

Grenzflächen- und Kolloidphysik an der Wasser-Luft-Grenzfläche und in binären Systemen

Von der Universität Bayreuth
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

von

Tobias Gehring

aus Kronach

Erstgutachter: Professor Dr. Thomas Fischer
Zweitgutachter: Professor Dr. Werner Köhler

Tag der Einreichung: 06. April 2016
Tag des Kolloquiums: 12. Oktober 2016

Inhaltsverzeichnis

Abstract	4
Kurzfassung	5
Einführung	6
I Geladene Kolloide an der Grenzfläche Wasser/Luft	8
1 Einführung und Motivation - Strukturierte Partikelanordnungen an der Wasseroberfläche	9
1.1 Stand der Wissenschaft	10
1.1.1 Das zweite Potentialminimum	10
1.1.2 Abstoßung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung	11
1.1.3 Diskussion möglicher Anziehungskräfte	12
1.2 Motivation	17
2 Nanopartikel und „Electrodipping“	18
2.1 Partikeldiffusion in Abhängigkeit ihrer Eintauchtiefe	18
2.1.1 Physikalische und mathematische Grundlagen	18
2.1.2 Experimenteller Aufbau	21
2.1.3 Partikelpräparation	22
2.2 Versuchsdurchführung	25
2.2.1 Ablauf des Experiments	25
2.2.2 Datenaufbereitung	27
2.3 Datenauswertung	32
2.3.1 Bestimmung des Reibungskoeffizienten	32
2.3.2 Deutung der Größenordnung des Reibungskoeffizienten . .	33
2.3.3 Datenauswahl und Bestimmung des Fehlers	34
2.3.4 Einfluss von Salz auf Surfactantenkonzentration und Grenzflächenspannung	35

3	Interpretation der Ergebnisse	37
3.1	Physikalische Analyse	37
3.2	Die Wasseroberfläche als Dipol	38
3.3	Partikeleintauchverhalten als Folge eines Dipolkontrastes	39
4	Theoretische Nachbetrachtung und Zusammenfassung	42
II Kapillarbrücken in binären Systemen		46
5	Einführung in die Thematik	47
5.1	Binäre Flüssigkeitssysteme	47
5.2	Das 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisch	48
5.2.1	Entmischungseigenschaften	49
5.2.2	Mikropartikel im binären 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisch	50
5.3	Kapillarbrücken	53
6	Das Experiment	55
6.1	Experimentelles Ziel	55
6.2	Partikel-Gemischpräparation	55
6.3	Versuchsaufbau, -ablauf und erhaltene Daten	56
6.3.1	Temperaturregelung	57
6.3.2	Experiment und Erklärungen	58
6.3.3	Bevorzugte Phase	61
6.3.4	Untersuchung der Kapillarbrückenbildung	61
7	Die Grenzflächenspannung der Kapillarbrücken	68
7.1	Zusammenhang zwischen Magnetfeld und Grenzflächenspannung	68
7.2	Größenabschätzung der Grenzflächenspannung	71
8	Zusammenfassung	73
	Eidesstattliche Versicherung	75
III Anhang		76
A	Programmcode	77
A.1	Programmteil Tracking 1	77
A.2	Programmteil Tracking 2	79
A.3	Programmteil Tracking 3	79
A.4	Programmteil Tracking 4	80
A.5	Programmteil Tracking 5	83
A.6	Programm Clustergröße	85

Abstract

The present thesis primarily deals with physics of interfaces and colloids, mentioned in the form of two examples.

Part 1 describes why the diffusion of charged nanoparticles at an aqueous/air interface is not invariant under a charge reversal of the particles. Negatively charged particles slow down with the ionic strength of the aqueous phase, while positively charged particles speed up. The diffusion constant of the particles reflects their immersion into the aqueous/air interface. It is explained how the behaviour of oppositely charged particles proofs that the immersion depth of the particles scales with the contrast in electric surface potential of the particle to the electric surface potential of the air/water interface, not with the particle's charge density. This potential drop across the air/water interface should be included into theories of electro-dipping.

Part 2 presents an extended interface problem, in which the water/lutidine- and not the water/air-interface is investigated. Lutidine and water form a binary liquid mixture, which exhibits critical behaviour. Besides a closed-loop coexistence curve, this particular mixture also attracts interest because of its wetting properties. Below the two-phase-separating curve in the phase diagram there is also a wetting-transition curve, indicating a region, in which capillary bridges between the mixed liquids can be formed. With the help of colloidal particles exposed to a magnetic field it is possible to state this wetting-transition curve experimentally, and furthermore, describe the interfacial tension in the bridging region as a function of temperature and water-lutidine-concentration.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im Schwerpunkt mit Grenzflächen- und Kolloidphysik, was anhand zweier Fallbeispiele behandelt wird.

Teil 1 beschreibt die Diffusion geladener Nanopartikel an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Es fällt dabei auf, dass sich die Diffusion der Partikel nicht invariant gegenüber einer Ladungsumkehr verhält. Die Bewegung negativ geladener Partikel verlangsamt sich mit zunehmender Ionenkonzentration im Wasser, wohingegen positiv geladene Partikel an Geschwindigkeit gewinnen. Die Diffusion sei dabei grundsätzlich ein Maß für die Eintauchtiefe der Partikel, die sich über den Kontrast zwischen elektrostatischem Oberflächenpotential eines Partikels und elektrostatischem Potential der Wasser/Luft-Grenzfläche einstellt. Die gewonnenen Erkenntnisse erhöhen das Verständnis für den Aufbau der Wasser/Luft-Grenzfläche und liefern einen bedeutenden Beitrag zur Theorie des sogenannten „Electrodipings“.

Teil 2 stellt ein erweitertes Grenzflächenproblem dar, bei dem nicht mehr die Wasser/Luft-, sondern die Wasser/Lutidin-Grenzfläche untersucht wird. Die Öl-ähnliche Flüssigkeit Lutidin bildet zusammen mit dem Wasser ein binäres System, das sich durch kritisches Verhalten auszeichnet. Neben einer geschlossenen Koexistenzkurve zeigt dieses Gemisch auch spezielle Benetzungseigenschaften. Im Phasendiagramm liegt unterhalb der Phasenseparationskurve eine Benetzungskurve, oberhalb welcher sich Kapillarbrücken ausbilden können. Mithilfe von kolloidalen Partikeln die auf ein externes Magnetfeld reagieren, konnten die Kapillarbrücken aufgesprengt werden und dadurch das Verhalten der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von Temperatur und Lutidin-Wasser-Konzentration beschrieben werden.

Einführung

Die Grenzfläche als Fläche zwischen zwei definitionsgemäß nicht mischbaren Phasen steht in Form der Wasser/Luft-Grenzfläche sowie der Grenzfläche in einem binären System (Wasser/Lutidin) im Fokus dieser Arbeit.

Die Physik der Grenzflächen und die Physik der kolloidalen Systeme stehen oftmals direkt im Zusammenhang. Kolloide eignen sich in Form von sogenannten Tracerpartikeln hervorragend, um auf Basis ihres Verhaltens an einer Grenzfläche Rückschlüsse auf die dort herrschenden physikalischen Gesetzmäßigkeiten zu ziehen. Ein erhöhtes Verständnis der Physik der Grenzfläche, beispielsweise der Wasseroberfläche, ist von bedeutendem Interesse für die Erklärung von Vorkommnissen in der Natur bis hin zu industriellen Anwendungen.

Die allgegenwärtige Wasser/Luft-Grenzfläche, die zunächst vollständig greifbar erscheint, weist bei Betrachtung auf mesoskopischer Skala eine ungeahnte Komplexität auf. Spielt beispielsweise bei an der Wasseroberfläche positionierten Objekten mit Dimensionen oberhalb der Mikrometerskala zunächst noch die Schwerkraft eine dominante Rolle, erscheint diese bei nanoskopischen Partikeln vernachlässigbar. Hier erreicht im Falle geladener Partikel die Debye-Länge jedoch eine Größenordnung, die der Partikelgröße entspricht, und somit müssen elektrostatische Effekte in die Beschreibung mit einbezogen werden.

Nikolaides et al.^[1] sahen eine elektrostatische Ursache hinter der Aggregation von Nanopartikeln an der Wasseroberfläche. Es seien Kapillarkräfte zwischen den Partikeln, die in Wechselwirkung mit abstoßenden Dipolkräften für eine strukturierte Anordnung sorgen. Die Kapillarkräfte entstünden durch das sogenannte „Electrodipping“, wonach die geladenen Partikel zur Verminderung ihres elektrischen Feldes in das Wasser gedrückt werden, wo die Oberflächenladungen der Partikel von Gegenionen abgeschirmt werden, je tiefer der Partikel im Wasser sitzt. Dieser Kraft wirkt die Grenzfläche mit ihrer Oberflächenspannung entgegen. Die Balance bestimmt schlussendlich die Partikelposition.

Das Modell von Nikolaides steht in der Kritik, da es unwahrscheinlich erscheint, dass die resultierenden Kapillarkräfte für die langreichweitige Anziehung zwischen den Kolloiden verantwortlich sind. Diese seit Jahren andauernde Diskussion war Motivation für diese Arbeit, bei der die Eintauchtiefe von Nanopartikeln untersucht wird und auf elektrostatischem Wege erklärt werden kann.

Ein vollkommenes Verständnis dieser Vorgänge und eine damit vielleicht in naher Zukunft mögliche Erklärung und Kontrolle von Partikelstrukturen an Grenzflächen schafft ungeahnte Anwendungsmöglichkeiten. Die vorliegende Arbeit kann zwar die Aggregat- und Strukturbildung von Nanopartikeln an der Wasser/Luft-Grenzfläche nicht erklären, liefert aber einen bedeutenden Beitrag zur Theorie des Electro-dippings.

Im zweiten Teil der Arbeit dienen kolloidale Partikel als Werkzeug, um die erweiterte Problematik einer Grenzfläche in einem binären System näher zu untersuchen. Die hier studierte Grenzfläche in einem Wasser/Lutidin-Gemisch zeichnet sich durch eine Grenzflächenspannung aus, die über Konzentration und Temperatur verändert werden kann. Mittels auf ein extern angelegtes Magnetfeld reagierenden Mikropartikeln konnten Kräfte auf die Grenzfläche aufgebaut werden, um so deren veränderliche Eigenschaften qualitativ und quantitativ zu untersuchen und zu beschreiben.

Teil I

Geladene Kolloide an der Grenzfläche Wasser/Luft

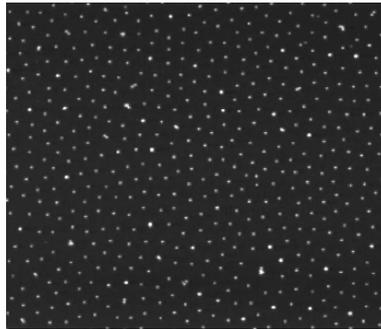
Kapitel 1

Einführung und Motivation - Strukturierte Partikelanordnungen an der Wasseroberfläche

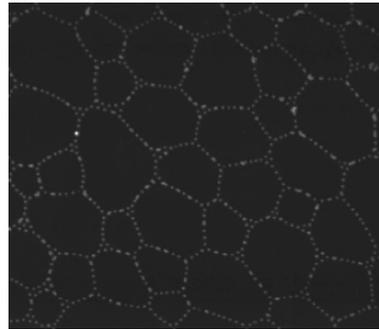
In der Natur wie in der experimentellen Wissenschaft können Anordnungen von Partikeln an Grenzflächen beobachtet werden, die strukturelle Ausprägungen besitzen (Abbildung 1.1). Experimentelle Befunde, theoretische Beschreibungen und auch Computersimulationen reichen von heute bis in die 1970er Jahre zurück. Im Jahr 1980 gelang es Pawel Pieranski als erstem, geladene Nanopartikel an einer Wasser/Luft-Grenzfläche zu platzieren und die Ausbildung kristalliner Strukturen zu provozieren^[2]. Das Verstehen dieser Prozesse öffnet eine Tür hinein in die Physik an einer Grenzfläche, ist gleichsam bedeutsam für Chemie und Biologie und findet Anwendung bei der Nahrungsmittel- und Medikamentenherstellung oder gar der Erdölgewinnung^[1]. Des Weiteren findet ein gezieltes Kontrollieren kolloidaler Anordnungen auch Anwendungen in der Industrie, rein beispielhaft bei der Herstellung von Antireflexionsbeschichtungen, bei der Konstruktion von Mikrolinsen^[3] oder der Schaffung von Nanomaterialien mit optimierten Eigenschaften, wie etwa ultrafeine Membrane mit kontrollierbaren Porengrößen.^{[4], [5]} Kolloidale Strukturen mögen auch als Modell für Proteinmoleküle oder für andere biologische Gattungen wie etwa Viren, Organellen oder gar Zellen dienen.^[6] Ein Blick in die Natur zeigt weiterhin Partikelanordnungen an Grenzflächen beispielsweise in Form von Insekteneiern, die an einer Wasseroberfläche aggregieren. Diese Ansammlungen bieten einen höheren Schutz vor Fressfeinden. Oder man betrachte Pollen, die auf einer Wasseroberfläche liegend Cluster bilden. Die dadurch entstehende größere Oberfläche erhöht die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Bestäubung^[4].

Bis heute beschäftigen sich zahlreiche Veröffentlichung damit, die Physik dieser Strukturbildungen zu erklären. Teil 1 der vorliegenden Arbeit knüpft an diese Fragestellung an und beschäftigt sich insbesondere mit der Frage, inwieweit die Elektrostatik einen Beitrag leisten kann. Dazu wird die Diffusion von Nanoparti-

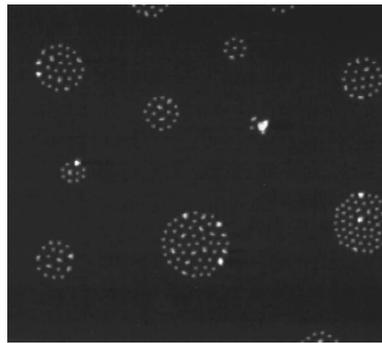
keln an der Wasser/Luft-Grenzfläche als Maß für die Eintauchtiefe bestimmt. Die Invarianz der Partikeldiffusion gegenüber einer Ladungsumkehr dient als Beweis für einen elektrostatischen Effekt und kann mittels Dipolkontrast zwischen Partikel- und Wasseroberfläche erklärt werden. Diese Erkenntnis vermag die Theorie des „Electrodippings“ bedeutend zu erweitern.



(a) Hexagonalstruktur^[7]



(b) Seifenschaumstruktur^[8]



(c) Clusterbildung^[8]

Abbildung 1.1: Strukturausbildung bei Partikeln an der Wasser/Luft-Grenzfläche (hier zu sehen: fluoreszierende geladene Mikropartikel)

(a) Neu abgedruckte Abbildung mit Erlaubnis von J. Ruiz-Garcia, R. Ga´mez-Corrales, B.I. Ivlev, *Physical Review E*, 58(1), 661, 1998, © (2016) by the American Physical Society.

(b)/(c) Neu abgedruckte Abbildung mit Erlaubnis von J. Ruiz-Garcia, B.I. Ivlev, *Molecular Physics*, 95(2), 372, 1998, © (2016) by the American Physical Society.

1.1 Stand der Wissenschaft

1.1.1 Das zweite Potentialminimum

Ein System sucht naturgemäß den Zustand seiner niedrigsten Energie. Nehmen Partikel einen näherungsweise konstanten Abstand zueinander ein, muss ein Gleich-

gewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften zwischen den Partikeln bestehen, was, wie in Abbildung 1.2 dargestellt, einem stationären Minimum in der Anziehungspotentialkurve entspricht. Dies ist eine Voraussetzung für eine strukturierte Anordnung. Das erste und tiefe Minimum in der Potentialkurve wird von kurzreichweitigen Anziehungskräften hervorgerufen und entspricht augenscheinlich Partikeln, die in Aggregaten direkten Kontakt zueinander haben oder deren Abstand von Oberfläche zu Oberfläche der Partikel in Bereichen atomarer Skalen liegt^[8]. Die Bildserie auf Seite 10 zeigt Formationen von Partikeln, worunter sich auch einige Aggregate befinden, erkennbar an den geringfügig größeren und helleren Punkten. Die für den Gleichgewichtsabstand verantwortlichen Kräfte haben die Forschung in diesem Bereich in den letzten Jahrzehnten bewegt und sollen im Folgenden diskutiert werden.

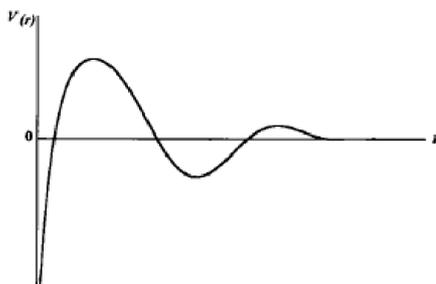


Abbildung 1.2: Schematischer Potentialverlauf zwischen Partikeln an der Wasser/Luft-Grenzfläche^{Abbildung ähnlich aus [8]}

1.1.2 Abstoßung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die experimentelle Grundlage in diesem Teil der Arbeit bilden geladene Partikel, deren Verhalten an einer Wasser/Luft-Grenzfläche untersucht wird. Durch die Ladung der Partikel stoßen sich die Partikel voneinander ab. Die Oberflächenladung der Partikel verhindert eine direkte Aggregation, kann aber nicht der Grund für die langreichweitige Abstoßung sein. Speziell durch die Abschirmung der Ionen im Wasser dürften Reichweiten von über einem μm nicht überschritten werden. Die Partikelabstände in unseren Experimenten entsprechen eher dem Vielfachen. Stattdessen erklärt sich der Ursprung der Abstoßung in den unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten der hier eingesetzten Medien Wasser und Luft ($\epsilon_{\text{Wasser}} \approx 80$, $\epsilon_{\text{Luft}} \approx 1$). Befindet sich ein Partikel an einer Grenzfläche mit einer unpolaren Seite, kann der Partikel als asymmetrischer Ladungsträger betrachtet werden mit einer Orientierung der Ladung hin zur polaren Seite, in diesem Falle hin zum Wasser. Die Ladungen des Partikels bilden mit Gegenionen im Wasser nun einen effektiven Dipol^{[1], [9]} (siehe Abbildung 1.3), wodurch die Reichweite der Abstoßung deutlich erhöht wird. Pawel Pieranski berechnete für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine Energie im Bereich von $10^{-12} \mu\text{J}$ für

Nanopartikel und sagte eine überraschende Reichweite von über $10\ \mu\text{m}$ voraus^[2].

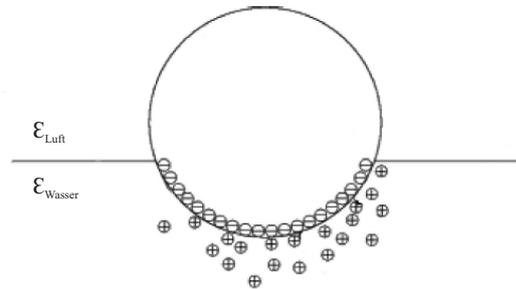


Abbildung 1.3: Seitenansicht eines negativ geladenen Kolloids an der Wasser/Luft-Grenzfläche: Innerhalb weniger Nanometer^[9] um den Partikel herum sammeln sich Gegenionen und bilden zusammen mit der Partikelladung einen Dipol.

Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung mit Erlaubnis von M. Oettel, S. Dietrich, Langmuir, 24, 1429, 2008, © (2016) by the American Chemical Society.

1.1.3 Diskussion möglicher Anziehungskräfte

Van der Waals

Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurden zahlreiche Hypothesen als Ursache für eine anziehende Wechselwirkung zwischen Partikeln auf einer Wasser/Luft- oder Wasser/Öl-Grenzfläche aufgestellt. Oftmals wird dabei an erster Stelle eine langreichweitige van der Waals-Anziehung genannt^{[10], [1], [11]}. Aus den Bildern auf Seite 10, experimentellen Untersuchungen in der Vergangenheit^{[1], [2]} sowie Beobachtungen in eigenen Experimenten (siehe zum Beispiel Abbildung 2.8 auf Seite 29) wird ersichtlich, dass der Gleichgewichtsabstand zwischen benachbarten Partikeln wenigstens einige Mikrometer beträgt. Stamou et al.^[12] kalkulierten van der Waals-Energien an der Wasser/Luft-Grenzfläche für Mikropartikel im Mikrometerabstand zueinander auf $0,1$ bis $0,6 k_B T$. Diese Spanne verringert sich weiter mit kleiner werdendem Radius sowie größer werdendem Partikelabstand, was auf unsere Experimente mit Nanopartikeln zutrifft. E_{vdW} ist somit deutlich geringer als die thermische Energie $k_B T$. Van der Waals-Kräfte können demnach ausgeschlossen werden.

Casimir-Kräfte

Der zunächst aus der Quantenfeldtheorie bekannte Casimir-Effekt beschreibt eine Kraft, die auf zwei parallele, leitende Platten im Vakuum wirkt und diese zusammendrückt. Die Annahme ist dabei, dass außerhalb der Platten virtuelle Teilchen existieren, denen sinnbildlich einer Vakuumfluktuation nach alle möglichen De-Broglie-Wellenlängen zuordenbar sind, wohingegen zwischen den Platten

nur Zustände möglich sind, bei denen die halbe Wellenlänge oder ein Vielfaches davon dem Abstand der beiden Platten entspricht. Durch das Kontinuum außerhalb und die diskreten Zustände zwischen den Platten, wirkt ein Photonendruck von außen auf die Platten. Die zwischen Partikeln an der Wasser/Luft-Grenzfläche wirkenden Casimir-Kräfte haben einen Ursprung thermischer Natur. Kapillarwellen an der Wasseroberfläche enden schlagartig an der Stelle, wo die Kontaktlinie auf einen Partikel trifft. Das Potential kann gemäß $E_{Casimir} = -k_b T \frac{a^8}{r^8}$ berechnet werden^[4], wobei a dem Partikelradius und r dem Abstand zwischen den Partikeln entspricht. Die Kraft zwischen den Partikeln fällt also mit r^{-9} ab, was Casimir-Kräfte folglich ebenso als Ursprung einer langreichweitigen Anziehung ausschließt^[4], [1].

Rauer Meniskus

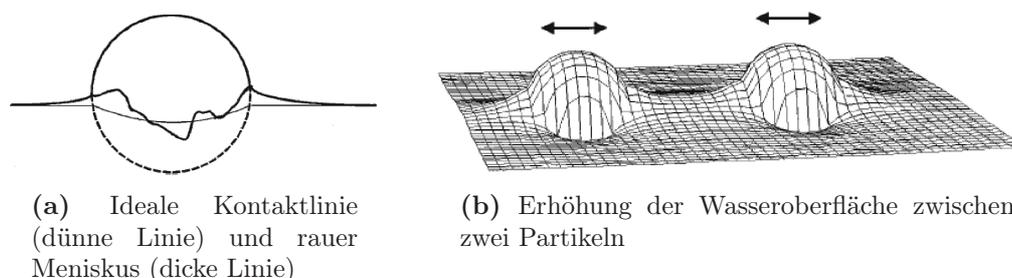


Abbildung 1.4: Partikelanziehung hervorgerufen durch einen rauen Meniskus
 Neu abgedruckte Abbildung mit Erlaubnis von D. Stamou, C. Duschl, Physical Review E, 62, 5264, 2000, © (2016) by the American Physical Society.

Stamou et al.^[12] betrachteten eine raue drei-Phasen-Kontaktlinie als mögliche Ursache für eine Anziehung, die mehrere Partikeldurchmesser weit reichen könne. Es ist bekannt, dass eine chemische oder topografische Heterogenität beziehungsweise Defekte und Störungen in diesem Zusammenhang die Wasseroberfläche, wie in Abbildung 1.4 (a) dargestellt, deformieren können. Es handelt sich dabei um eine quadrupolare Störung. Sind die jeweiligen Störungen benachbarter Partikel derart zueinander orientiert, dass sich die Erhöhungen des Meniskus wie in Abbildung 1.4 (b) verbinden, bewirkt eine Annäherung der Partikel zueinander eine Energieabsenkung der Grenzfläche an dieser Stelle. Ein alltägliches Beispiel wäre hier das morgendliche Müsli. Cerealien, die auf der Milch schwimmen, werden durch eine ungleichmäßige Benetzung in Rotation versetzt. Meist kann bereits nach kurzer Zeit Kettenbildung oder ein Verklumpen beobachtet werden. Schlussendlich berechneten Stamou et al. in ihrer Arbeit jedoch, dass die Anziehung verursacht durch einen rauen Meniskus nur bis zu Abständen von etwa dem zweifachen Partikelradius groß genug ist, um ein Gleichgewicht zu den

repulsiven Dipolwechselwirkungen darzustellen. Anziehungskräfte, die über diese Schwelle hinausgehen, können somit auch nicht durch den Ansatz des rauen Meniskus erklärt werden.

Anziehung durch Kapillarwechselwirkung

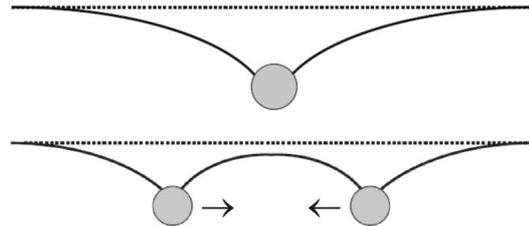


Abbildung 1.5: Ein Partikel verformt die Grenzfläche. Eine Überlagerung zweier Eindellungen verursacht eine anziehende Kraft zwischen den Partikeln um die Deformation der Grenzfläche zu minimieren^{[13], [14]}.

Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung mit Erlaubnis von L. Foret, A. Würger, Physical Review Letters, 92, 58302, 2004, © (2016) by the American Physical Society.

Einen weiteren Ansatz zur Erklärung einer langreichweitigen Anziehung durch eine Deformation der Grenzfläche stellt die Theorie der Kapillarwechselwirkung dar. Dieser Theorie folgend, dellen die auf der Grenzfläche schwimmenden Partikel diese soweit ein, bis sich eine Balance zwischen der die Partikel in die Grenzfläche drückenden Kraft und der durch die von der Oberflächenspannung des Wassers hervorgerufene Gegenkraft einstellt. Abbildung 1.5 veranschaulicht die zwischen den Partikeln wirkende anziehende Kraft, die versucht die Deformation der Wasseroberfläche zu minimieren.

Die Beschreibung lateraler Kapillarkräfte geht bis ins Jahr 1949 zurück^[15]. Die Theorie, dass Kapillarkräfte im Zusammenspiel mit der abstoßenden Dipolwechselwirkung geladener Partikel für eine strukturierte Anordnung an einer Grenzfläche sorgen kann, wurde 1980 von Pieranski^[2] angedeutet und bis zum heutigen Tag zahlreich aufgegriffen, weiterentwickelt und präzisiert.^{[8], [1], [16], [14] [17], [18] [19]}

Bei Partikeln hinreichender Größe sorgt bereits die Schwerkraft für eine Verformung der Grenzfläche. Auch hier kann man sich des bereits erwähnten Müsli-Beispiels bedienen. Die auf der Milch schwimmenden Cerealien dellen die Oberfläche der Milch ein. Die resultierende Anziehung zwischen den Cerealien führt bereits nach kurzer Zeit zur Klumpenbildung^{[1], [20], [21]}. Zweifelsfrei ist jedoch auch, dass Partikel mit Durchmessern im Bereich Mikrometer oder gar Nanometer eine Wasseroberfläche rein durch Gravitation nicht hinreichend deformieren können^{[13], [16], [4]}. Das Anziehungspotential in Abhängigkeit vom Partikelabstand r wird von Nikolaidis et al.^[1] wie folgt beschrieben:

$$U(r) = \frac{F^2}{\lambda} \cdot \log\left(\frac{r}{r_0}\right) \quad (1.1)$$

Dabei ist F die Kraft, die vertikal auf den Partikel wirkt und zur Deformation der Grenzfläche führt, r_0 sei eine beliebige Konstante. Bei gegebenem Abstand r können eine Erhöhung der Kraft F oder eine Verringerung der Grenzflächenenergie λ das Anziehungspotential erhöhen. Eine gravitationsbedingte Kraft F auf einen Kolloid liegt in Bereichen von 10^{-14} N. Die in Kapitel 2 verwendeten Kolloide sind bei Weitem nicht groß genug, um eine signifikante Verformung der Grenzfläche hervorzurufen. Nebenbei bemerkt definiert dies auch den Begriff Kolloid, nämlich einen Partikel, dem kein schwerkraftbedingtes Verhalten wie etwa Sedimentieren nachzuweisen ist. Je nachdem, ob ein Kolloid an einer Grenzfläche oder etwa innerhalb einer Flüssigkeit beobachtet wird, mag diese Definition zu Partikelgrößen unterschiedlicher Radii führen^[4].

Es bleibt die Frage, welche Kraft stattdessen eine ausreichende Deformation bewirken könnte. Nikolaides et al.^[1] vermuteten die Ursache in einem elektrostatischen Effekt. Durch die unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten von Wasser und Luft ($\epsilon_{Wasser} \approx 80$, $\epsilon_{Luft} \approx 1$) entstehen Spannungen im Umfeld der Partikel. Das durch die Dipole, gebildet aus Partikelladung und Gegenionenwolke im Wasser, erzeugte elektrische Feld und die Energiedichte $\frac{1}{2}\epsilon_{Medium}\epsilon_0 E^2$ entsprechen im Wasser nur in etwa einem Achtzigstel ihrer selbst in Luft, angedeutet in Abbildung 1.6. In der Folge entsteht die Vorstellung, dass die Wasseroberfläche zur Verminderung der Gesamtenergie aufwärts tendiert, gleichbedeutend mit Partikeln, die in das Wasser gezogen werden. Die Partikel als Erzeuger des elektrischen Feldes werden weiter vom Wasser umschlossen, was zu einer Verminderung der totalen elektrostatischen Energie führt.

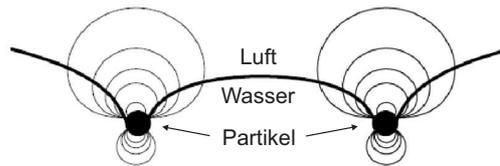


Abbildung 1.6: Partikel an der Grenzfläche, angedeutet mit E-Feld und einer Verformung der Wasser/Luft-Grenzfläche.

Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung mit Erlaubnis von Macmillan Publishers Ltd: Nature ([1]), © 2002

Aufgrund der Tatsache, dass ein Dipolfeld mit $\frac{1}{r^3}$ abnimmt, folglich die Energiedichte als Synonym für den elektrostatischen Druck auf die Grenzfläche mit $\frac{1}{r^6}$ verschwindet, wird der Effekt nur in unmittelbarer Nähe zum Partikel eine ausreichende Wirkung erzielen. Dabei lässt sich aufgrund späterer experimenteller Beobachtungen bei der Bildung kolloidaler Ringe unter dem Einfluss eines Magnetfeldes die Anziehungskraft auf einen Partikel auf den Bereich Femtonewton

eingrenzen^[5]. Die Deformation der Grenzfläche als Resultat der durch den Partikel auf die Wasseroberfläche einwirkenden Kraft und der Gegenbalance durch Oberflächenspannung und Elektrostriktion fällt mit $\frac{1}{r^{-4}}$ ab, was theoretisch^[14] und experimentell^[22] nachgewiesen wurde. So schlussfolgern Foret und Würger^[14], dass selbst bei Mikropartikeln die Kapillarwechselwirkung kaum in den Mikrometerbereich hineinreichen kann. Chan et al.^[23] berechneten in einem Modell die Kapillarwechselwirkungsenergie zwischen Kugeln, die bei einem Radius von $2\ \mu\text{m}$ selbst in Kontaktnähe lediglich in Bereichen von 10^{-23}J läge. Bereits für diese Partikelgröße und noch noch viel eindeutiger für Nanopartikel entspräche dies weniger als der thermischen Energie $k_B T$, wohingegen die bereits verwendete Theorie des rauen Meniskus auf Seite 13 von Energien im Bereich $10^4 k_B T$ ausgeht^[12]. Graphisch sind die Verhältnisse in Abbildung 1.7 dargestellt.

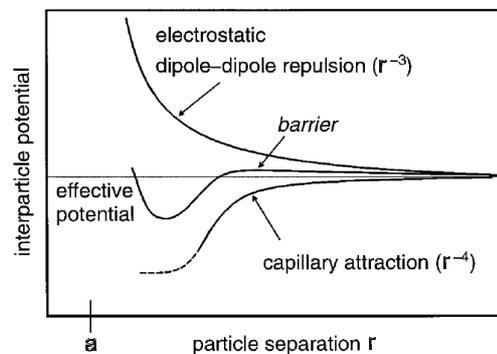


Abbildung 1.7: Zeichnung des Gesamtpotentials benachbarter geladener Nanopartikel an der Wasser/Luft-Grenzfläche: r entspricht dem Partikelabstand und a dem Partikelradius. Aus Abstoßung und Anziehung ergibt sich der Gleichgewichtsabstand in Form eines Potentialminimums.

Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung mit Erlaubnis von D. Stamou, C. Duschl, Physical Review E, 62, 5269, 2000, © (2016) by the American Physical Society.

Auch ein im Jahre 2003 von Nature veröffentlichter Schriftverkehr hinterlässt Zweifel, in dem Megens und Aizenberg in einer theoretische Betrachtung das von Nikolaides et al. aufgestellte Modell zu widerlegen versuchen und die Möglichkeit eines elektrostatischen Effektes zumindest im Modell von Nikolaides et al. ausschließen^[24]. Experimentelle Arbeiten mit dieser Materie haben jedoch gezeigt, dass zumindest die Grundannahme des Eintauchens der Partikel in die Wasserphase durch Elektrostatik eine Rolle spielt. So konnten zum Beispiel Danov et al.^[16] numerisch wie experimentell nachweisen, dass geladene Partikel die Wasser/Luftgrenzfläche deformieren können und dass dieser Effekt eher auf Elektrostatik, als auf Schwerkraft beruht. Auch Boneva et. al gelang es in Experimenten mit geladenen Partikeln zu zeigen, dass sich die Deformation der Grenzfläche im Vergleich zu ungeladenen Partikeln vergrößert^[3]. Beide Gruppen untersuchten

Partikel mit Radien in der Größenordnung von 200 bis 300 Mikrometer.

Benetzung

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass alternativ auch die Benetzungseigenschaften der Partikel ein Grund für die Verformung der Grenzfläche sein mögen. Dabei positioniert sich ein Partikel so, dass sich ein bestimmter gegebener Kontaktwinkel einstellt^[13] und deltet dabei die Grenzfläche ein. Eine Überlappung mehrerer solcher Verformungen führt ebenfalls zu einer anziehenden Kapillarwechselwirkung und mag ergänzend zu elektrostatischen Effekten wirken. Grundsätzlich dürfte dieser Effekt jedoch nur an dünnen Flüssigkeitsschichten auftreten, da ein Partikel normalerweise eine Position einnehmen würde, bei der sich die Grenzfläche möglichst wenig verformt^[1].

1.2 Motivation

Wie im vorangegangenen Kapitel dargestellt, ist die Physik hinter der Strukturbildung von Kolloiden an Grenzflächen alles andere als klar und keinesfalls vollständig beschrieben.

Das Ziel dieser Arbeit ist, einen Beitrag zum Verständnis des Verhaltens von Kolloiden an der Wasser/Luft-Grenzfläche zu leisten.

Der Fokus liegt dabei auf der kontrovers diskutierten anziehenden Wechselwirkung zwischen Kolloiden, die zweifelsfrei existieren muss, um das in Kapitel 1.1.1 beschriebene Potentialminimum zu generieren. Die Frage, die hier beantwortet werden soll, lautet:

Kann die für eine anziehende Kapillarwechselwirkung notwendige Kraft, die den Partikel in die Grenzfläche drückt und diese verformt, elektrostatischer Natur sein?

Die Ergebnisse können die anziehende Wechselwirkung nicht erklären, beweisen aber den elektrostatischen Einfluss und geben Einblick in die Struktur der Wasseroberfläche.

Kapitel 2

Nanopartikel und „Electrodipping“

Basis für alle nachfolgenden Experimente sind Nanopartikel an einer Wasser/Luft-Grenzfläche. Um nachweisen zu können, dass ein elektrostatisches Phänomen der Grund für das Eintauchen der Partikel in das Wasser und die daraus resultierende Verformung der Grenzfläche ist, muss ein Parameter gefunden und experimentell variiert werden, der die elektrostatischen Rahmenbedingungen für die Partikel verändert. Dhar et al.^[17] lieferten bedeutende Grundlagen, indem über die Variation des Salzgehaltes des Wassers die Ionenkonzentration im Wasser verändert wurde. Wie im Kapitel „Anziehung durch Kapillarwechselwirkung“ auf Seite 14ff beschrieben, gehen Nikolaides et al.^[1] davon aus, dass ein von Partikeloberflächenladungen und Gegenionen im Wasser* erzeugtes elektrische Feld der Ursprung der Kraft ist, welche die Partikel in die Wasserphase drückt. Diese Prozesse werden „Electrodipping“ genannt. Durch eine Veränderung der Ionenkonzentration im Wasser können die Bedingungen für das E-Feld verändert und Auswirkungen beobachtet werden. Aufbauend auf einer Veröffentlichung aus dem Jahr 2008 von Dhar et al.^[17] wurden im Folgenden Experimente mit positiv wie auch negativ geladenen Nanopartikeln durchgeführt. Versuchsergebnisse mit gegensätzlichen Partikelladungen lassen auf weitere und bedeutende Ergebnisse hoffen. Zudem kann durch Vergleichen der Ergebnisse mit der Gruppe Dhar et al. das Experiment verifiziert werden.

2.1 Partikeldiffusion in Abhängigkeit ihrer Eintauchtiefe

2.1.1 Physikalische und mathematische Grundlagen

Das Moment des erzeugenden elektrischen Dipolfeldes und damit das elektrische Feld selbst hängen von den Ladungen (Partikeloberflächenladungen und Gegenionen im Wasser) und deren Abstand zueinander ab. Der Abstand der Ladungen

* siehe auch Abbildung 1.3 auf Seite 12

entspricht der Abschirmungslänge des elektrischen Potentials im Wasser, bekannt unter dem Namen Debye-Länge λ_D . Zunächst soll die Annahme gelten, dass eine veränderte Ionenkonzentration im Wasser eine Änderung der Abschirmungslänge bewirkt, folglich einen Einfluss auf das für das Electroddipping notwendige E-Feld hat. Dies gilt es zu beweisen.

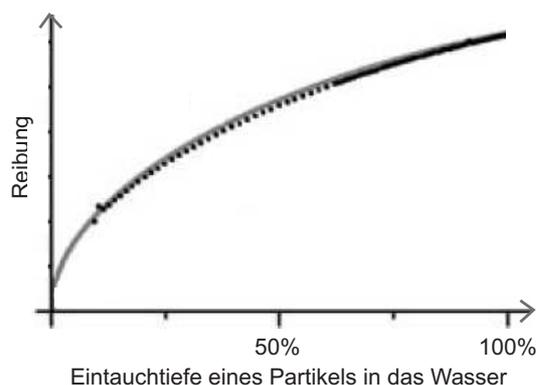


Abbildung 2.1: Monoton mit zunehmender Eintauchtiefe ansteigender Reibungswiderstand eines Partikels an einer Wasser/Luft-Grenzfläche. Zugrunde liegt die Annahme einer annähernd sauberen, inkompressiblen Oberfläche. Bild ähnlich aus [25].

Zu diesem Zwecke wurde die Eintauchtiefe von Nanopartikeln in Wasser mit variierendem Salzgehalt untersucht. Die physikalische Grundlage dabei ist, dass die im Wesentlichen durch Brownsche Bewegung verursachte Diffusion von Partikeln an der Wasseroberfläche mit zunehmender Eintauchtiefe in das Wasser verlangsamt. Dazu muss vorausgesetzt werden, dass die Grenzfläche zwischen den beiden Medien, an denen der Partikel sitzt, sehr sauber ist und die Scherviskosität vernachlässigt werden kann. Andererseits wird die Wasseroberfläche im Experiment niemals vollständig rein sein. Surfactanten bilden eine Monoschicht, wenn auch mit einer sehr niedrigen Scherviskosität. Dichteschwankungen in der Surfactantenschicht führen zu lokal unterschiedlichen Grenzflächenspannungen. Zur Reduktion der Gradienten der Grenzflächenspannung entsteht eine Strömung an der Grenzfläche. Dieses als Marangoni-Effekt bekannte Phänomen sorgt für einen Ausgleich der Dichteunterschiede und wird maximal, wenn die Wasseroberfläche als inkompressibel betrachtet wird. Es wurde mehrfach theoretisch vorhergesagt^[25], dass Marangoni-Effekte oftmals dominierend gegenüber viskosen Effekten sind, wonach die Beschreibung einer Monoschicht als inkompressible zweidimensional viskose Flüssigkeit als akzeptierte Näherung gilt.

Fischer, Dhar und Heinig^[25] konnten unter Berücksichtigung von Marangoni-Effekten den Strömungswiderstand eines sich an der Wasseroberfläche bewegenden Partikels präziser beschreiben, als dies bis dato gegeben war. Kraft F und Moment M , die als Reaktion auf die Partikelbewegung von Flüssigkeit und Grenz-

fläche auf den Partikel ausgeübt werden, sind mit der Partikelgeschwindigkeit v und seiner Rotation mit der Winkelgeschwindigkeit ω wie folgt verknüpft:

$$\frac{1}{\eta a^3} \begin{pmatrix} aF \\ M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_T & k_K \\ k_K & k_R \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} v/a \\ \omega \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Dabei entsprechen η der Viskosität des Wassers, a dem Partikelradius und $k_T/k_K/k_R$ den Koeffizienten für Translation, Kopplung und Rotation. Für die Diffusion relevant ist der Translationskoeffizient k_T , der gemäß Störungstheorie als Reihe entwickelt wurde, um numerisch für inkompressible Oberflächen die Lösungen zu stimmen:

$$k_T = k_T^{(0)} + \mathcal{B}k_T^{(1)} + o(\mathcal{B}^2) \quad (2.2)$$

Die Boussinesq-Zahl \mathcal{B} setzt die Viskositäten der beteiligten Medien miteinander in Bezug. η_G entspricht der Viskosität der Grenzfläche, η der des Mediums unterhalb des Partikels (in diesem Falle Wasser) und η_2 der des Mediums darüber (in diesem Falle Luft $\Rightarrow \eta_2 = 0$).

$$B = \frac{\eta_G}{(\eta + \eta_2) a} \quad (2.3)$$

Im idealen Experiment soll die Surfactantenkonzentration an der Wasseroberfläche als gering eingeschätzt werden, sodass eine Fläche von 100 \AA^2 von nur einem Molekül besetzt wird. Die Wechselwirkungen zwischen den Surfactanten spielen bei geringen Dichten keine Rolle mehr und Stöße dürfen als vollständig elastisch betrachtet werden. Dies erinnert an die Gegebenheiten eines idealen Gases, und die Scherviskosität der Grenzfläche wird bei Näherungen üblicher Weise vernachlässigt, was die mathematische Beschreibungen des Problems stark vereinfacht. Bei einer nichtviskosen Wasseroberfläche mit $\eta_G = 0$ beschreibt der Koeffizient $k_T^{(0)}$ das Reibungsverhalten des Partikels. Die numerische Lösung für $B = 0$ ist in Abbildung 2.1 grafisch dargestellt und konnte mit 3%-iger Genauigkeit gefittet werden:

$$k_T^{(0)} = 6\pi \sqrt{\tanh[32(d/a + 2)/(9\pi^2)]} \quad (2.4)$$

d entspricht dem Abstand des Partikelnordpols von der Grenzfläche, das Verhältnis d/a somit der Eintauchtiefe. Der Reibungswiderstand vergrößert sich monoton mit zunehmender Eintauchtiefe des Partikels. Dieser Zusammenhang ermöglicht experimentelle Untersuchungen mit herkömmlichen Particle-Tracking-Verfahren, die in der Folge Rückschlüsse auf die Eintauchtiefe der Partikel zulassen.

Somit besteht die Aufgabe darin, die Bewegung von Partikeln auf der Wasseroberfläche zu erfassen. Neben der reinen Diffusion der Partikel muss dabei der Drift der Partikel auf der Wasseroberfläche berücksichtigt werden, der den individuellen Partikelbewegungen überlagert ist und für eine Kollektivbewegung sorgt. Ursprung dieses Drifts an der Wasseroberfläche sind Konvektionsströme der Luft, die über die Wasseroberfläche streichen. Diese Bewegung liegt betraglich dabei

in deutlich höheren Größenordnungen, als die individuelle Partikelbewegung. Mathematisch kann der kollektive Drift zwischen zwei Momentaufnahmen, etwa dem Zeitpunkt $t - 1$ und dem Zeitpunkt t , als durchschnittlicher Versatz in Form eines zweidimensionalen Vektors beschrieben werden:

$$\Delta \vec{x}_{Drift}(t, t - 1) = \frac{\sum_j^{N_t} \vec{x}_j(t) - \vec{x}_j(t - 1)}{N_t} \quad (2.5)$$

$\vec{x}_j(t) - \vec{x}_j(t - 1)$ bezeichnet dabei den Versatz des Partikels j . N_t entspricht der Gesamtanzahl der im Blickpunkt befindlichen Partikeln zum Zeitpunkt t . Der Drift über einen beliebigen Zeitraum ergibt sich aus der Summe des jeweiligen Versatzes zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Zeitpunkten, wobei fr den jeweiligen Zeitpunkt eines im Experiment erfassten Bildes innerhalb einer Bildsequenz, also eines „Frames“, widerspiegelt:

$$\Delta \vec{x}_{Drift}(t, t - \Delta t) = \sum_{fr=0}^{\Delta t - 1} \vec{x}_{Drift}(t - \Delta t + fr + 1, t - \Delta t + fr) \quad (2.6)$$

Der finale mittlere quadratische Versatz eines Partikels kann nun berechnet werden. Der kollektive Drift wird dabei abgezogen:

$$\langle \Delta \vec{x}^2(\Delta t) \rangle = \frac{1}{N(\Delta t)} \sum_{i,t} [\vec{x}_i(t) - \vec{x}_i(t - \Delta t) - \Delta \vec{x}_{Drift}(t, t - \Delta t)]^2 \quad (2.7)$$

$N(\Delta t)$ ist dabei die Anzahl an Zeitschritten, also die Anzahl an Frames im zeitlichen Abstand Δt , zu denen ein und dieselben Partikel identifiziert und zur Rechnung herangezogen werden können.

2.1.2 Experimenteller Aufbau

Zur Beobachtung der Partikeldiffusionsprozesse wurde ein Leica DM 4000 B Fluoreszenzmikroskop eingesetzt. Die Verwendung fluoreszierender Partikel ist aufgrund der geringen Größe (Nanopartikel, Details siehe Kapitel 2.1.3) unumgänglich. Darstellung und Aufzeichnung der Partikelbewegungen wurden mit einer am Mikroskop angebrachten CCD-Kamera realisiert, die mit einer Auflösung von 1392x1040 Pixel und einer Framerate von 25 Hertz arbeitete. Der gesamte Aufbau war auf einem frei gelagerten Antivibrationstisch untergebracht (siehe Abbildung 2.2). Das am Mikroskop eingesetzte Objektiv mit 63-facher Vergrößerung bewirkte insgesamt eine per Mikrometerskala bestimmte Auflösung von $0,1 \mu m$ pro Pixel (Abbildung 2.3). Dies entspricht einem guten Kompromiss zwischen Qualität durch hohe Auflösung und einer möglichst großen erfassbaren Fläche, um durch mehr erfassbare Partikel den statistischen Fehler in der Datenauswertung möglichst niedrig zu halten.

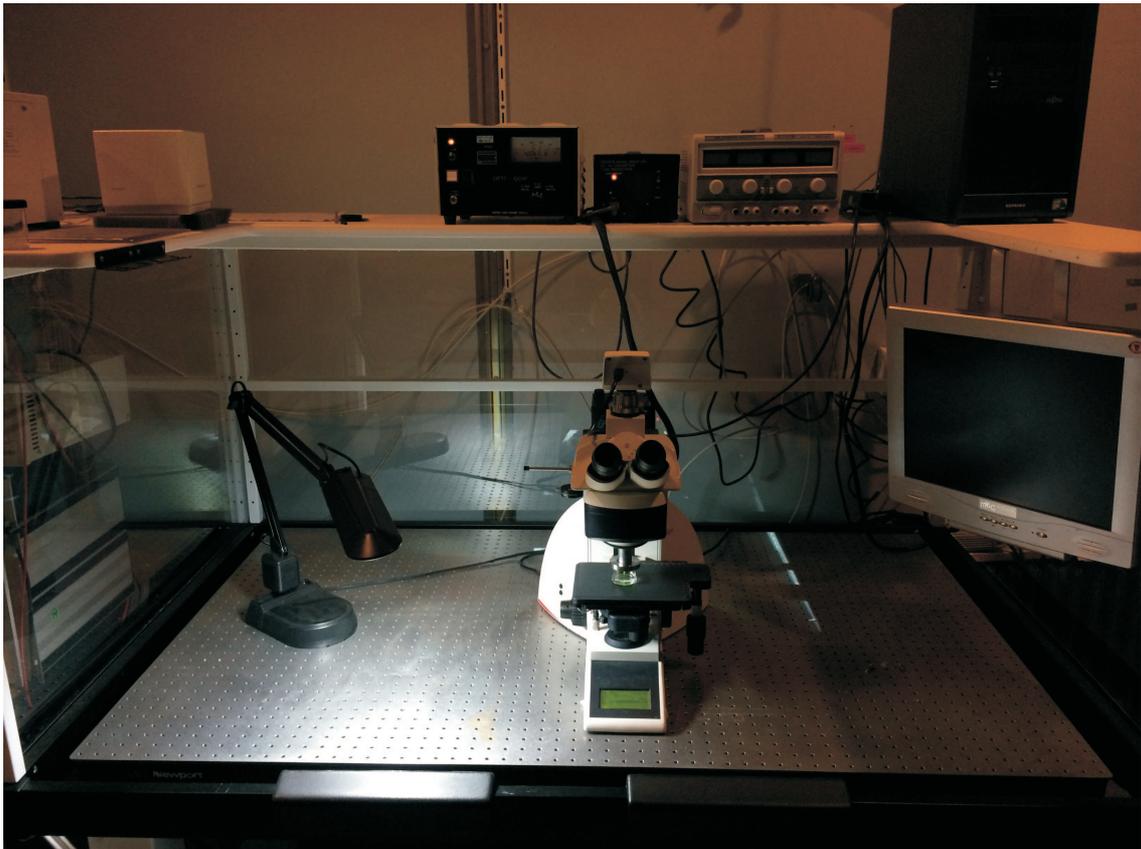


Abbildung 2.2: Experimenteller Aufbau: Leica DM 4000 B Fluoreszenzmikroskop auf einem Antivibrationstisch; Im Hintergrund ist die Stromversorgung der Fluoreszenzlichtquelle, eine Strom-/Spannungsquelle (in diesem Versuchsteil nicht eingesetzt) und der Computer zur Aufzeichnung der erfassten Bilddaten zu erkennen.

2.1.3 Partikelpräparation

Der aufwendigste und für das eigentliche Experiment bedeutendste Teil der praktischen Arbeit stellt das Präparieren der Partikel dar. Es ist wohl bekannt und zudem in ersten experimentellen Versuchen sofort erkennbar gewesen, dass die Sauberkeit der Wasseroberfläche in höchstem Maße Einfluss auf das Diffusionsverhalten der Partikel hat. Eine erhöhte Oberflächenviskosität, verursacht etwa durch nanoskopische Verschmutzungen, schränkt das Diffusionsverhalten der Partikel ein^{[25], [26]} und führt somit zu einem falschen Ergebnis. Verschmutzungen entstehen beispielsweise durch Surfactanten, die von den Partikeln selbst abgelöst werden^{[6], [17]}. Zudem vermögen Surfactanten unter anderem die Oberflächenspannung herabzusetzen^[27], was wiederum die kompletten Bedingungen des Experiments verändert. Die in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Zusammenhänge zwischen Eintauchtiefe und Diffusionsverhalten der Partikel sowie deren Berechnung wä-

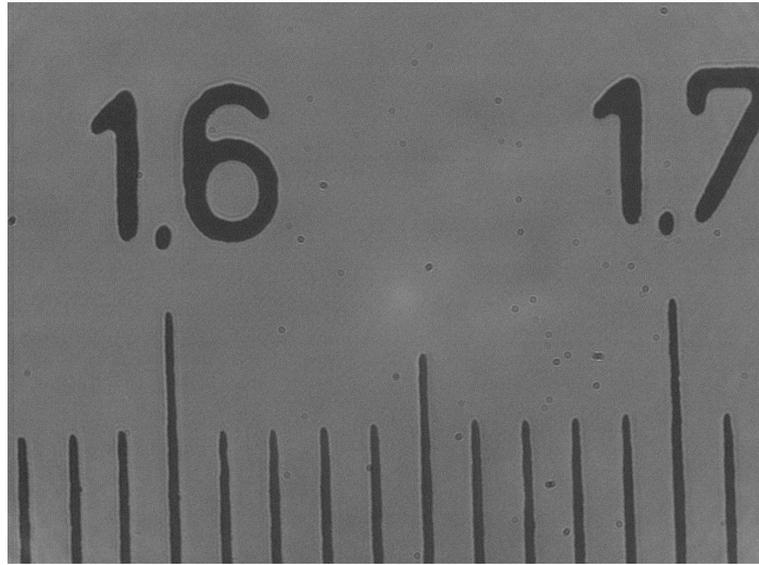


Abbildung 2.3: Mikrometerskala unter dem Mikroskop: Zählen der Pixel zwischen den Skalenstrichen lässt die Auflösung bestimmen.

ren in dieser Form nicht mehr gültig. Weiterhin konnten Fernández-Toledano et al.^[28] zeigen, dass scheinbar triviale Einflussgrößen wie Silikonöle, die beispielsweise bei der Beschichtung von Spritzen verwendet werden (Polydimethylsiloxane), die Oberflächenspannung der Grenzfläche und somit die Wechselwirkung der Partikel an eben dieser beeinflussen können. Das Ziel der Partikelpräparation besteht somit darin, möglichst reine und für jedes Experiment identische Bedingungen zu schaffen, damit generell ein niedriger Fehler erzielt und eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet wird. Dazu muss vom ersten Schritt der Präparation an auf höchste Reinheit und Qualität geachtet werden, da sich Verschmutzungen durch die komplette Präparationskette ziehen. Das im Folgenden verwendete und im Rahmen von Versuchen selbst entwickelte Präparationsverfahren wurde für jedes einzelne Experiment absolut gleich im Ablauf angewandt, um identische und möglichst unverfälschte Bedingungen zu schaffen.

Verwendet wurden einerseits fluoreszierende carboxylmodifizierte Partikel der Firma Invitrogen (FluoSpheres F8801) mit einem Durchmesser von 100 Nanometern, die in Form einer kolloidalen wässrigen Suspension ausgeliefert werden. Ähnliche Partikel wurden von der Gruppe Dhar et al.^[17] bei ihren Diffusionsexperimenten verwendet. Diese Partikel tragen Carboxygruppen* ($COOH$), die im Wasser zu COO^- - und H^+ -Ionen dissoziieren. Während sich die Wasserstoffionen in das Wasser lösen, bleiben Partikel mit einer negativ geladenen Oberfläche zurück. Bereits in der wässrigen Lösung im Auslieferungszustand bewirken diese Oberflächenladungen eine Coulombsche Abstoßung der Partikel untereinander,

* früherer Begriff: Carboxylgruppen

dienen folglich der Stabilisierung beziehungsweise sollen Aggregatbildung verhindern. Als positiv geladenes Pendant kamen aminmodifizierte Partikel mit einem Durchmesser von 190 Nanometern zum Einsatz, ebenfalls bezogen von Invitrogen (FluoSpheres F8763).

Eine kleine Menge der jeweiligen Partikellösung wurde in ein kleines Deckelglas umgefüllt. Mit einer Hamilton-Spritze wurden wiederum $0,2 \mu\text{l}$ der Lösung entnommen und zur Verdünnung einer Menge von 3 ml Reinstwasser (nanopure water) injiziert. Der Zwischenschritt in Form des Deckelglases (Abbildung 2.4) birgt den Vorteil, dass bei mehrmaligem Zugriff auf das Präparat während eines Experiments eventuelle Verunreinigungen der Spritze nicht in die Originallösung gelangen. Das Reinstwasser wurde ausgehend von destilliertem Wasser mit einem „Siemens SG-LaboStar 7 TWF-DI Ultrapure water system“ aufbereitet, um Wasser mit einem Widerstand von $18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ zu erreichen. Dies entspricht mit einem pH-Wert von 7 chemisch reinem Wasser, das nur in geringem Umfang in die elektrischen Ladungsträger H_3O^+ und OH^- dissoziiert ist. Mit Hilfe eines sogenannten Tube-O-DIALYZERS* wurde die nun verdünnte Lösung in einem Becherglas mit 50 ml Methanol** dialysiert, siehe Abbildung 2.5. Die nun erhaltene Partikel/Methanol-Lösung wurde nach Beendigung des Dialyseprozesses sofort wieder in ein Becherglas umgefüllt, um den Kontakt mit Plastikgefäßen möglichst zu minimieren. Speziell das Methanol vermag den Kunststoff anzugreifen und den Weichmacher herauszulösen, was wiederum einer Verschmutzung gleich kommt. Des Weiteren vermag das Methanol nach Informationen des Herstellers InvitrogenTM die Fluoreszenz der Partikel trüben^[29]. Dennoch zeigte sich im Experiment, dass Methanol das wohl am geeignetste Spreitungsmittel darstellt. Neben Ethanol und Penthan wurden versuchsweise Experimente auch mit Chloroform durchgeführt. Speziell Letzteres löst die Partikel in Polyesterketten auf^{[29], [30]}.

Alle im Experiment verwendeten Glasgefäße und Metallgegenstände (z.B. Spatel) wurden vor Beginn der Präparationsarbeiten hinreichend mit Chloroform gesäubert und im Anschluss mehrfach mit Reinstwasser gespült, bevor alle Utensilien wie in Abbildung 2.6 gezeigt über einen Zeitraum von fünf Minuten mit einem Bunsenbrenner ausgebrannt wurden. Pipetten und Spritzen wurden jeweils dreimal mit Chloroform und anschließend zehnmal mit Wasser vollgesogen beziehungsweise gespült. Auf chemische Reinigungsmittel (Detergent) wurde zur Vermeidung von Surfactanten in der Prozesskette verzichtet. Ionenaustauscher, wie beispielsweise von Sickert und Rondelez^[31] zur Entfernung von Surfactanten vorgeschlagen, wurden unter anderem deshalb nicht verwendet.

* G BIOSCIENCES Tube-O-DIALYZER Cat # 786-142-1K

** verwendetes Methanol: SIGMA-ALDRICH 34885 Methanol G



Abbildung 2.4: Deckelglas mit der umgefüllten wässrigen Partikellösung: Die Entnahme der Kleinstmengen erfolgte mit einer Hamilton-Spritze.

2.2 Versuchsdurchführung

2.2.1 Ablauf des Experiments

Das Deckelglas mit der Partikel/Methanol-Lösung wurde unmittelbar vor Versuchsbeginn für eine Stunde in ein Ultraschallbad gegeben, um eine möglichst homogene Verteilung der Partikel im nun anstehenden Experiment zu gewährleisten. In einer speziell angefertigte Petrischale mit 3 cm Durchmesser und hohen Rändern wurden mit einer Hamilton-Spritze 20 μl der Partikel/Methanol-Lösung auf einer Reinstwasser Oberfläche gespreitet. Die Wassermenge betrug 3 ml. Unter Berücksichtigung der genannten Mengen während der ganzen Präparation wird damit auf der Wasseroberfläche in etwa eine Konzentration von 10^{-3} Partikeln pro μm^2 erreicht. Dies bedeutet minimierte Partikel-Partikelwechselwirkungen und hydrodynamische Effekte. Spätestens zwei Tage nach Präparationsbeginn wurden die Partikel/Methanol-Lösung entsorgt und neu angesetzt. Die Petrischale wurde mit einem entsprechend konstruierten Deckel abgedeckt, der lediglich ein Loch für das Objektiv des Mikroskops bot (Abbildung 2.7 Seite 28), um die den Drift verursachende Oberflächenluftströme zumindest soweit wie möglich zu minimieren. Unter Berücksichtigung einer Wartezeit zum Verdunsten des Methanols von 20 Minuten wurden die Partikelbewegungen in Form eines Videos von einer Minute Dauer aufgenommen. Es folgten im Fünf-Minuten-Abstand drei weitere Aufnahmen, sodass final vier Videos mit Startzeitpunkten von 20, 25, 30 und 35 Minuten nach der Spreitung entstanden.



Abbildung 2.5: Dialyse der wässrigen Partikellösung in Methanol: Durch eine Filtermembran getrennt befinden sich innerhalb des hier eingesetzten Tube-O-DIALYZERS die wasserverdünnte Partikellösung und außerhalb im Becherglas das Methanol. Der Dialyseprozess wurde über Nacht laufen gelassen, wobei grundsätzlich versucht wurde, die Kontaktzeit mit Kunststoffgefäßen zu minimieren.

Um weiterhin, wie in Kapitel 2.1.1 erläutert, veränderte elektrostatische Bedingungen zu schaffen, wurden Experimente mit wechselnden Salzkonzentrationen durchgeführt. Die Basis stellte eine NaCl-Lösung dar, die aus 4 ml Reinstwasser und $23,36\text{ mg}$ eines Labor-Salzes von Fisher Scientific mit einer proklamierten Reinheit von über 99% aufgebaut wurde. Bei einer molaren Masse des Natriumchlorids von $58,44\text{ g/mol}$ ^[32] entspricht dies einer 10^{-1} -molaren Konzentration. Diese sowie alle folgenden Wägungen erfolgten mit Hilfe einer Mettler Toledo AB104-S Präzisionswaage. Von der erhaltenen Basislösung wurden wiederum gemäß Tabelle 2.1 gezielte Mengen dem Reinstwasser (Bulk) des Experiments beigelegt, um die angegebenen Zielkonzentrationen zu erhalten. Zweifelsfrei existierende Fehler, beispielsweise bei der Genauigkeit der angegebenen Volumina, wurden nicht berechnet oder berücksichtigt, da eine mathematische Genauigkeit dieser Größen für das Versuchsergebnis keine Rolle spielt. Zu untersuchen ist ein sich tendenziell veränderndes Diffusionsverhalten bei variierender Ionenkonzentration in der Wasserphase ohne notwendiger Exaktheit der stöchiometrischen Verhältnisse. Die in Tabelle 2.1 aufgeführten Werte werden folglich auch ohne Fehlerschranken aufgeführt. Für eine dennoch bestmögliche Präzision bei der Präparation sorgten den jeweiligen Mengen möglichst angemessene Hamilton-Spritzen oder Eppendorf Pipetten.

Als verwertbares Material aus den Experimenten entstanden somit jeweils vier Videoaufnahmen von Partikelbewegungen zu unterschiedlichen Zeiten bei fünf verschiedenen Ionenkonzentrationen.



Abbildung 2.6: Gewöhnlicher gasbetriebener Bunsenbrenner zum Ausbrennen der im Experiment eingesetzten Glasgefäße und Metallgegenstände

2.2.2 Datenaufbereitung

Die aufgenommenen Videos wurden zunächst mit dem Programm VirtualDub in die einzelnen Frames zerlegt und diese anschließend mit einer MATLAB[®]-Programmkette verarbeitet. Mit einer aus fünf Programmteilen bestehenden Automation wurden die Partikelbewegungen erfasst und bis zur fertigen Druckausgabe ausgewertet. Wichtige Programmschritte werden im Folgenden erläutert. Der vollständige Programm-Code kann ab Seite 77 nachgelesen werden.

Die Einzelbilder, wie beispielhaft in Abbildung 2.8 gezeigt, wurden zunächst mit einem Bandpass^{*} bearbeitet, um Rauschen zu entfernen und um die Partikel klar identifizieren zu können. Der Algorithmus eliminierte dazu alle Objekte, deren Durchmesser kleiner als eine definierte Pixelzahl war. Die korrekten Einstellungen wurden experimentell ermittelt. In den nun kontrastreichen Grafiken wurden mittels Peakfinder^{**} die Partikel identifiziert und deren Schwerpunkt bestimmt^{***}. Die erforderlichen Eingabeparameter entstammten Erfahrungswerten, indem manuell auf einigen exemplarischen Einzelbildern die für die Auswertung verwendbaren Partikel gezählt und anschließend die jeweiligen Parameter so gewählt wurden, dass manuelle und automatische Erkennung identische Ergebnisse

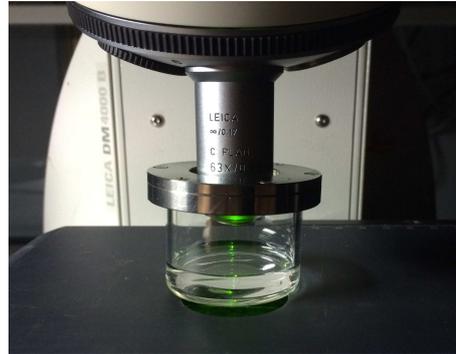
* Programmcode „bpass.m“ von Crocker und Grier

** Programmcode „pkfnd.m“ von Crocker und Grier

*** Programmcode „cntrd.m“ von Crocker und Grier



(a) Petrischale mit hohen Wänden und speziell angefertigtem Deckel



(b) Partikellösung unter dem Mikroskop, LEICA-Objektiv mit 63-facher Vergrößerung

Abbildung 2.7: Experimentiergefäß zur Beobachtung der Nanopartikel an der Wasseroberfläche. Die hohe Petrischale zusammen mit der Abdeckung dient der Verminderung von Konvektionströmen an der Wasseroberfläche.

Ausgangsmenge V_{H_2O}	Zugabe von $V_{NaCl-Basisloesung}$	ergibt $V_{Experimentierloesung}$	Molarität
3 ml	0	3 ml	angenommen 10^{-6}
3 ml	0,3 μl	3,0003 ml	10^{-5}
3 ml	2,7 μl	3,0027 ml	10^{-4}
3 ml	27,3 μl	3,0273 ml	10^{-3}
3 ml	336 μl	3,336 ml	10^{-2}

Tabelle 2.1: Aus einer Grundmenge Reinstwasser mit entsprechenden Mengen aus einer zuvor erstellten 10^{-1} -molaren Salzkonzentration erhaltene Lösungen, die für das Experiment verwendet wurden.

lieferten. Konnten auf den Bildern Aggregate, also Verklumpungen bestehend aus mehreren Artikeln wie in Abbildung 2.9 zu sehen, identifiziert werden, wurden diese entweder manuell gelöscht oder die Daten wurden verworfen. Derartige Partikelansammlungen konnten trotz vorsorglicher Präparation (Kapitel 2.1.3) nie vollständig vermieden werden. Die nun bekannten Schwerpunktskoordinaten der Partikel wurden mit einem Zeitstempeln entsprechend des jeweiligen Frames im ursprünglichen Video versehen und tabellarisch abgespeichert. Das Programm wurde so geschrieben, dass nach jedem bearbeiteten Bild der Anwender über die Anzahl der gefundenen Partikel pro Bild per Bildschirmausgabe informiert wurde, um in Echtzeit eine Plausibilitätskontrolle durchführen zu können. Ungewöhnlich starke Abweichungen konnten somit sofort identifiziert, das Programm gestoppt und mit optimierten Parametern neu gestartet werden.



Abbildung 2.8: Momentaufnahme negative geladener Nanopartikel an der Wasser/Luft-Grenzfläche

Im nächsten Schritt wurde mit dem eigentlichen Tracking-Verfahren* die Bewegung der Partikel erfasst. Der Algorithmus vergleicht dabei die Partikelkoordinaten zweier aufeinander folgender Frames miteinander. Sind diese bis auf einen definierten Versatz identisch, wird dies als ein sich bewegendes Partikel identifiziert. Resultat ist nun eine Tabelle oder Matrix, die für jeden identifizierten Partikel den Versatz von einem zum nächsten Frame aufweist. Auf diese Daten wurde nun in Einzelschritten die Formel 2.1.1 von Seite 21 angewendet, um den driftbereinigten mittleren Versatz aller Partikel, das „mean square displacement“, in Abhängigkeit der Zeitspanne Δt zu erhalten, wie beispielhaft in Abbildung 2.10 dargestellt. Der Graph zeigt das „mean square displacement“ positiv geladener Partikel auf einer 10^{-5} -molaren Salzwasserlösung. Zur weiteren Beschreibung des Vorgehens bei der Datenanalyse wurde aus der Summe der Einzelergebnisse exakt dieses ausgewählt, um den Umgang mit den experimentell ermittelten Daten insbesondere bei nicht sofort eindeutigen Ergebnissen zu erläutern. Es ist in Abbildung 2.10 ersichtlich, dass die vier Videosequenzen typischer Weise variierendes Diffusionsverhalten für größere Zeitspannen Δt zeigen. Diese Streuungen entstehen durch ein subdiffuses Verhalten der Partikel, verursacht durch Partikel-Partikel-Wechselwirkungen. Je größer die Zeitspanne, über die die Diffusion eines Partikels beobachtet wird, desto größer wird die Wahrscheinlichkeit, dass der Partikel in Wechselwirkungsreichweite eines anderen Partikels gerät, wodurch das Diffusionsverhalten eingeschränkt wird. Dies ist bei der 20er- und 35er-Kurve in Abbildung 2.10 deutlich zu erkennen. Es wurde zunächst wie be-

* Programmcode „track.m“ von Crocker und Grier



Abbildung 2.9: Zu Aggregaten verklumpte Partikelansammlungen. Diese Cluster dürfen nicht zur Auswertung herangezogen werden, da das Diffusionsverhalten sich natürlich grundlegend von dem einzelner Partikel unterscheidet.

schrieben versucht, durch aufwendige Präparation eine derartige Aggregatbildung zu vermeiden. Falls dennoch Verklumpungen identifiziert werden konnten, wurden diese manuell aus den Einzelbildern entfernt. Im schlimmsten Fall wurden die Videodaten gar nicht erst für eine Auswertung verwendet. Dennoch konnte ein „zu nahe Kommen“ der Partikel untereinander nie vollständig vermieden oder im automatisierten Auswerteprozess erkannt werden. Abbildung 2.11 verdeutlicht die Auswirkungen der Aggregatbildung. Die Bildsequenzen der 35er-Kurve aus Abbildung 2.10 wurde ein weiteres Mal ausgewertet, diesmal jedoch mit einer zusätzlichen Kontrolle aller Einzelbilder. Alle nur näherungsweise erkennbaren Partikelaggregationen wurden manuell aus den Bilddateien entfernt, bevor das „mean square displacement“ bestimmt wurde. Es ist sofort erkennbar, dass die Steigung der Kurve basierend auf den Daten der intensiv bearbeiteten Bilder weniger mit wachsendem Δt abfällt, ergo einen geringeren Fehler aufweist. Das manuelle Bearbeiten der Bildsequenzen stellte aufgrund der Anzahl an Einzelexperimenten jedoch eine zu zeitaufwendige Aufgabe dar und konnte automatisiert nicht zufriedenstellend umgesetzt werden. Um die entstandenen Fehler durch übersehene oder nicht erkannte Partikel-Partikel-Wechselwirkung dennoch zu minimieren, wurden zur weiteren Auswertung nur Daten mit einer maximalen Zeitspanne Δt von kleiner als 0,5 Sekunden herangezogen. Abweichungen in diesem Bereich können als vernachlässigbar angesehen werden. Wie später ersichtlich werden wird, erscheint der Unterschied in den Steigungen bei Messungen mit verschiedenen Ionenkonzentrationen deutlich größer, als die hier erkennbare Streuung.

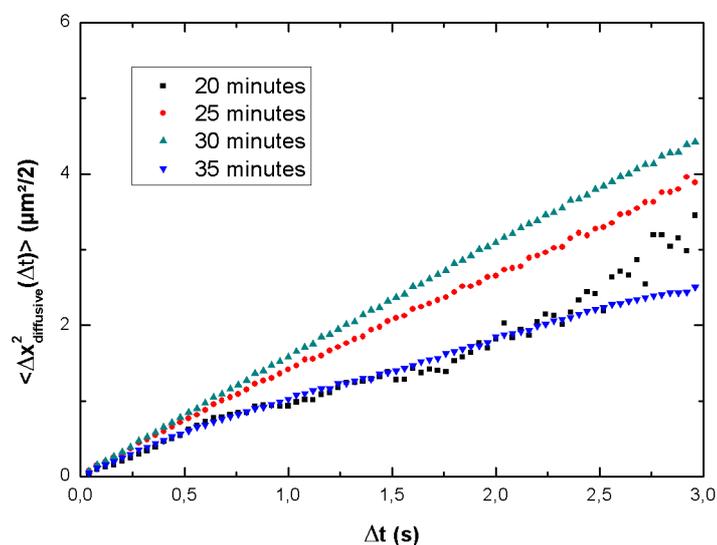


Abbildung 2.10: Diffusionsbedingtes „mean square displacement“ aminmodifizierter Nanopartikel auf einer Salzwasser/Luft-Grenzfläche mit einer Ionenstärke von 10^{-5} M als Funktion der Zeit berechnet mit Formel 2.7 von Seite 21. Die Daten der einzelnen Kurven wurden jeweils 20, 25, 30 and 35 Minuten nach dem Spreiten der Partikel/Methanol-Lösung auf der Grenzfläche aufgenommen.

Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung aus eigener Veröffentlichung mit Erlaubnis von T. Gehring, Th. M. Fischer, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 23678, 2011, © (2016) by the American Chemical Society.

Ein weiteres Mittel zur Kontrolle der Qualität der Kurven ist die Anzahl der für den jeweiligen Datenpunkt verantwortlichen Ereignisse $N(\Delta t)$ (siehe ebenso Formel 2.7 von Seite 21). Typische Werte für $N(\Delta t)$ nach der Analyse eines jeden Videos lagen im Bereich $1000 < N(\Delta t) < 50000$ für Zeitspannen $\Delta t < 1$ s, siehe Abbildung 2.12. Eine entsprechend große Anzahl an auf den Videosequenzen erkannten und für die Berechnung von $\langle \Delta \bar{x}^2(\Delta t) \rangle$ herangezogenen Ereignisse führen zu einem vernachlässigbaren statistischen Fehler. Während die Videoaufzeichnung der 25er-, 30er- und 35er-Kurven hinreichend Daten liefern, ist die Anzahl der verwertbaren Ereignisse der 20er-Kurve um Größenordnungen kleiner (Abbildung 2.12). Dies erklärt die relativ glatten Kurven der 25er-, 30er- und 35er-Kurven in Abbildung 2.10 und beweist die signifikanten Streuungen der 20er-Kurve. Daten, deren Statistik einen Wert von $N(\Delta t) < 1000$ aufwies, wurden in der Konsequenz verworfen.

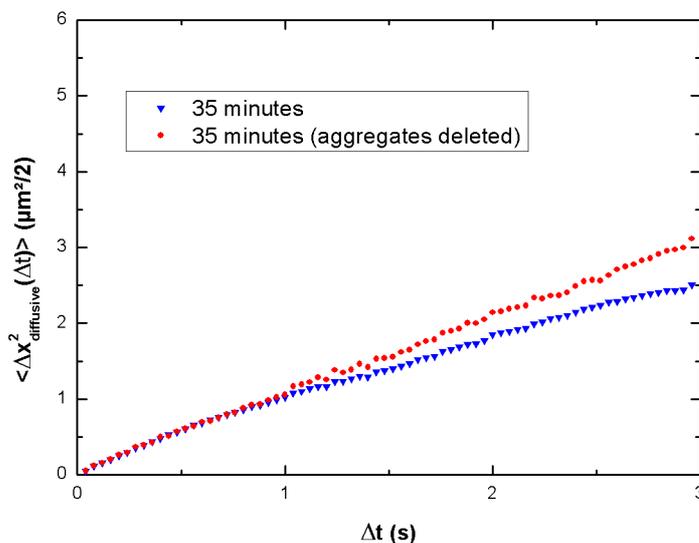


Abbildung 2.11: Diffusionsbedingtes „mean square displacement“ aminmodifizierter Nanopartikel auf einer Salzwasser/Luft-Grenzfläche mit einer Ionenstärke von 10^{-5} M als Funktion der Zeit berechnet mit Formel 2.7 von Seite 21. Die Daten der Kurven wurden 35 Minuten nach dem Spreiten der Partikel/Methanol-Lösung auf der Grenzfläche aufgenommen. In einem Falle wurden die aufgenommen Bildsequenzen direkt ausgewertet, im anderen Falle wurden erkennbare Aggregate manuell aus den Einzelbildern entfernt, wodurch in ihrem Diffusionsverhalten gehemmte Partikel nicht zur Auswertung herangezogen wurden.

2.3 Datenauswertung

2.3.1 Bestimmung des Reibungskoeffizienten

Die Partikeldiffusion an der Wasseroberfläche kann basierend auf Einsteins klassischer Formel^[33] in guter Näherung gemäß der folgenden Gleichung beschrieben werden^{[26], [31], [17]}:

$$\langle \Delta \vec{x}^2(\Delta t) \rangle = 4D\Delta t = 4 \frac{k_B T}{f\eta a} \Delta t \quad (2.8)$$

Dabei entsprechen a dem Partikelradius, k_B der Boltzmannkonstante, T der Raumtemperatur (konstant 295 K) und $\eta = 0,955$ mPa·s der Viskosität des Wassers, welche auch bei veränderter Salzkonzentration konstant bleibt^[24]. D ist die Diffusionskonstante, die aus der Steigung der $\langle \Delta \vec{x}^2(\Delta t) \rangle$ -Kurven mit Hilfe von MATLAB[®] bestimmt wurde (Code Programmteil 5 im Anhang ab Seite 77).

Somit konnten für unterschiedliche Ionenkonzentrationen (siehe Tabelle 2.1 auf Seite 28) jeweils für positiv, wie für negativ geladene Nanopartikel die Translationsreibungskoeffizienten f bestimmt werden. Das Fluktuations-Dissipations-

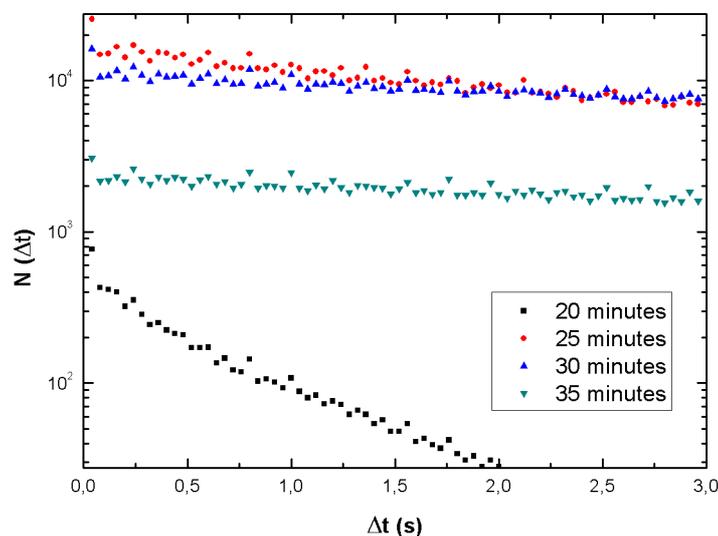


Abbildung 2.12: Anzahl der beteiligten Ereignisse $N(\Delta t)$ für die entsprechenden Zeitspannen Δt . Die Daten sind zugehörig den Kurven aus Abbildung 2.10. Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung aus eigener Veröffentlichung mit Erlaubnis von T. Gehring, Th. M. Fischer, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 23679, 2011, © (2016) by the American Chemical Society.

Theorem verknüpft die Diffusion mit der Reibung gemäß Gleichung 2.9. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.13 dargestellt. Für die aminmodifizierten Partikel konnten bei 10^{-2} -molarer Salzkonzentration keine verwertbaren Daten mehr aufgenommen werden. Die Aggregation der Partikel war in diesem Fall zu hoch.

$$f = \frac{k_B T}{D \eta a} \quad (2.9)$$

2.3.2 Deutung der Größenordnung des Reibungskoeffizienten

Der Reibungskoeffizient f hängt zum einen von der Eintauchtiefe der Partikel (siehe Kapitel 2.1.1) sowie der Viskosität der Wasseroberfläche ab, welche von Surfactanten bestimmt wird. Bei einer theoretisch reinen Grenzfläche kann die Viskosität vernachlässigt werden und der Reibungskoeffizient nimmt monoton mit der Eintauchtiefe des Partikels zu. Fischer et al.^[25] postulierten dabei Werte von $f = 16$ für einen vollständig im Wasser eingetauchten Kolloid, bei dem jedoch der „Nordpol“ gerade noch die Grenzfläche berührt. Mit Lösen des Kolloids von der Oberfläche und tieferem Eintauchen in das Wasser steigt der Wert bis auf $f = 6\pi$

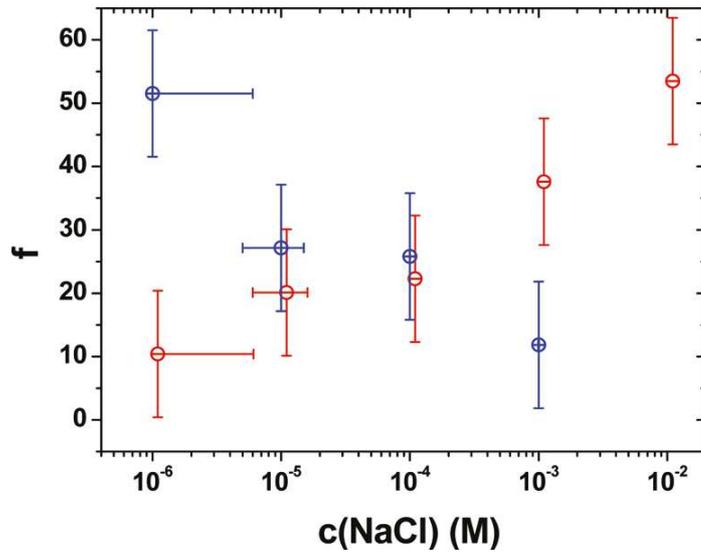


Abbildung 2.13: Experimentell aus der Diffusion positiv geladener aminmodifizierter (blau) und negativ geladener carboxylmodifizierter (rot) Nanopartikel bestimmte Translationsreibungskoeffizienten f an einer Wasser/Luft-Grenzfläche als Funktion der durch Natriumchlorid variierten Ionenstärke des Wassers.

Neu abgedruckte Abbildung aus eigener Veröffentlichung mit Erlaubnis von T. Gehring, Th. M. Fischer, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 23679, 2011, © (2016) by the American Chemical Society.

(Vergleiche Gleichung 2.4, $f \hat{=} k_T$). Da unsere Daten kaum Reibungskoeffizienten mit $f < 16$ lieferten, muss schlussgefolgert werden, dass eine erhöhte Oberflächenviskosität bedingt durch Surfactanten eine entscheidende Rolle spielt, wenn diese betraglich auch als sehr gering abgeschätzt werden kann ($\eta_s \approx 10^{-10} \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$)^[34]. Der Ursprung der Reibung liegt somit nicht nur in der Eintauchtiefe, sondern wird zudem nun auch nachweislich von Verunreinigungen durch Surfactanten an der Wasseroberfläche beeinflusst. Es ist anzunehmen, dass diese Surfactanten direkt von den durch Emulsionspolymerisation künstlich hergestellten Partikeln in das Wasser desorbieren. Eine Verminderung der Diffusion von Nanopartikeln an Grenzflächen wurde von Sickert et al.^[34] untersucht und bestätigt. Der Diffusionskoeffizient D und damit auch der Reibungskoeffizient f werden somit durch eine Kopplung aus einem dreidimensionalen System hinsichtlich Eintauchverhalten sowie einem zweidimensionalen System durch Verunreinigungen kontrolliert. Die Größenordnung beider Effekte ist gleich.

2.3.3 Datenauswahl und Bestimmung des Fehlers

Im Laufe der Experimente wurde ersichtlich, dass trotz penibelster Vorbereitungen (Kapitel 2.1.3) die durch Surfactanten ausgelösten Verunreinigungen die größte experimentelle Schwierigkeit darstellen. Wenn auch jedes Einzelexperiment

mit gleichen Rahmenbedingungen und einem identischen Vorbereitungsablauf begonnen wurde, war eine Kontrolle der Verunreinigungen, beziehungsweise der Grad der Verunreinigung, kaum kontrollierbar. Dies äußerte sich darin, dass die ermittelten Diffusionskonstanten D von Experiment zu Experiment auch ohne Veränderung der Ionenkonzentration im Wasser großen Schwankungen unterlagen. Unter der Annahme, dass Fluktuationen im Grad der Verunreinigung die Schwankungen des Diffusionsverhaltens bedingen, wurde aus einer Reihe von Einzelerperimenten mit gleichen Ionenkonzentrationen im Wasser exakt dasjenige Experiment ausgewählt, welches die höchste Diffusionskonstante hervorbrachte, was im Vergleich dem höchsten Reinheitsgrad der Wasseroberfläche entspräche. Durch das Vorgehen, aus allen Einzelmessungen mit einer gleich bleibenden Ionenkonzentration also genau jenes mit dem höchsten „mean square displacement“ auszuwählen, wird der systematische Fehler durch Verunreinigungen möglichst niedrig gehalten, verglichen mit dem Fehler, der etwa bei Mittelwertbildung aus mehreren Einzelmessungen entstehen würde. Zwar wird dadurch wiederum der statistische Fehler vergrößert, dieser ist, wie aus den Graphen und Erläuterungen in Kapitel 2.2.2 erkennbar, durch die große Anzahl der zur Berechnung herangezogener Einzeldiffusionsereignisse ohnehin bedeutend kleiner.

2.3.4 Einfluss von Salz auf Surfactantenkonzentration und Grenzflächenspannung

Das zur Variation der Ionenkonzentration verwendete Natriumchlorid (siehe Seite 26) ist frei von Surfactanten und hat keinen Einfluss auf die Surfactantenkonzentration an der Grenzfläche. Zwar mag das Salz einen Einfluss auf die Desorption der Surfactanten von den Kolloiden haben, die Surfactantenkonzentration auf der Grenzfläche ist jedoch im Bereich der Detektionsgrenze, was eine Oberflächenviskosität der Größenordnung ($\eta_s \approx 10^{-10} \text{ N}\cdot\text{s/m}$) mit sich zieht^{[34], [25]}. Es herrscht damit kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Surfactantenkonzentration auf der Wasseroberfläche und den Surfactanten auf den Partikeln, was die Desorption zu einem irreversiblen Prozess werden lässt. Das Salz im Wasser mag somit dazu beitragen, dass weitere Surfactanten von den Partikeln gelöst werden und auf die Wasseroberfläche gelangen, allerdings ist der umgekehrte Weg ausgeschlossen. Eine Erhöhung der Partikeldiffusion, wie sie bei den positiv geladenen Nanopartikeln festgestellt werden kann (Abbildung 2.13 auf Seite 34), lässt sich durch die Hinzugabe von Salz nicht erklären, da die Surfactantenkonzentration dadurch nicht abnehmen kann. Ist die Veränderung der Surfactantenkonzentration durch Erhöhung der Ionenstärke im Wasser nicht der Grund für die Diffusionserhöhung bei den positiv geladenen Nanopartikeln, so kann mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass dieser Effekt auch bei den negativ geladenen Partikeln nicht entscheidend zum Tragen kommt. Es ist vielmehr anzunehmen, dass das veränderliche Diffusionsverhalten der Partikel für

beide Ladungsvarianten denselben Ursprung hat.

Eine identische Argumentation kann für den Einfluss des Salzes auf die Grenzflächenspannung benutzt werden. Heydweiller stellte bereits im Jahre 1910 fest, dass die Oberflächenspannung einiger aus einfachen unorganischen Salzen bestehender Elektrolyte größer war als die Oberflächenspannung von reinem Wasser^[35]. Im Jahre 2001 konnten dies Jungwirth et al. experimentell und in der Simulation unter anderem für NaCl quantitativ untermauern^[36], und auch Levin et al.^[37] bestätigten dies in ihren Überlegungen speziell für das hier verwendete NaCl. Da jedoch im Falle positiv geladener Partikel trotz Salzzugabe und damit potentieller Erhöhung der Oberflächenspannung der Wasser/Luft-Grenzfläche eine Beschleunigung im Diffusionsverhalten erkannt werden kann, scheint dieser Effekt ebenso eine untergeordnete Rolle zu spielen.

Kapitel 3

Interpretation der Ergebnisse

3.1 Physikalische Analyse

Für positiv geladene aminmodifizierte (Radius $a_+ = 95$ nm) und negativ geladene carboxylmodifizierte ($a_- = 50$ nm) Nanopartikel wurde jeweils der dimensionslose Reibungskoeffizient als Funktion der Ionenstärke in einer Natriumchloridlösung bestimmt. Man könnte vielleicht erwarten, dass eine erhöhte Ionenkonzentration im Wasser die Oberflächenladungen des Partikels besser abschirmt, die Debye-Länge in der Folge verkürzt und somit das Dipolmoment und sein elektrisches Feld schwächt. Dies würde bedeuten, dass der Partikel weniger stark in das Wasser gedrückt wird und die Beweglichkeit dadurch zunimmt. Die Ergebnisse zeigen jedoch ein komplexeres Bild. Der Reibungskoeffizient verringerte sich für die positiv geladenen Partikel mit zunehmender Ionenstärke, wohingegen gegensätzliches Verhalten für die negativ geladenen Partikel zu beobachten war. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.13 auf Seite 34 dargestellt. Werte aus bereits im Jahr 2008 durchgeführten Messungen der Gruppe Dhar et al.^[17] mit negativ geladenen Nanopartikeln stimmen qualitativ mit diesen Ergebnissen überein, wenn auch die ermittelten Reibungskoeffizienten der Gruppe Dhar um Faktor 2-3 geringer ausfallen. Dies mag auf Unterschiede bei den für das Experiment verwendeten Partikeln, wie auch auf ein alternatives Präparationsverfahren zurückzuführen sein. Bestehen bleibt jedoch ein qualitativ identischer Trend.

Wie in Kapitel 2.1.1 auf Basis der Veröffentlichung von Fischer et al.^[25] aus dem Jahr 2006 erläutert, hängt die Reibung eines Partikels auf der Wasseroberfläche von zwei entscheidenden Faktoren ab: der Viskosität der Wasseroberfläche und der Eintauchtiefe der Partikel. Die Oberflächenviskosität vermag durch Surfaktanten bedingte Verunreinigungen beeinflusst werden. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass dies in einem Falle eine Erhöhung der Reibung und im anderen Falle eine Verminderung der Reibung mit sich zieht. Vielmehr erscheint die Eintauchtiefe der Partikel die ausschlaggebende Ursache für den Effekt zu sein.

Nun ist es ein Grundgesetz der Physik, dass sich klassische Phänomene invari-

ant gegenüber einer Ladungsumkehr zeigen. Basierend auf diesem Gesetz wäre zu erwarten, dass sich die Diffusionseigenschaften eines Partikels bei einer vollständigen Ladungsumkehr des Systems nicht verändern. Vollständige Ladungsumkehr bedeutet hierbei, dass eine Umkehr der Ladungen auf der Partikeloberfläche auch eine Ladungsumkehr der „Gegenionenwolke“ im Wasser bewirkt. Die Beweglichkeiten sowohl der Partikelladungen als auch der Gegenionen liegen um Größenordnungen höher als die Beweglichkeit eines Nanopartikels, weswegen alle Ionen als quasistatisch betrachtet werden können. Unterschiede in der Beweglichkeit von Kationen und Anionen sollten damit keine Rolle spielen. Da im Falle dieses Experimentes zweifelsfrei eine Verletzung der Invarianz bei Ladungsumkehr vorzuliegen scheint, bleibt die Frage, ob und warum diese Ladungsumkehr nicht vollständig geschieht beziehungsweise ob ein weiterer Aspekt außer Acht gelassen worden ist.

3.2 Die Wasseroberfläche als Dipol

Ein wahrscheinlicher Grund für das gegensätzliche Verhalten positiv und negativ geladener Partikel ist der Dipolcharakter der Wasseroberfläche. Mit Verlassen einer rein makroskopischen Ansicht der Wasseroberfläche wird klar, dass diese nicht als ladungsfrei angesehen werden kann^[38]. Jahrzehntlang wurde angenommen, dass Salze von der Oberfläche abgestoßen werden und Elektrolytlösungen eine Oberfläche frei von Ionen besitzen^[36]. Vielmehr besitzt die Wasser/Luft-Grenzfläche jedoch ein Potential^{[39], [40]} der Größenordnung -50 mV , hervorgerufen durch einen Überschuss an OH^- -Ionen in der obersten Wasserschicht bei einer gleichzeitigen Verarmung der H_3O^+ -Ionen. Diese Erkenntnis konnte experimentell durch elektrophoretische Versuche mit Luftblasen gewonnen werden^[41]. Masayoshi Takahashi konnte dies über einen weiten pH-Bereich manifestieren, indem bei in einem Wasserbad gehaltenen Mikrobläschen Zickzackbewegungen unter einem von außen angelegten Wechselfeld aufgenommen werden konnten^[40]. Die Bewegungsrichtung der Bläschen bei gleichzeitiger Kenntnis der Polung des angelegten Feldes ließ den Schluss zu, dass die Bläschen und damit die Wasser/Luft-Grenzfläche eine negative Ladung tragen. Weiterhin konnte an Wasser/Öl-Grenzflächen beobachtet werden, dass geladene Partikel in der Öl-Phase von der Grenzfläche abgestoßen werden, was ebenfalls auf eine Ladung der Grenzfläche hindeuten kann^[42]. Es kann angenommen werden, dass Wassermoleküle oder auch Ionen im Wasser zusammen mit ihrem Ladungsmantel eine Orientierung nahe der Grenzfläche aufweisen^[43]. Dass diese Orientierung zwingend zu einer negativen Ladung der Oberfläche führen muss, wird jedoch kontrovers diskutiert. Buch et al.^[44] schlussfolgerten aus experimentell und durch Computerberechnung gewonnenen Daten, dass die Wasseroberfläche aufgrund einer Präferenz von H_3O^+ -Ionen gegenüber den OH^- -Ionen positiv geladen sein müsse, was nicht in Übereinstimmung steht mit den Mikrobläschenexperimenten und auch nicht mit Ex-

perimenten aus dem Jahr 2009, bei denen Gray-Weale und Beattie eine Hydroxidschicht nahe der Grenzfläche erkannten^[45]. Schlussendlich ist die Thematik nicht vollständig geklärt. Die Beobachtungen dieser Arbeit vermögen einen weiteren Schritt hin zum Verständnis der Physik hinter dieser Problemstellung zu liefern und können künftig dabei helfen, das Verhalten von geladenen Nanopartikeln an der Wasser/Luft-Grenzfläche besser zu beschreiben.

Als Fakt angesehen werden kann nun, dass im Wasser unmittelbar nahe der Grenzfläche eine Orientierung vorherrscht, die ein Dipolmoment verursacht. Die Orientierung nimmt mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche rapide ab. Die Längenskala ist dabei deutlich kleiner, als die Debye-Länge der Partikeldipole^[45]. Zwar existieren zahlreiche Aussagen, bei denen das Potential der Wasseroberfläche Werte von -3 V bis hin zu $+1\text{ V}$ annimmt (siehe Referenz [46]), verschiedenste experimentelle Untersuchungen lassen jedoch zuversichtlich erkennen, dass ein Wert von -50 mV den Tatsachen entspricht. Ausgehend von den am plausibelsten erscheinenden Erklärungen soll deshalb für den Moment davon ausgegangen werden, dass das Potential direkt an der Grenzfläche negativ ist und in etwa -50 mV beträgt. Untersuchungen der von uns eingesetzten Nanopartikel mit einem ZetaView[®] PMX 100 in ultrareinem Wasser lieferten ζ -Potentiale von $\zeta_- = (-29 \pm 2)\text{ mV}$ and $\zeta_+ = (24 \pm 2)\text{ mV}$, was größenordnungsmäßig in etwa der Hälfte des Potentials der Wasseroberfläche entspricht.

Eine Veränderung der Ionenstärke des Wassers beeinflusst zunächst die Debye-Länge beziehungsweise das Moment des von Partikeloberflächenladungen und Gegenionen im Wasser aufgespannten Dipols. Mit Erhöhung der Ionenstärke wird die Debye-Länge und damit das vom Partikel erzeugte Dipolmoment des Partikels verringert^[2]. Zwar beeinflussen Elektrolytlösungen auch die beschriebene Orientierung an der Grenzfläche^{[45], [39], [47]}, allerdings fällt die Potentialänderung an der Wasser/Luft-Grenzfläche durch Variation der Ionenstärke in der Subphase deutlich harmloser aus als die Änderung beim Dipolmoment der Partikel. Das Potential der Wasseroberfläche kann in diesem Falle als konstant angesehen werden, wohingegen das Dipolmoment der Partikel variiert.

3.3 Partikeleintauchverhalten als Folge eines Dipolkontrastes

Die Dipoldichte eines Partikels entspricht seiner Oberflächenladungsdichte mal der Debye-Länge λ_D . Die Dipoldichte der Wasser/Luft-Grenzfläche berechnet sich aus dem Produkt von dielektrischer Permittivität und dem Potential der Wasseroberfläche. Für die verwendeten negativ geladenen Nanopartikel liegen die Dipoldichten von Partikel und Wasser/Luft-Grenzfläche in derselben Größenordnung (siehe Kapitel 3.2), solange kein Salz in die Lösung gebracht wird. Eine Erhöhung der Ionenkonzentration erhöht in der Folge den Kontrast der Dipoldichte

zwischen Partikeln und der Wasser/Luft-Grenzfläche. Als Konsequenz wird der Partikel in die Grenzfläche gedrückt und bewegt sich langsamer. Im Falle der positiv geladenen Partikel ist der Kontrast der Dipoldichte bei reinem Wasser bereits maximal und wird durch die Zugabe von Salz verringert. Die Partikel werden dadurch im Vergleich zur Ausgangssituation weniger in die Grenzfläche gedrückt und bewegen sich schneller. Das Prinzip ist graphisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

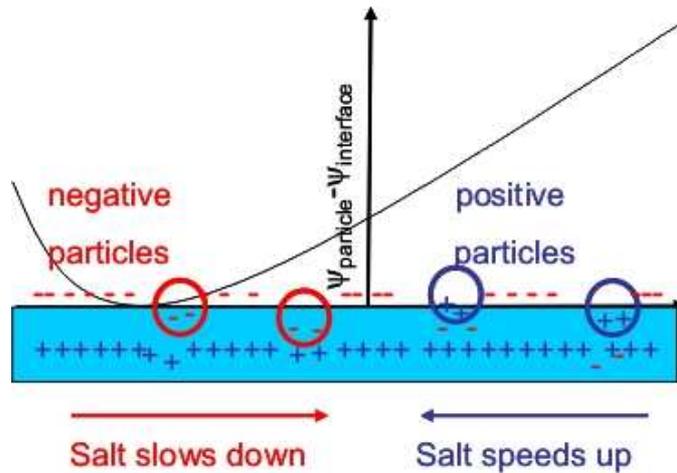


Abbildung 3.1: Einfluss der Ionenkonzentration im Wasser auf Nanopartikel unterschiedlicher Ladung an der Wasser/Luft-Grenzfläche: Negativ geladene Partikel werden aufgrund des größer werdenden Dipolkontrastes zur Wasser/Luft-Grenzfläche mit zunehmender Ionenstärke tiefer in die Grenzfläche gedrückt und diffundieren folglich langsamer, wohingegen bei positiv geladenen Partikel der anfänglich vorhandene Kontrast geschmälert wird und der Partikel immer weniger tief eintaucht, folglich beschleunigt diffundiert.

Neu abgedruckte Abbildung aus eigener Veröffentlichung mit Erlaubnis von T. Gehring, Th. M. Fischer, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 23677, 2011, © (2016) by the American Chemical Society.

Ein möglicher Umgang damit ist eine Erweiterung der Diffusionskonstante wie folgt:

$$D = D_0 - \alpha (\sigma_{Partikel} \lambda_D - \epsilon \epsilon_0 \Psi_{Wasser})^2 \quad (3.1)$$

Dabei entspricht $\sigma_{Partikel}$ der Oberflächenladungsdichte der Partikel, λ_D ist die Debye-Länge, ϵ und ϵ_0 sind die relative Permittivität des Wassers sowie die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und Ψ_{Wasser} entspricht dem Oberflächenpotential der Wasser/Luft-Grenzfläche. Der Term $\sigma_{Partikel} \lambda_D / \epsilon \epsilon_0$ beschreibt das Oberflächenpotential eines Nanopartikels in der Debye-Hückel Näherung für schwache Elektrolyte. Der Koeffizient α ist ein Koeffizient zur Beschreibung der Auswir-

kung des Dipolkontrastes auf die Diffusion eines Partikels. Während des Experimentes wird die Ladung der Partikel von positiver auf negativer Ladung gewechselt. Der Dipol der Wasseroberfläche wechselt dabei aber nicht sein Vorzeichen, sondern bleibt unverändert. Somit wechselt das Vorzeichen von $\sigma_{Partikel}$, nicht jedoch das von Ψ_{Wasser} . Eine Erhöhung der Ionenkonzentration im Wasser verringert nun die Debye-Länge λ_D in Gleichung 3.1, und die Diffusionskonstante D verhält sich gegensätzlich für positive und negative Werte von σ . Gleichzeitig ist die Diffusionskonstante in Gleichung 3.1 invariant gegenüber einer gleichzeitigen vollen Ladungsumkehr von sowohl Partikeln, also auch dem Oberflächenpotential der Wasser/Luft-Grenzfläche ($\sigma_{Partikel} \rightarrow -\sigma_{Partikel}$, $\Psi_{Wasser} \rightarrow -\Psi_{Wasser}$). Zum Verständnis der Änderung des Diffusionsverhaltens kleiner Partikel in Abhängigkeit der Ionenstärke der Lösung, auf der die Partikel sich bewegen, ist es somit von entscheidender Bedeutung, das nicht verschwindende Oberflächenpotential der Wasseroberfläche von $\Psi_{Wasser} = -50 mV$ mit in die Betrachtung einzubeziehen.

Kapitel 4

Theoretische Nachbetrachtung und Zusammenfassung

Im Jahre 2012 untersuchten Shrestha, Bohinc und May^[46] das Eintauchverhalten geladener Nanopartikel an einer Elektrolytgrenzfläche aus einem theoretischen Ansatz heraus. Auf Basis des klassischen nicht-linearen Poisson-Boltzmann-Modells konnte die Potentialgleichung des elektrostatischen Potentials nahe einem Partikel unter Einbeziehung der Debye-Länge λ_D numerisch gelöst werden. Somit ist es möglich, die optimale Eintauchtiefe s^{opt} eines Partikels durch Minimierung seiner freien Energie in Abhängigkeit der Ionenkonzentration der Elektrolytlösung, an dessen Grenzfläche der Partikel sich befindet, zu bestimmen. Abbildung 4.1 zeigt exemplarisch für eine vorgegebene Grenzflächenspannung weitestgehend ein tieferes Eintauchen der negativ geladenen Partikel mit Erhöhung der Ionenkonzentration, was einer Verringerung der Debye-Länge entspricht. Gegensätzliches Verhalten ist für positiv geladene Partikel festzustellen. Die Berechnungen wurden dabei für Partikel mit einer unterschiedlichen Anzahl an Ladungsträgern auf dem Partikel durchgeführt. Dies rührt daher, dass der Partikel an der Luft zunächst neutral erscheint und erst mit dem Eintauchen in das Wasser Ionen von der Partikeloberfläche in das Wasser dissoziieren und einen geladenen Partikel hinterlassen. Die Anzahl der Ladungen auf dem Partikel hängen dabei linear von der Fläche ab, die auf dem Partikel vom Wasser bedeckt wird und ist damit abhängig von der Eintauchtiefe. Die Seite des Partikels, die sich an der Luft befindet, wird weiterhin als ungeladen angesehen. Andernfalls müssten langreichweitige durch die Luft übertragbare elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Die Gesamtanzahl der maximal auf einem Partikel lagernden Ladungen (komplett eingetauchter Partikel) berechnet sich gemäß:

$$N_L = 4 \cdot \pi \cdot a^2 \frac{|\sigma_{Partikel}|}{e} \quad (4.1)$$

Dabei steht $\sigma_{Partikel}$ für die Ladungsdichte auf dem Partikel, e ist die Elementarladung. Für nicht vollständig eingetauchte Partikel reduziert sich die Anzahl

an Ladungen gemäß $N_L(1 + s)/s$. Der Parameter s ist in der Beschreibung von Abbildung 4.1 erläutert.

Für Werte im Bereich $0 < N_L < 50$ zeigt der Graph aus Abbildung 4.2 ebenso das nun einleuchtende Verhalten, bei dem negativ geladene Partikel tiefer in das Elektrolyt eindringen, wohingegen positiv geladene Partikel zunächst herausgedrückt werden. Die Daten^{[48], [49], [50]} der im Rahmen dieser Promotion eingesetzten Partikel sind bezüglich Oberflächenladungsdichte unpräzise, lassen aber vermuten, dass die im Experiment geltenden Werte von N_L in diesen Bereich fallen, ja sogar deutlich näher an 0 als an 50 liegen. Qualitativ stimmen die Ergebnisse somit vollständig mit den experimentell gewonnen Erkenntnissen aus dieser Promotionsarbeit überein.

Shrestha et al. zeigten weiterhin, dass innerhalb bestimmter Grenzen die Oberflächenspannung der Wasser/Luft-Grenzfläche unabhängig von der Salzkonzentration im Wasser ist und decken somit die Annahme aus Kapitel 2.3.4.

Zusammenfassung

Die in Kapitel 1.2 gestellte Frage konnte schlussendlich beantwortet werden: Das Eintauchen von Kolloiden in die Wasseroberfläche, welches nicht schwerkraftbedingt sein kann, hat einen elektrostatischen Ursprung. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass sich die Diffusionskonstante von geladenen Nanopartikeln an einer Wasser/Luft-Grenzfläche bei Variation der Ionenstärke im Wasser für positiv und negativ geladene Partikel in unterschiedliche Richtungen verändert. Dies lässt sich mittels Grundsätzen des „Electrodippings“ beschreiben, wonach die Partikel in die Grenzfläche hineingedrückt werden. Die Kraft, die auf die Partikel wirkt, skaliert dabei mit dem Kontrast der Dipoldichte unter einem Partikel und der Dipoldichte der Wasser/Luft-Grenzfläche. Dies spricht weiterhin für ein konstant negatives Potential der Wasseroberfläche. Die Tatsache, dass die Eintauchtiefe der Partikel über den Ionengehalt des Wassers kontrolliert werden kann, ist eine bedeutende Erkenntnis, da durch diese „Feineinstellung“ der elektrostatischen Rahmenbedingungen über das Wasser künftig vielleicht sogar die Anziehung zwischen den Partikeln kontrolliert werden kann. So könnten beispielsweise Strukturen mit definierten Abständen geschaffen werden, was wiederum auf einen unglaublichen Horizont an industriellen Anwendungen hoffen lässt.

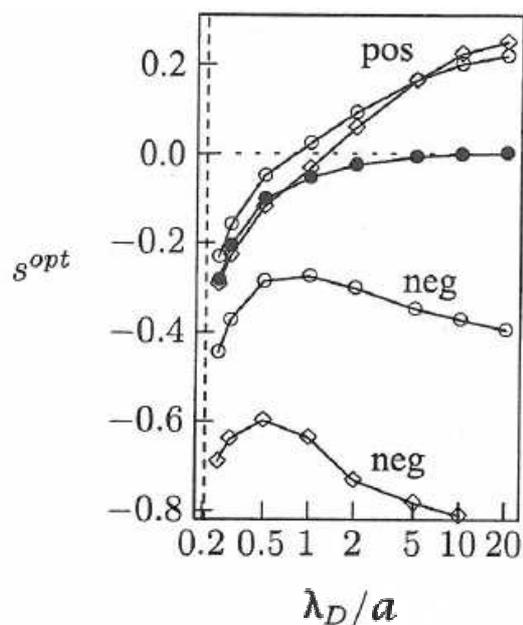


Abbildung 4.1: Die dimensionslose Eintauchtiefe s^{opt} als Funktion der Debye-Länge λ_D (Abbildung ähnlich aus Referenz [46]): s entspricht der tatsächlichen Eintauchtiefe in Relation zum Partikelradius a . Das Produkt $s \cdot a$ beschreibt, wie weit sich der Partikelmittelpunkt tatsächlich über oder unter der Wasseroberfläche befindet. Ein Wert von $s=1$ entspricht damit einen gerade vollständig eingetauchten Partikel, $s=0$ einem Partikel, dessen Äquator mit der Wasser/Luft-Grenzfläche zusammenfällt und $s=-1$ einem Partikel, der vollständig über dem Wasser schwebt und die Grenzfläche gerade berührt. Für verschiedene N_L ($D_L \bullet = 0$, $D_L \circ = 25$, $D_L \diamond = 50$) zeigen positiv und negativ geladene Partikel gegensätzliches Eintauchverhalten bei variierender Salzkonzentration in der Elektrolytlösung.

Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung mit Erlaubnis von A. Shrestha, K. Bohinc, S. May, Langmuir, 28, 6, 2012, © (2016) by the American Chemical Society.

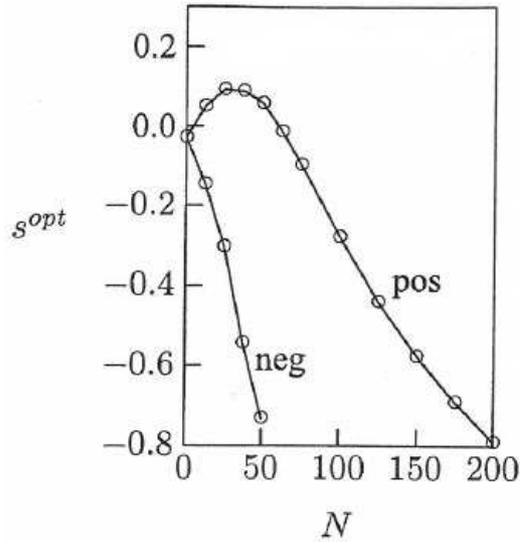


Abbildung 4.2: Die dimensionslose Eintauchtiefe s^{opt} als Funktion der Anzahl an Ladungen auf dem Partikel (Abbildung ähnlich aus Referenz [46]): Bis hin etwa zu einem Wert von $N_L = 50$ ist das nun bekannte gegensätzliche Verhalten von positiv und negativ geladenen Nanopartikeln zu erkennen, ausgelöst durch ein sich veränderliches Potential der Partikel bei Erhöhung von N_L . Für Werte von $N_L > 50$ wird die freie Energie des Partikels derart groß, dass es für das Gesamtsystem günstiger ist, unabhängig vom Potential der Wasseroberfläche Ψ_{Wasser} den Partikel aus der Grenzfläche heraus in Richtung Luft zu drücken ($s^{opt} < 0$). Die berechneten Werte gelten für $\lambda_D/a = 2$. Der Parameter s ist in der Beschreibung von Abbildung 4.1 erläutert.

Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung mit Erlaubnis von A. Shrestha, K. Bohinc, S. May, Langmuir, 28, 6, 2012, © (2016) by the American Chemical Society.

Teil II

Kapillarbrücken in binären Systemen

Kapitel 5

Einführung in die Thematik

5.1 Binäre Flüssigkeitssysteme

Ein binäres System wird in aller Regel dadurch klassifiziert, dass es aus zwei Bestandteilen besteht. Am einfachsten lässt sich dies vielleicht in der Informatik aufzeigen, wo ein Binärcode aus ganz genau zwei verschiedenen Symbolen besteht, nämlich 0 und 1. Binär- oder Dualsysteme ziehen sich weiterhin quer durch die Mathematik, die Biologie (binäre Nomenklaturen), die Chemie (binäre Verbindungen) oder auch die Astronomie (zwei aneinander gebundene Sterne). Man misst binären Systemen zweifelsfrei einen hohen naturwissenschaftlichen Stellenwert zu, der nicht zuletzt bei Anwendungen für die Industrie, den Endverbraucher oder gar das Militär endet. Man denke dabei zum Beispiel an Polymermischungen, an Kleb- oder sogar an Sprengstoffe.

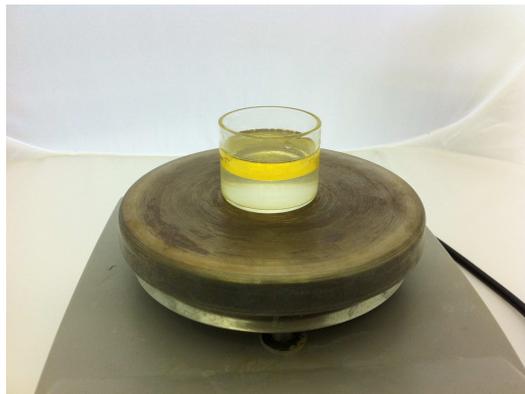


Abbildung 5.1: entmisches 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisch auf einer temperierten Heizplatte

Interessant verhält sich ein binäres System, welches aus zwei Flüssigkeiten besteht. In Abhängigkeit der Temperatur kommt es hier zu Mischungs- und Entmischungsvorgängen. Abbildung 5.1 zeigt ein erhitztes Lutidin-Wasser-Gemisch,

bei dem eindeutig eine Entmischung zu erkennen ist. Ein präzises Verständnis der Physik hinter diesen Phänomenen öffnet ein weitreichendes Gebiet an Anwendungen. So ist es zum Beispiel möglich, Partikel, welche die eine oder andere Phase bevorzugen, zu separieren, wie dies bereits für Polymere oder biologische Makromoleküle gezeigt wurde^[51]. Methoden in Biologie und Medizin, beispielsweise zur Fraktionierung von Zellkomponenten, reichen sogar bis in die 1960er Jahre zurück^[52] und sind heute Grundlage einer Vielzahl von Anwendungen, wie etwa bei der Proteingewinnung^[53].

Partikel im Lutidin-Wasser-Gemisch eröffnen einen weiteren Spielraum. Unterhalb der Entmischungstemperatur des Gemisches können sich Kapillarbrücken zwischen den Partikeln ausbilden. Diese Brücken führen zu hohen Bindungskräften zwischen den Partikeln, die weit größer als die natürlichen Kräfte an der Partikeloberfläche (etwa van der Waals-Kräfte) sind. Eine Kontrolle dieser Bindungskräfte ermöglicht Prozessverbesserungen in weitreichenden Gebieten der Industrie, beispielsweise beim Sintern oder bei Agglomerationsvorgängen^[54].

Stand der Wissenschaft heute ist die Tatsache, dass zahlreiche physikalische Fragen noch ungeklärt sind. Beim Studieren der Materie lässt sich fast provokativ behaupten, dass - aufgeführten in hunderten von Publikationen - Anwendungsfälle gefunden und beschrieben wurden, die physikalischen Grundlagen dahinter jedoch oftmals unverstanden sind. Unter anderem dieser Umstand spricht dafür, sich eingehender mit den Vorgängen in binären Flüssigkeitssystemen zu beschäftigen, Erklärungen zu liefern und dadurch das Verständnis und die Anwendungsmöglichkeiten weiter auszubauen. Die Thematik dieser Arbeit besteht wiederum darin, das Verhalten eines solchen Systems auf in diesem Falle mikroskopischer Skala abzubilden und grundlegende Erkenntnisse zu gewinnen. Zum Einsatz kommt dabei ein 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisch, welches mit magnetischen Mikropartikeln versehen wurde. Mit Hilfe dieser auf ein äußeres Magnetfeld reagierenden Partikel ist das konkrete Ziel dieser Arbeit, Rückschlüsse auf Oberflächenspannungen im binären Flüssigkeitssystem zu ziehen und die Brückenbildung zwischen Partikeln im Gemisch zu beschreiben.

5.2 Das 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisch

Das hier verwendete 2,6-Lutidin ist eines von sechs sich durch Ihre Anordnung unterscheidenden Isomere. Die Lutidine bilden eine Gruppe von aromatischen Verbindungen mit zwei Methylgruppen an einem Pyridin (Abbildung 5.2) und sind durch ihren starken Geruch und eine ölige Konsistenz charakterisiert.

Lutidine sind unter anderem in Wasser löslich und werden beispielsweise im Rahmen organischer Synthesen sowie zur Herstellung von Pharmazeutika verwendet^{*[56]}. Eine entscheidende Eigenschaft, die ein 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisch für

* gilt speziell für 2,6-Lutidine

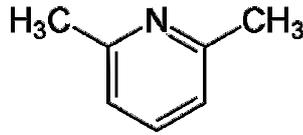


Abbildung 5.2: Strukturformel 2,6-Lutidin^[55]

experimentelle Untersuchungen interessant macht, ist die Tatsache, dass relevante thermische Ereignisse im Bereich der Raumtemperatur liegen. Experimente und Anwendungen lassen sich somit mit vertretbarem Aufwand durchführen.

5.2.1 Entmischungseigenschaften

Gemäß den Gesetzen der Thermodynamik strebt ein System naturgemäß dem Zustand maximaler Entropie entgegen. Dies entspräche einer freien, ungeordneten Verteilung aller Moleküle oder Teilchen innerhalb des Lutidin-Wasser-Systems. Dem wirkt zunächst die Wechselwirkung der einzelnen Bestandteile untereinander entgegen, ausgedrückt durch die Enthalpie H . Eine Vermischung findet statt, wenn zwischen Komponenten der einen und Komponenten der anderen Flüssigkeit eine anziehende Wechselwirkung besteht. Dieser Zustand der binären Flüssigkeit wird als 1-Phasen-Gebiet bezeichnet. Im Falle einer abstoßenden Wechselwirkung jedoch bilden sich zwei voneinander verschiedene Konzentrationen aus.

Mathematisch erschließt sich dies aus der vereinfachten Variante der Gibbs'schen Energie $G = H - TS$, die das Potential eines Systems in Zusammenhang mit Enthalpie H und Entropie S für eine gegebene Temperatur T setzt. Bekannterweise gibt die Änderung von G während einer chemischen Reaktion unter isothermen und isobaren Verhältnissen Auskunft darüber, ob die Reaktion exergon oder endergon abläuft, beziehungsweise wird im Gleichgewichtsfalle minimal. Weiterhin lässt sich nach der Flory-Huggins-Theorie die Änderung der freien Gibbs-Energie dahingehend interpretieren, dass ein konkaver Verlauf in Abhängigkeit der Konzentration ($\Delta G(\phi)$) auf eine stabile Mischung schließen lässt, da die freie Enthalpie der Mischung geringer ist als die Überlagerung der beiden Anteile^[57]. Im umgekehrten Fall wäre die Mischung durch die Dominanz der Enthalpie instabil, und eine Entmischung begründet durch die Minimierung der Gibbs'schen Energie liefert zwei neue Konzentrationen, die ihrerseits wieder stabil sind.

Abbildung 5.3 zeigt einen typischen Verlauf einer homogenen Lösung, die von stabil zu stabil über einen instabilen Bereich hinweg geht. Dazwischen liegen zwei als metastabil bezeichnete Regionen, die stabil bleiben, wenn die beiden Volumenbruchteile jeweils in genau diesem Bereich liegen, jedoch instabil werden, wenn beispielsweise eine Aufspaltung in die Volumenbruchteile der beiden Minima stattfindet. Hier genügt eine kleine Störung, um das metastabile homogene Gemisch zu entmischen.

Mittels der in Abbildung 5.3 angedeuteten Tangentenkonstruktion sind für

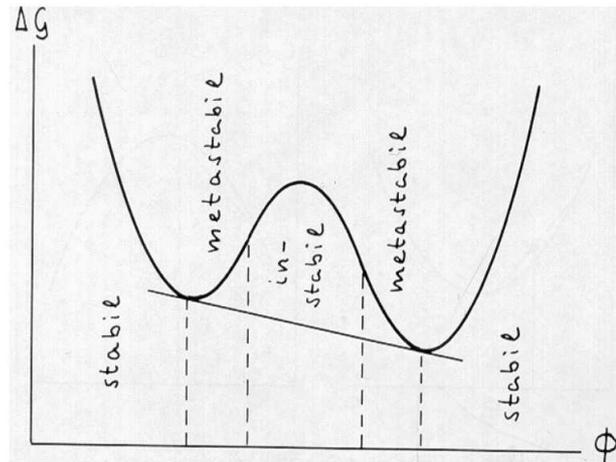


Abbildung 5.3: freie Enthalpie ΔG in Abhängigkeit des Volumenbruchteils ϕ unter isothermen und isobaren Bedingungen Abbildung aus [57]

verschiedene Temperaturen diejenigen Volumenbruchteile bestimmbar, die den stabilen vom metastabilen Bereich abgrenzen. Graphisch aufgetragen führt dies zur sogenannten Binodalen oder Koexistenzkurve, wie in Abbildungen 5.4 und Abbildung 5.5 dargestellt. In einfacher Betrachtung trennt die Kurve den Zustand einer homogenen Mischung von dem Bereich getrennter Phasen. Genauer betrachtet verläuft innerhalb der Binodalen noch eine sogenannte Spinodale, die wiederum den metastabilen vom instabilen Bereich trennt und aus den Wendepunkten des Graphs aus Abbildung 5.3 konstruiert werden kann. Die beiden Kurven berühren sich typischerweise an zwei Punkten, den sogenannten *upper-* und *lower-critical-points*. Ober- und unterhalb dieser jeweils kritischen Temperatur kann keine Phasentrennung mehr auftreten und das Gemisch bleibt homogen. Bei der Separation in eine in unserem Falle lutidinreiche und wasserreiche Phase muss in der Summe die Ausgangskonzentration erhalten bleiben. Die graphische Betrachtung aus Abbildung 5.5 erinnert an das Hebelgesetz. In der Tat kann der Phasenübergang eines homogenen Gemisches in zwei separate Volumenbruchteile derart beschrieben werden^{[57], [58]}:

$$\phi = f_1 \cdot \phi_1 + f_2 \cdot \phi_2 \quad \text{mit } f_1 + f_2 = 1 \quad (5.1)$$

f_1 und f_2 entsprechen damit folglich den relativen Anteilen der Konzentrationen ϕ_1 und ϕ_2 . Die Phase mit dem größeren Anteil wird als Majoritätsphase, die Phase mit dem kleineren Anteil als Minoritätsphase bezeichnet.

5.2.2 Mikropartikel im binären 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisch

Um im späteren Verlauf experimentell Grenzflächeneigenschaften des binären Gemisches untersuchen zu können, werden paramagnetische Mikropartikel in das

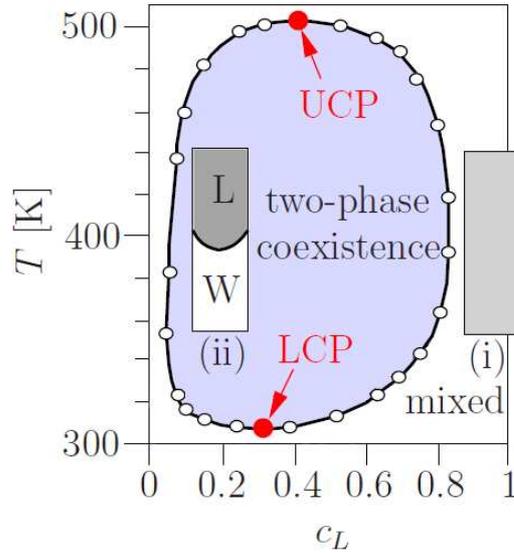


Abbildung 5.4: Phasendiagramm einer aus 2,6-Lutidin und Wasser bestehenden binären Flüssigkeit: Experimentell bestimmte Daten zeigen den Phasenübergang erster Ordnung zwischen homogen gemischten und separierten Bereich in Abhängigkeit des Lutidin-Anteils und der Temperatur. Während außerhalb der Koexistenzkurve eine homogene Mischung vorliegt (i), separieren Lutidin und Wasser innerhalb der geschlossenen Kurve in eine lutidinreiche und in eine wasserreiche Phase (ii). An Grund und Spitze der Kurve liegt der untere und obere kritische Punkt (lower/upper critical point)^[59].

Neu abgedruckte Abbildung mit Erlaubnis von A. Gambassi, A. Maciolek C. Hertlein, U. Nellen, L. Helden, C. Bechinger, S. Dietrich, *Physical Review E*, 80, 061143-13, 2009, © (2016) by the American Physical Society.

Lutidin-Wasser-Gemisch eingebracht. Die Mikropartikel beeinflussen weder Form noch Position der Koexistenzkurve (Abbildungen 5.4 und Abbildung 5.5) in signifikanter Art und Weise, wie auch von Law et al.^[60] bestätigt. Aufgrund ihrer Oberflächenbeschaffenheit wie etwa Rauheit^[61] bevorzugen die Partikel zunächst jedoch eine der beiden Phasen, beziehungsweise werden von einer der beiden Phasen bevorzugt benetzt. Beysens und Estève^[62] konnten 1985 mit Lichtstreuexperimenten diese Benetzungsschicht identifizieren und eine starke Abhängigkeit deren Dicke von der Temperatur und der Konzentration messen.

Ausgelöst durch Van-der-Waals- und elektromagnetische Kräfte bildet sich eine dünne Flüssigkeitsschicht um jeden Partikel, die reich an dem Teil der binären Flüssigkeit ist, welche die Partikel favorisieren^[61]. In der Praxis werden die Partikel somit entweder von einer lutidinreichen oder wasserreichen Schicht umgeben. Im Falle hydrophiler Partikel bedeutet dies, dass die benetzende Schicht aus der Phase besteht, deren Wasseranteil höher ist als der der umgebenden Phase. Umgekehrtes gilt im Falle hydrophober Partikel^[54]. In einer Modellrechnung zeigten

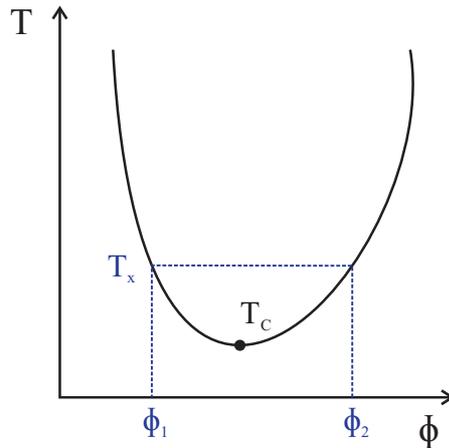


Abbildung 5.5: Mögliche Binodale einer binären Flüssigkeit mit unterer kritischer Temperatur (LCP): Binodale als Phasenübergangslinie zwischen homogener Mischung und Bereich der Separation. Wird von außerhalb der Binodalen kommend eine Temperatur eingestellt, die bei Überschreitung der Binodalen zur Separation führt (hinter der Binodalen befindet sich gegebenenfalls zunächst noch der homogen metastabile Bereich), können die neu entstehenden und stabilen Volumenbruchteile ϕ_1 und ϕ_2 abgelesen werden.

Law et al.^[60], dass Partikel auch in Abhängigkeit ihrer Oberflächenladungsdichte entweder die lutidin- oder die wasserreiche Phase bevorzugen können. In späteren Experimenten wurden ausschließlich ein und dieselben Partikel verwendet, weswegen folglich die Oberflächenladungsdichte nicht signifikant variiert. Die Gründe für etwaige Wechsel des bevorzugten Benetzens von der lutidinreichen hin zur wasserreichen Phase und umgekehrt liegen in unserem Falle somit nicht in einer Änderung der Oberflächenladungsdichte. Selbiges gilt für Elektrolyt-Einflüsse aus dem Bulk auf die Partikel. Experimente von van Duijneveldt und Beysens^[63] lassen schlussfolgern, dass eine veränderte Ionenkonzentration im Lutidin-Wasser-Gemisch die Oberflächeneigenschaften der Partikel beeinflussen kann und sich die Benetzungseigenschaften der Partikel dadurch derart ändern, dass zuvor von der lutidinreichen Phase benetzten Partikel anschließend von der wasserreichen Phase benetzt wurden. In unserem Fall ändert sich im Laufe der Experimente das Mischungsverhältnis innerhalb des Gemisches, nicht jedoch die Ionenkonzentration in entscheidender Art und Weise. Weiterhin wird im Rahmen der folgenden Experimente nur das Verhalten der Partikel immer nur innerhalb einer konstanten Gemisch-Konzentration untersucht. Änderungen im Benetzungsverhalten traten dabei erwartungsgemäß nicht auf.

5.3 Kapillarbrücken

Bei Annäherung an die Separationstemperatur des Lutidin-Wasser-Gemisches, ausgehend von einem Temperaturbereich unterhalb des kritischen Punktes (LCP) bis hin über die Binodale hinweg, vergrößert sich die Adsorptionsschicht um die Mikropartikel dramatisch. Beysens et al.^[62] zeigten experimentell den Zusammenhang zwischen dieser Adsorptionsschicht und dem Aggregationsverhalten der Partikel. Eine größer werdende Adsorptionsschicht führt zu eindeutig anziehendem Verhalten der Partikel untereinander, denn bei nahe beieinander positionierten Partikeln können sich die benetzenden Flüssigkeitsschichten verbinden und Kapillarbrücken aufspannen (siehe Abbildung 5.6). Gleichzeitig argumentieren Law et al.^[60], dass die Debye-Länge innerhalb der Adsorptionsschicht von der Debye-Länge in der Bulk-Lösung verschieden ist. Die Debye-Länge bestimmt maßgeblich das elektrostatisch abstoßende Potentialverhalten^{*}, welches mit wachsender Dicke der Adsorptionsschicht zunehmend abgeschirmt wird. Durch die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Flüssigkeiten und dem Laplace-Druck entsteht eine adhäsive Verbindung zwischen den Partikeln, die umso höher wird, je größer der Konzentrationsunterschied der beiden Phasen ist. Weiterhin ist das Volumen der Kapillarbrücken direkt abhängig von der Temperatur des Gemisches und kann darüber kontrolliert werden. Wird das Gemisch wieder in einen Temperaturbereich unterhalb der Binodalen abgekühlt, wirkt der Benetzung die intermolekulare Diffusion entgegen und die Kapillarbrücken lösen sich auf^[54].

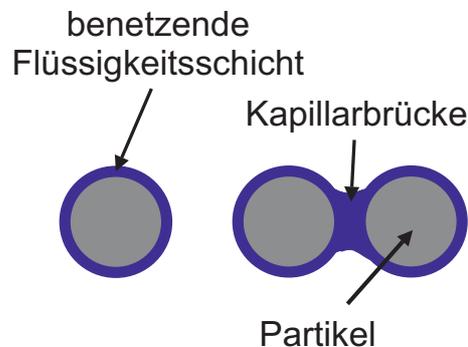


Abbildung 5.6: Die benetzende Schicht zweier nahe beieinander liegender Partikel vermag sich zu verbinden und eine Kapillarbrücke aufzuspannen (Bildvorlage Abbildung 3 aus [54]).

Zusammengefasst und verallgemeinert konnten Bauer et al.^[64] durch Modellrechnungen auf Basis mikroskopischer Wechselwirkungspotentiale zeigen, dass sich bei thermodynamischer Nähe zu einem Phasenübergang erster Ordnung um Partikel in einer zunächst A-reichen binären Flüssigkeit Schichten bilden, die der B-reichen Phase entsprechen, wobei A und B für die beiden Komponenten der

^{*} Vergleiche dazu auch Kapitel 1.1.2, 3.2 und 3.3.

binären Flüssigkeit stehen. Die Schichten um die Partikel entstehen aufgrund abstoßender Wechselwirkungen zwischen der Partikeloberfläche und den Molekülen im jeweiligen Medium außerhalb der Adsorptionsschichten. Diese Überlegungen geschahen allerdings ohne Berücksichtigung unterschiedlicher Ladungsdichten der Partikel, können in diesem Falle jedoch als gültig angesehen werden, da dieser Parameter nicht variiert wird. Zweifelsfrei ist allemal, dass unterhalb eines kritischen Abstandes zwischen den Partikeln diese Schichten zusammenschnappen und größere B-reiche Gebiete bilden, in denen die Partikel aggregieren. Dies ist in unseren späteren Experimenten ersichtlich und Basis für Partikelansammlungen, die jeweils die eine oder andere Phase bevorzugen.

Kapitel 6

Das Experiment

6.1 Experimentelles Ziel

Versuche, mittels auf ein externes Magnetfeld reagierenden Mikropartikeln Rückschlüsse auf Grenzflächeneigenschaften einer binären Flüssigkeit ziehen zu können, resultierten in einem Aufbau, bei dem paramagnetische Mikropartikel in die binäre Flüssigkeit eingebracht wurden und zwischen zwei Deckgläsern platziert unter dem Mikroskop untersucht wurden. Mit dem Wissen aus Kapitel 5.3 konnte durch Variation des Zustands der binären Flüssigkeit hinsichtlich Temperatur und Konzentration eine Clusterbildung der eingesetzten Mikropartikel provoziert werden, die wiederum unter Einsatz eines homogenen externen Magnetfeldes aufgebrochen werden konnte. Daraus können Rückschlüsse auf die Oberflächenspannung des binären Gemisches gezogen werden.

6.2 Partikel-Gemischpräparation

Zum Einsatz kamen paramagnetische Mikropartikel (InvitrogenTM M-270 Dynabeads[®] Carboxylic Acid) mit einem Durchmesser von $2a = 2,8 \mu\text{m}$ und einer magnetischen Suszeptibilität von $\chi = 0,17\%$ ($\pm 15\%$ in Wasser^[65]).

Von den in Flüssigkeit dispergierten Partikeln wurden $600 \mu\text{l}$ mit $10 \mu\text{l}$ FluoroMaxTM G1000 Partikeln gemischt. Letztere dienen mit einem Durchmesser von $9,9 \mu\text{m}$ als Platzhalter zwischen den Deckgläsern, in die die Mischung zur Untersuchung im Mikroskop eingebracht wird. Bei diesem Abstand ist sichergestellt, dass sich nicht unnötig viele Dynabeads unter Einfluss des externen Magnetfeldes in z-Richtung überlagern. Die Mischung wurde über Nacht in einem Ofen bei 50°C getrocknet, um eine hinsichtlich der Flüssigkeitskonzentration initialisierte Ausgangssituation bei der Erstellung des Lutidin-Wasser-Gemisches zu gewährleisten. Das Glasgefäß mit den getrockneten Partikeln wurde auf eine Mettler Toledo AB104-S Präzessionswaage gesetzt, deren Anzeige im Anschluss genullt wurde. Unter Verwendung einer Eppendorf Research plus $200 \mu\text{l}$ Pipette

wurde zunächst eine präzise Masse an 2,6-Lutidin (Sigma-Aldrich 2,6-Lutidine ReagentPlus[®], 98 %) in das Glasgefäß gegeben, gefolgt von einem definierten Massenanteil an Reinstwasser. Das Reinstwasser wurde ausgehend von destilliertem Wasser mit einem „Siemens SG-LaboStar 7 TWF-DI Ultrapure water system“ aufbereitet. Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht über die hergestellten Lösungen sowie deren Zusammensetzung. Eine jede Lösung wurde im Anschluss grundsätzlich für ca. 30 Minuten in ein Fisher Scientific FSH-20 Ultraschallbad gelegt. Unmittelbar vor Experimentbeginn wurde die Ultraschallbehandlung für die jeweilige Lösung nochmals für 30 Sekunden wiederholt, um jeglicher Verklumpung vorzubeugen. Mit einer bloßen Pipettenspitze (ohne die Pipette selbst) konnte ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf einem VWR 24 x 24 mm² Deckglas abgesetzt werden (siehe Abbildung 6.1), bevor mit einem zweiten Deckglas der Tropfen abgedeckt wurde. Unter typischen Bedingungen befanden sich auf einer Fläche der Größenordnung 10⁴ μm ca. 2000 Mikropartikel statistisch verteilt.

Sämtliche Umfüllvorgänge wurden dabei unter Laborbedingungen im Abzug ausgeführt. Primär geschah dies aus Schutz vor gesundheitlichen Gefährdungen, des Weiteren aus Geruchsgründen. Selbst im Rahmen einer Doktorarbeit darf am Rande die Bemerkung gestattet sein, dass Lutidin wirklich unglaublich stinkt!

Menge _{Lut}	$\hat{=}m_{Lut}$ gemessen	Menge _{H₂O}	$\hat{=}m_{ges.}$ gemessen	\Rightarrow Massenanteil _{Lut}
55 μl	0,0482 g	200 μl	0,2473 g	19,49 %
70 μl	0,0640 g	230 μl	0,3030 g	21,12 %
75 μl	0,0668 g	200 μl	0,2540 g	26,30 %
80 μl	0,0712 g	200 μl	0,2688 g	26,49 %
85 μl	0,0751 g	200 μl	0,2777 g	27,04 %
90 μl	0,0850 g	200 μl	0,2970 g	28,62 %
105 μl	0,0945 g	200 μl	0,2862 g	33,02 %
110 μl	0,0984 g	200 μl	0,2963 g	33,21 %
125 μl	0,1010 g	200 μl	0,3010 g	33,55 %
160 μl	0,1415 g	200 μl	0,3405 g	41,56 %

Tabelle 6.1: Massenanteile der im Experiment eingesetzten Lutidine-Wasser-Gemische

6.3 Versuchsaufbau, -ablauf und erhaltene Daten

Bilder und Videosequenzen wurden mit einem Leica DM4000B Mikroskop mit angebrachter DFC295 CCD Kamera aufgenommen. Die Auflösung betrug 1024 x 768 Pixel. Durch eine oberhalb der Probe angebrachte Spule konnte per variierbaren Strom ein Magnetfeld \vec{B}_{ext} in z-Richtung im Regelbereich von 0,1 bis 4,9 mT erzeugt werden (gemessen mit Gaußmeter Lake Shore 410). Das komplette System

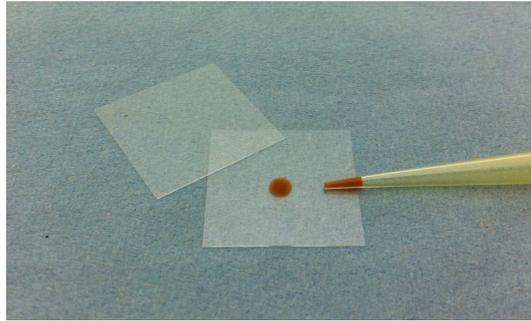


Abbildung 6.1: Mit einer Pipettenspitze wird ein Tropfen der Partikel-Lutidin-Wasserlösung zwischen zwei Deckgläsern platziert.

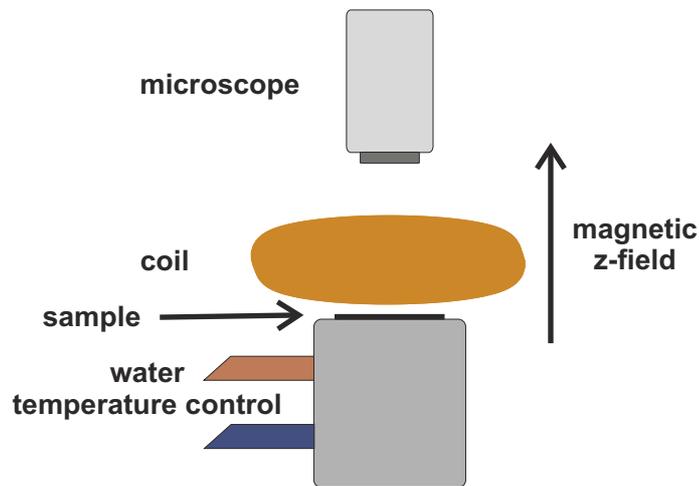


Abbildung 6.2: Schema Versuchsaufbau: Die Probe liegt auf einem temperaturkontrollierten Aluminiumblock und kann dem homogenen Magnetfeld einer Spule ausgesetzt werden.

ist auf einem vibrationsfreien Tisch untergebracht (siehe Abbildung 2.2 auf Seite 22).

6.3.1 Temperaturregelung

Die Probe wurde direkt auf einem Aluminiumzylinder gelagert, der von Wasser durchströmt wird und somit in seiner Temperatur abstimbar ist. Der Durchmesser des Aluminiumzylinders betrug 3,5 cm bei einer Höhe von ebenfalls 3,5 cm. Die Wassertemperatur konnte über ein Lauda RK20 Umwälzthermostat eingestellt werden. Systematische und statistische Fehler bei der Temperaturanzeige des Lauda-Systems sowie Verluste und Temperaturinstabilitäten im Bereich der Wasserleitungen und des Aluminiumblocks machten für die korrekte Kenntnis der tatsächlichen Temperatur an der Position der Probe einen zusätzlichen Schritt erforderlich: Mittels selbst hergestellter Sensor konstruktion wurden für

verschiedene Solltemperaturen, die am Lauda-System eingegeben wurden, die Ist-Temperaturen an der tatsächlichen Probenposition gemessen, sodass die Abweichung stets bekannt war. Um also die Temperatur an einer Probe während eines Experimentes möglichst präzise beschreiben zu können, wurde ein IST PT1000 Temperaturfühler an ein Aluminiumplättchen geklebt, der mit einem Prema 5017 Digital Multimeter verbunden war. Am Aluminiumplättchen wurde exakt so viel Material abgefräst, dass der Sensor genau Platz hatte. Die Grundfläche des Aluminiumplättchens entsprach den Dimensionen der verwendeten Deckgläser und wurde mit wärmeleitendem Kleber zwischen zweier eben dieser Deckgläser befestigt. Mit dem Wissen, dass Wasser eine thermische Leitfähigkeit von $\lambda_{Wasser} \approx 0,6 \text{ W/mK}$ besitzt, wohingegen Aluminium $\lambda_{Alu} \approx 200 \text{ W/mK}$ aufweist, wurde der Sensor-Aluminiumblock mit einer Höhe von 3 mm gefertigt, wodurch das Verhältnis zwischen der Höhe des Blockes und der Höhe der Probenflüssigkeit ($\approx 10 \mu\text{m}$ durch die Platzhalter-Partikel) in etwa der Relation von λ_{Alu} und λ_{Wasser} entspricht. Die Charakteristika der Probe werden somit gewissenhaft imitiert. Einflüsse thermischer Diffusion wurden außer Acht gelassen, da nach Temperaturänderungen eine ausreichend große Relaxationszeit in Anspruch genommen wurde, sodass das System ein Equilibrium erreichen konnte. Der absolute Fehler des PT1000 beträgt $0,15^\circ$. Wir nehmen insgesamt einen Fehler von $0,20^\circ$ an, was für qualitative Aussagen mit den Ergebnissen unserer Experimente völlig ausreichend erscheint. Alle Temperaturangaben im weiteren Verlauf der Arbeit entsprechen der Ist-Temperatur an der Probenposition mit einem Fehler von $0,20^\circ$ und nicht den am Lauda-System eingestellten Temperaturen.

6.3.2 Experiment und Erklärungen

Erläuterungen zu Abbildung 6.3 auf Seite 64:

a: Ausgangssituation bei Raumtemperatur (23°C) mit einem Lutidin-Massenanteil von 33,21 % und einem Magnetfeld von $H_{ext} = 0 \text{ A/m}$

b: die selbe Mischung mit einem Lutidin-Massenanteil von 33,21 % erhitzt auf $T = 33,68^\circ\text{C}$

c: identisch zu **b** bei einer Temperatur von $T = 33,85^\circ\text{C}$ einige Minuten später: Die Phasenseparation ist ausreichend fortgeschritten, um derart große Tropfen zu bilden, dass die komplett benetzten Partikel umschlossen werden.

d: Partikelstruktur in einer Probe mit einem Lutidine-Massenanteil von 28,62 % nach dem Abkühlen aus dem Koexistenzbereich hinein in eine homogene Phase bei $T = 25,98^\circ\text{C}$ unter einem angelegten schwachen Magnetfeld mit $H_{ext} = 207 \text{ A/m}$. Das geringe Feld kann die Partikel leicht separieren, da hier keine Kapillarbrücken mehr existent sind.

e: Partikelstruktur in einer Probe mit einem Lutidine-Massenanteil von 33,02 % nach dem Abkühlen aus dem Koexistenzbereich hinein in eine homogene Phase bei $T = 27,58^\circ\text{C}$ unter demselben angelegten Magnetfeld von $H_{ext} = 207 \text{ A/m}$. Im Gegensatz zu **d** verhindern Kapillarbrücken das Auseinandertreffen der Par-

tikel.

f: die Probe aus **e** mit einem Lutidin-Massenanteil von 33,02 % bei $T = 27,58^\circ\text{C}$ unter einem etwas stärkeren Magnetfeld von $H_{ext} = 909 \text{ A/m}$

g: die Probe aus **e** und **d** bei einem nochmals erhöhten Feld auf $H_{ext} = 1783 \text{ A/m}$

Die Ausgangssituation zu Versuchsbeginn für die zu untersuchende Probe waren Raumtemperaturverhältnisse ohne ein extern angelegtes magnetisches Feld. Die Positionen der paramagnetischen Partikel entsprechen dabei einer zufälligen Verteilung, siehe Abbildung 6.3 a. Eine unkorrelierte Brownsche Bewegung gibt Hinweis, dass unter diesen Bedingungen keine Interaktion zwischen den Partikeln stattfindet. Die Probe wird nun mit einer Rate von 0,05 Kelvin pro Minute aufgeheizt. Im anschließenden Verlauf und offensichtlich beim Überschreiten der Koexistenzkurve sowie der Spinodalen aggregieren die Partikel zunächst, bevor die homogene Lutidin-Wasser-Lösung deutlich erkennbar in phasenseparierte Mischungen ausspaltet und eine grob blasenförmige Patternstruktur ausbildet, zu sehen in Abbildung 6.3 b und 6.3 c. Die jeweiligen Regionen sind im experimentell ermittelten Phasendiagramm von Abbildung 6.3 entsprechend markiert. Die Dynabeads erfahren dabei eine Neuordnung. Abbildung 6.3 b zeigt den Moment, in dem die Längenskala der separierten Mischung in etwa die Größenordnung der Partikel erreicht. Allgemein betrachtet werden Partikel in einem Lutidin-Wasser-Gemisch in dieser Situation je nach Präferenz entweder von der lutidinreichen oder der wasserreichen Phase vollständig benetzt. In Bereichen ohne Partikel ist in Abbildung 6.3 b eine periodische Entmischung zu erkennen. Gleichzeitig sammelt eine sich aufspinnende Vernetzung die Partikel sinnbildlich ein, bis die Netzstruktur der Minoritätsphase mit den darin enthaltenen Partikeln zu ganzen Tropfen zusammenschnappen, die wiederum von der partikelfreien Majoritätsphase umgeben sind (Abbildung 6.3 c).

Wird nun das System wieder in einen Temperaturbereich unterhalb der Koexistenzphase abgekühlt, lösen sich die Tropfen der Minoritätsphase auf und es bleiben an diesen Stellen dicht gepackte Partikelansammlungen zurück (Abbildung 6.3 e). Ohne Wechselwirkung zwischen den Partikeln würde nun die Brownsche Bewegung oder ein schwaches Magnetfeld die Partikel wieder in die Ausgangssituation einer statistischen Verteilung zurückbringen. In der Tat kann diese Lage bei entsprechend niedrigen Temperaturen unter Zuhilfenahme eines schwachen magnetischen Feldes eingestellt werden, wie aufgenommen in Abbildung 6.3 d beziehungsweise wie im Phasendiagramm entsprechend markiert. Wird der Abkühlprozess jedoch im Temperaturbereich der Brückenbildung angehalten, bleiben stabile von Kapillarbrücken zusammengehaltene Partikelansammlungen bestehen, wie in Abbildung 6.3 e festgehalten. Ein konstantes von außen senkrecht zur Probe angelegtes Magnetfeld \vec{H}_{ext} vermag nun eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Partikeln zu erzeugen. Ein immer größer werdendes Feld ist in der

Lage, die Aggregate zu sprengen, wie in Abbildung 6.3 f und 6.3 g zu sehen. Das induzierte magnetische Moment entspricht bei einem paramagnetischen Partikel mit der Suszeptibilität χ und dem Volumen V_P :

$$\vec{m} = \chi \cdot V_P \cdot \vec{H}_{ext} \quad (6.1)$$

Für die potentielle Energie eines magnetischen Dipols gilt:

$$E_{pot} = -\vec{m} \cdot \frac{\vec{H}_{ext}}{\mu} \quad (6.2)$$

Zur Minimalisierung der potentiellen Energie streben die Partikel im Experiment unter Einfluss des Magnetfeldes $\vec{H}_{ext} = \vec{H}_{ext} \cdot \hat{e}_z$ eine Anordnung in Magnetfeldrichtung, also übereinander an. Dies wird durch die Deckglasplättchen verhindert, sodass daraus eine langreichweitige Abstoßung der Partikel untereinander entsteht. Diese lässt sich für $\vec{m} \perp \vec{r}_{ij}$ wie folgt beschreiben^[66]:

$$W_{Dipol} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{ij} \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j}{r_{ij}^3} \stackrel{6.1}{=} \frac{\mu_0}{4\pi} \chi^2 V_P^2 H_{ext}^2 \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^3} \quad (6.3)$$

r_{ij} : Abstand des Partikels i zum Partikel j

Der dipolaren, repulsiven Wechselwirkung wirkt das attraktive Potential der Kapillarbrücken entgegen. Die Kenntnis des Magnetfelds ermöglicht nach Herleiten eines mathematischen Zusammenhangs die Grenzflächenspannung des Lutidin-Wasser-Gemisches näher zu beschreiben.

Für verschiedene Lutidin-Wasser-Konzentrationen wurde zunächst der Bereich der Brückenbildung und der Phasenseparation experimentell erfasst. Möglicherweise ausgelöst durch Verunreinigungen im Gemisch liegt die experimentell ermittelte und in Abbildung 6.3 dargestellte Kurve geringfügig unter den bekannten Literaturwerten^[62]. Der Verlauf der Kurven entspricht qualitativ jedoch eindeutig den Erwartungen. Die bloße Existenz eines unteren kritischen Punktes ist dabei grundsätzlich bemerkenswert. Ausgehend von einem Temperaturbereich unterhalb des kritischen Punktes führt also für entsprechende Konzentrationen eine Temperaturerhöhung zur Entmischung. Entmischung tritt auf, wenn $\Delta G > 0$ ist^[57] (vergleiche Kapitel 5.2.1). Um eine Tendenz zur Entmischung zu erreichen, muss ΔG zunehmen. Oftmals ist beim Vermischen eine Volumenreduzierung zu erwarten, wodurch die Enthalpie ΔH aufgrund ihrer $p \cdot \Delta V$ -Abhängigkeit abnehmen würde, also eher eine Mischung begünstigt. Folglich muss die Entropie bei ansteigender Temperatur kleiner werden ($\Delta S < 0$). Ein möglicher Grund könnte die Reduzierung von Freiheitsgraden sein, wenn Moleküle der einen Komponente der binären Flüssigkeit Wechselwirkung mit den Molekülen der anderen Flüssigkeit erfährt. Dieser Effekt könnte mit ansteigender Temperatur zunehmen.

6.3.3 Bevorzugte Phase

Wichtig für eine korrekte Interpretation der Beobachtungen ist die Kenntnis darüber, ob sich die Partikel nach der Phasenseparation, also während der Brückenbildung und im Koexistenzbereich, in der lutidinreichen oder in der wasserreichen Phase aufhalten. Klarheit kann hier auf einfache Art und Weise mittels Farbstoff erreicht werden. White et al. beschrieben im Rahmen ihrer Veröffentlichung aus dem Jahr 2011, dass sich bei einer Phasenseparation der von Ihnen verwendete Farbstoff Rhodamine B in der lutidinreichen Phase absetzt und diese sich dadurch optisch klar von der wasserreichen Phase unterscheidet^[67]. In diesem Wissen wurde zunächst eine kritische Wasser-Lutidin-Lösung mit Farbstoff (ebenfalls Rhodamine B) versetzt. Bei einer Temperatur von 34 °C, also im Koexistenzbereich, festgehalten in Abbildung 6.4 a), befinden sich die Partikel eindeutig in den Blasen. Abbildung 6.4 b) zeigt selbiges unter Fluoreszenzbeleuchtung. Der verwendete „Texas Red“-Filter lässt unter dem Leica-Mikroskop den Bereich außerhalb der Blasen hell, also fluoreszierend erscheinen und ist damit nach White et al. der lutidinreichen Phase zuzuordnen. Zur Verifizierung wurde nun der Lutidinanteil erhöht, wodurch eine Temperaturerhöhung auf 38,5 °C notwendig war, um in den Koexistenzbereich zu gelangen. Abbildung 6.5 a) zeigt die Partikel nun außerhalb der Blasen. Die Blasen selbst sind in Abbildung 6.5 b) wiederum als die lutidinreiche Phase zu erkennen ist. Die verwendeten Partikel M-270 Dynabeads[®] haben damit eindeutig hydrophile Eigenschaften und bevorzugen die wasserreiche Phase.

Damit lässt sich auch erklären, warum die im Phasendiagramm von Abbildung 6.3 auf Seite 64 dargestellte Brückenphase rechts des kritischen Punktes bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen erreicht werden kann. Hier entspricht die wasserreiche Phase der Minoritätsphase, und die hydrophilen mit Wasser benetzten Partikel können Brücken ausbilden. Umgekehrt ist bei hydrophoben Partikeln eine Brückenbildung in der Majoritätsphase zu erwarten. Dieses Verhalten entspricht nicht den von Johannes Berner im Rahmen einer Bachelor-Arbeit festgestellten Partikeleigenschaften^[68]. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten bezüglich der Phasenpräferenz der Partikel bei einem sonst ähnlichen Experiment konnte noch nicht schlüssig geklärt werden.

6.3.4 Untersuchung der Kapillarbrückenbildung

Für verschiedene Lutidin-Wasser-Konzentrationen wurde nun zunächst die Koexistenzphase angefahren, um die bekannte Partikelaggregation zu erreichen, bevor das System in einzelnen Experimenten auf niedrigere Temperaturen gesetzt wurde. In kleinen Schritten wurde nun alle fünf Sekunden das Magnetfeld in z-Richtung erhöht und mit dreisekündiger Relaxationszeit ein Foto der Probe aufgenommen. Per Matlab-Routine (siehe Kapitel A.6) konnte aus den fouriertransformierten Bildern durch Bestimmung des ersten Peaks die durchschnittliche

Größe der Partikelcluster bestimmt werden.

Abbildung 6.6 zeigt den zeitlichen Verlauf der Auflösung von Partikelclustern unter einem externen Magnetfeld. Während bei Abbildung 6.6 a) eine mittlere Clusterausdehnung von ca. $39 \mu m$ berechnet werden konnte, entspricht dieser Wert im Teilbild c) nur noch ca. $15 \mu m$. Festgehalten wurde für jede untersuchte Lutidin-Wasser-Konzentration und jede Temperatur genau der Wert des Magnetfeldes, bei welchem die Clusterausdehnung auf weniger als 50 % des Ausgangswertes abgefallen ist. Tabelle 6.2 zeigt die gemessenen Ergebnisse.

T in $^{\circ}C$	B_{ext} in mT	B_{ext}^{ref} in mT	$(B_{ext}^{ref})^2$ in $(mT)^2$	$s_{(B_{ext}^{ref})^2}$ in $(mT)^2$
Lutidinmassenanteil 33,55 %				
26,58	0,41	1,00	1,00	0,14
27,58	0,72	1,76	3,08	0,44
28,54	1,31	3,20	10,21	1,44
29,47	3,57	8,71	75,82	10,72
Lutidinmassenanteil 33,02 %				
24,58	0,56	1,00	1,00	0,14
25,58	1,18	2,11	4,44	0,63
25,98	0,72	1,29	1,65	0,23
26,58	1,04	1,86	3,45	0,49
26,98	3,28	5,86	34,31	4,85
27,58	10,75	19,20	368,50	52,11
Lutidinmassenanteil 28,62 %				
29,47	0,86	1,00	1,00	0,20
29,91	0,72	0,84	0,70	0,14
30,42	1,18	1,37	1,88	0,38
30,86	2,50	2,91	8,45	1,71
31,36	4,48	5,21	27,14	5,48
Lutidinmassenanteil 21,12 %				
32,71	0,72	1,00	1,00	0,14
33,19	0,86	1,19	1,43	0,20
33,64	1,18	1,64	2,69	0,38

Tabelle 6.2: Experimentell bestimmte Magnetfelder für verschiedene Lutidin-Wasser-Gemische, die ein Aufsprengen der Partikelcluster bewirken

Abbildung 6.7 zeigt die experimentell bestimmten Magnetfeldgrößen in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Lutidin-Wasser-Konzentrationen. Irritierend vermag zunächst sein, dass sich die Kurve der Messung mit 33,55 % Lutidin-Anteil rechts der Kurve mit 33,02 % Massenanteil befindet. Dies ist ein faktisches Messergebnis und kann für den Moment nicht präzise plausibilisiert

werden. Ein wahrscheinlicher Grund hierfür mögen Verunreinigungen im Lutidin-Wasser-Gemisch oder Alterungsprozesse des Gemisches sein. Letztere Erscheinung findet ihre Ursache höchst wahrscheinlich im Einfluss von Surfactanten. Diese vorerst in Wasser gelösten organischen Verbindungen mit hydrophilen Köpfen und hydrophoben Schwänzen vermögen sich im zeitlichen Verlauf mit ihren Köpfen an die wasserliebenden Partikel anzuheften, während die Schwänze in das Gemisch ragen. Der Alterungsprozess kann bereits wenige Stunden nach der Probenpräparation auftreten und das Clusterverhalten der Partikel beeinflussen^[68].

Parallel zu dieser Arbeit konnte in von Johannes Berner im Rahmen einer Bachelorarbeit durchgeführten Experimenten der qualitative Verlauf der Kurven bestätigt werden^[68]. Bei der Auswertung der dort aufgenommenen Daten wurde auf einen Automationsprozess über Peaks in der Fouriertransformierten verzichtet, sondern der Aufspaltungsvorgang der Partikelcluster per Auge bewertet und die entsprechenden Werte dokumentiert. Beide Varianten zeigen einen deckungsgleichen Verlauf.

Aus Abbildung 6.7 ist klar zu erkennen, dass die Bindungskräfte der Partikel untereinander dem Einfluss der Lutidin-Wasser-Konzentration unterliegen. Die verwendeten Gemische zeigen im Experiment eine in etwa ähnliche Entmischungstemperatur (vgl. Phasendiagramm von Abbildung 6.3 auf Seite 64). Eine Bindung zwischen den Partikeln scheint jedoch mit zunehmender Lutidinkonzentration eher fortzubestehen, je weiter die Temperatur von der Entmischungstemperatur entfernt liegt, was auch die Beobachtung des Benetzungsverhaltens (ebenso im Phasendiagramm von Abbildung 6.3 zu sehen) bestätigt. Umgekehrt muss mit steigender Lutidin-Konzentration ein immer größeres Magnetfeld angelegt werden, um die vorhandenen Cluster aufzubrechen. Eine Erhöhung der Lutidin-Konzentration um 3% führte in von Johannes Berner unter isothermen Bedingungen durchgeführten Experimenten^[68] zu einer notwendigen Erhöhung des Magnetfeldes um das 16-fache. Es kann schlussendlich mit Sicherheit behauptet werden, dass ein höherer Lutidinanteil zu stärkeren Bindungen zwischen den Partikeln führt.

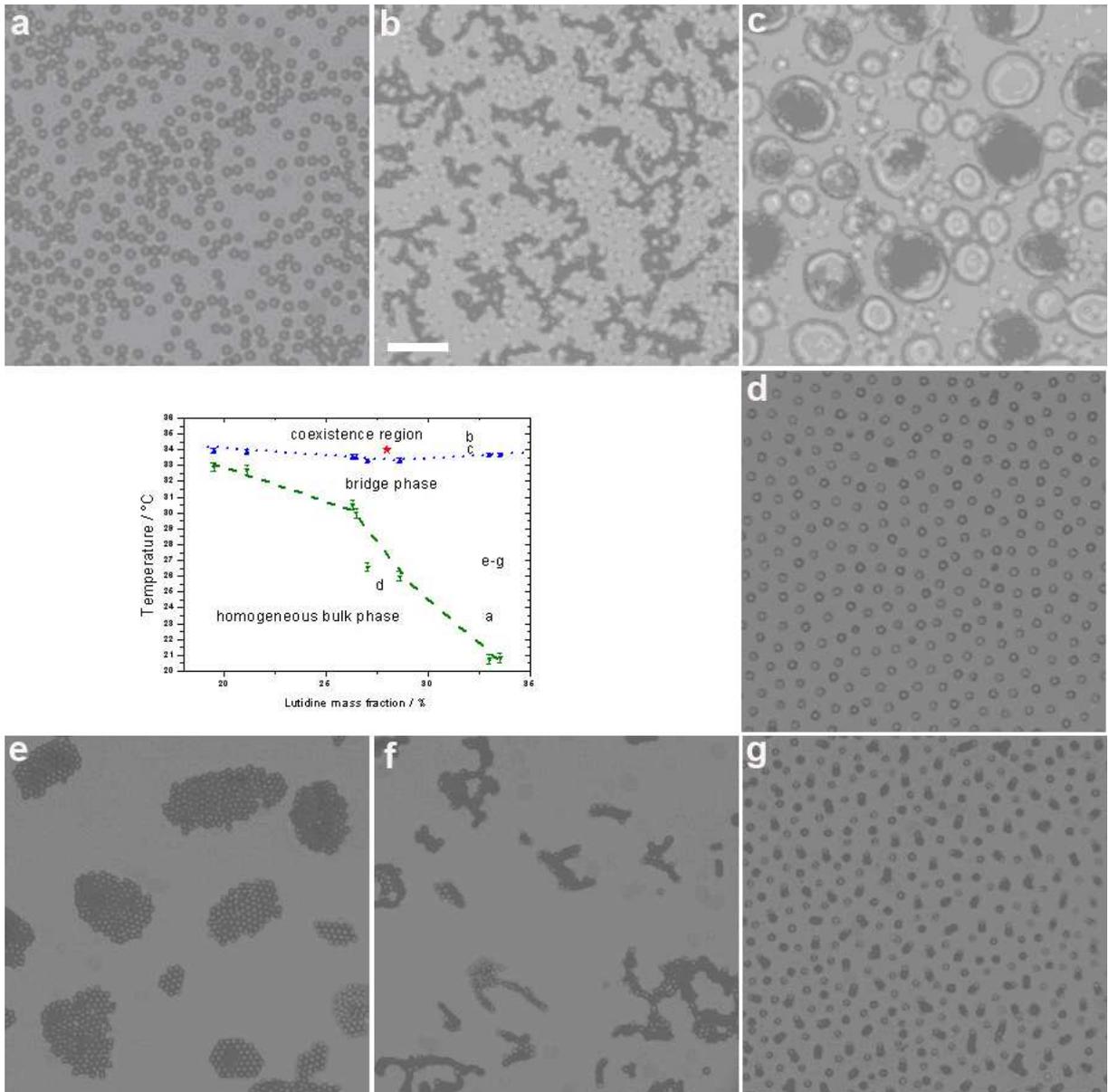
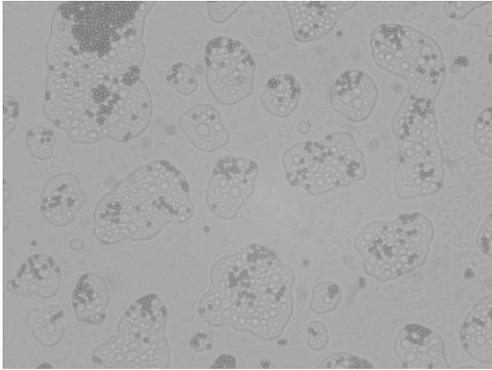
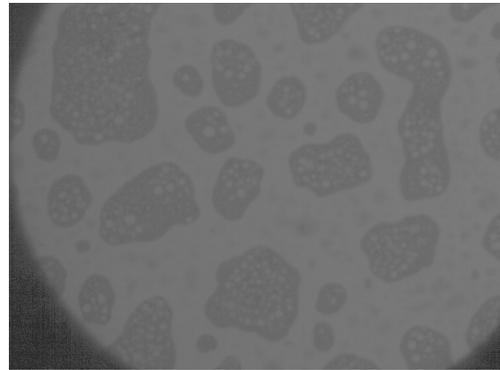


Abbildung 6.3: Dynabeads[®] unter Einfluss eines Magnetfeldes in einem 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisch: Die Skale in **b** entspricht $20 \mu m$. Der rote Stern zeigt den Literaturwert^[62] des kritischen Punktes, der geringfügig oberhalb der experimentell bestimmten Daten liegt. Für verschiedene Temperaturen und Konzentration stellen die Bilder **a-g** die gekennzeichneten Regionen im ermittelten Phasendiagramm dar.

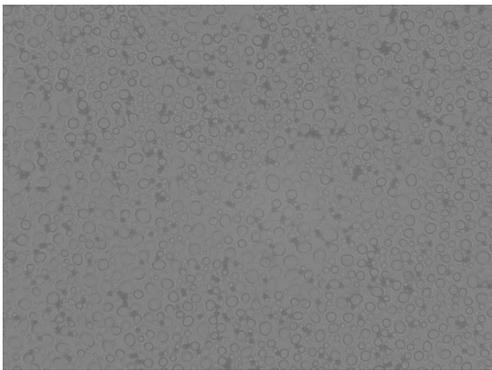


(a) aufgenommen unter Normallicht

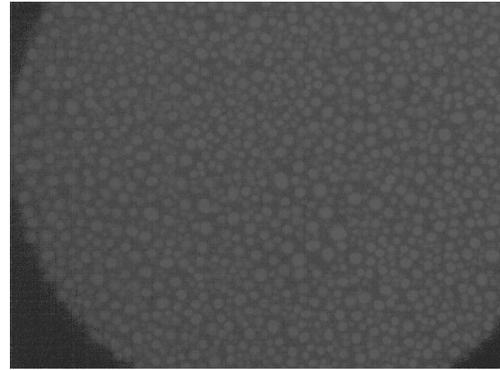


(b) aufgenommen unter Fluoreszenzbeleuchtung

Abbildung 6.4: Dynabeads in einem kritischen Lutidin-Wasser-Gemisch im Koexistenzbereich (34 °C). Der Lösung ist der Farbstoff Rhodamine B beigemischt.

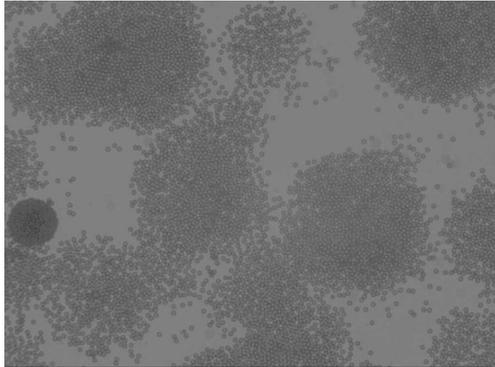


(a) aufgenommen unter Normallicht

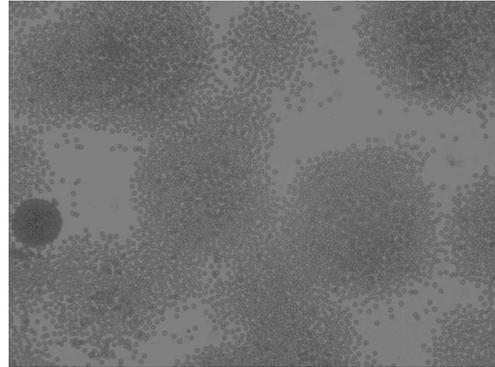


(b) aufgenommen unter Fluoreszenzbeleuchtung

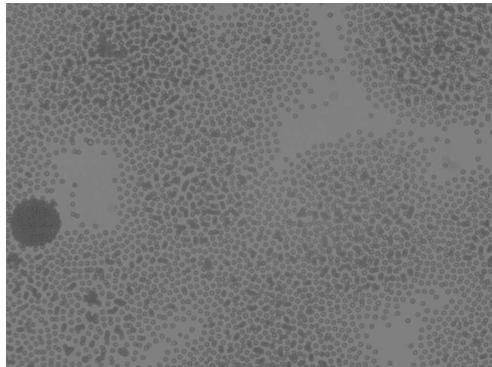
Abbildung 6.5: Dynabeads in einem Lutidin-Wasser-Gemisch im Koexistenzbereich (38,5 °C) nach Erhöhung des Lutidinanteils. Der Lösung ist der Farbstoff Rhodamine B beigemischt.



(a) Ausgangssituation mit $B_{ext} = 0$: Partikel befinden sich im aggregierten Zustand, nachdem das System aus der Koexistenzphase auf die Zieltemperatur abgekühlt wurde.



(b) 20 Sekunden später bei einem Feld von $B_{ext} = 0,56 \text{ mT}$ beginnen die Partikel sich voneinander zu distanzieren.



(c) Weitere 20 Sekunden später bei einem Feld von $B_{ext} = 1,18 \text{ mT}$ sind die Aggregate annähernd vollständig aufgelöst.

Abbildung 6.6: Probe mit aggregierten Dynabeads im Lutidin-Wasser-Gemisch mit 33,02% Lutidin-Massenanteil bei $T=25,58 \text{ }^\circ\text{C}$.

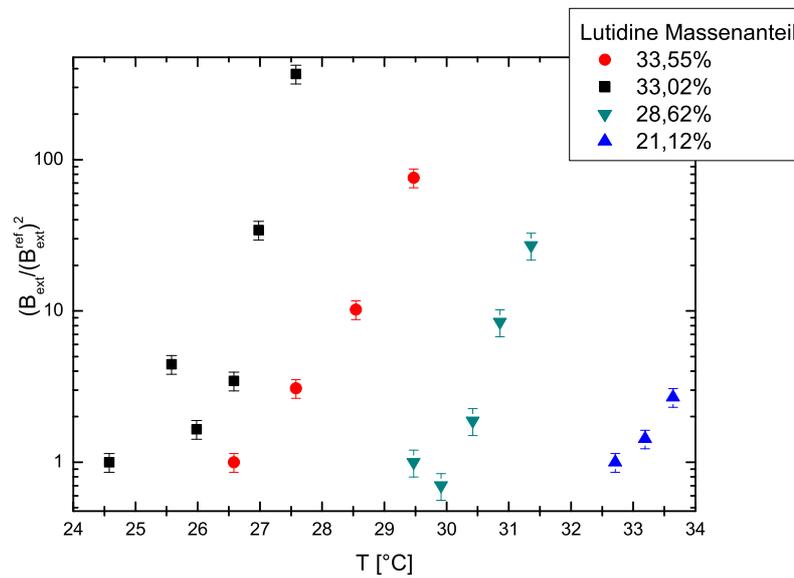


Abbildung 6.7: $(B_{ext}/B_{ext}^{ref})^2$ - T -Abhängigkeit für verschiedene Lutidin-Massenanteile: Die Darstellung erfolgt in der Normierung B_{ext}/B_{ext}^{ref} , wobei B_{ext}^{ref} der niedrigste von Null verschiedene Wert einer jeden Messreihe ist. Die Fehlerbalken basieren auf einer pessimistischen Fehlerannahme von $s_{B_{ext}} = 5\%$, berechnet über das Fehlerfortpflanzungsgesetz. Der Fehler in x-Richtung beträgt $0,20\text{ }^\circ\text{C}$, vergleiche Kapitel 6.3.1 auf Seite 57.

Kapitel 7

Die Grenzflächenspannung der Kapillarbrücken

7.1 Zusammenhang zwischen Magnetfeld und Grenzflächenspannung

Beim Aufbrechen der durch Kapillarbrücken im 1-Phasen-Gebiet zusammengehaltenen Partikelcluster mithilfe eines externen Magnetfeldes soll davon ausgegangen werden, dass das Verhalten beim Auseinanderbrechen der Cluster ähnlich dem eines zweidimensionalen Kristalls unter dem Einfluss einer mechanischen Einwirkung entspricht. Diese Annahme wird dadurch gefestigt, dass im Experiment keine Dehnung oder Scherung beobachtet werden konnte. Ein Modell ausgehend von dichten Clustern, in welchen ein Partikel von sechs direkten Nachbarn umgeben ist, ist in Abbildung 7.1 dargestellt.

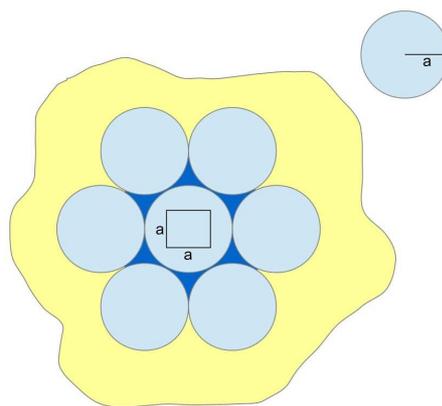


Abbildung 7.1: Partikel mit dem Radius a umgeben von sechs nächsten Nachbarn, zusammengehalten durch Kapillarbrücken^{Abbildung aus [68]}

Nun erzeugt das externe Magnetfeld wie in Kapitel 5.3 und 6.3.2 beschrieben

eine Dipol-Dipol-Abstoßung zwischen den Partikeln, die sich gemäß dem Modell aus Abbildung 7.1 mit Hilfe der Formel 6.3 von Seite 60 wie folgt berechnen lässt:

$$W_{ges} = \frac{\mu_0}{4\pi} \chi^2 V_P^2 H_{ext}^2 \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^3} = \frac{6\mu_0}{4\pi} \chi^2 V_P^2 H_{ext}^2 \frac{1}{(2a)^3} \quad (7.1)$$

Berücksichtigt ist dabei nur die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn, da der Effekt hin zu weiter distanzierten Partikeln (W_{dist}) stark vernachlässigbar wird,

$$W_{dist} = \frac{\mu_0}{4\pi} \chi^2 V_P^2 H_{ext}^2 \int_{R_{NN}}^{R_{max}} \int_0^{2\pi} \frac{1}{r^3} \frac{r dr d\varphi}{a^2} \quad (7.2)$$

denn $\frac{1}{R_{max}a^2} - \frac{1}{R_{NN}a^2}$ ist vernachlässigbar klein.

Der „magnetische Druck“, der auf die in Abbildung 7.1 eingezeichnete Einheitszelle wirkt, sei wie folgt bestimmt:

$$p_{magn} = \frac{W_{ges}}{a^2} \quad (7.3)$$

$$= \frac{6\mu_0}{4\pi} \chi^2 \frac{\left(\frac{4\pi}{3}a^3\right)^2 H_{ext}^2}{(2a)^3 a^2} \quad (7.4)$$

$$= \frac{\pi}{3} \mu_0 \chi^2 H_{ext}^2 a \quad (7.5)$$

Wird die verbindende Kapillarbrücke zwischen zwei benachbarten Partikeln in einfacher Näherung als ein Zylinder mit der Länge l und dem Radius b angenommen, beträgt deren Volumen:

$$V_{Zyl} = b^2 \pi l \quad (7.6)$$

Ein Partikel sei wie im Modell über sechs solcher Kapillarzylinder, die die Grenzflächenspannung σ_{fl-fl} aufweisen, mit seinen nächsten Nachbarn verknüpft. Diese Grenzflächenspannung entspricht dem Verhältnis aus Energieaufwand zur resultierenden Flächenänderung ($\sigma = \Delta W_{sigma}/\Delta A$)^[69], was in der Summe die Energie W_{sigma} für sechs Zylinder mit der Mantelfläche A_{Zyl} wie folgt berechnen lässt:

$$W_\sigma = 6 \cdot A_{Zyl} \cdot \sigma_{fl-fl} = 6 \cdot 2\pi b l \cdot \sigma_{fl-fl} = \frac{12 \cdot V_{Zyl}}{b} \cdot \sigma_{fl-fl} \quad (7.7)$$

In rein zweidimensionaler Betrachtung gilt nun für die 2d-Oberflächenspannung σ_{2d} :

$$\sigma_{2d} = \frac{W_\sigma}{a^2} \quad (7.8)$$

Unmittelbar bevor durch das externe Feld die Oberflächenbindungen aufgesprengt werden, wiegen sich das in diesem Moment kritische Magnetfeld H_{ext} und der magnetische Druck gegenseitig auf:

$$p_{magn} = \sigma_{2d} \quad (7.9)$$

$$0 = \frac{\pi}{3} \mu_0 \chi^2 H_{ext}^2 a - \frac{12 \cdot V_{Zyl}}{ba^2} \cdot \sigma_{fl-fl} \quad (7.10)$$

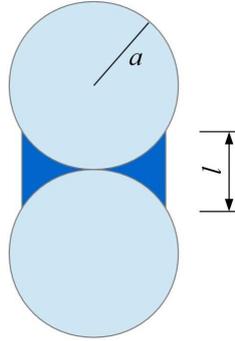


Abbildung 7.2: Partikel im direkten Kontakt Abbildung aus [68]

Diffizil ist der Umstand, dass für die angenommenen zylindrischen Kapillarverbindungen zwischen den Partikeln weder Höhe, noch Radius bekannt sind und nur abgeschätzt werden können. Benetzungsschichten weisen üblicherweise eine Dicke einiger Nanometer oder sogar darunter auf. Die im Experiment eingesetzten Partikel hingegen besitzen einen Durchmesser von $2a = 2,8 \mu m$. Davon ausgehend, dass sich die Partikel wie in Abbildung 7.2 dargestellt im Experiment direkt berühren, gilt ein parabolischer Zusammenhang zwischen l , b und a :

$$l = \frac{1}{2} \frac{b^2}{a} \quad (7.11)$$

Daraus folgt für Gleichung 7.6:

$$V_{Zyl} = b^2 \pi l \frac{1}{2} \frac{b^2}{a} = \frac{\pi}{2} \frac{b^4}{a} \quad (7.12)$$

Mit Gleichung 7.10 lässt sich daraus nun ein Ausdruck für σ_{fl-fl} erstellen:

$$\sigma_{fl-fl} = \frac{\frac{\pi}{3} \mu_0 \chi^2 H_{ext}^2 a^3 b}{12 \cdot V_{Zyl}} \quad (7.13)$$

$$= \frac{\frac{\pi}{3} \mu_0 \chi^2 H_{ext}^2 a^3 b}{12 \cdot \left(\frac{\pi}{2} \frac{b^4}{a}\right)} \quad (7.14)$$

$$= \frac{\frac{2}{3} \mu_0 \chi^2 H_{ext}^2 a^4}{12 \cdot b^3} \quad (7.15)$$

**Entscheidend ist der Zusammenhang zwischen der Grenzflächen-
spannung und dem (kritischen) externen Magnetfeld, der sich mit
 $\sigma_{fl-fl} \approx H_{ext}^2$ zusammenfassen lässt.**

Mit dem in Kapitel 6.3.4 beschriebenen Verhalten von $(H_{ext}/H_{ext}^{ref})^2$ beziehungsweise $(B_{ext}/B_{ext}^{ref})^2$ kann ein analoges temperatur- und konzentrationsabhängiges

Bestreben der Grenzflächenspannung der binären Flüssigkeit beschrieben werden, indem der Absolutwert der Grenzflächenspannung im Bezug zu einem Referenzwert betrachtet wird, der nicht mehr von den Proportionen des Modellzylinders abhängig ist:

$$\frac{\sigma_{fl-fl}}{\sigma_{fl-fl}^{ref}} = \frac{\frac{\pi}{3}\mu_0\chi^2 H_{ext}^2 a^3 b}{12 \cdot V_{Zyl}} = \left(\frac{H_{ext}}{H_{ext}^{ref}} \right)^2 \quad (7.16)$$

$\frac{\sigma_{fl-fl}}{\sigma_{fl-fl}^{ref}}$ nimmt dabei folglich mit steigender Temperatur oder Konzentration zu.

Eine Erhöhung der Lutidinkonzentration im Gemisch führt offensichtlich zu einer Zunahme des Konzentrationsunterschiedes zwischen den in diesem Falle wasserreichen Kapillarbrücken und der umgebenden Phase*. Der daraus resultierende höhere Laplace-Druck bewirkt durch die Kapillarbrücken ein verstärktes Zusammenhalten der Partikel. Unter isokonzen Bedingungen sorgt mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Temperaturänderung ihrerseits für eine Konzentrationsänderung in den Kapillarbrücken und damit zum selben Ergebnis.

7.2 Größenabschätzung der Grenzflächenspannung

Um eine etwaige Größenordnung der Grenzflächenspannung angeben zu können, werden die Ober- und Untergrenzen des Clusteraufbrechens betrachtet: Bei niedrigen Temperaturen und nur knapp oberhalb der beginnenden Brückenphase genügten Felder von $B_{ext} < 1 mT$, um die Partikel zu separieren. Ausgehend von $B_{ext} = 0,5 mT$ und der Annahme, dass der Radius b des zuvor beschriebenen Modellzylinders in etwa dem Partikelradius a entspricht, kann im Brückenbereich die Grenzflächenspannung auf Basis von Gleichung 7.15 wie folgt abgeschätzt werden:

$$\sigma_{fl-fl} \approx \frac{1}{18\mu_0} \cdot a \cdot \chi^2 \cdot (B_{ext})^2 \quad (7.17)$$

$\sigma_{fl-fl min} \approx 4 \cdot 10^{-10} N/m$

Die Obergrenze, bei der eine sinnvolle Messung noch möglich war, lag bei $B_{ext} = 10,75 mT$ für einen 33,02%igen Lutidinanteil und einer Temperatur von 27,58°C an der Probe. Eine Untersuchung der Bindungskräfte oberhalb dieses Bereichs waren mit dem hier verwendeten Messaufbau nicht präzise möglich, da

* In Abhängigkeit des entsprechenden Bereiches im Phasendiagramm oder der eingesetzten Partikel können die Kapillarbrücken natürlich auch lutidinreich sein.

eine Erhöhung des Feldes und damit des Stromflusses in der Spule zu einer erkennbaren Temperaturerhöhung an der Probe führte. Die hier noch untersuchbare obere Grenzwert von σ_{fl-fl} beträgt schlussendlich:

$$\sigma_{fl-fl_{max}} \approx 2 \cdot 10^{-7} N/m$$

Die Ergebnisse konnten in einer anschließenden Bachelorarbeit von Johannes Berner mit einer alternativen Messmethode verifiziert und sogar weiter auf den Bereich $\sigma_{fl-fl} \approx 10^{-9}$ bis $10^{-6} N/m$ eingegrenzt werden^[68]. Interessanterweise unterscheiden sich diese Werte um mehrere Größenordnungen von den Grenzflächenspannungen in einem 2,5-Lutidin-Wassergemisch, die von Amara et al. im Bereich mN/m gemessen wurden^[70]. Unter anderem dies bietet künftig Raum für weitere Untersuchungen, um die Physik binärer Flüssigkeiten präziser zu verstehen.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Im Experiment konnte ein Phasendiagramm mit Koexistenzkurve und Brückenphase ermittelt werden, das gut mit den Erwartungen und existierenden Literaturwerten übereinstimmt. In die Lösung eingebrachte Partikel zeigten ein temperatur- und konzentrationsabhängiges Aggregierungsverhalten, das auf Kapillarbrücken zwischen den Partikeln zurückzuführen ist. Unter Zuhilfenahme eines externen Magnetfeldes konnten diese Kapillarbrücken aufgesprengt werden und dadurch das Verhalten der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von Temperatur und Lutidin-Wasser-Konzentration beschrieben werden. Über eine Modellrechnung konnten Absolutwerte für die Grenzflächenspannung eines binären 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisches abgeschätzt werden.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Weiterhin erkläre ich, dass ich die Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. –vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe, noch künftig in Anspruch nehmen werde.

Zusätzlich erkläre ich hiermit, dass ich keinerlei frühere Promotionsversuche unternommen habe.

Hörenzhausen, den 07.12.2016

Tobias Gehring

Teil III
Anhang

Anhang A

Programmcode

Vollständiger MATLAB[®]-Programmcode

A.1 Programmteil Tracking 1

```
1 %Bilder einzeln laden und Infos ziehen
2
3 %Create an array of filenames that make up the image sequence
4
5 fileFolder=fullfile('d:','Matlab','20100531_Session','pure','Programm 01');
6 disp(' ')
7 disp(' ')
8 disp('Arbeitsverzeichnis richtig gesetzt?')
9 fileFolder
10 dirOutput=dir(fullfile(fileFolder,'Pic*.bmp'));
11 fileNames={dirOutput.name}';
12 numFrames=numel(fileNames);
13
14 %numFrames speichern
15 savefile = 'N.mat';
16 save(savefile, 'numFrames');
17
18 %Einlesen
19 %I=double(imread(fileNames{1}));
20 %RGB in grayscale umwandeln
21 I=imread(fileNames{1});
22 I = .2989*I(:, :, 1) ...
23     +.5870*I(:, :, 2) ...
24     +.1140*I(:, :, 3);
25 I=double(I);
26 colormap('gray'), imagesc(I);
27 %Mit bpass (Bandpassfilter) bearbeiten
28 disp('Partikeldurchmesser (Pixel) für Filter eingeben:');
29 diameter1=input('Durchmesser: ');
30 I2=bpass(I,1,diameter1);
31 image(I2);
32 %Peaks in Bildern der Sequenz finden (pkfnd)
33 maxI2=max(max(I2));
34 disp(' ')
35 disp(' ')
36 disp('Schwellwert für Peakfinder eingeben:')
```

```

37 disp('Maximaler Helligkeitswert des ersten Bildes: ')
38 maxI2
39 threshold=input('Threshold: ');
40 disp('Partikeldurchmesser (Pixel) für Peakfinder eingeben:')
41 diameter2=input('Durchmesser: ');
42 pk=pkfnd(I2,threshold,diameter2);
43 %Schwerpunkt der Partikel berechnen
44 disp(' ')
45 disp(' ')
46 disp('Größe des Fensters (Pixel) über das zur')
47 disp('Schwerpunktsbestimmung gemittelt werden soll:')
48 disp('Muss groß genug sein!')
49 disp('Empfehlung: Partikeldurchmesser für Filter +2')
50 sizecnt=input('Größe: ');
51 cnt=cntrd(I2,pk,sizecnt);
52 %Brightness und Radius löschen
53 cnt(:,4)=[];
54 cnt(:,3)=[];
55 %Zeitstempel (0,1,2,...)
56 cnt(:,3)=0.0000;
57 %Liste erstellen
58 list=cnt;
59 NumPeaks=size(list,1);
60 disp(' ')
61 disp(strcat('Gefundene Partikel auf Bild 1: ', {' '}, num2str(NumPeaks)));
62
63
64 %Weitere Bilder
65 for p=2:numFrames
66     %I=double(imread(fileNames{p}));
67     I=imread(fileNames{p});
68     I = .2989*I(:, :, 1) ...
69         +.5870*I(:, :, 2) ...
70         +.1140*I(:, :, 3);
71     I=double(I);
72     I2=bpas(I,1,diameter1);
73     pk=pkfnd(I2,threshold,diameter2);
74     if (size(pk) ≠ [0,0])
75         cnt=cntrd(I2,pk,sizecnt);
76         if (size(cnt) ≠ [0,0])
77             cnt(:,4)=[];
78             cnt(:,3)=[];
79             cnt(:,3)=p-1.0000;
80         end;
81         %Nacheinander auflisten
82         list=[list;cnt];
83     end;
84     disp(strcat('Bild: ', {' '}, num2str(p), ' of ', {' '}, num2str(numFrames)));
85 end
86
87 savefile = 'List.mat';
88 save(savefile, 'list');
89 clear all;

```

A.2 Programmteil Tracking 2

```
1 %Linking particle locations to form trajectories
2
3 %List laden
4 load List.mat
5 %Tracking
6 disp('Geschätzter maximaler Versatz eines Partikels')
7 disp('in einem Zeitintervall:')
8 maxdisp=input('max. Versatz: ');
9 list_tr=track(list , maxdisp);
10
11 savefile = 'List2.mat';
12 save(savefile , 'list_tr');
13 clear all;
```

A.3 Programmteil Tracking 3

```
1 %Versatz eines jeden Partikels zum Zeitpunkt (t,t-1)
2
3 %i und N definieren
4 load N;
5 numFr=numFrames-1;
6 load List2;
7 l=length(list_tr);
8 i=list_tr(1, 4);
9
10 %Konfiguration der Liste "DisplX", "DisplY"; Framennummer in Zeile 1
11 f1=1;
12 for f2=1:numFr
13     DisplX(f2,1)=f1;
14     DisplY(f2,1)=f1;
15     f1=f1+1;
16 end;
17
18 df=1;
19 k2=2; %Spaltennummer der Liste "DisplX", "DisplY"
20 for p=1:i %Partikel durchgehen
21     %Temporäre Liste erstellen für EINEN Partikel
22     k=1; %Zeilennummer der Liste "temp"
23     for q=1:l %Zeilen von "list_tr" abrastern
24         if (list_tr(q,4) == p)
25             temp(k,:)=list_tr(q,:);
26             k=k+1;
27         end;
28     end;
29     %List anlegen mit Versatz für jeden Partikel
30     l2=size(temp,1); %Partikel mit nur einer Zeitinfo löschen
31     if (l2<(df+1))
32         clear temp;
33     else for q2=2:l2
34         k3=temp(q2,3);
35         DisplX(k3,k2)=temp(q2,1)-temp(q2-1,1);
36         DisplY(k3,k2)=temp(q2,2)-temp(q2-1,2);
37     end;
```

```

38         k2=k2+1;
39         clear temp;
40     end;
41
42 end;
43
44
45 savefile = 'DisplX.mat';
46 save(savefile, 'DisplX');
47 savefile = 'Disply.mat';
48 save(savefile, 'Disply');
49 clear all;
50 delete N.mat; delete List.mat; delete List2.mat;

```

A.4 Programmteil Tracking 4

```

1  %Drift von t-1 nach t für jeden Partikel
2
3  load DisplX.mat;
4  load Disply.mat;
5  l3=size(DisplX,1);
6  l4=size(DisplX,2);
7
8
9  %%Spalten mit 0er aus DisplX und Disply löschen!
10 %disp('Sollen 0er-Spalten aus "Displ" gelöscht werden?')
11 %disp('1' für ja, '0' für nein eingeben:');
12 %antwort=input('1/0: ');
13 %if (antwort == 1)
14 %     S2x=sum(DisplX,1); S2y=sum(Disply,1); %Summe einer Spalte in DisplX,Y
15 %     for k2=1:l4
16 %         if (k2 > l4)
17 %             break
18 %         end;
19 %         if ((S2x(1,k2) == 0) && (S2y(1,k2) == 0))
20 %             DisplX(:,k2)=[]; Disply(:,k2)=[];
21 %             S2x(:,k2)=[]; S2y(:,k2)=[];
22 %             k2=k2-2;
23 %             l4=size(DisplX,2);
24 %         end;
25 %     end;
26 %     clear k2; clear antwort; clear S2x; clear S2y;
27 %     l4=size(DisplX,2);
28 %end;
29
30
31 %DeltaX von (t,t-1) berechnen
32 disp('Der Drift wird berechnet...')
33 DeltaX(:,1)=DisplX(:,1); DeltaY(:,1)=Disply(:,1); %Zeitpunkt
34 Sx=sum(DisplX,2); Sy=sum(Disply,2); %Summe einer Zeile in DisplX,Y
35 %Anzahl beteiligter Partikel
36 for k=1:l3
37     numpart(k,1)=-1;
38     for k2=1:l4
39         if (DisplX(k,k2) ≠ 0)
40             numpart(k,1)=numpart(k,1)+1;
41         end;
42     end;

```

```

43 end;
44 DeltaX(:,2)=numpart(:,1); DeltaY(:,2)=numpart(:,1);
45 clear numpart; clear k; clear k2;
46 %Summe aller Versätze geteilt durch beteiligte Partikel
47 for k=1:13
48     if (DeltaX(k,2) ≠ 0) %Teilen durch Null vermeiden
49         DeltaX(k,3)=(Sx(k,1)-DeltaX(k,1))/DeltaX(k,2);
50         DeltaY(k,3)=(Sy(k,1)-DeltaY(k,1))/DeltaY(k,2);
51     end;
52 end;
53 clear k; clear Sx; clear Sy;
54
55 %Gesamtdrift von (t,t-Deltaf)
56 k=2;
57 for k2=4:(13-1+3)
58     DeltaX(k,k2)=0;
59     DeltaY(k,k2)=0;
60     for p=k:13
61         for q=0:(k-1)
62             DeltaX(p,k2)=DeltaX(p,k2)+DeltaX(p-q,3);
63             DeltaY(p,k2)=DeltaY(p,k2)+DeltaY(p-q,3);
64         end;
65     end;
66     k=k+1;
67 end;
68 clear k; clear k2; clear p; clear q;
69
70
71
72
73
74 %MSD(Deltaf) berechnen
75
76 SDisplX=DisplX; SDisplY=DisplY;
77 SDisplX(:, :) = 0; SDisplY(:, :) = 0;
78
79 disp('Maximale Zeitspanne in Frames eingeben: ')
80 disp('z.B. 250 für 10 Sekunden!')
81 disp('Höchstwert: ')
82 13
83 dfmax=input('Maximale Zeitspanne: ');
84
85 for df=1:dfmax %df durchgehen
86     p=0; %Anzahl Zeiten, die beitragen und durch die am Ende geteilt wird
87     for k2=2:14 %Partikel durchgehen
88         for k=df:13 %Zeiten durchgehen
89             if (DisplX(k,k2) ≠ 0)
90                 %SDisplX(k,k2)=0;
91                 for q=0:(df-1) %DisplX,Y für versch. Deltaf berechnen
92                     %if (q ≠ 0)
93                         if (DisplX(k-df+1,k2) ≠ 0)
94                             SDisplX(k,k2)=SDisplX(k,k2)+DisplX(k-q,k2);
95                             SDisplY(k,k2)=SDisplY(k,k2)+DisplY(k-q,k2);
96                         else
97                             SDisplX(k,k2)=0;
98                             SDisplY(k,k2)=0;
99                         end;
100                     %end;
101                 end;
102                 if (df == 1)
103                     MSDtX(k,1)=(DisplX(k,k2)-DeltaX(k,df+2))^2;
104                     MSDtY(k,1)=(DisplY(k,k2)-DeltaY(k,df+2))^2;
105                     SDisplX(:, :) = 0; SDisplY(:, :) = 0; %Sicherheitshalber
106                     p=p+1;
107                 else

```

```

108         if (SDisplX(k,k2) ≠ 0)
109             MSDtX(k,1)=(SDisplX(k,k2)-DeltaX(k,df+2))^2;
110             MSDtY(k,1)=(SDisplY(k,k2)-DeltaY(k,df+2))^2;
111             SDisplX(:,k2)=0; SDisplY(:,k2)=0;
112             p=p+1;
113         end;
114     end;
115 end;
116 end;
117 if ((p ≠ 0) && (exist('MSDtX')==1))
118     MSDt2X(1,k2-1)=(sum(MSDtX,1)); %/p; %durch #t teilen
119     MSDt2Y(1,k2-1)=(sum(MSDtY,1)); %/p;
120 end;
121 clear MSDtX; clear MSDtY;
122 end;
123 clear k; clear k2; %clear p;
124 MSDX(1,df)=0;
125 MSDY(1,df)=0;
126 %p=0;
127 l5=size(MSDt2X,2);
128 for k2=1:(l5) %Summe Versatz aller Partikel für ein Deltaf durch #
129     MSDX(1,df)=MSDX(1,df)+MSDt2X(1,k2);
130     MSDY(1,df)=MSDY(1,df)+MSDt2Y(1,k2);
131     %if (MSDt2X(1,k2) ≠ 0) PROBLEM: trotz 0 kann Partikel beitragen !!!!!!!
132     % p=p+1;
133     %end;
134 end;
135 clear l5;
136 if (p ≠ 0)
137     MSDX(1,df)=MSDX(1,df)/p; %alt: durch # Partikel teilen; neu: durch # Zeiten teilen
138     MSDY(1,df)=MSDY(1,df)/p;
139 else
140     MSDX(1,df)=0;
141     MSDY(1,df)=0;
142 end;
143 nt(1,df)=p;
144 clear k2; clear p;
145 disp(strcat('Delta_f: ', {' '}, num2str(df), ' of ', {' '}, num2str(l3)));
146 end;
147
148 savefile = 'nt.mat';
149 save(savefile, 'nt');
150 savefile = 'MSDX.mat';
151 save(savefile, 'MSDX');
152 savefile = 'MSDY.mat';
153 save(savefile, 'MSDY');
154
155 %clear SDisplX; clear SDisplY;
156 %clear DeltaX; clear DeltaY; clear DisplX; clear DisplY;
157 %clear MSDt2X; clear MSDt2Y;
158 %clear df; clear l3; clear l4;
159 clear all;

```

A.5 Programmteil Tracking 5

```
1 %Skallieren und plotten
2
3 load MSDX.mat;
4 load MSDY.mat;
5 l4=size(MSDX,2);
6 load nt.mat;
7
8
9 %x- und y-Richtung vereinen
10 MSD=MSDX;
11 clear MSDX;
12 for p=1:l4
13     MSD(1,p)=MSD(1,p) + MSDY(1,p);
14 end;
15 clear MSDY; clear p;
16
17 %Zeitskala
18 disp('Dauer eines Frames eingeben [s] (z.B. 0.04):')
19 tframe=input('Dauer: ');
20 for p=1:l4
21     MSD(2,p)=p*tframe;
22 end;
23 clear p;
24 disp('Limit der x-Achse eingeben [s] (z.B. 4):')
25 limitX=input('x-Limit: ');
26
27 %Längenskala
28 disp('Länge pro Pixel eingeben [mm] (z.B. 107.5268):')
29 spixel=input('Länge: ');
30 for p=1:l4
31     MSD(1,p)=MSD(1,p)*((spixel/1000)^2);
32 end;
33 clear p;
34 %MSD(1,:)=MSD(1,:)/1000; %in Mikrometer
35 disp('Limit der y-Achse eingeben [mikro m2] (z.B. 50):')
36 limitY=input('y-Limit: ');
37
38 clear l4; clear spixel; clear tframe;
39
40 %Matrix drehen
41 MSDtemp=MSD;
42 clear MSD;
43 MSD(:,1)=MSDtemp(2,:);
44 MSD(:,2)=MSDtemp(1,:);
45 clear MSDtemp;
46
47 %Diffusion plotten
48 disp('Grafiknamen eingeben (z.B. 20100309 1-H_20):')
49 titext=input('Titel: ','s');
50 disp('Partikeldurchmesser eingeben [nm] (z.B. 100):')
51 PartDia=input('Durchmesser: ');
52 plot(MSD(:,1),MSD(:,2),'LineStyle','none','Marker','o','MarkerEdgeColor','none';
53     ... 'MarkerFaceColor','k','MarkerSize',1.5);
54 hold on;
55 xlim([0 limitX]);
56 ylim([0 limitY]);
57 title(titext);
58
59 LinFit=fit(MSD(:,1),MSD(:,2),'poly1');
60 plot(LinFit,'b');
```

```

61
62 legend('Data','Linear Fit')
63 xlabel('time (s)');
64 ylabel('<r^2> (\mum 2)');
65
66 %Diffusion und Steigung berechnen und darstellen
67 FitParam=polyfit(MSD(:,1),MSD(:,2),1);
68 D=FitParam(1,1);
69 clear FitParam;
70 f=((1.3807e-023)*295)/(D*1e-012*(0.955e-003)*(PartDia/2)*1e-009);
71 text(0.25,45, strcat('D = ', num2str(D), ' \mum 2 / s '), 'FontSize',12)
72 text(0.25,40, strcat('f = ', num2str(f)), 'FontSize',12)
73 hold off;
74
75 legend('Data','Linear Fit')
76 xlabel('time (s)');
77 ylabel('<r^2> (\mum 2)');
78
79
80
81
82
83
84 % # beteiligter Partikel plotten
85 figure
86 plot(MSD(:,1),nt(1,:), 'LineStyle','none','Marker','o','MarkerEdgeColor','none',
87 ... 'MarkerFaceColor','k','MarkerSize',1.5);
88 hold on;
89 xlim([0 limitX]);
90 %ylim([0 limitY]);
91 hold off;
92
93 xlabel('time (s)');
94 ylabel('# events');
95
96
97
98 %savefile = 'MSDX.mat';
99 %save(savefile, 'MSDX');
100 %savefile = 'MSDY.mat';
101 %save(savefile, 'MSDY');
102 %
103 %clear DeltaX; clear DeltaY; clear DisplX; clear DisplY;
104 %clear MSDt2X; clear MSDt2Y;
105 %clear df; clear l3; clear l4;
106 %clear all;

```

A.6 Programm Clustergröße

```
1 %Bilder einzeln laden und Infos ziehen
2
3 fileFolder=uigetdir;
4 disp(' ')
5 disp(' ')
6 disp('Arbeitsverzeichnis richtig gesetzt?')
7 %fileFolder
8 dirOutput=dir(fullfile(fileFolder, '*.bmp'));
9 fileNames={dirOutput.name}';
10 numPics=numel(fileNames);
11
12 %auf Frames bei 3, 8, 13... Sekunden reduzieren
13 mkdir('Bilder');
14 pmax=numPics/300;
15 pmax=floor(pmax);
16 disp(' ')
17 disp(strcat('Gedankenpause für arme Rechner!'));
18 pause(100)
19 disp(' ')
20 disp(strcat('Weiter gehts...'));
21 for p=1:numPics
22     for p2=0:pmax
23         if (p==300+p2*500)
24             movefile(fileNames{p}, 'Bilder');
25         end;
26     end;
27 end;
28 disp(' ')
29 disp(strcat('Gedankenpause für arme Rechner!'));
30 pause(100)
31 disp(' ')
32 disp(strcat('Weiter gehts...'));
33 clear p2; clear pmax; clear numPics; clear p;
34 delete('*.bmp');
35 movefile('Bilder/*.bmp', fileFolder);
36 rmdir('Bilder');
37
38 dirOutput=dir(fullfile(fileFolder, '*.bmp'));
39 fileNames={dirOutput.name}';
40 numPics=numel(fileNames);
41
42 disp(' ')
43 disp(strcat('Gedankenpause für arme Rechner!'));
44 pause(100)
45 disp(' ')
46 disp(strcat('Weiter gehts...'));
47
48 for q=1:numPics
49     %Einlesen
50     I=double(imread(fileNames{q}));
51     %RGB in grayscale umwandeln
52     I=imread(fileNames{q});
53     I = .2989*I(:, :, 1) ...
54         +.5870*I(:, :, 2) ...
55         +.1140*I(:, :, 3);
56     I=double(I);
57     colormap('gray'), imagesc(I);
58     %sw-Bild abspeichern
59     temp=char(fileNames{q}); %Name aus fileNames auslesen
60     temp=temp(1:end-4); %Endung löschen
```

```

61 temp=strcat(temp,'sw.bmp'); %sw und Dateiname ergänzen
62 temp2=getframe; %Bild aus GUI nehmen
63 imwrite(temp2.cdata, temp, 'bmp');
64 clear temp; clear temp2;
65
66 %FFT
67 D1 = fft2(I); %to compute the two-dimensional DFT
68 D2 = fftshift(D1); %to rearrange the output so that the zero-frequency component
69 %is at the center
70 D3 = log2(D2); %to bring out details of the DFT in regions where the amplitude is small
71 imagesc(abs(D3))
72 axis image
73 colormap('gray');
74 %fft-Bild abspeichern
75 temp=char(fileNames(q)); %Name aus fileNames auslesen
76 temp=temp(1:end-4); %Endung löschen
77 temp=strcat(temp,'fft.bmp'); %sw und Dateiname ergänzen
78 temp2=getframe; %Bild aus GUI nehmen
79 imwrite(temp2.cdata, temp, 'bmp');
80 clear temp; clear temp2;
81 clear D1; clear D2; clear I;
82
83 %4x Peak und Halbwertsbreite bestimmen:
84 %rechts vom Zentrum
85 Dtemp=D3;
86 for p=1:512 %linke Hälfte löschen
87     Dtemp(:,1)=[];
88 end;
89 for p=1:383 %obere Hälfte löschen
90     Dtemp(1,:)=[];
91 end;
92 for p=1:384 %untere Hälfte löschen
93     Dtemp(2,:)=[];
94 end;
95 for p=1:5 %die zentralen 5 Pixelwerte 0 setzen
96     Dtemp(1,p)=0;
97 end;
98 [C,k1] = max(Dtemp); %Maximalwert C und die Position des Maximums
99 for p=k1:512 %Breite bei Abfall auf 75%
100     if Dtemp(1,p)>C*0.75
101         HWB=(p-k1)*2;
102     else break;
103     end;
104 end;
105 TE(1,1)=k1; %Teilergebnisse Sammeln
106 TE(2,1)=HWB;
107 %über dem Zentrum
108 Dtemp=D3;
109 for p=1:511 %linke Hälfte löschen
110     Dtemp(:,1)=[];
111 end;
112 for p=1:512 %rechte Hälfte löschen
113     Dtemp(:,2)=[];
114 end;
115 for p=1:384 %untere Hälfte löschen
116     Dtemp(385,:)=[];
117 end;
118 for p=380:384 %die zentralen 5 Pixelwerte 0 setzen
119     Dtemp(p,1)=0;
120 end;
121 Dtemp=flipud(Dtemp); %Vektor drehen
122 [C,k1] = max(Dtemp); %Maximalwert C und die Position des Maximums
123 for p=k1:384 %Breite bei Abfall auf 75%
124     if Dtemp(p,1)>C*0.75
125         HWB=(p-k1)*2;

```

```

126         else break;
127     end;
128 end;
129 TE(1,2)=k1; %Teilergebnisse Sammeln
130 TE(2,2)=HWB;
131 %links vom Zentrum
132 Dtemp=D3;
133 for p=1:512 %rechte Hälfte löschen
134     Dtemp(:,513)=[];
135 end;
136 for p=1:384 %obere Hälfte löschen
137     Dtemp(1,:)=[];
138 end;
139 for p=1:383 %untere Hälfte löschen
140     Dtemp(2,:)=[];
141 end;
142 for p=508:512 %die zentralen 5 Pixelwerte 0 setzen
143     Dtemp(1,p)=0;
144 end;
145 Dtemp=flip1r(Dtemp); %Vektor drehen
146 [C,k1] = max(Dtemp); %Maximalwert C und die Position des Maximums
147 for p=k1:512 %Breite bei Abfall auf 75%
148     if Dtemp(1,p)>C*0.75
149         HWB=(p-k1)*2;
150     else break;
151     end;
152 end;
153 TE(1,3)=k1; %Teilergebnisse Sammeln
154 TE(2,3)=HWB;
155 %unter dem Zentrum
156 Dtemp=D3;
157 for p=1:512 %linke Hälfte löschen
158     Dtemp(:,1)=[];
159 end;
160 for p=1:511 %rechte Hälfte löschen
161     Dtemp(:,2)=[];
162 end;
163 for p=1:384 %obere Hälfte löschen
164     Dtemp(1,:)=[];
165 end;
166 for p=1:5 %die zentralen 5 Pixelwerte 0 setzen
167     Dtemp(p,1)=0;
168 end;
169 [C,k1] = max(Dtemp); %Maximalwert C und die Position des Maximums
170 for p=k1:384 %Breite bei Abfall auf 75%
171     if Dtemp(p,1)>C*0.75
172         HWB=(p-k1)*2;
173     else break;
174     end;
175 end;
176 TE(1,4)=k1; %Teilergebnisse Sammeln
177 TE(2,4)=HWB;
178
179 clear C; clear Dtemp; clear p;
180 HWB=(TE(2,1)+TE(2,2)+TE(2,3)+TE(2,4))/4;
181 k1=(TE(1,1)+TE(1,2)+TE(1,3)+TE(1,4))/4;
182 clear TE;
183
184 %Liste erstellen
185 t=3+(q-1)*5;
186 HWBtemp(q,1)=t;
187 HWBtemp(q,2)=HWB;
188 HWBtemp(q,3)=k1;
189 close all;
190 clear D3;

```

```
191
192 end;
193
194 clear t; clear q; clear HWB; clear k1;
195
196 mkdir('Bilder');
197 movefile('*.bmp','Bilder');
198
199 savefile = 'FTdata.mat';
200 save(savefile, 'HWBtemp');
201
202 disp(' ')
203 disp(strcat('Habe fertig!'));
```

Anhang B

Verwendete Software

Corel CorelDRAW[®] 12 zur Grafikbearbeitung

John Crocker und David Grier: IDL Particle Tracking Tracking-Routinen als Basis für eigene MATLAB[®]-basierte Auswerteverfahren, Webseitenabruf vom Oktober 2009: <http://site.physics.georgetown.edu/matlab/index.html>; verwendet wurden MATLAB[®]-Übersetzungen von Daniel Blair und Eric Dufresne, Webseitenabruf vom Oktober 2009: <http://www.physics.emory.edu/faculty/weeks/idl/index.html>

MathWorks, Inc. MATLAB[®] R2009a (Version 7.8) zur automatisierten Datenauswertung und graphischen Darstellung

Microcal[™] OriginPro 8G für weiterführende mathematische Operationen und graphische Darstellung von Diagrammen und Kurven

Microsoft[®] Office Excel[®] 2010 Student zur Kalkulation und Datenauswertung

VirtualDub 1.9.7 zur Zerlegung von AVI-Videos in BMP-Frames (Download im Oktober 2009 von www.virtualdub.org)

Tabellenverzeichnis

2.1	Aus einer Grundmenge Reinstwasser mit entsprechenden Mengen aus einer zuvor erstellten 10^{-1} -molaren Salzkonzentration erhaltene Lösungen, die für das Experiment verwendet wurden.	28
6.1	Massenanteile der im Experiment eingesetzten Lutidine-Wasser-Gemische	56
6.2	Experimentell bestimmte Magnetfelder für verschiedene Lutidine-Wasser-Gemische, die ein Aufsprengen der Partikelcluster bewirken	62

Abbildungsverzeichnis

1.1	Strukturausbildung bei Partikeln an der Wasser/Luft-Grenzfläche (hier zu sehen: fluoreszierende geladene Mikropartikel) (a) Neu abgedruckte Abbildung mit Erlaubnis von J. Ruiz-Garcia, R. Ga´mez-Corrales, B.I. Ivlev, Physical Review E, 58(1), 661, 1998, © (2016) by the American Physical Society. (b)/(c) Neu abgedruckte Abbildung mit Erlaubnis von J. Ruiz- Garcia, B.I. Ivlev, Molecular Physics, 95(2), 372, 1998, © (2016) by the American Physical Society.	10
1.2	Schematischer Potentialverlauf zwischen Partikeln an der Wasser/Luft- Grenzfläche ^{Abbildung ähnlich aus [8]}	11
1.3	Seitenansicht eines negativ geladenen Kolloiden an der Wasser/Luft- Grenzfläche: Innerhalb weniger Nanometer ^[9] um den Partikel her- um sammeln sich Gegenionen und bilden zusammen mit der Par- tikelladung einen Dipol. Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung mit Erlaubnis von M. Oettel, S. Dietrich, Langmuir, 24, 1429, 2008, © (2016) by the American Chemical Society.	12
1.4	Partikelanziehung hervorgerufen durch einen rauen Meniskus Neu abgedruckte Abbildung mit Erlaubnis von D. Stamou, C. Duschl, Physical Review E, 62, 5264, 2000, © (2016) by the Ame- rican Physical Society.	13
1.5	Ein Partikel verformt die Grenzfläche. Eine Überlagerung zweier Eindellungen verursacht eine anziehende Kraft zwischen den Par- tikeln um die Deformation der Grenzfläche zu minimieren ^{[13], [14]} . Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung mit Erlaubnis von L. Foret, A. Würger, Physical Review Letters, 92, 58302, 2004, © (2016) by the American Physical Society.	14
1.6	Partikel an der Grenzfläche, angedeutet mit E-Feld und einer Ver- formung der Wasser/Luft-Grenzfläche. Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung mit Erlaubnis von Macmillan Publishers Ltd: Nature ([1]), © 2002	15

1.7	Zeichnung des Gesamtpotentials benachbarter geladener Nanopartikel an der Wasser/Luft-Grenzfläche: r entspricht dem Partikelabstand und a dem Partikelradius. Aus Abstoßung und Anziehung ergibt sich der Gleichgewichtsabstand in Form eines Potentialminimums. Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung mit Erlaubnis von D. Stamou, C. Duschl, Physical Review E, 62, 5269, 2000, © (2016) by the American Physical Society.	16
2.1	Monoton mit zunehmender Eintauchtiefe ansteigender Reibungswiderstand eines Partikels an einer Wasser/Luft-Grenzfläche. Zugrunde liegt die Annahme einer annähernd sauberen, inkompressiblen Oberfläche. Bild ähnlich aus [25].	19
2.2	Experimenteller Aufbau: Leica DM 4000 B Fluoreszenzmikroskop auf einem Antivibrationstisch; Im Hintergrund ist die Stromversorgung der Fluoreszenzlichtquelle, eine Strom-/Spannungsquelle (in diesem Versuchsteil nicht eingesetzt) und der Computer zur Aufzeichnung der erfassten Bilddaten zu erkennen.	22
2.3	Mikrometerskala unter dem Mikroskop: Zählen der Pixel zwischen den Skalenstrichen lässt die Auflösung bestimmen.	23
2.4	Deckelglas mit der umgefüllten wässrigen Partikellösung: Die Entnahme der Kleinstmengen erfolgte mit einer Hamilton-Spritze. . .	25
2.5	Dialyse der wässrigen Partikellösung in Methanol: Durch eine Filtermembran getrennt befinden sich innerhalb des hier eingesetzten Tube-O-DIALYZERS die wasserverdünnte Partikellösung und außerhalb im Becherglas das Methanol. Der Dialyseprozess wurde über Nacht laufen gelassen, wobei grundsätzlich versucht wurde, die Kontaktzeit mit Kunststoffgefäßen zu minimieren.	26
2.6	Gewöhnlicher gasbetriebener Bunsenbrenner zum Ausbrennen der im Experiment eingesetzten Glasgefäße und Metallgegenstände . .	27
2.7	Experimentiergefäß zur Beobachtung der Nanopartikel an der Wasseroberfläche. Die hohe Petrischale zusammen mit der Abdeckung dient der Verminderung von Konvektionströmen an der Wasseroberfläche.	28
2.8	Momentaufnahme negative geladener Nanopartikel an der Wasser/Luft-Grenzfläche	29
2.9	Zu Aggregaten verklumpte Partikelansammlungen. Diese Cluster dürfen nicht zur Auswertung herangezogen werden, da das Diffusionsverhalten sich natürlich grundlegend von dem einzelner Partikel unterscheidet.	30

2.10	Diffusionsbedingtes „mean square displacement“ aminmodifizierter Nanopartikel auf einer Salzwasser/Luft-Grenzfläche mit einer Ionenstärke von 10^{-5} M als Funktion der Zeit berechnet mit Formel 2.7 von Seite 21. Die Daten der einzelnen Kurven wurden jeweils 20, 25, 30 and 35 Minuten nach dem Spreiten der Partikel/Methanol-Lösung auf der Grenzfläche aufgenommen. Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung aus eigener Veröffentlichung mit Erlaubnis von T. Gehring, Th. M. Fischer, The Journal of Physical Chemistry C, 115, 23678, 2011, © (2016) by the American Chemical Society.	31
2.11	Diffusionsbedingtes „mean square displacement“ aminmodifizierter Nanopartikel auf einer Salzwasser/Luft-Grenzfläche mit einer Ionenstärke von 10^{-5} M als Funktion der Zeit berechnet mit Formel 2.7 von Seite 21. Die Daten der Kurven wurden 35 Minuten nach dem Spreiten der Partikel/Methanol-Lösung auf der Grenzfläche aufgenommen. In einem Falle wurden die aufgenommen Bildsequenzen direkt ausgewertet, im anderen Falle wurden erkennbare Aggregate manuell aus den Einzelbildern entfernt, wodurch in ihrem Diffusionsverhalten gehemmte Partikel nicht zur Auswertung herangezogen wurden.	32
2.12	Anzahl der beteiligten Ereignisse $N(\Delta t)$ für die entsprechenden Zeitspannen Δt . Die Daten sind zugehörig den Kurven aus Abbildung 2.10. Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung aus eigener Veröffentlichung mit Erlaubnis von T. Gehring, Th. M. Fischer, The Journal of Physical Chemistry C, 115, 23679, 2011, © (2016) by the American Chemical Society.	33
2.13	Experimentell aus der Diffusion positiv geladener aminmodifizierter (blau) und negativ geladener carboxylmodifizierter (rot) Nanopartikel bestimmte Translationsreibungskoeffizienten f an einer Wasser/Luft-Grenzfläche als Funktion der durch Natriumchlorid variierten Ionenstärke des Wassers. Neu abgedruckte Abbildung aus eigener Veröffentlichung mit Erlaubnis von T. Gehring, Th. M. Fischer, The Journal of Physical Chemistry C, 115, 23679, 2011, © (2016) by the American Chemical Society.	34

- 3.1 Einfluss der Ionenkonzentration im Wasser auf Nanopartikel unterschiedlicher Ladung an der Wasser/Luft-Grenzfläche: Negativ geladene Partikel werden aufgrund des größer werdenden Dipolkontrastes zur Wasser/Luft-Grenzfläche mit zunehmender Ionenstärke tiefer in die Grenzfläche gedrückt und diffundieren folglich langsamer, wohingegen bei positiv geladenen Partikel der anfänglich vorhandene Kontrast geschwächt wird und der Partikel immer weniger tief eintaucht, folglich beschleunigt diffundiert. Neu abgedruckte Abbildung aus eigener Veröffentlichung mit Erlaubnis von T. Gehring, Th. M. Fischer, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 23677, 2011, © (2016) by the American Chemical Society. 40
- 4.1 Die dimensionslose Eintauchtiefe s^{opt} als Funktion der Debye-Länge λ_D (Abbildung ähnlich aus Referenz [46]): s entspricht der tatsächlichen Eintauchtiefe in Relation zum Partikelradius a . Das Produkt $s \cdot a$ beschreibt, wie weit sich der Partikelmittelpunkt tatsächlich über oder unter der Wasseroberfläche befindet. Ein Wert von $s=1$ entspricht damit einen gerade vollständig eingetauchten Partikel, $s=0$ einem Partikel, dessen Äquator mit der Wasser/Luft-Grenzfläche zusammenfällt und $s=-1$ einem Partikel, der vollständig über dem Wasser schwebt und die Grenzfläche gerade berührt. Für verschiedene N_L ($D_L \bullet=0$, $D_L \circ=25$, $D_L \diamond=50$) zeigen positiv und negativ geladene Partikel gegensätzliches Eintauchverhalten bei variierender Salzkonzentration in der Elektrolytlösung. Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung mit Erlaubnis von A. Shrestha, K. Bohinc, S. May, *Langmuir*, 28, 6, 2012, © (2016) by the American Chemical Society. 44
- 4.2 Die dimensionslose Eintauchtiefe s^{opt} als Funktion der Anzahl an Ladungen auf dem Partikel (Abbildung ähnlich aus Referenz [46]): Bis hin etwa zu einem Wert von $N_L = 50$ ist das nun bekannte gegensätzliche Verhalten von positiv und negativ geladenen Nanopartikeln zu erkennen, ausgelöst durch ein sich veränderliches Potential der Partikel bei Erhöhung von N_L . Für Werte von $N_L > 50$ wird die freie Energie des Partikels derart groß, dass es für das Gesamtsystem günstiger ist, unabhängig vom Potential der Wasseroberfläche Ψ_{Wasser} den Partikel aus der Grenzfläche heraus in Richtung Luft zu drücken ($s^{opt} < 0$). Die berechneten Werte gelten für $\lambda_D/a = 2$. Der Parameter s ist in der Beschreibung von Abbildung 4.1 erläutert. Neu abgedruckte, leicht veränderte Abbildung mit Erlaubnis von A. Shrestha, K. Bohinc, S. May, *Langmuir*, 28, 6, 2012, © (2016) by the American Chemical Society. 45

5.1	entmischtes 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisch auf einer temperierten Heizplatte	47
5.2	Strukturformel 2,6-Lutidin ^[55]	49
5.3	freie Enthalpie ΔG in Abhängigkeit des Volumenbruchteils ϕ unter isothermen und isobaren Bedingungen ^{Abbildung aus [57]}	50
5.4	Phasendiagramm einer aus 2,6-Lutidin und Wasser bestehenden binären Flüssigkeit: Experimentell bestimmte Daten zeigen den Phasenübergang erster Ordnung zwischen homogen gemischten und separierten Bereich in Abhängigkeit des Lutidin-Anteils und der Temperatur. Während außerhalb der Koexistenzkurve eine homogene Mischung vorliegt (i), separieren Lutidin und Wasser innerhalb der geschlossenen Kurve in eine lutidinreiche und in eine wasserreiche Phase (ii). An Grund und Spitze der Kurve liegt der untere und obere kritische Punkt (lower/upper critical point) ^[59] . Neu abgedruckte Abbildung mit Erlaubnis von A. Gambassi, A. Maciolek C. Hertlein, U. Nellen, L. Helden, C. Bechinger, S. Dietrich, Physical Review E, 80, 061143-13, 2009, © (2016) by the American Physical Society.	51
5.5	Mögliche Binodale einer binären Flüssigkeit mit unterer kritischer Temperatur (LCP): Binodale als Phasenübergangslinie zwischen homogener Mischung und Bereich der Separation. Wird von außerhalb der Binodalen kommend eine Temperatur eingestellt, die bei Überschreitung der Binodalen zur Separation führt (hinter der Binodalen befindet sich gegebenenfalls zunächst noch der homogen metastabile Bereich), können die neu entstehenden und stabilen Volumenbruchteile ϕ_1 und ϕ_2 abgelesen werden.	52
5.6	Die benetzende Schicht zweier nahe beieinander liegender Partikel vermag sich zu verbinden und eine Kapillarbrücke aufzuspannen (Bildvorlage Abbildung 3 aus [54]).	53
6.1	Mit einer Pipettenspitze wird ein Tropfen der Partikel-Lutidin-Wasserlösung zwischen zwei Deckgläsern platziert.	57
6.2	Schema Versuchsaufbau: Die Probe liegt auf einem temperaturkontrollierten Aluminiumblock und kann dem homogenen Magnetfeld einer Spule ausgesetzt werden.	57
6.3	Dynabeads [®] unter Einfluss eines Magnetfeldes in einem 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisch: Die Skale in b entspricht $20 \mu m$. Der rote Stern zeigt den Literaturwert ^[62] des kritischen Punktes, der geringfügig oberhalb der experimentell bestimmten Daten liegt. Für verschiedene Temperaturen und Konzentration stellen die Bilder a-g die gekennzeichneten Regionen im ermittelten Phasendiagramm dar. .	64

6.4	Dynabeads in einem kritischen Lutidin-Wasser-Gemisch im Koexistenzbereich (34 °C). Der Lösung ist der Farbstoff Rhodamine B beigemischt.	65
6.5	Dynabeads in einem Lutidin-Wasser-Gemisch im Koexistenzbereich (38,5 °C) nach Erhöhung des Lutidinanteils. Der Lösung ist der Farbstoff Rhodamine B beigemischt.	65
6.6	Probe mit aggregierten Dynabeads im Lutidin-Wasser-Gemisch mit 33,02 % Lutidin-Massenanteil bei T=25,58 °C.	66
6.7	$(B_{ext}/B_{ext}^{ref})^2$ -T-Abhängigkeit für verschiedene Lutidin-Massenanteile: Die Darstellung erfolgt in der Normierung B_{ext}/B_{ext}^{ref} , wobei B_{ext}^{ref} der niedrigste von Null verschiedene Wert einer jeden Messreihe ist. Die Fehlerbalken basieren auf einer pessimistischen Fehlerannahme von $s_{B_{ext}} = 5\%$, berechnet über das Fehlerfortpflanzungsgesetz. Der Fehler in x-Richtung beträgt 0,20 °C, vergleiche Kapitel 6.3.1 auf Seite 57.	67
7.1	Partikel mit dem Radius a umgeben von sechs nächsten Nachbarn, zusammengehalten durch Kapillarbrücken ^{Abbildung aus [68]}	68
7.2	Partikel im direkten Kontakt ^{Abbildung aus [68]}	70

Literaturverzeichnis

- [1] NIKOLAIDES, M.G., A.R. BAUSCH, M.F. HSU, A.D. DINSMORE, M.P. BRENNER, C. GAY und D.A. WEITZ: *Electric-field-induced capillary attraction between like-charged particles at liquid interfaces*. Nature, 420:299–301, 2002.
- [2] PIERANSKI, P.: *Two-Dimensional Interfacial Colloidal Crystals*. Physical Review Letters, 45(7):569–573, 1980.
- [3] BONEVA, M.P., K.D. DANOV, N.C. CHRISTOV und P.A. KRALCHEVSKY: *Attraction between Particles at a Liquid Interface Due to the Interplay of Gravity- and Electric-Field-Induced Interfacial Deformations*. Langmuir, 25(16):9129–9139, 2009.
- [4] SINGH, P., D.D. JOSEPH und N. AUBRYD: *Dispersion and and Attraction of Particles Floating on Fluid-Liquid Surfaces*. Soft Mater, 6:4310–4325, 2010.
- [5] HELSETH, L.E., RM. MURUGANATHAN, Y. ZHANG und T.M. FISCHER: *Colloidal Rings in a Liquid Mixture*. Langmuir, 21:7271–7275, 2005.
- [6] DIMITROV, A.S., C.D. DUSHKIN, H. YOSHIMURA und K. NAGAYAMA: *Observations of Latex Particle Two-Dimensional-Crystal Nucleation in Wetting Films on Mercury, Glass, and Mica*. Langmuir, Seiten 432–440, 1994.
- [7] RUIZ-GARCIA, J., R. GA´MEZ-CORRALES und B.I. IVLEV: *Formation of two-dimensional colloidal voids, soap froths, and clusters*. Physical Review E, 58(1):660–663, 1997.
- [8] RUIZ-GARCIA, J. und B.I. IVLEV: *Formation of colloidal clusters an chains at the air/water interface*. Molecular Physics, 95(2):371–375, 1998.
- [9] OETTEL, M. und S. DIETRICH: *Colloidal Interactions at Fluid Interfaces*. Langmuir, 24:1425–1441, 2008.
- [10] ONADA, G.Y.: *Direct observation of two-dimensional, dynamical clustering and ordering with colloids*. Physical Review Letters, 55:226–229, 1985.

- [11] HURD, A.J. und D.W. SCHAEFER: *Diffusion-Limited Aggregation in Two Dimensions*. Physical Review Letters, 54:1043, 1985.
- [12] STAMOU, D. und C. DUSCHL: *Long-range attraction between colloidal spheres at the air-water interface: The consequence of an irregular meniscus*. Physical Review E, 62(4):5263–5272, 2000.
- [13] KRALCHEVSKY, P. und K. NAGAYAMA: *Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes*. Advances in Colloid and Interface Science, 85:145–192, 2000.
- [14] FORET, L. und A. WÜRGER: *Electric-Field Induced Capillary Interaction of Charged Particles at a Polar Interface*. Physical Review Letters, 92(5):58302/1–58302/4, 2004.
- [15] NICOLSON, M.M.: *The interaction between floating part*. Proc. Cambridge Philos. Soc., 45:288, 1949.
- [16] DANOV, K.D., P.A. KRALCHEVSKY und M.P. BONEVA: *Electrodipping Force Acting on Solid Particles at a Fluid Interface*. Langm, 20:6139–6151, 2004.
- [17] DHAR, P., V. PRASAD, E.R. WEEKS, TH. BOHLEIN und TH.M. FISCHER: *Immersion of Charged Nanoparticles in a Salt Solution/Air Interface*. Physical Chemistry Letters B, 112:9565–9567, 2008.
- [18] BOHLEIN, T.: *Dynamik an Grenzflächen*. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 2009.
- [19] DOMÍNGUEZ, M., M. OETTEL und DIET: *Absence of logarithmic attraction between colloids trapped at the interface of droplets*. EPL, 77(68002):1–2, 2007.
- [20] WICKMANN, H.H. und J.N. KORLEY: *Colloid crystal self-organization and dynamics at the air/water interface*. Nature, 393:445–447, 1998.
- [21] BOWDEN, N., A. TERFORT, J. CARBECK und G.M. WHITESIDES: *Self-assembly of mesoscale objects into ordered two-dimensional arrays*. Science, 276:233–235, 1997.
- [22] AVEYARD, R., B.P. BINKS, J.H. CLINT, P.D.I. FLETCHER, T.S. HOROZOV, B. NEUMANN, V.N. PAUNOV, J. ANNESLEY, S.W. BOTCHWAY, D. NEES, A.W. PARKER, A.D. WARD und A.N. BURGESS: *Measurement of Long-Range Repulsive Forces between Charged Particles at an Oil-Water Interface*. Physical Review Letters, 88(24):246102, 2002.

- [23] CHAN, D.Y.C., J.D. HENRY JR. und L.R. WHITE: *The Interaction of Colloidal Particles Collected at Fluid Interfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 79(2):410–418, 1981.
- [24] MEGENS, M., J. AIZENBERG, M.G. NIKOLAIDES, A.R. BAUSCH, M.F. HSU, A.D. DINSMORE, M.P. BRENNER, C. GAY und D.A. WEITZ: *brief communications: Like-charged particles at liquid interfaces*. Nature, 424:1014, 2003.
- [25] FISCHER, TH.M., P. DHAR und P. HEINIG: *The viscous drag of spheres and filaments moving in membranes or monolayers*. Journal of Fluid Mechanics, 558:451–475, 2006.
- [26] DANOV, K., R. AUST, F. DURST und U. LANGE: *Influence of the Surface Viscosity on the Hydrodynamic Resistance and Surface Diffusivity of a Large Brownian Particle*. Journal, 175:36–45, 1995.
- [27] PAN, RENNAN, JOHN GREEN und CHARLES MALDARELLI: *Theory and Experiment on the Measurement of Kinetic Rate Constants for Surfactant Exchange at an Air/Water Interface*. Journal of Colloid and Interface Science, 205:213–230, 1998.
- [28] FERNÁNDEZ-TOLEDANO, J.C., A. MONCHO-JORDÁ, F. MARTÍNEZ-LÓPEZ und HIDALGO-ÁLVAREZ: *Spontaneous Formation of Mesostuctures in Colloidal Monolayers Trapped at the Air-Water Interface: A Simple Explanation*. Langmuir, 20:6977–6980, 2004.
- [29] *Telefonkontakt mit Herrn Wittemann der Firma InvitrogenTM vom 10.11.2010.*
- [30] *Telefonkontakt mit der Firma InvitrogenTM vom 06.09.2010.*
- [31] SICKERT, M. und F. RONDELEZ: *Shear Viscosity of Langmuir Monolayers in the Low-Density Limit*. Physical Review Letters, 90(12):126104–1 – 126104–4, 2003.
- [32] WEBQC.ORG: *Molecular weight of NaCl*. Online Resource, Abruf: 16.10.2014, <http://de.webqc.org/molecular-weight-of-NaCl>.
- [33] EINSTEIN, A.: *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*. Annalen der Physik, 19:289–306, 1906.
- [34] SICKERT, M., F. RONDELEZ und H.A. STONE: *Single-particle Brownian dynamics for characterizing the rheology of fluid Langmuir monolayers*. EPL, 79:66005, 2007.

- [35] HEYDWEILLER, A.: *Relation between surface-tension and electrical conductivity of salt solutions*. *Annalen der Physik*, 33:145–185, 1910.
- [36] JUNGWIRTH, P. und J.T. DOUGLAS: *Molecular Structure of Salt Solutions: A New View of the Interface with Implications for Heterogeneous Atmospheric Chemistry*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105:10468–10472, 2001.
- [37] LEVIN, Y., A.P. DOS SANTOS und A. DIEHL: *Ions at the Air-Water Interface: An End to a Hundred-Year-Old Mystery?* *Physical Review Letters*, 103:257802, 2009.
- [38] JUNGWIRTH, P. und D.J. TOBIAS: *Ions at the Air/Water Interface*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106:6361–6373, 2002.
- [39] EXEROWA, D.: *Effect of adsorption, ionic strength and pH on the potential of the diffuse electric layer*. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 232(1):703–710, 1969.
- [40] TAKAHASHI, M.: *Dingens Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas-Water Interface*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109:21858–21864, 2005.
- [41] QUINCKE, G.: *Ueber die Fortführung materieller Theilchen durch strömende Elektrizität*. *Annalen der Physik*, 189(8):513–598, 1861.
- [42] LEUNISSEN, M.E., A. VAN BLAADEREN, A.D. HOLLINGSWORTH, M.T. SULLIVAN und P.M. CHAIKIN: *Electrostatics at the oil-water interface, stability, and order in emulsions and colloids*. *PNAS*, 104(8):2585–2590, 2007.
- [43] JUNGWIRTH, P. und D.J. TOBIAS: *Specific Ion Effects at the Air/Water Interface*. *Chemical Reviews*, 106:1259–1281, 2006.
- [44] BUCH, V., A. MILET, R. VÁCHA, P. JUNGWIRTH und J.P. DEVLIN: *Water surface is acidic*. *PNAS*, 104(18):7342–7347, 2007.
- [45] GRAY-WEALE, A. und J.K. BEATTIE: *An explanation for the charge on water's surface*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11:10994–11005, 2009.
- [46] SHRESTHA, A., K. BOHINC und S. MAY: *The Immersion Depth of Positively versus Negatively Charged Nanoparticles at the Air-Water Interface: A Poisson-Boltzmann Model*. *Langmuir*, 28(40):14301, 2012.
- [47] SAULNIER, P., P. BOURIAT, G. MOREL, J. LACHAISE und A. GRACIAA: *Zeta Potential of Air Bubbles in Solutions of Binary Mixtures of Surfactants*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 200:81–85, 1998.

- [48] MOLECULAR PROBESTM INVITROGEN DETECTION TECHNOLOGIES: *FluoSpheres[®] Fluorescent Microspheres Product Information*, Oktober 2005.
- [49] WOOD, B.: *Certificate of Analysis*. Molecular ProbesTM, April 2014.
- [50] JÄGER, W.D., M. MENDE, B.R.D. PAULKE und S.D. SCHWARZ: *Verfahren zur Abtrennung suspendierter Feststoffe aus wässrigen Systemen mit kolloidalen Flockungsmitteln*. Online Resource, Version aus dem Jahr 2007, Abruf: 16. Dezember 2014, <http://www.google.com/patents/DE102005009808B4?cl=de>. Google Patents, DE Patent 102,005,009,808.
- [51] ALBERTSSON, P.A.: *Partition of cell particles and macromolecules*. Wiley-Interscience, 3. Auflage, 1986.
- [52] SCHMIDT, W.A.K.: *Die Verteilung von Adenovirus-Komponenten im Zweiphasensystem wässriger polymerer Lösungen*. Zeitschrift für Naturforschung, 23 b:90–93, 1968.
- [53] RITO-PALOMARES, M., CH. DALE und A. LYDDIATT: *Aqueous two-phase fractionation of biological suspensions for protein recovery from bovine blood*. Biotechnology Techniques, 12(9):711–714, 1998.
- [54] GÖGELEIN, CH., M. BRINKMANN, M. SCHRÖTER und S. HERMINGHAUS: *Controlling the Formation of Capillary Bridges in Binary Liquid Mixtures*. Langmuir, 26(22):17184–17189, 2010.
- [55] WIKIPEDIA: *Lutidine*. Online Resource, Abruf am 06.09.2015, Version vom 30.01.2015, <https://de.wikipedia.org/wiki/Lutidine>.
- [56] RÖMPP-ONLINE: *Lutidine*. Online Resource, Abruf vom 04.03.2012, Daten aus Dez 2007, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-12-01811>.
- [57] KEHR, K.: *Physik der Polymere*, Band 5. Mittlere Feld-Theorie der Polymerenlösungen, Schmelzen und Mischungen; Random Phase Approximation der Reihe *Vorlesungsmanskripte des 22. IFF-Ferienkurses vom 25.02. bis 08.03.1991 im Forschungszentrum Jülich*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1991.
- [58] FÖLL, H.: *Einführung in die Materialwissenschaft I*. Online Resource, Abruf am 24.04.2015, http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap5/backbone/r5_4_2.html.
- [59] GAMBASSI, A., A. MACIOLEK, C. HERTLEIN, U. NELLEN, L. HELDEN, C. BECHINGER und S. DIETRICH: *Critical Casimir effect in classical binary liquid mixtures*. Physical Review E, 80:061143, 2009.

- [60] LAW, B.M., J.-M. PETIT und D. BEYSENS: *Adsorption-induced reversible colloidal aggregation*. Physical Review E, 57(5):5782–5794, 1998.
- [61] GURFEIN, D., D. BEYSENS und F. PERROT: *Stability of colloids and wetting phenomena*. Physical Review A, 40:2543, 1989.
- [62] BEYSENS, D. und D. ESTÈVE: *Adsorption Phenomena at the Surface of Silica Spheres in a Binary Liquid Mixture*. Physical Review Letters, 54:2123, 1985.
- [63] DUIJNEVELDT, J.S. VAN und D. BEYSENS: *Adsorption on colloids and flocculation: The influence of salt*. The Journal of Chemical Physics, 94(7):5222, 1991.
- [64] BAUER, C., T. BIEKER und S. DIETRICH: *Wetting-induced effective interaction potential between spherical particles*. Physical Review E, 62(4):5324–5338, 2000.
- [65] HELSETH, L.E., H.Z. WEN, T.M. FISCHER und T.H. JOHANSEN: *Adsorption and diffusion in a one-dimensional potential well*. Physical Review E, 68:011402, 2003.
- [66] NOLTING, W.: *Grundkurs Theoretische Physik 3 - Elektrodynamik*. Springer, 7. Auflage, 2004.
- [67] WHITE, K.A., A.B. SCHOFIELD, P. WORMALD, J.W. TAVACOLI, B.P. BINKS und P.S. CLEGG: *Inversion of particle-stabilized emulsions of partially miscible liquids by mild drying of modified silica particles*. Journal of Colloid and Interface Science, 359(1):126–135, 2011.
- [68] BERNER, J.: *Grenzflächenspannungen in Kolloid-Clustern in binären Systemen*. Bachelorarbeit, Universität Bayreuth, 2013.
- [69] CHEMIE.DE: *Oberflächenspannung*. Online Resource, Abruf: 22.09.2015, <http://www.chemie.de/lexikon/Oberfl>
- [70] AMARA, M., M. PRIVAT, R. BENNES und E. TRONEL-PEYROZ: *Wetting transitions and other wetting properties of water-2,5 lutidine system*. Journal of Chemical P, 98(6):5028–5038, 1993.