multipole, die bei kleineren Abständen wichtig werden.<sup>6</sup>

Für die Amplitude der asymptotischen Form (7.43) der Kapillarwechselwirkung erhalten wir mit den Parametern aus Abb. 7.6 für einen Ellipsoid mit großer Halbachse  $a = 10 \mu\text{m}$  an einer Wasser-Luft-Grenzfläche  $U_0 \approx 7 \cdot 10^6 k_B T$ . Die in Experimenten verwendeten Kolloide sind üblicherweise ladungsstabilisiert, so dass sie zusätzlich zur Kapillarwechselwirkung noch einer repulsiven elektrostatischen Wechselwirkung unterworfen sind, die asymptotisch durch ein (isotropes) Dipolpotential  $U_{\text{el}} \simeq U_{0,\text{el}}(a/d)^3$  gegeben ist. Nach [8] lässt sich bei einer Oberflächenladungsdichte von einem Elektron pro  $\text{nm}^2$  und ultrareinem Wasser  $U_{0,\text{el}} \approx 10^3 k_B T$  abschätzen, so dass die elektrostatische im Vergleich zur Kapillarwechselwirkung (zumindest bei Abständen  $d/a \lesssim 10^4$ ) keine Rolle spielt.

Wie wir in den vorangegangenen Kapiteln gesehen hatten, ist die Energieskala der Fluktuationswechselwirkung durch  $k_B T$  gegeben. Im Falle ellipsoidförmiger Kolloide kann sie also nur beobachtet werden, wenn die klassische Kapillarwechselwirkung sehr klein ist, also für Kontaktwinkel  $\theta \approx 90^\circ$ , kleine Exzentrizitäten  $e \ll 1$

<sup>6</sup>Diese Abweichungen von der Symmetrie eines polaren Quadrupols sind auch in der experimentellen Bestimmung des Meniskusprofils um einen einzelnen Ellipsoiden gut zu erkennen [79]. Dort zeigen sich starke Meniskusverformungen an den Spitzen des Ellipsoids, während die Grenzfläche an den langen Seiten deutlich flacher verläuft.

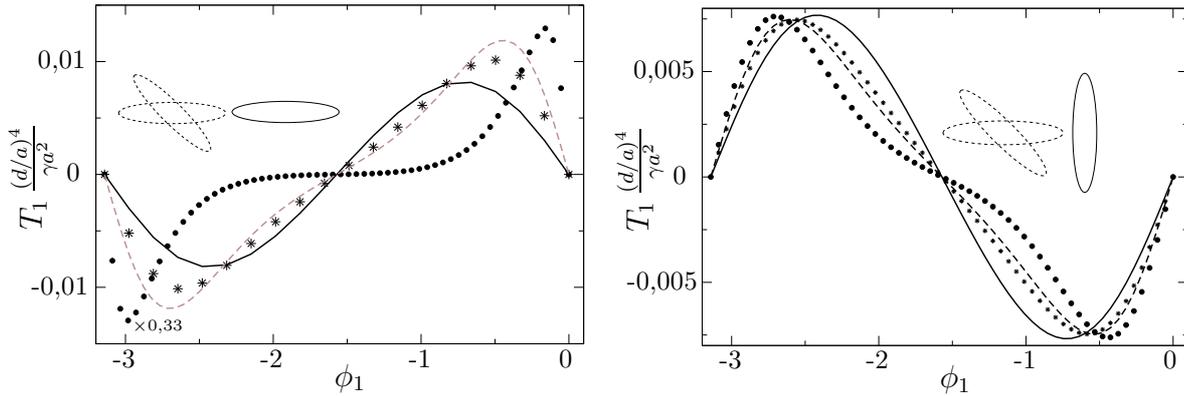


Abbildung 7.7: Drehmoment auf Ellipsoid 1 (Achsenverhältnis  $b/a = 5$ , Kontaktwinkel  $\theta = 66^\circ$ ) bei festgehaltenem Kolloid 2 (links  $\phi_2 = 0$ , rechts  $\phi_2 = \pi/2$ ) für verschiedene Kolloidabstände:  $d/a = 2,1$  (Kreise),  $d/a = 3$  (gestrichelt),  $d/a = 3,5$  (Sterne) und  $d/a = 7$  (durchgezogene Linie). Die Amplituden sind mit dem Faktor  $(d/a)^4$  vom Quadrupolpotential  $V_{\text{quad}}$  skaliert.

oder kleine, nanoskopische Kolloide. Bei einem genauen Vergleich dieser beiden Wechselwirkungstypen ist natürlich zu berücksichtigen, dass bei ellipsoidförmigen Kolloiden auch in der Fluktuationswechselwirkung anisotrope Beiträge auftreten und die in dieser Arbeit für rotationssymmetrische Teilchen abgeleiteten Resultate modifiziert werden (vgl. z. B. [53, 74]). Allerdings sind die logarithmischen Terme, die das asymptotische Verhalten der Fluktuationskraft bei fixierten Kolloiden (Fälle (B1) und (A2)) bei großen Abständen bestimmen, stets isotrop [8]. Führende anisotrope Terme in der Fluktuationswechselwirkung sind also nur für frei fluktuierende Kolloidhöhen zu erwarten, wie sie z. B. in [53] für fluktuierende dünne Stäbchen an einer Grenzfläche gefunden wurden. Dies wird durch erste Ergebnisse zur Fluktuationswechselwirkung zwischen Ellipsoiden bestätigt, die für fixierte Kolloide und feste Kontaktlinie (Dirichlet-Randbedingungen, Fall (B1)) einen führenden Term entsprechend Gl. (4.10) ergeben und anisotrope Korrekturen dazu in den subdominanten Beiträgen  $\sim d^{-2}$  zeigen [153]. Für die in Abb. 7.6 gewählten Parameter skaliert die Kapillarwechselwirkung  $\sim 10^{-3}\gamma a^2$ , hat also mit einer Oberflächenspannung  $\gamma \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$  bei einer großen Halbachse  $a \approx 10 \text{ nm}$  eine Amplitude in der Größenordnung der thermischen Energie  $k_B T$ . Die Exzentrizität ist in diesen Rechnungen mit  $a/b = 5$  allerdings recht groß. Bei einem kleineren Achsenverhältnis  $a/b \gtrsim 1$  ist die Fluktuationskraft auch noch für größere Kolloide mit der Kapillarkraft vergleichbar. Für Ellipsoide mit Halbachsen im Bereich einiger Mikrometer, wie sie in den Experimenten in [41, 79] verwendet wurden, spielt die Fluktuationswechselwirkung keine Rolle (s. die Abschätzung oben), dies ist allerdings – außer bei sehr kleinen Abständen, vgl. Abschnitt 6.1 – auch bei (geladenen) kugelförmigen Kolloiden dieser Größe der Fall.

Für das Drehmoment  $T_i$  auf Ellipsoid  $i$  ergibt das Quadrupolpotential (7.43) einen Verlauf  $T_i \sim -(a/d)^4 \sin(2\phi_1 + 2\phi_2)$ . Die numerische Berechnung von  $T_i$  als Funktion der Orientierung  $\phi_1$  bei festgehaltener Orientierung  $\phi_2$  des zweiten Ellipsoids für

verschiedene Kolloidabstände  $d/a$  in Abb. 7.7 bestätigen jedoch das eben diskutierte Verhalten. Bei großen Abständen ( $d/a = 7$ ) verläuft  $T_i$  tatsächlich wie  $\sin(2\phi_1 + 2\phi_2)$  in Übereinstimmung mit dem Quadrupolergebnis. Zu kleineren Abständen hin werden die Abweichungen jedoch immer ausgeprägter, die Extrema von  $T_i$  werden stärker in Richtung der Orientierungen  $\phi_1 = 0$  bzw.  $\phi_1 = \pi$  gedrückt, weil das effektive Potential  $V_{\text{men}}^{\text{Ell}}$  (und genauso das Meniskusprofil  $u$  selbst) an den Ellipsoidspitzen stärker variiert als an den Seiten. Dieser Effekt ist allerdings weniger stark für die Orientierung  $\phi_2 = \pi/2$ , in der das zweite Kolloid senkrecht auf der Verbindungslinie der Mittelpunkte steht, also mit seiner langen Seite zu Kolloid 1 zeigt (s. rechts in Abb. 7.7). So fällt hier einerseits die Verformung der Extrema schwächer aus. Andererseits folgen die Amplituden auch viel besser der durch  $V_{\text{quad}}$  vorgegebenen Skalierung  $\sim (a/d)^4$  mit dem Abstand, als das für die Orientierung  $\phi_2 = 0$  der Fall ist (links in Abb. 7.7), in der die Spitze von Kolloid 2 auf Kolloid 1 zeigt. Dieses Verhalten ist erneut auf die Konzentration der starken Meniskus- und Kapillarkraftänderungen an den Ellipsoidspitzen zurückzuführen, die durch den dominanten elliptischen Quadrupol erzeugt wird.

Für Orientierungen  $\pi/2 < 2\phi_1 + 2\phi_2 < 3\pi/2$  der Ellipsoide führt  $V_{\text{quad}}$  zu einer repulsiven Kapillarkraft zwischen den Kolloiden. Wegen der Verzerrung des effektiven Potentials  $V_{\text{men}}^{\text{Ell}}$  rückt der Vorzeichenwechsel bei kleiner werdenden Abständen  $d/a$  jedoch analog zu den Drehmomentmaxima zu kleineren  $\phi_i$ . Er tritt dann für festes  $\phi_2 = 0$  (und bei  $d/a \lesssim 4$ ) bei kleineren Winkeln  $\phi_1 < \pi/4$  auf. Bei  $d/a = 3$  findet der Vorzeichenwechsel z. B. bei  $\phi_1 \approx \pi/6$  statt.

### 7.3.2 Minimale Meniskusenergie bei festem Abstand

Aus Abb. 7.7 für das Drehmoment  $T_1$  entnehmen wir, dass bei vorgegebenem Abstand  $d/a$  und fester Orientierung  $\phi_2 = 0$  bzw.  $\phi_2 = \pi/2$  die Orientierungen  $\phi_1 = 0$  (oder  $\phi_1 = \pi$ ) bzw.  $\phi_1 = \pi/2$  stabile Gleichgewichtsorientierungen darstellen, in die der erste Ellipsoid durch das Drehmoment getrieben wird. In diesem Abschnitt werden wir die Orientierungen mit minimalem effektivem Potential bei festem Kolloidabstand bestimmen. Dazu berechnen wir zunächst die Orientierung  $\phi_2$  des zweiten Kolloids mit minimaler Meniskusenergie  $V_{\text{men}}^{\text{Ell}}$  bei vorgegebenem  $d$  und  $\phi_1$ , also

$$V_{\text{men}}^{\min} = \min_{\phi_2} V_{\text{men}}^{\text{Ell}}(d, \phi_1, \phi_2). \quad (7.44)$$

Numerisch lässt sich  $V_{\text{men}}^{\min}$  mit einer Goldenen-Schnitt-Intervallschachtelung, einer Standardroutine zur Minimierung von Funktionen [134], bestimmen.

Die Kenntnis von  $V_{\text{men}}^{\min}$  ist v. a. für das Verständnis der Dynamik bei der Ausbildung der verzweigten Strukturen von Ellipsoiden an fluiden Grenzflächen interessant, die z. B. in einer (Langevin-)Computersimulation in [42] oder auch in den Experimenten in [41] beobachtet wurden. Bei den kleinen Reynoldszahlen, die in den hier untersuchten Systemen vorherrschen, kann die Teilchengeschwindigkeit (und -winkelgeschwindigkeit) als proportional zur angelegten Kraft angenommen werden, ist also durch das Stokesche Gesetz bestimmt. Dann erhalten wir  $v_i \simeq F_{i,\text{cap}}/(6\pi\eta_{\text{eff}}a)$  für die Geschwindigkeit in Richtung der Verbindungslinie der Mittelpunkte bzw.  $\Omega_i \simeq T_i/(8\pi\eta_{\text{eff}}a^3)$  für die Winkelgeschwindigkeit [42]. Dabei gibt  $\eta_{\text{eff}}$  eine effektive Viskosität an der Grenzfläche an.

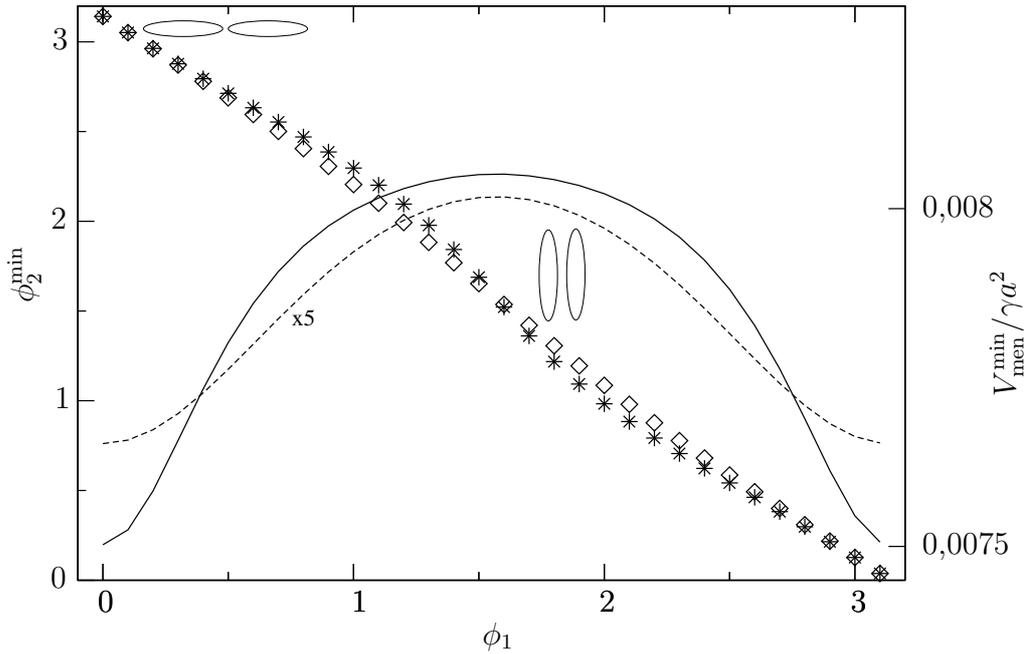


Abbildung 7.8: Minimales effektives Potential  $V_{\text{men}}^{\text{min}}$  (rechte Skala) bei festem Kolloidabstand  $d/a = 2,1$  (durchgezogene Linie) bzw.  $d/a = 3,5$  (gestrichelte Linie) als Funktion der (vorgegebenen) Orientierung  $\phi_1$  des ersten Ellipsoids. Die linke Skala gibt die zugehörige Orientierung  $\phi_2^{\text{min}}$  des zweiten Kolloids mit minimalem effektivem Potential  $V_{\text{men}}^{\text{min}}$  bei festem Abstand  $d$  an (Sterne für  $d/a = 2,1$  und Rauten für  $d/a = 3,5$ ).

Bezeichnen  $t_{\text{trans}}$  und  $t_{\text{rot}}$  die Zeitskalen für die Translation des Kolloids um eine Strecke  $a$  bzw. für die Rotation um einen Winkel der Ordnung eins, erhalten wir  $t_{\text{rot}}/t_{\text{trans}} \sim d/a$  [42]. Wenn die beiden Ellipsoide nicht zu dicht beieinander sind, werden sie also dazu tendieren, während ihrer Translationsbewegung aufeinander zu quasistatisch optimale Orientierungen bei vorgegebenem Abstand einzunehmen.

In Abb. 7.8 sind die numerischen Ergebnisse für  $V_{\text{men}}^{\text{min}}$  als Funktion der vorgegebenen Orientierung  $\phi_1$  bei zwei verschiedenen Abständen  $d$  dargestellt. Die Orientierung  $\phi_2^{\text{min}}$ , bei der das Minimum angenommen wird, folgt dabei v. a. bei  $\phi_1 \approx 0$  bzw.  $\phi_1 \approx \pi$  gut dem durch das asymptotische Potential  $V_{\text{quad}}$  vorgegebenen Verlauf  $\phi_2^{\text{min}} = \pi - \phi_1$ . Kleinere Abweichungen treten auf, wenn  $\phi_1$  auf  $\pi/2$  zugeht, werden aber bei größeren Abständen unbedeutender. Das absolute Minimum nimmt die Meniskusenergie ein, wenn die Ellipsoide kollinear zur Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte orientiert sind. Ist also  $\phi_1$  nicht festgehalten, orientieren sich die Kolloide mit  $\phi_1 = \phi_2 = 0$  (bzw.  $= \pi/2$ ) – in der Spitze-zu-Spitze-Anordnung ist bei festem  $d$  der kleinste Abstand zwischen den Oberflächen minimiert. Allerdings wird dieser Energieunterschied mit zunehmendem Abstand geringer – dann geht  $V_{\text{men}}^{\text{Ell}}$  asymptotisch in das Quadrupolpotential (7.43) über, für welches  $\phi_2 = \pi - \phi_1$  und konstantes  $d$  eine Isolinie minimaler Energie (bei festem  $d$ ) darstellt.

### 7.3.3 Minimale Kontaktenergie

Bei der Aggregation der Kolloide an der Grenzfläche nehmen die Ellipsoide Konfigurationen minimaler Kontaktenergie ein. Wir gehen hier davon aus, dass die Kolloide sich auch dann noch frei bewegen können, wenn sie sich schon berühren.<sup>7</sup>

Zur Bestimmung der minimalen Kontaktenergie gehen wir in mehreren Schritten vor. Zunächst bestimmen wir die Orientierung der Ellipsoide, bei der sie sich an bestimmten Punkten auf ihrer Oberfläche berühren. Diese Berührbedingung wird durch die Ellipse festgelegt, die wir durch Projektion des Ellipsoids auf die Ebene  $z = 0$  erhalten und die die größte Ausdehnung des Ellipsoids in  $x$ - $y$ -Richtung markiert (diese Ellipse liegt außerhalb der Referenzellipse!). Die Berührungspunkte parametrisieren wir durch die Polarwinkel  $\varphi_i$ , die bzgl. der großen Halbachsen der Ellipsen gemessen werden (s. Abb. 7.9). Die Winkel  $\phi_i$ , die die Orientierung der Ellipsen (und damit auch der Ellipsoide) bzgl. der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte angeben, sind nun so zu bestimmen, dass sich die Ellipsen an den Punkten  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  berühren. Dazu müssen die Normalen an die Ellipsen in diesen Punkten in entgegengesetzte Richtung weisen, und ihr Abstand zur Verbindungslinie der Mittelpunkte muss gleich sein. Mit Hilfe der Kenntnis der Orientierungen  $\phi_i = \phi_i(\varphi_1, \varphi_2)$  wird in einem zweiten Schritt der Abstand  $d_{\text{kont}} = d_{\text{kont}}(\phi_{1,\text{kont}}, \phi_{2,\text{kont}})$  der Mittelpunkte berechnet, wenn sich die Kolloide gerade berühren. Hierzu verwenden wir eine erst kürzlich in [146] veröffentlichte Methode.<sup>8</sup>

Anschließend suchen wir bei festgehaltenem Berührungspunkt  $\varphi_1$  auf Kolloid 1 den zugehörigen Punkt  $\varphi_2$  auf der Oberfläche von Ellipsoid 2, für den die effektive Wechselwirkung  $V_{\text{men}}^{\text{Ell}}$  bei Kontakt minimal ist. Dazu bestimmen wir

$$V_{\text{men}}^{\text{kont}}(\varphi_1) = \min_{\varphi_2} V_{\text{men}}^{\text{Ell}}(d_{\text{kont}}, \phi_{1,\text{kont}}, \phi_{2,\text{kont}}), \quad (7.45)$$

wobei  $(d_{\text{kont}}, \phi_{1,\text{kont}}, \phi_{2,\text{kont}})$  die zu den Punkten  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  auf den Kolloidoberflächen gehörende Kontaktkonfiguration ist. Zur numerischen Berechnung verwenden wir wieder eine Goldener-Schnitt-Intervallschachtelung [134].

In den Abb. 7.10 und 7.11 sind die minimalen Kontaktenergien  $V_{\text{men}}^{\text{kont}}$  für feste Berührungspunkte  $\varphi_1$  auf der Oberfläche von Ellipsoid 1 für Achsenverhältnisse  $a/b = 5$  bzw.  $a/b = 2$  und verschiedene Kontaktwinkel  $\theta$  zusammen mit den entsprechenden Kontaktkonfigurationen (parametrisiert durch die Winkel  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\phi_1$  und  $\phi_2$  sowie den Kontaktabstand  $d_{\text{kont}}$ ) dargestellt. In allen Fällen stimmt bei vorgegebenem  $\varphi_1$  der Berührungspunkt minimaler Kontaktenergie auf Ellipsoid 2 sehr gut mit  $\varphi_2^{\text{min}} = \pi - \varphi_1$  überein. Die Ellipsoide bevorzugen in Kontakt also eine Konfiguration, in der sie spiegelsymmetrisch zur Mittelsenkrechten der Mittelpuntsverbindungsline angeordnet sind, für die zugehörigen Orientierungen der großen Halbachsen gilt  $\phi_1 = -\phi_2$ .

<sup>7</sup>Die Ausbildung komplexer Aggregate an Grenzflächen hängt natürlich von der Oberflächenbeschaffenheit der Ellipsoide ab, wie bei den Computersimulationen in [42] gezeigt wird. Kleben die Kolloide beim ersten Kontakt aneinander, z. B. weil sich die rauhen Oberflächen verhaken, ist die Struktur der Aggregate durch die Dynamik mitbestimmt, also durch die bevorzugte Orientierung, in der sie sich aufeinander zubewegen (s. Abschnitt 7.3.2).

<sup>8</sup>In dieser Arbeit wird betont, dass dieses Problem nicht ganz so elementar ist, wie man zunächst vermuten mag, was sich auch in dem etwas komplizierten Algorithmus zeigt.

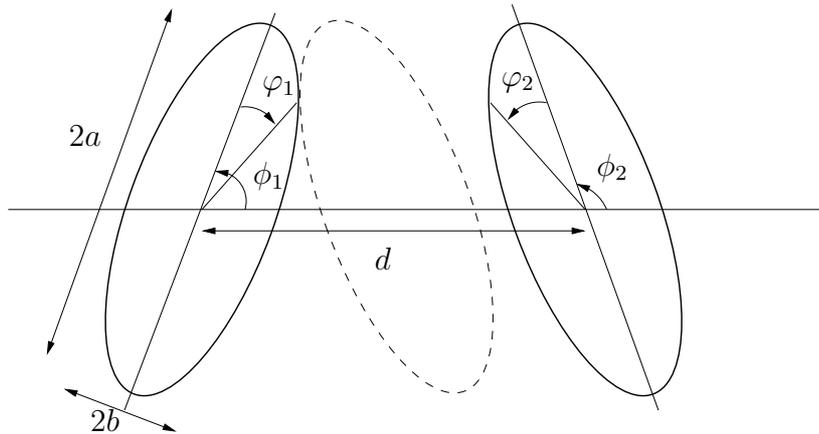


Abbildung 7.9: Schematische Darstellung der Projektion der Ellipsoide auf die Ebene  $z = 0$ , die durch eine Ellipse mit großer Halbachse  $a$  und kleiner Halbachse  $b$  gegeben ist und die durch die Polarwinkel  $\varphi_i$  (im lokalen Koordinatensystem der Ellipsoide) parametrisiert ist. Die Winkel  $\phi_i$  geben die Orientierung der großen Halbachsen bzgl. der Verbindungslinie der Mittelpunkte an, deren Abstand ist durch  $d$  gegeben. Gestrichelt ist der zweite Ellipsoid bei Kontakt gezeichnet.

Das absolute Minimum liegt in der Seite-an-Seite-Anordnung, also bei  $\phi_1 = -\pi/2$  und  $\phi_2 = \pi/2$ . Dann ist der Abstand der Mittelpunkte bei Kontakt minimal mit  $d_{\text{kont}} = 2b$ . Treffen die Ellipsoide also mit ihren Spitzen aufeinander, rollen sie entlang der in Abb. 7.9 skizzierten Ellipsen aufeinander ab, bis sie in seitlicher Orientierung in ihrer stabilen Gleichgewichtslage mit minimalem effektiven Potential  $V_{\text{men}}^{\text{Ell}}$  angekommen sind.

Bei festem Achsenverhältnis  $a/b = 5$  (s. Abb. 7.10) bzw.  $a/b = 2$  (s. Abb. 7.11) rücken die Kontaktlinien bei größerem Kontaktwinkel  $\theta$  in Richtung des Ellipsoidäquators – sie haben dann größere Radien  $r_0(\varphi)$ , so dass sich die beiden Kontaktlinien bei Berührung näher sind und die Meniskusenergie  $V_{\text{men}}^{\text{kont}}$  insgesamt sowie die Energieunterschiede zwischen verschiedenen Punkten  $\varphi_1$  kleiner sind. Wegen der größeren Exzentrizität verlaufen für  $a/b = 5$  die Kurven sowohl für die minimale Kontaktenergie als auch für die entsprechenden Kontaktkonfigurationen für kleine  $\varphi_1$  deutlich steiler als für  $a/b = 2$ . Die starke Krümmung der Ellipsoide an den Spitzen führt dann dazu, dass sich die Ellipsoidmittelpunkte schon bei  $\varphi_1 \gtrsim \pi/6$  sehr nahe kommen und ihr Abstand durch  $d_{\text{kont}} \approx 2b$  gegeben ist. Kontaktenergie und -konfiguration verlaufen dann sehr flach, ihre Variation spielt sich hauptsächlich bei kleineren Winkeln  $\varphi_1 \lesssim \pi/6$  ab.

Die Energiedifferenz zwischen der Konfiguration ( $d_{\text{kont}} = 2a, \phi_1 = 0, \phi_2 = \pi$ ) (bei der sich die Spitzen berühren), für die die minimale Kontaktenergie bei festem Berührungspunkt  $\varphi_1 = 0$  am größten ist, und der seitlichen Anordnung ( $d_{\text{kont}} = 2b, \phi_1 = -\pi/2, \phi_2 = \pi/2$ ) mit dem absoluten Minimum der Kontaktenergie bei  $\varphi_1 = \pi/2$  liegt in allen untersuchten Fällen in der Größenordnung von  $\Delta V_{\text{men}}^{\text{kont}} \simeq 10^{-3} \gamma a^2$ . Für Ellipsoide mit großer Halbachse  $a = 10 \mu\text{m}$  an einer Wasser-Luft-Grenzfläche ( $\gamma \simeq 70 \cdot 10^{-3} \text{Nm}^{-1}$ ) entspricht dies einer Kontaktenergiedifferenz der beiden Kon-

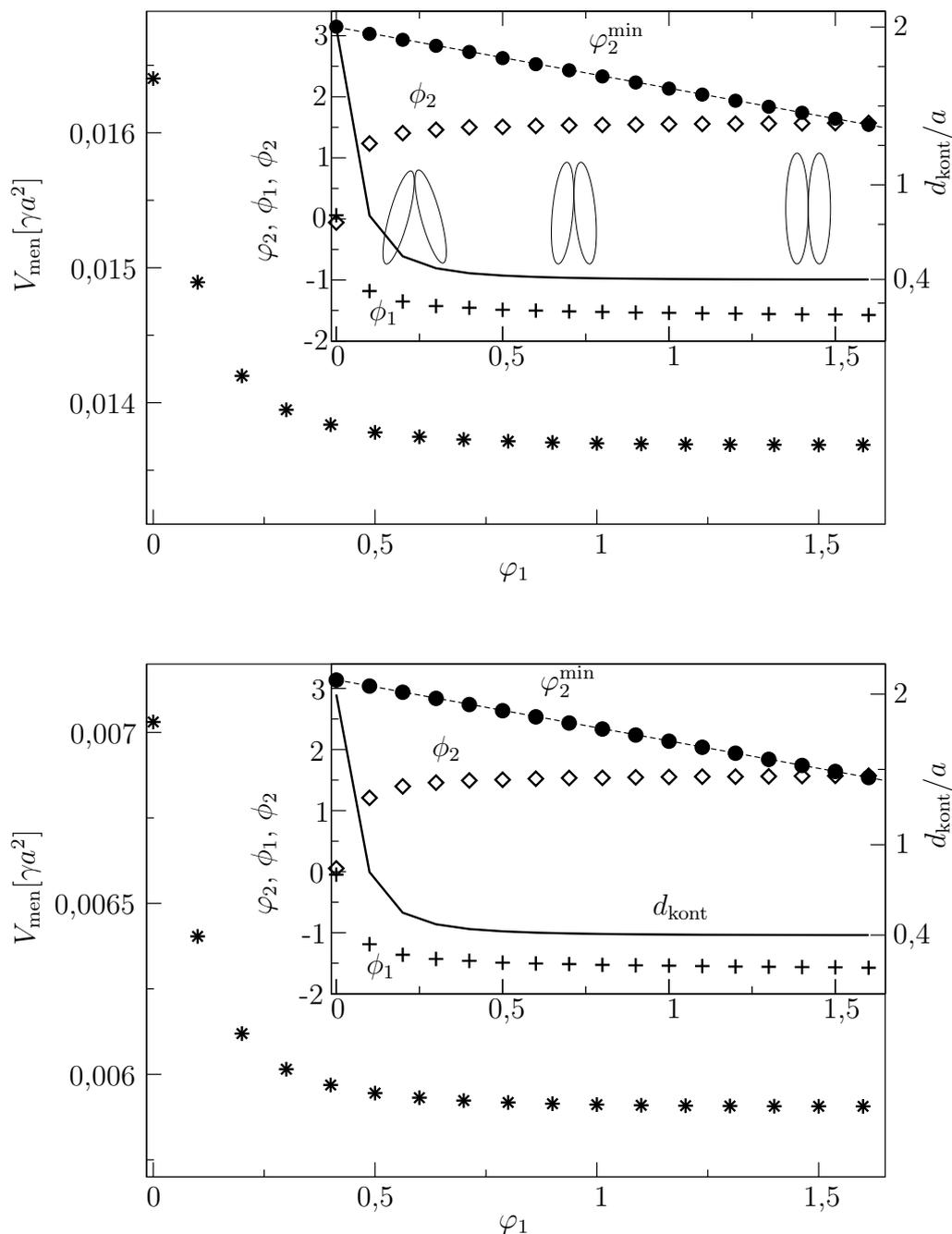


Abbildung 7.10: Minimale Kontaktenergie als Funktion von  $\varphi_1$  für Ellipsoide mit Achsenverhältnis  $a/b = 5$ , oben für  $\theta = 45^\circ$ , unten für  $\theta = 66^\circ$ . Rechts oben ist jeweils die entsprechende Kontaktkonfiguration minimaler Energie gezeigt. Dabei geben die Kreise den Berührungspunkt  $\varphi_2$  auf der Oberfläche von Ellipsoid 2 an, für den  $V_{\text{men}}^{\text{Ell}}$  minimal ist; die zugehörige Kontaktkonfiguration ist durch  $\phi_1$  (Kreuze),  $\phi_2$  (Rauten) und den Abstand  $d_{\text{kont}}$  (durchgezogene Linie) bestimmt. Gestrichelt ist die Gerade  $\pi - \varphi_1$  eingezeichnet. Oben sind zur Veranschaulichung einige Konfigurationen skizziert.

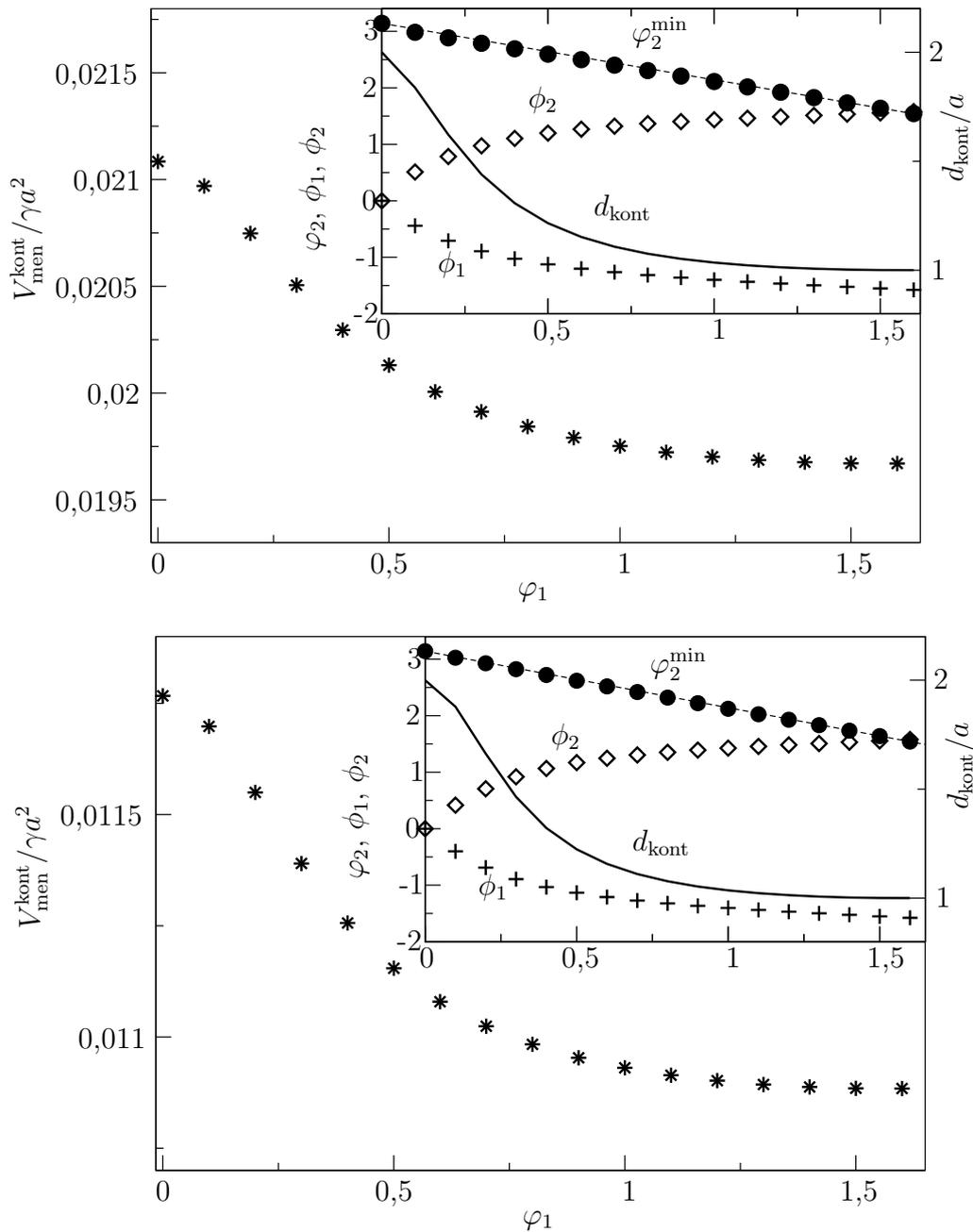


Abbildung 7.11: Minimale Kontaktenergie  $V_{\text{men}}^{\text{kont}}$  als Funktion des Berührungspunktes  $\phi_1$  für Ellipsoide mit Achsenverhältnis  $a/b = 2$  bei Kontaktwinkeln  $\theta = 45^\circ$  (oben) und  $\theta = 66^\circ$  (unten), jeweils mit den entsprechenden Kontaktkonfigurationen. Die Bezeichnungen sind wie in Abb. 7.10 gewählt.

figurationen von  $\Delta V_{\text{men}}^{\text{kont}} \simeq 2 \cdot 10^6 k_B T$ . Im Parameterbereich der Abb. 7.10 und 7.11 wächst  $\Delta V_{\text{men}}^{\text{kont}}$  mit dem Achsenverhältnis  $a/b$  der Ellipsoide an und nimmt mit wachsendem Kontaktwinkel  $\theta$  ab.

Um die Bedeutung der Kapillarwechselwirkung bei der Koagulation und Aggregatbildung der Ellipsoide an einer Grenzfläche einschätzen zu können, vergleichen wir die Kontaktenergie mit der van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Kolloiden, die bei kleinen Abständen üblicherweise auch stark wird. Die Derjaguin-Näherung für das van der Waals-Wechselwirkungspotential zwischen (identischen) Ellipsoiden lautet in Spitze-zu-Spitze- und in Seite-an-Seite-Anordnung [147]

$$V_{\text{vdW,Derj}}^{\text{Ell}} \simeq -\sqrt{R_1 R_2} \frac{A_H}{12H}, \quad (7.46)$$

wobei die Hauptkrümmungsradien im ersten Fall durch  $R_1 = R_2 = b^2/a$  und im zweiten durch  $R_1 = a^2/b$  und  $R_2 = b$  gegeben sind. Für andere Konfigurationen flach auf der Grenzfläche liegender Ellipsoide liegt  $V_{\text{vdW,Derj}}^{\text{Ell}}$  zwischen diesen beiden Extremen. Nehmen wir für den minimalen Oberflächenabstand der Ellipsoide bei Kontakt  $H \approx 1 \text{ nm}$ , wie dies u. U. bei Kolloiden mit geringer Oberflächenrauigkeit realisiert werden kann, und für die effektive Hamakerkonstante an der Grenzfläche  $A_H \approx 10 k_B T$  an, erhalten wir mit  $a = 10 \mu\text{m}$  und  $b = 2 \mu\text{m}$  für große bzw. kleine Halbachse eine van der Waals-Kontaktenergie von der Größenordnung  $V_{\text{vdW,Derj}}^{\text{Ell}} \simeq 10^4 k_B T$  in der seitlichen Anordnung und  $V_{\text{vdW,Derj}}^{\text{Ell}} \simeq 4 \cdot 10^2 k_B T$  bei gegenüberliegenden Spitzen. Die van der Waals-Kraft führt also bei dieser Parameterwahl zu deutlich geringeren Kontaktenergien als die Kapillarwechselwirkung, so dass wir annehmen können, dass die Aggregation der Ellipsoide an der Grenzfläche wesentlich durch letztere vorangetrieben wird.

## 7.4 Zusammenfassung effektive Wechselwirkung zwischen Ellipsoiden an einer Grenzfläche

In diesem Kapitel haben wir die durch die Grenzfläche vermittelten *statischen* Wechselwirkungen zwischen Rotationsellipsoiden untersucht, die an einer fluiden Grenzfläche adsorbiert sind. Im Gegensatz zu kugelförmigen Kolloiden verursachen Ellipsoide mit teilweise benetzender Oberfläche und einem von  $90^\circ$  verschiedenen Kontaktwinkel auch in Abwesenheit äußerer Kräfte eine statische Meniskusverformung, welche zu einer orientierungsabhängigen Kapillarwechselwirkung zwischen den Teilchen führt. Die exakte Berechnung des entsprechenden Gleichgewichtsmeniskus erfordert allerdings die Lösung einer nichtlinearen Differentialgleichung mit der Youngschen Gleichung als Randbedingung an der Dreiphasenkontaktlinie, deren Position jedoch nicht *a priori* bekannt ist. Diese Rechnung ist i. A. zeitaufwändig und für viele Anwendungen nicht praktikabel. Wir haben stattdessen eine perturbative Methode zur Bestimmung der effektiven Wechselwirkung zwischen den Ellipsoiden entwickelt und fassen die wichtigsten Ergebnisse hier noch einmal zusammen.

(i) Für kleine Meniskusverformungen lässt sich das Funktional für die freie Energie der Kolloide und der Grenzfläche um eine Referenzkonfiguration entwickeln. Die an-

schließende Minimierung der freien Energie führt auf eine *lineare* Differentialgleichung mit *festen* Rändern für den Gleichgewichtsmeniskus.

(ii) Die Meniskusverformung um einen einzelnen Ellipsoiden lässt sich mit Hilfe dieser Gleichungen aus einer Entwicklung in elliptische Multipole bestimmen. Diese elliptische Multipolentwicklung zeigt eine deutlich bessere Konvergenz als die entsprechende Entwicklung in die bekannten polaren Multipolmomente – und erweist sich so der Symmetrie des Problems besser angepasst. Der Gleichgewichtsmeniskus um zwei Ellipsoide lässt sich analog durch einen Superpositionsansatz mit den Multipolentwicklungen um die einzelnen Kolloide und Anpassung an die Randbedingungen an beiden Kontaktlinien berechnen. Die resultierende Meniskusverformung ist durch das (elliptische) Quadrupolmoment dominiert.

(iii) Das durch die Meniskusverformung induzierte effektive Potential zwischen Kolloiden geht im asymptotischen Bereich großer Teilchenabstände in ein (polares) Quadrupolpotential  $\sim -d^{-4} \cos[2\phi_1 + 2\phi_2]$  über, wobei die  $\phi_i$  die Orientierung der Ellipsoide in der Ebene der Grenzfläche angeben. Bei kleineren Abständen dagegen ist der dominierende elliptische Quadrupol im Vergleich zum polaren verzerrt – dann spielen auch höhere Multipole eine Rolle und führen zu deutlichen Abweichungen vom Quadrupolpotential, so dass die Kapillarwechselwirkung an den Ellipsoidspitzen einen steileren, an den Seiten jedoch einen flacheren Verlauf als ein polares Quadrupolpotential zeigt.

(iv) In Kontakt bevorzugen die Kolloide eine spiegelsymmetrische Anordnung zu ihrer Mittelsenkrechten. Das absolute Minimum der Kontaktenergie liegt in der seitlichen Anordnung der Ellipsoide. Die Kontaktenergien der Kapillarwechselwirkung liegen für Mikrometerteilchen, wie sie in den Experimenten in [41, 79] verwendet werden, in der Größenordnung von  $-10^6 k_B T$  und sind damit i. A. deutlich größer als diejenigen der van der Waals-Wechselwirkung, so dass sie das Aggregationsverhalten der Kolloide an der Grenzfläche bestimmen.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung und Perspektiven

In der vorliegenden Arbeit wurden effektive Kräfte zwischen Kolloiden untersucht, die an einer fluiden Grenzfläche adsorbiert sind, und dabei zwei wichtige Wechselwirkungstypen unterschieden. Bei kleineren Teilchen mit Radien von  $R \simeq 5\text{-}50\text{ nm}$  spielen die Einschränkungen der thermischen Grenzflächenfluktuationen oder Kapillarwellen durch die Kolloide eine wichtige Rolle und führen zu einer thermischen Casimir-Kraft. Deren starke Abhängigkeit von den fluktuierenden Randbedingungen an der Dreiphasenkontaktlinie wurde am Beispiel kugelförmiger oder zylindrischer Teilchen systematisch untersucht. Ellipsoidförmige Kolloide verursachen zusätzlich eine Verformung des Gleichgewichtsmeniskus, aus der eine anisotrope „klassische“ Kapillarwechselwirkung resultiert, die v. a. bei größeren Kolloiden mit Radien  $R \simeq 20\text{ nm-}10\text{ }\mu\text{m}$  wichtig ist. Zur Bestimmung dieser Kapillarkraft wurde eine neue Methode zur Berechnung des Gleichgewichtsprofils um die Ellipsoide entwickelt und ausführlich diskutiert. Eine detaillierte Kenntnis dieser effektiven Wechselwirkungen zwischen den Kolloiden ist notwendig, um ein besseres Verständnis der vielfältigen und interessanten Strukturbildung teilweise benetzender Kolloide an fluiden Grenzflächen zu erreichen.

Oberhalb der molekularen Längenskala der Fluide ist die freie Energie der Kolloide und der Grenzfläche durch die Oberflächenspannungen des Meniskus und der Grenzflächen der Kolloide mit den Fluiden bestimmt. Nach einer Entwicklung des entsprechenden Funktional nach kleinen Verschiebungen bzgl. eines Referenzzustandes setzt sich die freie Energie aus einem durch die Kolloide modifizierten Kapillarwellenanteil und einem Beitrag von den Kontaktlinienfluktuationen zusammen. Einerseits ermöglicht nun die Minimierung dieses Funktional eine effiziente Berechnung des Gleichgewichtsmeniskus um die Kolloide und die Bestimmung der Kapillarkraft. Andererseits dient es im Rahmen der Kapillarwellentheorie als Boltzmannngewicht für die thermischen Fluktuationen der Grenzfläche, deren Einschränkung durch die Kolloide zu einer Fluktuationkraft zwischen diesen führt. Üblicherweise wird dieses als Casimir-Effekt bekannte Phänomen mit festen Randbedingungen an das fluktuierende Medium betrachtet, das hier durch den Gaußschen Kapillarwellen-Hamiltonian beschrieben wird. Die Berücksichtigung möglicher Fluktuationen der Randenergiebeiträge (verur-

sacht durch die auf den Kolloidoberflächen beweglichen Kontaktlinien) stellt einen neuen Aspekt dar, der meines Wissens bisher in den Untersuchungen zu Casimir-Kräften nicht diskutiert wurde. Dabei zeigt sich, dass verschiedene, physikalisch realisierbare Randbedingungen sich auch durch unterschiedliche Fluktuationsbeiträge in den entsprechenden Randenergiebeiträgen unterscheiden und zu starken Modifikationen der Fluktuationswechselwirkung führen. Die Auswertung des zugehörigen Funktionalintegrals für die Zustandsfunktion des Systems gelingt durch die Aufspaltung der Grenzfläche in ein zu den Kontaktlinienfluktuationen gehörendes mittleres Feld und einen Fluktuationsanteil. Diese Aufspaltung ermöglicht sowohl die numerische Berechnung der Fluktuationskraft für beliebige Kolloidabstände  $d$  als auch die Bestimmung ihres asymptotischen Verhaltens bei kleinen und bei großen Abständen  $d$ . Es zeigt sich, dass der Beitrag des mittleren Feldes zur Casimir-Kraft stets repulsiv (vgl. Abschnitt 4.2), derjenige des Fluktuationsanteils aber stets attraktiv ist (vgl. Abschnitt 4.1), so dass die gesamte Casimir-Kraft durch ein Wechselspiel dieser beiden Beiträge gekennzeichnet ist.

Bei großen Abständen,  $d \gg R$ , führt dieses Wechselspiel dazu, dass sich die führenden Terme in der asymptotischen Entwicklung der Fluktuationswechselwirkung gegenseitig aufheben, so dass die Potenzgesetze, die das asymptotische Verhalten der Casimir-Kraft beschreiben, stark von den Randbedingungen an den fluktuierenden Kontaktlinien abhängen. Sind beide Kolloide fixiert, fällt die Fluktuationskraft nur langsam proportional zu  $-1/d \ln d$  ab. Frei fluktuierende Kolloide führen jedoch sowohl bei auf der Kolloidoberfläche haftenden als auch bei fluktuierenden Kontaktlinien zu einem schnellen Abfall proportional zu  $-d^{-9}$ . In Tab. 4.3 sind die Potenzgesetze für den asymptotischen Verlauf der Fluktuationskraft, die für die verschiedenen Kombinationen fluktuierender Randbedingungen zwischen diesen beiden Extremen liegen, zusammengefasst. Im entgegengesetzten Limes kleiner Kolloidabstände sind die Auswirkungen der verschiedenen Randbedingungen weniger stark ausgeprägt. Dort ist die Casimir-Kraft durch den Fluktuationsanteil dominiert, so dass eine starke attraktive Casimir-Wechselwirkung resultiert, die einen wesentlichen Einfluss auf die Aggregation der Kolloide an der Grenzfläche haben kann.

Äußere Kräfte auf die Kolloide oder die Grenzfläche führen auch bei kugelförmigen Kolloiden zu einer Verformung des flachen Gleichgewichtsmeniskus und zu einer klassischen Kapillarkraft. Allerdings erweisen sich diese Kapillarkräfte zwischen nanoskopischen Kolloiden bei typischen experimentellen Werten der externen Potentiale als sehr klein, so dass die effektive Wechselwirkung durch die Fluktuationskräfte dominiert wird. Da die Youngsche Bedingung eines konstanten Kontaktwinkels entlang der Kontaktlinie bei Ellipsoiden nicht durch eine flache Grenzfläche erfüllt werden kann, führen ellipsoidförmige Kolloide auch ohne äußere Kräfte zu einer Deformation des Gleichgewichtsmeniskus. Da die Lage der Kontaktlinie auf der Kolloidoberfläche nicht *a priori* bekannt ist, ist die Berechnung des exakten Gleichgewichtsmeniskus jedoch sehr aufwändig und dauert häufig für praktische Anwendungen zu lange. Deshalb wurde in dieser Arbeit eine alternative Methode entwickelt, die auf einer Entwicklung der freien Energie für die Ellipsoide und die Grenzfläche um eine geeignet gewählte Referenzkonfiguration und der Lösung der daraus folgenden *linearen* Differentialglei-

chung mit *festen* Rändern durch eine Entwicklung des Grenzflächenprofils in *elliptische* Multipole beruht. Bei kleinen und mittleren Abständen zeigen die Verformungen des Gleichgewichtsmeniskus und die anisotrope Kapillarwechselwirkung deutliche Abweichungen vom bekannten (polaren) Quadrupolpotential, das den asymptotischen Verlauf der Kapillarwechselwirkung bestimmt. Bei Ellipsoiden mit Durchmessern im Mikrometerbereich und einem Achsenverhältnis  $a/b \gtrsim 4$ , wie sie in den Experimenten in [41, 79] verwendet wurden, ist die Kapillarwechselwirkung mit Wechselwirkungsenergien  $\sim -10^6 k_B T$  sehr stark und dominiert bei Kontakt der Ellipsoide die van der Waals-Wechselwirkung, so dass die Aggregation der Kolloide an der Grenzfläche durch die Kapillarkräfte bestimmt ist. Bei diesen großen Exzentrizitäten sind klassische Kapillarwechselwirkungen auch bei nanoskopischen Kolloiden wichtig, so dass Fluktuationskräfte, deren Stärke durch die thermische Energie  $k_B T$  vorgegeben ist, erst bei Radien  $R \lesssim 10 - 20$  nm wichtig werden.

Der folgende Überblick fasst die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit noch einmal kurz zusammen:

- (i) Für große Kolloidabstände hängt die Fluktuationswechselwirkung zwischen rotationssymmetrischen Kolloiden an einer Grenzfläche sehr stark von den fluktuierenden Randbedingungen an den Kontaktlinien ab. Die Potenzgesetze, die das langreichweitige Verhalten der Fluktuationskraft beschreiben, sind für verschiedene Kombinationen der Randbedingungen in Tab. 4.3 zusammengefasst.
- (ii) Bei kleinen Kolloidabständen hängt die Fluktuationskraft kaum von den Randbedingungen ab, sondern wird durch den attraktiven Beitrag vom Fluktuationsanteil aus Gl. (5.7) dominiert.
- (iii) Bei mittleren Abständen muss die Fluktuationskraft numerisch berechnet werden, ein Vergleich der numerischen mit den analytischen Resultaten für große bzw. kleine Kolloidabstände erlaubt eine Abschätzung des Gültigkeitsbereichs der asymptotischen Ergebnisse (vgl. Abb. 5.4-5.6).
- (iv) Die in dieser Arbeit entwickelte Methode erweist sich als ein leistungsfähiges Verfahren zur schnellen Berechnung des Meniskusprofils und der Kapillarwechselwirkung zwischen ellipsoidförmigen Kolloiden an einer fluiden Grenzfläche. Bei mittleren und kleinen Ellipsoidabständen weicht die (anisotrope) Kapillarwechselwirkung deutlich vom Verhalten eines polaren Quadrupolpotentials ab (vgl. Abb. 7.6).

### Perspektiven für weiterführende Arbeiten

Abschließend soll ein kurzer Ausblick auf mögliche Anknüpfungspunkte für weiterführende experimentelle und theoretische Untersuchungen gegeben werden. In den vergangenen zehn Jahren sind quantitative Messungen der effektiven Wechselwirkungen der Kolloide (mit  $R \gtrsim 500$  nm) an fluiden Grenzflächen möglich geworden. Dazu bieten sich v. a. drei Methoden an: (a) Für (dichte) Monolagen aus Kolloiden in einem

Langmuirtrog kann die Druck-Dichte-Kurve aufgenommen werden [154]. (b) Das effektive Potential zwischen zwei Kolloiden kann bestimmt werden, indem diese durch Laserpinzetten fixiert und dann aufeinander zubewegt werden, bis die effektive Kraft eines der Teilchen aus dem Laserpotential stößt [155]. (c) Mit Videomikroskopie kann die Paarkorrelationsfunktion gemessen werden, aus der z. B. mit Hilfe von Integralgleichungsmethoden auf die effektive Wechselwirkung geschlossen werden kann [156]. Alle drei Methoden bestätigen für geladene Kolloide an einer Grenzfläche das Auftreten eines repulsiven Dipolpotentials, gegen das die attraktive Kapillarwechselwirkung i. A. vernachlässigt werden kann [40]. In der Stärke der gemessenen „direkten“ elektrostatischen Wechselwirkung, die an der Grenzfläche modifiziert (bzw. „renormiert“, vgl. [76]) wird, zeigen die verschiedenen Methoden allerdings noch widersprüchliche Ergebnisse. Dies unterstreicht die großen Herausforderungen, die solche Messungen darstellen, und lässt auf weitere Verfeinerungen der experimentellen Methoden hoffen, um diese Widersprüche aufzuklären.

Besonderes Interesse löste in den letzten Jahren die schon in der Einleitung erwähnte experimentelle Beobachtung metastabiler mesoskopischer Strukturen und Cluster aus [9–17], in denen der Abstand zwischen den Teilchen im Bereich einiger Kolloidradien liegt. Dies weist auf ein Minimum der effektiven Wechselwirkungen von mehreren  $k_B T$  bei diesen mittleren Abständen hin, dessen Ursprung jedoch nach wie vor ungeklärt ist und dessen Untersuchung weitere experimentelle und theoretische Anstrengungen erfordern wird. Die attraktive Kapillarwechselwirkung, die aufgrund der Meniskusverformung zwischen geladenen Kolloiden auftritt, ist bei diesen Abständen i. A. schwächer als die repulsive elektrostatische Dipolwechselwirkung [40], und scheidet zur Erklärung des attraktiven Minimums wohl genauso aus wie die in dieser Arbeit diskutierte Fluktuationswechselwirkung. Diese ist zwar auch für Kolloide mit Radien von mehreren hundert Nanometern bei kleinen Abständen sehr stark und kann eine wichtige Rolle bei der Kolloidkoagulation spielen (vgl. die Diskussion in Abschnitt 6.1), für Teilchen dieser Größe bei größeren Abständen aber zu schwach, um ein Minimum im effektiven Potential zu verursachen. Erschwert wird die theoretische Modellbildung durch die nach wie vor unvollständige experimentelle Beschreibung dieser Phänomene. In [157] wurde die Ausbildung der mesoskopischen Muster mit Ölverschmutzungen erklärt, die bei der Verteilung der Kolloide auf der Grenzfläche entstehen können. In anschließenden Experimenten wurde versucht, diese Verschmutzungen zu vermeiden, trotzdem scheint es immer noch Hinweise auf ein attraktives Minimum bei mittleren Abständen zu geben [158–160]. Die bisher einzige quantitative Messung, die auf ein attraktives Minimum des Potentials zwischen den Kolloiden hinweist, ist in [17] dargestellt. In diesem Experiment ordnen sich sieben Polystyrolkugeln ( $R = 750$  nm) an der Unterseite eines in Öl hängenden Wassertropfens auf einem hexagonalen Gitter mit einem Teilchenabstand  $d \sim 8R$  an. In [17] selbst wurde zur Interpretation eine logarithmische, durch elektrostatische Kapillareffekte verursachte Flotationskraft vorgeschlagen. Diese tritt jedoch in mechanisch isolierten Systemen, also auch auf großen Tropfen, nicht auf (vgl. die Diskussion in [29, 40, 76, 141, 161]). Wie in [29] ausführlich diskutiert wird, sind in obigem Experiment äußere elektrische Felder, die u. U. von Ladungen auf der Glasplatte stammen, von welcher der große Wassertropfen mit

den Kolloiden an seiner Unterseite in das Öl hängt, nicht auszuschließen. Um eine quantitative theoretische Erklärung der beobachteten mesoskopischen Strukturen zu erreichen, wäre also eine Wiederholung des Experimentes unter Ausschließung (oder besserer Quantifizierung) solcher Störeffekte wünschenswert. Diese kurze Diskussion verdeutlicht, dass die Wechselwirkung geladener Kolloide an Grenzflächen durch elektrostatische und – u. U. noch nicht vollständig kontrollierbare – Randeffekte bestimmt werden. Für einen möglichen Nachweis des Auftretens von Fluktuationskräften bedarf es also der Verwendung elektrisch neutraler Kolloide und einer besseren Kontrolle der experimentellen Randbedingungen (siehe auch die Diskussion in 6.1).

Experimente mit ellipsoidförmigen Mikrometerkolloiden hingegen zeigen qualitativ eine gute Übereinstimmung mit der in dieser Arbeit diskutierten klassischen Kapillarkraft zwischen Ellipsoiden (vgl. Kapitel 7). Als Anwendungen der neu entwickelten Methode zu ihrer Berechnung in zukünftigen Arbeiten bieten sich zum einen quantitative Vergleiche mit Experimenten, wie sie in [41, 79] durchgeführt wurden, zum anderen aber auch eine Verwendung der Ergebnisse für die effektive Kapillarwechselwirkung in Computersimulationen des zweidimensionalen Aggregationsprozesses von Ellipsoiden an Grenzflächen an. Hier würden die Geschwindigkeitsvorteile gegenüber der exakten Lösung voll zum Tragen kommen. Die erstmalige direkte Messung der Meniskusverformung um einen ellipsoidförmigen Mikrometerkolloid [79] mit Hilfe eines Michelson-Interferometers lässt auch quantitative Vergleiche des experimentellen und des theoretisch bestimmten Grenzflächenprofils möglich erscheinen, allerdings werden hierzu wie auch für Vergleiche der Kapillarwechselwirkung wohl Messungen in einem weiteren (und genauer bestimmten) Parameterbereich nötig sein. Für einen genaueren Vergleich der Kapillar- und der Fluktuationskraft zwischen Ellipsoiden wäre eine Erweiterung der hier durchgeführten systematischen Untersuchung der Fluktuationswechselwirkung in Abhängigkeit der Randbedingungen auf anisotrope Teilchen interessant. Erste Resultate hierzu zeigen einen isotropen, dem Resultat für Kugeln entsprechenden führenden Term der Fluktuationskraft bei fixierten Ellipsoiden und fester Kontaktlinie und anisotrope Korrekturen in nächsthöherer Ordnung [153]. Allerdings bestimmen diese u. U. die Fluktuationskraft bei fluktuierenden Randbedingungen, wie es z. B. bei Stäbchen gefunden wird [53].

In Hinblick auf weiterführende Arbeiten zur Fluktuationswechselwirkung erscheint eine Untersuchung *dynamischer* Kolloidkorrelationen an der Grenzfläche interessant, welche die hier durchgeführte Analyse der statischen Eigenschaften der Kolloide erweitert. Da sich die Brownsche Dynamik und die überdämpften Kapillarwellen der Kolloid- bzw. Grenzflächenfluktuationen i. A. auf verschiedenen Zeitskalen abspielen, kann eine zeitaufgelöste Bestimmung des Einflusses dieser beiden Fluktuationstypen ein genaueres Verständnis der hier gefundenen Aufhebung führender Terme der Fluktuationswechselwirkung ergeben. In ersten Experimenten zu diesem Thema wurde z. B. die Dynamik metallischer Nanoteilchen an der Oberfläche von Polymerfilmen unter Verwendung von Photonen-Korrelations-Spektroskopie mit kohärenter Röntgenstreuung unter streifenförmigem Einfall untersucht [162]. In diesem Zusammenhang eröffnen auch experimentelle Untersuchungen der Fluktuationswechselwirkung großer Kolloide an der Grenzfläche von Kolloid-Polymer-Mischungen [90] neue Perspektiven. Die relevanten Längen- und

Zeitskalen dieser Systeme unterscheiden sich stark von den hier hauptsächlich diskutierten Grenzflächen einfacher Fluide [82], deren Eigenschaften häufig in Röntgenstreuexperimenten untersucht werden [109, 110, 163]. Dies erlaubt eine zeitaufgelöste Beobachtung der Kapillarwellen im Ortsraum mit Videomikroskopie [164] anstatt im Fourierraum wie bei Streuexperimenten, woraus sich sowohl theoretisch als auch experimentell neue Herausforderungen und Möglichkeiten ergeben [164]. Computersimulationen bieten die Möglichkeit, die theoretischen Vorhersagen für die Fluktuationswechselwirkungen mit mikroskopischen Modellen für die Fluide und die Kolloide zu verknüpfen und zu testen. In der Tat zeigen erste Untersuchungen der effektiven Wechselwirkungen zwischen zwei großen Kolloiden an der Flüssigkeits-Dampf-Grenzfläche eines Lennard-Jones-Fluids in einer Molekulardynamik-Simulation (vgl. [165]) qualitativ eine sehr gute Übereinstimmung mit den Resultaten der vorliegenden Arbeit [166]. Ein quantitativer Vergleich der Ergebnisse ist allerdings sehr schwierig, da das Kapillarwellenmodell mit den an der Grenzfläche adsorbierten großen Kolloiden bei den in heutigen Computersimulationen technisch erreichbaren Systemgrößen an seine Grenzen stößt.

Teile dieser Arbeit sind in den Artikeln

*Effective forces between colloids at interfaces induced by capillary wavelike fluctuations*, H. Lehle, M. Oettel, and S. Dietrich, *Europhys. Lett* **75**, 174 (2006),

*Importance of boundary conditions for fluctuation-induced forces between colloids at interfaces*, H. Lehle and M. Oettel, *Phys. Rev. E* **75**, 011602 (2007),

*Ellipsoidal particles at fluid interfaces*

H. Lehle, E. Noruzifar, and M. Oettel, eingereicht bei *Eur. Phys. J.*

dargestellt.

# Anhang A

## Multipolentwicklung der Greensfunktion

In diesem Anhang leiten wir die Multipolentwicklung der asymptotischen Form der Greensfunktion,  $G(|\mathbf{x}|) \approx -(1/2\pi) \ln(\gamma_e |\mathbf{x}|/2\lambda_c)$ , für  $r_0 \ll d \ll \lambda_c$  zwischen zwei isolierten und „geladenen“ (Ladungsverteilungen, die den Hilfsfeldern  $\psi_i$  entsprechen) Bereichen ab, die in Abschnitt 4.1 durch  $\partial S_{i,\text{ref}}$  und in Abschnitt 4.4 durch  $S_{i,\text{ref}}$  gegeben sind. Die von uns verwendete Methode ist aus der Elektrostatik bekannt und geht auf Schwinger zurück (vgl. [148], sie wird aber auch von Jackson [149] behandelt) und wird in der Literatur auch als Schwinger-Technik bezeichnet. Durch unsere Vorgehensweise nutzen wir also die Analogie unseres Problems zur zweidimensionalen Elektrostatik aus. Als Ausgangspunkt nehmen wir, dass der Logarithmus die erzeugende Funktion der Gegenbauer-Polynome ist. Mit  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\varphi - \var')}$  und unter Benutzung einiger Eigenschaften der Gegenbauer-Polynome [150] erhalten wir

$$\ln |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \ln r + \sum_{l \geq 1} \frac{1}{l} \left( \frac{r'}{r} \right)^l \cos(l\varphi - l\varphi'), \quad (\text{A.1})$$

wobei wir hier  $r' = |\mathbf{r}'| < r = |\mathbf{r}|$  angenommen haben. Durch Vergleich von Gl. (A.1) mit der Taylorentwicklung des Logarithmus finden wir

$$\frac{(-\mathbf{r}' \cdot \nabla)^l}{l!} \ln r = \begin{cases} \ln r & l = 0 \\ \frac{1}{2l} \left( \frac{r'}{r} \right)^l (e^{i(l\varphi - l\varphi')} + e^{-i(l\varphi - l\varphi')}) & l > 0 \end{cases} . \quad (\text{A.2})$$

Andererseits können wir dies mit den Bezeichnungen  $\xi_{\pm} = \partial_x \pm i\partial_y$  und unter Verwendung von  $\xi_+ \xi_- \ln r = \xi_- \xi_+ \ln r = 0$  auch als

$$\frac{(-\mathbf{r}' \cdot \nabla)^l}{l!} \ln r = \frac{(-1)^l}{l!} \left( \frac{r'}{2} \right)^l (e^{-il\varphi'} \xi_+^l + e^{il\varphi'} \xi_-^l) \ln r \quad (\text{A.3})$$

schreiben. Gleichsetzen der Gln. (A.1) und (A.3) führt dann auf

$$\xi_{\pm}^l \ln r = -(-2)^{l-1} (l-1)! \frac{e^{\pm il\varphi}}{r^l} . \quad (\text{A.4})$$

Falls  $\mathbf{x}_1 = \mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{x}_2 = \mathbf{d} + \mathbf{r}_2$  auf verschiedenen Kreisen  $S_{i,\text{ref}}$  liegen, erhalten wir mit Hilfe von Gl. (A.4) für die Greensfunktion  $G(|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|)$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2\pi} \ln \left( \frac{\gamma_e |\mathbf{d} + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}{2\lambda_c} \right) \\
&= -\frac{1}{2\pi} \ln \left( \frac{\gamma_e d}{2\lambda_c} \right) + \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{l_1, l_2=0 \\ l_1+l_2 \geq 1}} \frac{(-\mathbf{r}_1 \cdot \nabla)^{l_1} (\mathbf{r}_2 \cdot \nabla)^{l_2}}{l_1! l_2!} \ln r \\
&= -\frac{1}{2\pi} \ln \left( \frac{\gamma_e d}{2\lambda_c} \right) \\
&\quad + \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{l_1, l_2=0 \\ l_1+l_2 \geq 1}} \frac{(-r_1)^{l_1} r_2^{l_2}}{l_1! l_2! 2^{l_1+l_2}} \left[ e^{-i(l_1\varphi_1+l_2\varphi_2)} \zeta_+^{l_1+l_2} + e^{i(l_1\varphi_1+l_2\varphi_2)} \zeta_-^{l_1+l_2} \right] \ln r \\
&= -\frac{1}{2\pi} \ln \left( \frac{\gamma_e d}{2\lambda_c} \right) \\
&\quad + \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{l_1, l_2=0 \\ l_1+l_2 \geq 1}} \frac{(-1)^{l_1}}{l_1+l_2} \binom{l_1+l_2}{l_1} \frac{r_1^{l_1} r_2^{l_2}}{2d^{l_1+l_2}} \left[ e^{-i(l_1\varphi_1+l_2\varphi_2)} + e^{i(l_1\varphi_1+l_2\varphi_2)} \right] .
\end{aligned} \tag{A.5}$$

In Abschnitt 4.1 brauchen wir zusätzlich zu Gl. (A.5) noch die Multipolentwicklung von  $G(|\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1|)$  für  $\mathbf{x}_i$ , die auf demselben Kreis liegen, um die Elemente der Selbstenergiematrix in Gl. (4.5) bestimmen zu können. Unter Verwendung von Gl. (A.1) erhalten wir mit  $|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2| = r_0 \sqrt{2 - 2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)}$

$$\begin{aligned}
G(|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|) &\simeq -\frac{1}{2\pi} \ln \left( \frac{\gamma_e r_0}{2\lambda_c} \right) - \frac{1}{4\pi} \ln[2 - 2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1)] \\
&= -\frac{1}{2\pi} \ln \left( \frac{\gamma_e r_0}{2\lambda_c} \right) + \frac{1}{2\pi} \sum_{l \geq 1} \frac{1}{2l} [e^{il\varphi_1 - il\varphi_2} + e^{-il\varphi_1 + il\varphi_2}] .
\end{aligned} \tag{A.6}$$

Allerdings ist die Voraussetzung  $r' < r$  für die Gültigkeit von Gl. (A.1) nicht erfüllt. Deshalb konvergiert die Reihe in Gl. (A.6) nicht und muss hier in einem formalen Sinn aufgefasst werden, da sie nur die Fourierkoeffizienten für eine endliche Anzahl an Moden bereitstellt, die wirklich zur effektiven Wechselwirkung im langreichweitigen Regime beitragen (vgl. Abschnitt 4.1).

## Anhang B

# Casimirkraft zwischen zwei parallelen Linien

In diesem Anhang bestimmen wir die Casimir-Kraftdichte zwischen zwei parallelen, unendlich ausgedehnten Linien  $\partial\Omega_i$ ,  $i = 1, 2$ , im Abstand  $\tilde{h}$ , die eine fluktuierende zweidimensionale Flüssigkeitsgrenzfläche  $u(\mathbf{x})$  begrenzen. Das fluktuierende Höhenfeld  $u(\mathbf{x})$  verschwindet auf den Rändern,  $u(\partial\Omega_i) = 0$  (Dirichlet-Randbedingungen). Bei der Berechnung orientieren wir uns an einer Arbeit von Li und Kardar, die einen allgemeinen Ausdruck für die Casimir-Wechselwirkung zwischen parallelen Flächen in einer korrelierten Flüssigkeit bestimmt und dann für den dreidimensionalen Fall explizit ausgewertet haben [51, 120]. Wir werden eine analoge Rechnung nun in zwei Dimensionen durchführen. Dabei gehen wir – analog zu der Darstellung (3.28) für  $\mathcal{Z}_{\text{fluc}}$  in Kapitel 3 – von dem Funktionalintegralausdruck

$$\mathcal{Z}_{\text{pl}} = \int \mathcal{D}u \prod_{i=1}^2 \int \mathcal{D}\psi_i \exp \left( -\frac{\gamma}{2k_{\text{B}}T} \int_{\Omega} d^2x [(\nabla u)^2 + \lambda_c^{-2} u^2] + i \sum_{i=1}^2 \int_{\partial\Omega_i} dl_i \psi_i(\mathbf{x}_i) u(\mathbf{x}_i) \right) \quad (\text{B.1})$$

für die Zustandsfunktion  $\mathcal{Z}_{\text{pl}}$  aus. Die  $\delta$ -Funktionen, die das Verschwinden des Grenzflächenfeldes  $u$  auf den Rändern  $\partial\Omega_i$  sicherstellen, haben wir mit Hilfe der auf den Linien  $\partial\Omega_i$  definierten Hilfsfelder  $\psi_i$  durch ihre Fourierdarstellung ersetzt (vgl. Kapitel 4). Ausführen des Integrals über  $u$  führt auf

$$\mathcal{Z}_{\text{pl}} = \int \prod_{i=1}^2 \mathcal{D}\psi_i \exp \left( -\frac{k_{\text{B}}T}{2\gamma} \sum_{i,j=1}^2 \int_{\partial\Omega_i} dl_i \int_{\partial\Omega_j} dl_j \psi(\mathbf{x}_i) G(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}'_j) \psi(\mathbf{x}'_j) \right) \quad (\text{B.2})$$

mit der Greensfunktion  $G$  des Kapillarwellen-Hamiltonian (die wir hier aber im Gegensatz zu den früheren Rechnungen in einer Streifengeometrie auswerten müssen). Aus Gl. (B.2) erhalten wir für die freie Energie den Ausdruck  $\mathcal{F}_{\text{pl}} = -\frac{1}{2}k_{\text{B}}T \ln \det \mathbf{M}|_{\text{reg}}$ , wobei  $|_{\text{reg}}$  eine geeignete Regularisierung (auf die wir gleich noch einmal zurückkommen)

des Funktionalintegrals bedeutet und die Matrix durch

$$\mathbf{M}(x_i, x_j) = \begin{pmatrix} G(x_i - x_j, 0) & G(x_i - x_j, \tilde{h}) \\ G(x_i - x_j, \tilde{h}) & G(x_i - x_j, 0) \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

gegeben ist. Dabei haben wir das Koordinatensystem in der Ebene  $z = 0$  so gewählt, dass die Geraden  $\partial\Omega_i$  parallel zur  $x$ -Achse sind. Wegen der Translationssymmetrie des Systems kann  $\mathbf{M}$  im Fourierraum diagonalisiert werden [51]:

$$\tilde{\mathbf{M}}(p, q) = 2\pi \delta(p + q) \begin{pmatrix} \tilde{G}(p, 0) & \tilde{G}(p, \tilde{h}) \\ \tilde{G}(p, \tilde{h}) & \tilde{G}(p, 0) \end{pmatrix}. \quad (\text{B.4})$$

Die eindimensionalen Fouriertransformierten  $\tilde{G}(p, y)$  parallel zu den  $\partial\Omega_i$  können mit Hilfe des Residuensatzes aus den zweidimensionalen Fouriertransformierten der Green-schen Funktion des Kapillarwellen-Hamiltonian berechnet werden:

$$\begin{aligned} \tilde{G}(p, y) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ipx} G(x, y) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ipx} \int \frac{d^2p'}{(2\pi)^2} \frac{e^{ip'_x x + ip'_y y}}{p_x'^2 + p_y'^2 + \lambda_c^{-2}} = \frac{e^{-y\sqrt{p^2 + \lambda_c^{-2}}}}{2\sqrt{p^2 + \lambda_c^{-2}}}. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Mit den Beziehungen  $\ln(\det \mathbf{M}) = \text{tr}(\ln \mathbf{M})$  (für symmetrische Matrizen) und

$$\begin{aligned} \text{tr} \ln \begin{pmatrix} \mathbb{1} & \mathbf{A} \\ \mathbf{A} & \mathbb{1} \end{pmatrix} &= \text{tr} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{A} \\ \mathbf{A} & \mathbf{0} \end{pmatrix}^n \\ &= 2 \text{tr} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n} \mathbf{A}^{2n} \\ &= \text{tr} \ln (\mathbb{1} - \mathbf{A}^2) \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

und unter Verwendung von Gl. (B.5) können wir die Spur über alle  $p$  ausführen und erhalten für die freie Energie pro Linienelement im Limes  $\lambda_c \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{F}}_{2d} &= k_B T \int \frac{dp}{2\pi} \left\{ \ln \tilde{G}(p) + \frac{1}{2} \ln \left[ 1 - \left( \frac{\tilde{G}(p, \tilde{h})}{\tilde{G}(p, 0)} \right)^2 \right] \right\} \\ &= -k_B T \frac{\pi}{24\tilde{h}}. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Der erste Term im Integral in Gl. (B.7) stellt einen (divergenten) Selbstenergieterm dar, der unabhängig vom Abstand  $\tilde{h}$  der beiden Linien ist und deswegen nicht zur Wechselwirkung beiträgt. Die Selbstenergiebeiträge  $\tilde{G}(p, 0)$  stellen allerdings im zweiten Term die korrekte Normierung der Wechselwirkung sicher und sorgen so für die oben angesprochene Regularisierung (vgl. hierzu auch Abschnitt 4.1 und [51, 120]). Für die Casimir-Kraft pro Linienelement ergibt sich aus Gl. (B.7)

$$f_{2d} = -\frac{\partial}{\partial \tilde{h}} \bar{\mathcal{F}}_{2d} = -k_B T \frac{\pi}{24\tilde{h}^2}. \quad (\text{B.8})$$

# Anhang C

## Kontaktlinienbeitrag zur freien Energie für Ellipsoide

Hier bestimmen wir die Koeffizienten  $R_{ij}$ ,  $i, j \in \{z, \alpha\}$ , die in zweiter Ordnung in der funktionalen Taylorentwicklung für den Kontaktlinienbeitrag  $\mathcal{F}_b$  zur freien Energie  $\mathcal{F}_{\text{Ell}}$  in Gl. (7.12) auftreten. Diese sind durch die zweite Variation von  $\mathcal{F}_b$  nach der Kontaktlinienhöhe  $\tilde{v}_\varphi = v(r(\varphi)) - \Delta h$  und dem Winkel  $\alpha$  bestimmt, den die große Ellipsoidhalbachse mit der Ebene  $z = 0$  einschließt. Wie wir gleich zeigen werden, ist es sinnvoll, die Beiträge  $\gamma_{\text{I}}\Delta A_{\text{I}} + \gamma_{\text{II}}\Delta A_{\text{II}} = \gamma \cos \theta \Delta A_{\text{I}}$  von der Änderung der Ellipsoidoberfläche in Kontakt mit Fluid I bzw. II und den Beitrag  $\gamma\Delta A_{\text{proj}}$ , der von der Änderung der projizierten Meniskusfläche stammt, getrennt zu behandeln. Dazu zerlegen wir  $\mathcal{F}_b = \mathcal{F}_b[u(r(\varphi)) - h, \alpha]$  in einem Gedankenexperiment wie folgt in zwei Teile: (1) Im ersten Schritt drehen wir den Ellipsoid bei fest auf der Kolloidoberfläche haftender Kontaktlinie um den Winkel  $\alpha$ . Dann ist  $\Delta A_{\text{I}} = 0$ , der einzige Beitrag zu  $\Delta \mathcal{H}_b$  kommt von  $\Delta A_{\text{proj}}$ . (2) In einem zweiten Schritt lassen wir die Kontaktlinie frei: Dann tragen sowohl  $\Delta A_{\text{I}}$  als auch  $\Delta A_{\text{proj}}$  zu  $\mathcal{F}_b$  bei. Diese Aufspaltung ist notwendig, da sich durch die Drehung des Ellipsoids das Oberflächenmaß der Ellipsoidoberfläche (in der Monge-Parametrisierung in Gl. (7.6)) ändert, da  $z_{\text{Ell}} = z_{\text{Ell}}(\alpha)$  gilt. Um die Rechnung mit der  $\alpha$ -abhängigen Oberflächenparametrisierung  $z_{\text{Ell}}(\alpha)$  zu vermeiden, werden wir  $\Delta A_{\text{I}}$  in körpereigenen Koordinaten des Ellipsoids berechnen (dann können wir statt der Drehung des Ellipsoids – bei „ruhender“ Grenzfläche – die (inverse) Drehung der Kontaktlinie auf der Kolloidoberfläche betrachten). In einer getrennten Rechnung werden wir die Änderung  $\Delta A_{\text{proj}}$  des projizierten Meniskus betrachten. Hierbei können die Schritte (1) und (2) allerdings gemeinsam behandelt werden.

Wir wählen das Koordinatensystem so, dass die große Halbachse in der Referenzkonfiguration in  $x$ -Richtung zeigt, so dass der Ellipsoid um die  $y$ -Achse gedreht wird (die hier durch den Ellipsoidmittelpunkt gehen soll). Allerdings werden wir das Integral für  $\Delta A_{\text{I}}$  in Gl. (7.6) in kartesische Koordinaten umschreiben, da dann die Parametrisierung der auf der Ellipsoidoberfläche gedrehten Kontaktlinie einfacher ist. Dann können

wir für die beiden Beiträge zu  $\mathcal{F}_b$  in Gl. (7.6)

$$\Delta A_{I,i} = \int_0^\pi d\varphi' \int_{x'_{\text{ref}}^+}^{x'^+} dx' \int_{y'_{\text{ref}}^+}^{y'^+} dy' \delta\left(\varphi' - \arctan \frac{y'}{x'}\right) \sqrt{g(x', y')} \quad (\text{C.1})$$

$$+ \int_\pi^{2\pi} d\varphi' \int_{x'_{\text{ref}}^-}^{x'^-} dx' \int_{y'_{\text{ref}}^-}^{y'^-} dy' \delta\left(\varphi' - \pi - \arctan \frac{y'}{x'}\right) \sqrt{g(x', y')}$$

$$\Delta A_{\text{proj}} = - \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{r_0(\varphi)}^{r_0+\Delta r(\varphi)} dr r \quad (\text{C.2})$$

schreiben. Dabei wird für  $\Delta A_I$  über die körpereigenen (gestrichenen) Koordinaten des gedrehten Ellipsoids integriert, bei denen die  $x'$ -Achse stets mit der großen Halbachse zusammenfällt. Die Integralgrenzen  $y^{\pm'}$ ,  $x^{\pm'}$  stellen die Projektion der gedrehten Kontaktlinie auf die Ebene  $z' = 0$  dar (während die Fläche  $A_{I,\text{ref}}$  in der Referenzkonfiguration natürlich unabhängig von  $\tilde{v}_\varphi$  und  $\alpha$  ist). In Gl. (C.2) gibt  $r_0(\varphi) + \Delta r(\varphi)$  die projizierte Kontaktlinie bei gedrehtem Kolloid oder einer Verschiebung  $\tilde{v}_\varphi$  an. In Gl. (C.1) haben wir noch die Determinante

$$g' = 1 + |\nabla z'_{\text{Ell}}|^2$$

$$= 1 + (1 - e^2)^2 \frac{x'^2}{z'^2} + \frac{y'^2}{z'^2} \quad (\text{C.3})$$

des metrischen Tensors der Ellipsoidoberfläche eingeführt. Die Integralgrenzen in den Gln. (C.1) und (C.2) sind durch die Lage der Kontaktlinie bestimmt. Um die Flächenänderungen bei einer Variation der Kontaktlinie (durch Verschieben um  $\tilde{v}_\varphi$  oder durch Drehung des Ellipsoids um  $\alpha$ ) zu berechnen, müssen wir also die Ableitungen nach den Integralgrenzen betrachten.

Bei vorgegebener Höhe<sup>1</sup>  $\tilde{v}_\varphi$  der Kontaktlinie als Funktion des Polarwinkels  $\varphi$  ändert sich mit einer Drehung des Ellipsoids um den Winkel  $\alpha$  der Radius  $\tilde{r}(\varphi) = r_0(\varphi) + \Delta r(\varphi)$  der projizierten Kontaktlinie (vgl. Abb. C.1). Die „neue“ Schnittlinie von Meniskus und gedrehter Ellipsoidoberfläche erfüllt die „Ellipsoidbedingung“

$$F = b^2 - \tilde{z}'^2 - y'^2 - (1 - e^2)x'^2 \equiv 0, \quad (\text{C.4})$$

wobei  $\tilde{z}(\varphi) = u(\varphi) - h = u_{\text{ref}}(r_0(\varphi)) - h_{\text{ref}} + \tilde{v}_\varphi$  die Höhe der Kontaktlinie relativ zum Ellipsoidmittelpunkt ist und die gestrichenen Koordinaten

$$x' = \tilde{z} \sin \alpha + x(\varphi, \alpha) \cos \alpha, \quad (\text{C.5})$$

$$z' = \tilde{z} \cos \alpha - x(\varphi, \alpha) \sin \alpha, \quad (\text{C.6})$$

$$y' = y \quad (\text{C.7})$$

<sup>1</sup>Die Höhe der Kontaktlinie relativ zum Ellipsoidmittelpunkt ist durch  $\tilde{z}(\varphi) = u(\varphi) - h = u_{\text{ref}}(r_0(\varphi)) - h_{\text{ref}} + \tilde{v}_\varphi$  gegeben. Da die Referenzkontaktlinie  $u_{\text{ref}}(r_0(\varphi)) - h_{\text{ref}}$  fest vorgegeben ist, entsprechen Variationen nach der Kontaktlinienhöhe relativ zum Ellipsoidmittelpunkt Variationen nach  $\tilde{v}_\varphi$ ,  $\delta \Delta A_{\text{proj}} / \delta \tilde{v}_\varphi = \delta \Delta A_{\text{proj}} / \delta \tilde{z}_\varphi$ .

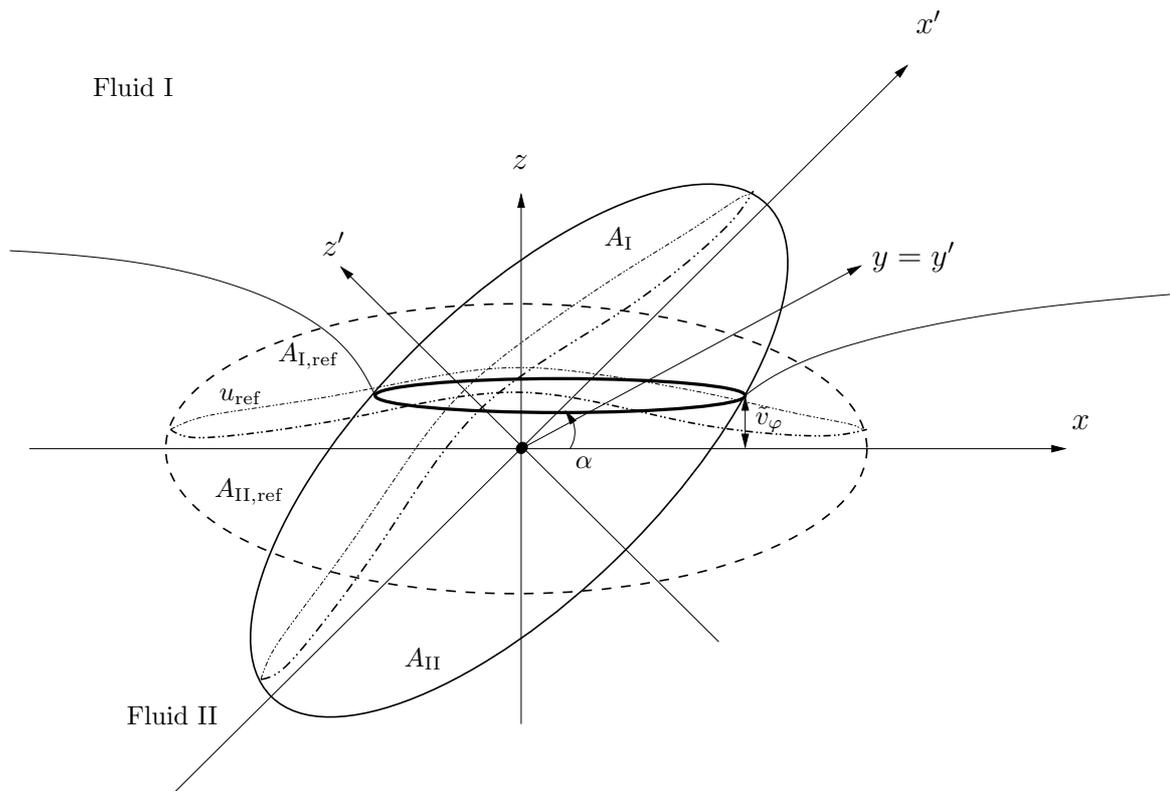


Abbildung C.1: Schematische Darstellung des gedrehten Ellipsoids mit der Kontaktlinie  $\tilde{v}_\varphi$  und den Flächen  $A_{I/II}$  in Kontakt mit den Fluiden I/II. Die Referenzkonfiguration mit der Referenzkontaktlinie  $u_{\text{ref}}(\varphi)$  und den Flächen  $A_{I/II,\text{ref}}$  ist gestrichelt eingezeichnet. Gestrichelte Koordinaten beziehen sich auf das körperfeste Koordinatensystem des gedrehten Ellipsoids, das ungestrichelte Koordinatensystem ist raumfest.

die Lage der Kontaktlinie im körpereigenen Koordinatensystem des um die  $y$ -Achse gedrehten Ellipsoids angeben.

Zunächst bestimmen wir nun die Ableitungen der projizierten Kontaktlinie  $\tilde{r}(\varphi)$ , die bei der Variation der projizierten Meniskusfläche  $\Delta A_{\text{proj}}$  nach  $\tilde{v}_\varphi$  und  $\alpha$  auftreten. Mit  $x = \tilde{r}(\varphi) \cos \varphi$  und  $y = \tilde{r}(\varphi) \sin \varphi$  und unter Verwendung der Gln. (C.5)-(C.7) wird Gl. (C.4) zu einer impliziten Funktion für den Radius  $\tilde{r}(\varphi, \tilde{z}, \alpha)$  der projizierten Kontaktlinie am gedrehten Ellipsoid (dabei gibt  $\tilde{r}$  den polaren Radius im raumfesten Koordinatensystem an!). Aus dieser impliziten Funktion  $F$  können wir

$$\left( \frac{\partial \tilde{r}}{\partial z} \right)_{\varphi, \text{ref}} = - \frac{\partial F / \partial z}{\partial F / \partial r} \Big|_{\text{ref}} = - \frac{z_0 / r_0}{1 - e^2 \cos^2 \varphi} \quad (\text{C.8})$$

berechnen. Der Index in Gl. (C.8) bedeutet, dass die Kontaktlinie hier bei festgehaltenem  $\varphi$  variiert wird und die Ableitung anschließend in der Referenzkonfiguration ausgewertet wird, um die  $\Delta A_{\text{proj}}$  entwickelt wird. Analog zu Gl. (C.8) lassen sich  $(\partial \tilde{r} / \partial \alpha)_{\varphi, \text{ref}}$  und alle weiteren für die Funktionalableitung von  $\Delta A_{\text{proj}}$  nach den Integralgrenzen in Gl. (C.2) benötigten partiellen Ableitungen bestimmen.

Zur Bestimmung der Ableitungen von  $\Delta A_I$  nach den Integralgrenzen in Gl. (C.1) berechnen wir die (passiv) gedrehte Kontaktlinie  $(\tilde{x}', \tilde{y}', \tilde{z}')$  in körpereigenen Koordinaten explizit, indem wir unter Verwendung von  $x = \tilde{r}(\varphi) \cos \varphi$  und  $y = \tilde{r}(\varphi) \sin \varphi$  in den Gln. (C.5)-(C.7) die Funktion  $F$  in Gl. (C.4) nach dem Radius  $\tilde{r}(\varphi)$  der projizierten Kontaktlinie auflösen. Dann verwenden wir wiederum die Gln. (C.5)-(C.7) für die Umrechnung zwischen dem körperfesten Koordinatensystem des Ellipsoids (gestrichen) und dem raumfesten Koordinatensystem zur Bestimmung der partiellen Ableitungen  $\partial x^{\pm'}/\partial \tilde{z}$  und  $\partial x^{\pm'}/\partial \alpha$ . Analog lassen sich die zweiten Ableitungen von  $x^{\pm'}$  sowie die Ableitungen von  $y^{\pm'}$  bestimmen.

Für die zweite Variation der beiden Integrale aus Gl. (C.1) und Gl. (C.2) bei einer Verschiebung  $\delta \tilde{v}_\varphi$  der Kontaktlinie auf der Ellipsoidoberfläche aus ihrer Referenzposition  $z_0(\varphi) = u_{\text{ref}}(\varphi) - h_{\text{ref}}$  erhalten wir schließlich

$$\begin{aligned} \delta^2 \Delta A_I &= \int_{y^{-'}}^{y^{+'}} dy' \left\{ \sqrt{g'} \left( \frac{\partial^2 x^{+'}}{\partial \tilde{z}^2} \right)_\varphi + \left( \frac{\partial \sqrt{g'}}{\partial \tilde{z}} \right)_\varphi \left( \frac{\partial x^{+'}}{\partial \tilde{z}} \right)_\varphi \right\}_{\text{ref}} (\delta \tilde{v}_\varphi)^2 \quad (\text{C.9}) \\ &+ \int_{x^{-'}}^{x^{+'}} dx' \left\{ \sqrt{g'} \left( \frac{\partial^2 y^{+'}}{\partial \tilde{z}^2} \right)_\varphi + \left( \frac{\partial \sqrt{g'}}{\partial \tilde{z}} \right)_\varphi \left( \frac{\partial y^{+'}}{\partial \tilde{z}} \right)_\varphi \right\}_{\text{ref}} (\delta \tilde{v}_\varphi)^2 \\ &+ [(\partial x^{+'}, \partial y^{+'}) \longrightarrow (\partial x^{-'}, \partial y^{-'})], \end{aligned}$$

$$\delta^2 \Delta A_{\text{proj}} = - \int_0^{2\pi} d\varphi \left\{ \left( \frac{\partial^2 r}{\partial \tilde{z}^2} \right)_\varphi + \left( \frac{\partial r}{\partial \tilde{z}} \right)_\varphi^2 \right\}_{\text{ref}} (\delta \tilde{v}_\varphi)^2, \quad (\text{C.10})$$

wobei wir hier im Ausdruck für  $\delta^2 \Delta A_I$  nur die Ableitungen nach den oberen Integralgrenzen explizit zeigen. Die analogen Ableitungen nach den unteren Integralgrenzen sind über die Ersetzungsregeln in den eckigen Klammern gegeben.

Die partiellen Ableitungen in den Gln. (C.9) und (C.10) lassen sich nach den oben besprochenen Vorschriften bestimmen und müssen in der Referenzkonfiguration (ref)  $\tilde{v}_\varphi = 0$  und  $\alpha = 0$  ausgewertet werden. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass in der Referenzkonfiguration ( $\alpha = 0$ ) das körperfeste (gestrichene) Koordinatensystem mit dem ursprünglichen raumfesten übereinstimmt. Unter Verwendung der Beziehungen  $dx'_{\text{ref}} = r_0/(2 \sin \varphi) d\varphi$  und  $dy'_{\text{ref}} = r_0/(2 \cos \varphi) d\varphi$  (vgl. Gl. (C.1)) lassen sich die Integrale wieder in Polarkoordinaten (bzgl.  $\partial S_{\text{ref}}$ ) umschreiben, so dass wir nach einigen Umformungen die Gln. (C.9) und (C.10) zu

$$\delta^2 \Delta A_{\text{proj}} + \cos \theta \delta^2 \Delta A_I = \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{b^2 \sin^2 \theta}{r_0(\varphi)^2 (1 - e^2 \cos^2 \varphi)^2} (\delta \tilde{v}_\varphi)^2 \quad (\text{C.11})$$

zusammenfassen können. Aus Gl. (C.11) lesen wir schließlich den in Gl. (7.13) angegebenen Ausdruck für den Koeffizienten  $R_{zz}$  der funktionalen Taylorentwicklung des Kontaktlinienbeitrags  $\mathcal{F}_b$  ab.

Die Koeffizienten  $R_{z\alpha}$  und  $R_{\alpha\alpha}$  erhalten wir in einer analogen Rechnung, indem wir die Funktionalableitungen  $\delta^2 \Delta A_{\text{proj}/I} / \delta \tilde{v}_\varphi \delta \alpha$  und  $\delta^2 \Delta A_{\text{proj}/I} / \delta \alpha^2$  betrachten.

# Literaturverzeichnis

- [1] A. Boeker, J. He, T. Emrick, and T. P. Russell, *Soft Matter* **3**, 1205 (2007).
- [2] B. P. Binks and T. S. Horozov (eds.), *Colloidal Particles at Liquid Interfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- [3] J. D. Joannopoulos, *Nature* **414**, 257 (2001).
- [4] K. J. Strandberg, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 161 (1988).
- [5] K. Zahn, R. Lenke, and G. Maret, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2721 (1999).
- [6] P. Keim, G. Maret, and H. H. von Grnberg, *Phys. Rev. E* **75**, 031402 (2007).
- [7] P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 569 (1980).
- [8] F. Bresme and M. Oettel, *J. Phys.:Condens. Matter* **19**, 413101 (2007).
- [9] F. Ghezzi and J. C. Earnshaw, *J. Phys: Condens. Matt.* **9**, L517 (1997).
- [10] F. Ghezzi, J. C. Earnshaw, M. Finnis, and M. McCluney, *J. Colloid Interface Sci.* **238**, 433 (2001).
- [11] J. Ruiz-Garcia and B. I. Ivlev, *Mol. Phys.*, **95**, 371 (1998).
- [12] J. Ruiz-Garcia, R. Gamez-Corrales, and B. I. Ivlev, *Phys. Rev. E* **58**, 660 (1998).
- [13] D. Stamou, C. Duschl, and D. Johannsmann, *Phys. Rev. E* **62**, 5263 (2000).
- [14] M. Quesada-Perez, A. Moncho-Jorda, F. Martinez-Lopez, and R. Hidalgo-Alvarez, *J. Chem. Phys.* **115**, 10897 (2001).
- [15] R. P. Sear, S.-W. Chung, G. Markovich, W. M. Gelbart, and J. R. Heath, *Phys. Rev. E* **59**, R6255 (1999).
- [16] W. Chen, S. Tan, T.-K. Ng, W. T. Ford, and P. Tong, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 218301 (2005).
- [17] M. G. Nikolaides, A. R. Bausch, M. F. Hsu, A. D. Dinsmore, M. P. Brenner, C. Gay, and D. A. Weitz, *Nature* **424**, 1014 (2003).

- [18] D. Frydel, S. Dietrich, and M. Oettel, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 118302 (2007).
- [19] P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quere, *Capillarity and Wetting Phenomena* (Springer-Verlag, Heidelberg, 2002).
- [20] P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Particles at Fluid Interfaces and Membranes*, (Elsevier, Amsterdam, 2001)
- [21] N. Bowden, A. Terford, J. Carbeck, and G. M. Whitesides, *Science* **276**, 233 (1997).
- [22] R. Evans, *Adv. Phys.* **28**, 143 (1979).
- [23] R. Evans, *Density Functionals in the Theory of Nonuniform Fluids*, in *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, ed. by D. Henderson (Dekker, New York, 1992).
- [24] R. Evans, *Microscopic Theories of Simple Fluids and their Interfaces*, in *Les Houches, Session XLVIII, 1988 – Liquides aux interfaces/Liquids at interfaces*, ed. by J. Charvolin, J. F. Joanny and J. Zinn-Justin (North Holland, Amsterdam, 1990)
- [25] J. P. Hansen and I. McDonald, *Theory of Simple Liquids*. (Academic Press, 1986).
- [26] R. A. McGough, and M. D. Miller, *Phys. Rev. A* **34**, 457 (1986).
- [27] A. Kovalenko, and F. Hirata, *Phys. Chem. Phys. Chem.* **7**, 1785 (2005).
- [28] M. Oettel, *J. Phys: Condens. Matter* **17**, 429 (2005).
- [29] M. Oettel, A. Dominguez and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **71**, 051401 (2005).
- [30] S. Safran, *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes* (Westview Press, Boulder, 1994).
- [31] M. P. Gelfand and M. E. Fisher, *Int. Jour. Thermophys.* **9**, 713 (1988)
- [32] M. P. Gelfand and M. E. Fisher, *Physica A* **166**, 1 (1990)
- [33] D. Jasnow, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 1059 (1984).
- [34] D. Jasnow, *Renormalization Group Theory of Interfaces*, in *Phase Transitions and Critical Phenomena* **10**, ed. by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic, London, 1986).
- [35] F. P. Buff, R. A. Lovett, and F. H. Stillinger, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 621 (1965).
- [36] P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov, I. B. Ivanov, and K. Nagayama, *J. Coll. Int. Sc.* **151**, 79 (1992).
- [37] V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky, V. N. D. Denkov, and K. Nagayama, *J. Coll. Int. Sc.* **157**, 100 (1993).

- [38] P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Advances in Colloid and Interface Science* **85**, 145 (2000).
- [39] A. Würger, and L. Foret, *J. Phys. Chem. B* **109**, 16435 (2005).
- [40] M. Oettel, A. Domiguez and S. Dietrich, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, L337 (2005).
- [41] J. C. Loudet, A. M. Alsayed, J. Zhang, and A. G. Yodh, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 018301 (2005).
- [42] E. A. v. Nierop, M. A. Stijnman, and S. Hilgenfeldt, *Europhys. Lett.* **72**, 671 (2005).
- [43] H. Kleinert, *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics and Polymer Physics* (2nd edn.) (World Scientific, Singapore, 1995)
- [44] H. B. G. Casimir, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.* **51**, 793 (1948).
- [45] M. E. Fisher and P.-G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. B* **287**, 207 (1978).
- [46] M. Krech, *The Casimir Effect in Critical Systems* (World Scientific, Singapore, 1994)
- [47] M. Kardar and R. Golestanian, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1233 (1999).
- [48] N. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group* (Addison Wesley Publishing Company, Reading (Mass.), 1992).
- [49] D. J. Amit and V. Martín-Mayor, *Field Theory, Renormalization Group and Critical Phenomena* 3rd ed. (World Scientific, Singapore, 2005).
- [50] A. Ajdari, L. Peliti, and J. Prost, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1481 (1991).
- [51] H. Li and M. Kardar, *Phys. Rev. A* **46**, 6490 (1992).
- [52] M. E. Fisher, *Interfaces: Fluctuations, Interactions and related Transitions in Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*, Proceedings of the Fifth Jerusalem Winter School, ed. by D. R. Nelson, T. Piran, and S. Weinberg (World Scientific, Singapore, 1989).
- [53] R. Golestanian, M. Goulian and M. Kardar *Phys. Rev. E* **54**, 6725 (1996).
- [54] M. Goulian, R. Bruinsma, and P. Pincus, *Europhys. Lett.* **22**, 145 (1993); **23**, 155(E) (1993).
- [55] R. Bruinsma, M. Goulian and P. Pincus, *Biophys. J.* **67**, 746 (1994).
- [56] J.-M. Park and T. C. Lubenky, *J. Phys. I. France* **6**, 1217 (1996).

- [57] R. Netz and P. Pincus, Phys. Rev. E **52**, 4114 (1995).
- [58] R. Netz, J. Phys. I. France **7**, 833 (1997).
- [59] D. S. Dean and M. Manghi, Phys. Rev. E **74**, 021916 (2006).
- [60] T. R. Weikl, Phys. Rev. E **66**, 061915 (2002).
- [61] T. R. Weikl, Europhys. Lett. **54**, 547 (2001).
- [62] W. Helfrich and T. R. Weikl, Eur. Phys. J. E **5**, 423 (2001).
- [63] R. Holzlöhner and M. Schoen, Eur. Phys. J. B **12**, 413 (1999).
- [64] W. Helfrich, Z. Naturforsch. **28C**, 693 (1973).
- [65] S. K. Lamoreaux, Phys. Rev. Lett. **78**, 5 (1997).
- [66] V. M. Mostepanenko and N. N. Trunov, *The Casimir Effect and its Applications*, (Clarendon Press, Oxford, 1997).
- [67] K. A. Milton, *The Casimir Effect – Physical Manifestations of Zero-Point Energy* (World Scientific, Singapur, 2001).
- [68] M. Bordag, U. Mohideen and V. M. Mostepanenko, Phys. Rep. **353**, 1 (2001).
- [69] T. Emig, R. L. Jaffe, M. Kardar, and A. Scardicchio, Phys. Rev. Lett. **96**, 080403 (2006).
- [70] R. L. Jaffe and A. Scardicchio, Phys. Rev. Lett., **92**, 070402 (2004).
- [71] B. Derjaguin, Kolloid-Zeitschrift **69**, 155 (1934).
- [72] H. Gies, and K. Klingmüller, Phys. Rev. Lett. **96**, 220401 (2006).
- [73] R. Büscher and T. Emig, Phys. Rev. A **69**, 062101 (2004).
- [74] R. Golestanian, Phys. Rev. E **62**, 5242 (2000).
- [75] L. Foret, and A. Wuerger, Phys. Rev. Lett. **92**, 58302 (2004).
- [76] A. Dominguez, M. Oettel, and S. Dietrich, Europhys. Lett. **77**, 68002 (2007).
- [77] J. B. Fournier and P. Galatola, Phys. Rev. E **65**, 031601 (2002)
- [78] K. R. Danov, P. A. Kralchevsky, B. N. Naydenov and G. Brenn, J. Coll. Int. Sc. **287**, 121 (2005).
- [79] J. C. Loudet, A. G. Yodh, and B. Pouligny, Phys. Rev. Lett. **97**, 018304 (2006)
- [80] P. Yang and F. Kim, ChemPhysChem **3**, 503 (2002).

- [81] M. G. Basavaraj, G. G. Fuller, J. Fransaer, and J. Vermant, *Langmuir* **22**, 6605 (2006).
- [82] K. Mecke, *Physik Journal* **3**, 23 (2004).
- [83] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics* (Pergamon Press, Oxford, 1966).
- [84] H. Römer und T. Filk, *Statistische Mechanik* (VCH, Weinheim, 1994).
- [85] J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, 2nd ed. (Dover Publications, New York, 2002)
- [86] S. Dietrich and M. Napiorkowski, *Physica A* **177**, 437 (1991).
- [87] M. Napiorkowski and S. Dietrich, *Z. Phys. B – Condensed Matter* **89**, 263 (1992).
- [88] M. Napiorowski and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **47**, 1836 (1993)
- [89] K. R. Mecke and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **59**, 6766 (1999).
- [90] D. G. A. I. Aarts, M. Schmidt, and H. N. W. Lekkerkerker, *Science* **304**, 847 (2004).
- [91] M. S. Jhon, R. C. Desai, and J. S. Dahler, *J. Chem. Phys.* **68**, 5615 (1978).
- [92] M. Grant and R. C. Desai, *Phys. Rev. A* **27**, 2577 (1983).
- [93] M. V. von Smoluchowski, *Ann. Phys.* **25**, 205 (1908).
- [94] L. Mandelstam, *Ann. Phys.* **41**, 609 (1913).
- [95] K. R. Mecke and S. Dietrich, *J. Chem. Phys.* **123**, 204723 (2005).
- [96] M. Chaichian and A. Demichev, *Path Integrals in Physics* (IoP, Bristol, 2001).
- [97] J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* **67**, 3106 (1977).
- [98] D. Bedeaux and J. D. Weeks, *J. Chem. Phys.* **82**, 972 (1985).
- [99] M. Kardar, *Statistical Physics of Fields*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2007)
- [100] S. Coleman, *Aspects of Symmetry*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1985).
- [101] A. Lindner, *Grundkurs Theoretische Physik*, 2. Aufl. (Teubner, Stuttgart, 1997).
- [102] T. Hiester, *Grenzflächenfluktuationen binärer Flüssigkeiten* (Dissertation, Stuttgart, 2005).
- [103] M. Oettel, *Phys. Rev. E* **69**, 41404 (2004).

- [104] P.-M. König, R. Roth, and K. R. Mecke, Phys. Rev. Lett. **93**, 160601 (2004).
- [105] M. S. Wertheim, J. Chem. Phys. **65**, 2377 (1976)
- [106] M. E. Fisher, J. Math. Phys. **5**, 944 (1964).
- [107] H. W. Diehl, D. M. Kroll and H. Wagner, Z. Physik B **36**,329 (1980).
- [108] J. D. van der Waals, Zeitschrift Physikalische Chemie **13**, 657 (1894).
- [109] C. Fradin, A. Braslau, D. Luzet, D. Smilgies, M. Alba, N. Boudet, K. Mecke and J. Daillant, Nature **403**, 871 (2000).
- [110] S. Mora, J. Daillant, K. Mecke, D. Luzet, A. Braslau, M. Alba, and B.Struth, Phys. Rev. Lett. **90**, 216101 (2003).
- [111] T. Hiester, S. Dietrich, and K. Mecke, J. Chem. Phys. **125**, 184701 (2006).
- [112] S. Dietrich, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 9127 (1996)
- [113] T. Hiester, *persönliche Mitteilung* (2007).
- [114] S. Dietrich, Physik Journal **1**, 57 (2002).
- [115] P. Tarazona, R. Checa, and E. Chacón, Phys. Rev. Lett. **99**, 196101 (2007).
- [116] R. L. C. Vink, J. Horbach, and K. Binder, J. Chem. Phys. **122**, 134905 (2005).
- [117] A. Milchev and K. Binder, Europhys. Lett. **59**, 81 (2002).
- [118] Y. Nonomura, S. Komura, and K. Tsujii, Langmuir **20**, 11821 (2004)
- [119] M. Bordag, D. Robaschik, and E. Wiecek, Ann. Phys. **165**, 192 (1985).
- [120] H. Li and M. Kardar, Phys. Rev. Lett. **67**, 3275 (1991).
- [121] N. D. Vassileva, D. v. d. Ende, F. Mugele, and J. Mellema, Langmuir **21**, 11190 (2005).
- [122] H. Kaidi, T. Bickel and K. Benhamou, Europhys. Lett. **69**, 15 (2005).
- [123] D. B. Abraham, F. H. L. Essler, and A. Maciolek, Phys. Rev. Lett. **98**, 170602 (2007).
- [124] C. Bachas, P. Le Doussal, and K. J. Wiese, preprint (hep-th/0606247).
- [125] B. V. Derjaguin, I. I. Abrikosova, and E. M. Lifshitz, Q. Rev. Chem. Soc. **10**, 295 (1956).
- [126] V. A. Parsegian, *Van der Waals Forces* (Cambridge University Press, New York, 2006).

- [127] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions* (Cambridge University Press, New York, 1995).
- [128] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface Forces* (Academic Press, London, 1992).
- [129] J. Mahanty, B. W. Ninham, *Dispersion Forces*, (Academic Press, London, 1976)
- [130] J. Blocki, J. Randrup, W. J. Swiatecki, and C. F. Tsang, *Ann. Phys.* **105**, 427 (1977).
- [131] R. Büscher and T. Emig, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 133901 (2005).
- [132] T. Emig, *Geometry Dependence of Casimir Forces beyond the Proximity Approximation*, in *Quantum Field Theory under the Influence of External Conditions*, ed. by K. Milton (Rinton Press, Princeton, 2004).
- [133] J. Zinn-Justin, *Quantum Field Theory and Critical Phenomena* 4th edition (Clarendon Press, Oxford, 2002).
- [134] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C++* (2nd edn.) (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- [135] C. Bauer, T. Bieker, and S. Dietrich, *Phys. Rev. E* **62**, 5324 (2000).
- [136] A. J. Archer, R. Evans, R. Roth, and M. Oettel, *J. Chem. Phys.* **122**, 084513 (2005).
- [137] R. B. Liebert and D. C. Prieve, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 3542 (1995).
- [138] K. Svoboda and S. M. Block, *Annu. Rev. Biophys. Struct.* **23**, 247 (1994).
- [139] P. W. Milonni, *The Quantum Vacuum: An Introduction to Quantum Electrodynamics* (Academic Press, San Diego, 1994).
- [140] D. F. Williams and J. C. Berg, *J. Colloid Interface Sci.* **152**, 218 (1992).
- [141] A. Dominguez, M. Oettel, and S. Dietrich, arXiv:cond-mat/0611329v1 (2006).
- [142] H. Gies, K. Langfeld, and L. Moyaerts, *JHEP* **0306**, 18 (2003).
- [143] R. Courant und D. Hilbert, *Methoden der mathematischen Physik*, 3. Aufl. (Springer-Verlag, Heidelberg, 1968).
- [144] L. Schimmele, M. Napiorkowski, and S. Dietrich, *J. Chem. Phys.* **127**, 164715 (2007).
- [145] A. Dominguez, M. Oettel, and S. Dietrich, preprint arXiv:0706.0013v1 (2007).
- [146] X. Zheng and P. Palffy-Muhoray, *Phys. Rev. E* **75**, 061709 (2007).

- [147] J.-P. Hsu and B.-T. Liu, *Langmuir* **14**, 5383 (1998).
- [148] J. Schwinger, L. L. DeRaad, Jr., K. A. Milton, W. Tsai, *Classical Electrodynamics* (Perseus Books, Reading, 1998).
- [149] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, 3. Aufl. (Walter de Gruyter, Berlin, 2002).
- [150] M. Abramowitz and I. A. Stegun (Eds.), *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1974).
- [151] S. Weinberg, *Why the Renormalization Group Is a Good Thing*, in *Asymptotic Realms of Physics – Essays in Honor of F. E. Low*, ed. by A. H. Guth, K. Huang and R. L. Jaffe (MIT Press, Cambridge, 1983).
- [152] M. M. Nicolson, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **45**, 288 (1949).
- [153] E. Noruzifar, *persönliche Mitteilung* (2007).
- [154] R. Aveyard, J.H. Clint, D. Nees, V. N. Paunov, *Langmuir* **16**, 1969 (2000).
- [155] B. J. Park, J. P. Pantina, E. Furst, M. Oettel, S. Reynaert, J. Vermant, preprint arXiv:0709.1066 (2007).
- [156] B.-J. Lin, L.-J. Chen, *J. Chem. Phys.* **126**, 034706 (2007).
- [157] J. C. Fernández-Toledano, A. Moncho-Jord, F. Martínez-López, and R. Hidalgo-Álvarez, *Langmuir* **20**, 6977 (2004).
- [158] W. Chen, S.-S. Tan, T. K. Ng, W. T. Ford, and P. Tong, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 218301 (2005).
- [159] W. Chen, S.-S. Tan, Z.-S. Huang, T. K. Ng, W. T. Ford, and P. Tong, *Phys. Rev. E* **74**, 021406 (2006).
- [160] O. Gomez-Guzman, J. Ruiz-Garcia, *J. Coll. Interface. Sci.* **291**, 1 (2005).
- [161] A. Wuerger, *Europhys. Lett.* **75**, 978 (2006).
- [162] S. Streit, C. Gutt, V. Chamard, A. Robert, M. Sprung, H. Sternemann, and M. Tolan, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 047801 (2007).
- [163] A. Madsen, T. Seydel, M. Sprung, C. Gutt, M. Tolan, and G. Grbel, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 096104 (2004).
- [164] V. W. A. de Villeneuve, J. M. L. van Leeuwen, J. W. J de Folter, D. G. A. L. Aarts, W. van Saarloos, and H. N. W. Lekkerkerker, preprint arXiv:0710.5217v1 (2007).
- [165] F. Bresme and N. Quirke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2149 (1999).
- [166] F. Bresme, *persönliche Mitteilung* (2007).

# Summary

The structure formation of colloidal particles adsorbed at fluid interfaces has attracted an increasing interest in recent years [1, 2]. On the one hand such systems offer various applications in the design of nanoscale devices [1], as e.g. for optical components like photonic crystals [3]. On the other hand, they offer physical insights, e.g. for the understanding of protein aggregation on cell membranes or the melting of two-dimensional crystals. The practical importance of these systems arises from the fact that nano- and microcolloids are stably trapped at fluid interfaces [7]. The high stability of partially wetting colloids at interfaces, with their sizes ranging from nanometers to micrometers, enables the formation of two-dimensional ordered structures and complex mesoscale patterns absent in the bulk systems (cf. Refs. [9–17]) This suggests modifications of the colloid interactions at an interface. These interactions can be broadly classified into “direct” interactions like electrostatic or van der Waals forces present also in the bulk systems, but which are modified at interfaces [8], and into effective forces which are mediated by the interface itself and therefore are a unique feature of interfacial systems.

For sufficiently large colloids with radii  $R > 10 \mu\text{m}$  a logarithmically decaying attraction (known as flotation interaction) results due to the meniscus deformation caused by the weight of the particles which is balanced by the surface tension [19, 20]. This effect is known from the aggregation of the *corn flakes* on the surface of a cup of milk and can be used for the self organization of millimeter colloids into a regular structure at a fluid interface [21]. For smaller colloids with  $R < 10 \mu\text{m}$ , however, the meniscus deformations caused by gravity are not strong enough to explain certain observed pattern formations. Despite the numerous experimental and theoretical efforts in the last decade, the nature of the effective forces between microscopic or nanoscopic colloids trapped at a fluid interface is not fully understood. This holds in particular for the mesoscale pattern formation which would be consistent with rather strong and quite long-ranged attractions between the colloids. For the effective colloid interactions at interfaces three different regimes may be distinguished. In the limit of very small colloids with sizes of only a few nanometers, effects of interparticle correlations within the interface become important and determine the structural properties of the system. In this regime the colloidal interactions should be treated by truly microscopic fluid theories [22–27] like density functional or inhomogeneous integral equation approaches (for a general scheme, see Ref. [28]). Above the molecular scale of the fluids the physics of interfaces is describable by the *macroscopic* surface tension. Consequently, the effective interactions of colloids with radii  $R \simeq 5 \text{ nm} - 10 \mu\text{m}$  are determined by a phenomenological

free energy functional. On the one hand, the minimization of this effective free energy yields the equilibrium meniscus around the colloids. On the other hand, in the capillary wave theory this functional is (as an effective capillary wave Hamiltonian) used as a Boltzmann weight for the long wavelength thermal interface fluctuations around the equilibrium meniscus. Correspondingly, in this mesoscopic regime two different types of effective interactions can be distinguished. For larger colloids, capillary forces due to deformations of the equilibrium meniscus profile will be important. Though gravity plays a negligible role in this regime, electrostatic forces (either caused only by the charge distributions on the colloid surface and the fluid phases, or additionally imposed by an external field) may lead to interfacial deformations and, hence, to capillary interactions [29, 39, 40]. However, for charged spherical particles at large colloid separations  $d$  the capillary forces usually are weaker than the ensuing direct electrostatic repulsion of dipolar form [18, 39, 40]. For colloids that are anisotropic in the interface plane, however, the meniscus deformations resulting from this anisotropy are dominant. Anisotropic colloids can experimentally be realized by stretching spheres into ellipsoids. These ellipsoidal colloids self-assemble into chains and branched structures [41, 42, 79]. Theoretically, however, the determination of the equilibrium interface profile around ellipsoids still is a challenge. For ellipsoids with small excentricities  $e$  analytical calculations of the meniscus profile can be performed in terms of an expansion in the parameter  $e$  [42]. In general, however, the computation of the exact equilibrium meniscus and the corresponding capillary interaction is a difficult and time consuming numerical problem. For smaller colloid sizes, i.e. which are between the molecular regime that must be tackled with the full power of classical statistical mechanics and the microcolloidal one that is determined by the shape of the equilibrium meniscus, thermal fluctuations of the interface become important. The fluctuation spectrum of the long-range correlated capillary waves will be modified by colloids trapped at the interface, and the corresponding fluctuation-induced forces between them are a manifestation of the well known Casimir effect in two dimensions [44–47, 66–68]. For the case of anisotropic colloids (rods) these forces have been evaluated in Ref. [53] and shown to lead to an orientational dependence. Furthermore, we note that there is numerous work on the force between inclusions on membranes where the membrane shape fluctuations take the role of capillary waves, see e.g. Refs. [53–63].

This thesis investigates both the fluctuation-induced forces between colloids that are rotationally symmetric with respect to the interface and the anisotropic capillary interaction between ellipsoidal colloids. The fluctuation-induced force is commonly calculated for *fixed* boundaries of the fluctuating field. In this work special emphasis is made on the strong influence of the *fluctuating* boundary conditions at the three-phase contact line. As a second problem, we discuss the interface deformation around ellipsoids and calculate the resulting capillary forces. In order to do this a new perturbative method for the computation of the meniscus profile is developed which considerably facilitates the determination of the anisotropic capillary interaction.

*Fluctuation forces.*— As postulated by the Goldstone theorem the thermally excited capillary waves at an interface exhibit long-range correlations (with a correlation length typically in the millimeter range for simple fluids). The interface spontaneously breaks

the continuous translational symmetry of the system, and in the limit of vanishing external fields (like gravity) it has to be accompanied by easily excitable long wavelength (Goldstone) modes – precisely the capillary waves [34]. Section 2.2 discusses some important results of capillary wave theory, including the logarithmic divergence of the interfacial width in the limit of an infinite system and vanishing gravity, and the long-range correlations of the thermal fluctuations of the interface height. In addition, we provide a short overview of the microscopic description of fluid interfaces, where we discuss interfacial correlations, the relation between the effective capillary wave Hamiltonian and the microscopic density functional theory, and, finally, the limits of the phenomenological description on short length scales.

The fluctuation spectrum of the capillary waves is modified by spherical or disklike colloids trapped at the interface, leading to a fluctuation-induced force. This Casimir effect usually is treated with fixed boundary conditions for the fluctuating medium (here described by the Gaussian capillary wave Hamiltonian). The consideration of possibly also fluctuating boundary energy terms (caused by the motions of the contact lines on the colloid surfaces) constitutes a new aspect not examined so far to my knowledge. This is achieved by a quadratic expansion of the free energy functional which includes the interfacial areas of *all* interfaces (fluid–fluid plus colloid–fluid interfaces) times the corresponding surface tensions around a reference configuration (which coincides with the equilibrium configuration for spherical or disklike particles in the absence of external forces). The total effective Hamiltonian of the system consists of a capillary wave part which is modified by the colloids, and a boundary part describing the contact line fluctuations (Sec. 3.1.3). The thermal Casimir force between the colloids is determined by the partition function of the interface and contact line fluctuations represented by a Gaussian functional integral over the interface field and the fluctuating boundary conditions. Various physically realizable boundary conditions at the three phase contact line are discussed (Sec. 3.1.3). In particular, the two cases of a pinned and an unpinned contact line are distinguished which are divided into different subcases by unfreezing colloidal degrees of freedom and, namely allowing for colloidal height and tilt fluctuations.

The asymptotic behavior of the fluctuation force for large colloid separations  $d$  can be calculated analytically by two different computational schemes (chapter 4). In the first scheme, the force is calculated by splitting the fluctuating interface field into a mean field part (depending on the fluctuating boundary conditions at the contact lines) and a fluctuation part (fulfilling Dirichlet boundary conditions on the colloids), in analogy to the computation of path integrals in quantum mechanics [43]. The resulting partition function consists of this mean-field and fluctuation part as well. They can be computed separately and lead to a repulsive and an attractive contribution to the Casimir interaction, respectively (cf. Sec. 4.1 and Sec. 4.2). In the limit of large colloid separations the resulting thermal Casimir force is found to depend crucially on the boundary conditions at the three-phase contact line. There one observes an interesting interplay between the attractive interaction due to the interface fluctuations and the repulsive interaction caused by the fluctuating boundary conditions at the contact lines (described by the mean-field part). This results in a cancellation of the leading

terms in an asymptotic expansion of the fluctuation force up to a certain order in  $1/d$ . The total thermal Casimir force is found to range from  $F \sim -1/(d \ln d)$  for a pinned contact line and fixed colloids, to  $F \sim -d^{-9}$  for freely fluctuating contact lines and colloids. In the case of mixed boundary conditions the total Casimir force may become repulsive in the long-range limit if a pinned and a unpinned contact line are combined. The various power laws for the asymptotic behavior of the thermal Casimir force for different combinations of fluctuating boundary conditions are summarized in Tab. 4.3. The cancellation of the leading terms from the mean-field and the fluctuation part in the asymptotic expansion of the Casimir force can be understood with help of an alternative approach for the computation of the partition function of the system, where the analogy between the effective Hamiltonian and electrostatics is exploited (cf. Ref. [74]). In this approach the fluctuation-induced force can be interpreted in terms of an interaction between fluctuating auxiliary multipole moments which are defined on the area enclosed by the projected contact lines on the colloids. The various boundary conditions at the three phase contact line translate into restrictions for the fluctuations of the auxiliary multipoles. The asymptotics of the fluctuation force for large colloid separations is then determined by the interaction of the leading non-vanishing auxiliary multipoles (see Sec. 4.4).

In the opposite limit of a small separation  $H$  between the two colloid surfaces, the asymptotic behavior of the Casimir force can be calculated analytically using the Derjaguin approximation (Sec. 5.3). In this regime the effect of the boundary conditions is much less pronounced. Both the mean-field and the fluctuation part diverge for  $H \rightarrow 0$ , but the resulting force is dominated by the fluctuation part ( $F_{\text{fluc}} \sim -H^{-3/2}$ , as compared to  $F_{\text{mf}} \sim H^{-1}$  from the mean-field part), which leads to a strong attractive Casimir interaction for all combinations of boundary conditions (cf. Fig. 5.3). Thus, the fluctuation force may play an important role in the coagulation of colloids trapped at an interface, as can be inferred from a comparison with van der Waals forces which are typically also important at small distances (see Sec. 6.1). For intermediate distances the fluctuation-induced force has to be calculated numerically. This can be very efficiently done (for all colloid separations) using the splitting into a fluctuation and a mean-field part as described above. In the asymptotic regimes of large and small colloid separations, the numerical results show very good agreement with the analytical expressions, as can be seen from Figs. 5.4–5.6. External potentials on the colloids provide the possibility to tune the fluctuation force directly by a sophisticated choice of the experimental setting. Additionally, they allow for superimposing classical and fluctuation forces for spherical colloids also. A harmonic potential for the colloids (which, e.g. can be realized by laser tweezers), allows for switching the boundary conditions from freely fluctuating to fixed colloid positions with increasing the strength of the external harmonic potential (see Sec. 6.2).

*Anisotropic capillary interaction between ellipsoids.* – The second main topic of the thesis deals with the deformation of the equilibrium meniscus caused by ellipsoidal colloids also in the absence of external forces. As stated by Young’s law, at the three phase contact line the angle between the local interface normal and the local normal on the colloid surface is given by the contact angle  $\theta$ . For ellipsoids, this condition cannot

be met by a flat equilibrium meniscus as in the case of spherical or disklike particles. The calculation of the exact meniscus profile and of the resulting capillary interaction is a difficult numerical problem. It requires the solution of a nonlinear differential equation with free boundary conditions since the position of the contact line on the colloid surface is not *a priori* known but instead has to be determined by the adaptation of the contact angle to Young's law. This can be achieved by iterative methods [42, 79], which are, however, too slow for most practical applications. In chapter 7 we develop a perturbative treatment, valid for small meniscus deformations, which is based on an expansion of the free energy functional around an appropriate reference configuration. The subsequent minimization of the free energy leads to a linear differential equation for the meniscus deformations with *fixed* boundary conditions at the contact line.

From these equations the equilibrium meniscus profile around one ellipsoid is determined by an expansion into *elliptic* multipole moments (Sec. 7.2.3). Similarly, the equilibrium meniscus around two ellipsoidal particles can be calculated from a superposition of the single colloid solutions which, however, have to fulfill the correct boundary conditions on both colloids (Sec. 7.2.4). In terms of this expansion the calculation of the equilibrium interface around the colloids reduces to the solution of a set of coupled linear equations for the elliptic multipole moments which allows for a very fast and efficient determination of the meniscus profile.

The knowledge of the equilibrium meniscus deformation allows for an efficient determination of the capillary interaction between the ellipsoids which is dominated by the *elliptic* quadrupole moment (Fig. 7.3). Asymptotically, the behavior of the meniscus shape at large distances from the ellipsoid is of the well known *polar* quadrupole form, which leads to an orientation dependent capillary interaction energy proportional to  $d^{-4}$ . For small and intermediate distances, however, we find considerable deviations from this behavior, such that the capillary force varies more strongly as the polar quadrupole potential in a tip-to-tip configuration and less strongly in a side-by-side configuration for a stretched ellipsoid (cf. Fig. 7.6). This is in good qualitative agreement with the experiments in Ref. [41], where both the capillary interaction between two ellipsoids and the meniscus deformation itself (using ellipsometry) around a single colloid was measured. To compare our theoretical results with the experiment on a quantitative level, an extension of the experiments to a wider range of colloid separations and parameters is desirable. As an application of our method the orientations corresponding to a minimal capillary energy at fixed colloid separation (Fig. 7.8), and the configurations corresponding to a minimal energy at contact of the ellipsoids (Fig. 7.10) are calculated. For ellipsoids in the micrometer range and with an axis ratio  $a/b \gtrsim 4$ , where  $a$  is the long half axis and  $b$  is the short axis, which roughly corresponds to the experiments in Refs. [41, 79], the capillary interaction is very strong with interaction energies of the order  $\sim -10^6 k_B T$ . Such strong capillary interactions dominate the van der Waals interaction at contact and consequently drive colloid aggregation. For ellipsoids with such large eccentricities the capillary interaction is dominant for nanoscopic colloids also; the fluctuation induced forces whose strength is proportional to the thermal energy  $k_B T$  is only important for very small colloids with radii  $R \lesssim 10 - 20$  nm in the case of ellipsoidal colloids. For a detailed comparison of the ca-

pillary and the fluctuation interactions between ellipsoids, however, an extension of the present study of the fluctuation force between rotationally symmetric to anisotropic colloids is desirable. Preliminary results for ellipsoidal colloids show an isotropic leading term (corresponding to the result for spheres) plus an anisotropic correction in the subleading term for the case of pinned contact lines and fixed colloids [153]. Note, however, that anisotropic contributions might dominate the fluctuation force for the case of fluctuating boundary conditions, as it was found for rodlike particles [53].

In this work the analysis of the fluctuation force has been concerned with static effects. New features emerge if colloid–colloid correlations on the interface could be measured and calculated dynamically since the time scale associated with the colloid fluctuations (Brownian motion) is quite independent from that of interface fluctuations (overdamped capillary waves). Here strong signatures from both type of fluctuations could be expected (albeit on different time scales), unlike those in the present work where the effects of interface and colloid fluctuations (for a free colloid) cancel out at large distances. First experiments with gold nanoparticles on the surface of a polymer film using coherent X-ray scattering under grazing incidence may stimulate further theoretical work [162]. In this regard also experimental studies of the fluctuation force between big colloids trapped at the interface of a colloid-polymer mixture offer new perspectives. In these systems the relevant length and time scales differ considerably from those observed in simple fluids. This allows for a *time resolved* investigation of the capillary waves in *real space* by video microscopy [82, 90, 164], which can offer new challenges and perspectives both for the theoretical and the experimental investigation of statistical systems.

*Main results.* – Finally, we shortly summarize the main results of this thesis:

- (i) For large colloid separations the fluctuation force between rotationally symmetric colloids depends very sensitively on the (possibly) fluctuating boundary conditions at the three phase contact line. The power laws describing the asymptotic long-range behavior of the Casimir force for various combinations of boundary conditions are summarized in Tab. 4.3.
- (ii) For small colloid separations the effect of the boundary conditions is much less pronounced. In this regime the resulting fluctuation force is relatively strong and attractive and may play an important role in colloid aggregation.
- (iii) For intermediate colloid separations the fluctuation force has to be calculated numerically. The comparison of the numerical and the analytical results allows to estimate the range of validity of the asymptotic expressions for large and small colloid separations (cf. Figs. 5.4-5.6).
- (iv) A new method for an efficient and fast calculation of the equilibrium meniscus profile and the anisotropic capillary interaction between ellipsoidal colloids is developed. For small to intermediate distances between the ellipsoids considerable deviations from the well-known polar quadrupole interaction are found (Fig. 7.6).

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben. Mein ganz besonderer Dank gilt

*Prof. Dr. S. Dietrich*, der es mir ermöglichte, an diesem interessanten Thema zu arbeiten. Seine permanente Unterstützung und die gewährten Freiheiten habe ich als sehr förderlich empfunden. Auch von den außergewöhnlich guten Arbeitsbedingungen am Max-Planck-Institut für Metallforschung konnte ich stark profitieren.

*Prof. Dr. U. Seifert* für die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu übernehmen.

*Dr. M. Oettel* für die intensive Betreuung meiner Doktorarbeit, in der sich viele seiner Ideen und Vorschläge wiederfinden. Sein offenes Ohr bei allen Fragen und Problemen, seine ständige Diskussionsbereitschaft sowie sein tiefes physikalisches Verständnis, an dem er mich stets teilhaben ließ, waren sehr hilfreich für mich.

*H. Hansen-Goos, Dr. T. Hiester, R.-J. Merath und Dr. D. Frydel*, die mich beim Korrekturlesen unterstützt und wertvolle Anregungen geliefert haben. *H. Hansen-Goos* danke ich zudem für die tolle Arbeitsatmosphäre in unserem Büro, die manch angelegte Diskussion mit sich brachte. Nicht selten fanden diese ihre ganz unphysikalische Fortsetzung in Hendriks Wohnzimmer, dem Cafe Heller. Mit *Dr. T. Hiester* teile ich das Interesse für fluktuierende Grenzflächen, die Diskussionen mit ihm habe ich stets als sehr bereichernd empfunden.

*Dr. F. Bresme* for the collaboration on his computer simulations of colloids at interfaces and the fruitful discussions during his stay here in Stuttgart.

*Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe* für die äußerst angenehme Atmosphäre und die große Hilfsbereitschaft. Besonders danken möchte ich *Slava und den anderen Kickern* für manch schweißtreibende Partie.

*Meiner Familie, meinen Freunden* und insbesondere *Wille* für viel Unterstützung, Geduld und Verständnis, wenn es mal wieder 'etwas' später wurde.

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

Stuttgart, 19.11.2007