



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Grenzflächenspannungen in Kolloid-Clustern in binären Systemen

Bachelorarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines *Bachelor of Science (B.Sc.)*,

eingereicht von

Johannes Berner

Experimentalphysik V

Universität Bayreuth

Bayreuth, den 29. August 2013

Gutachter: Prof. Dr. Thomas M. Fischer

Inhaltsverzeichnis

1	Kolloide in binären Systemen	4
2	Binäre Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen	5
2.1	Das Entmischen eines binären Flüssigkeitsgemisches	5
2.2	Besonderheit der binären 2,6-Lutidin-Wasser-Mischung und eigene Messung der Binodalen	8
3	Kolloide im binären 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisch	10
3.1	Kapillarbrücken und Grenzflächenspannung	11
3.2	Dipol-Dipol-Wechselwirkung	13
4	Versuchsaufbau und Messvorgang	15
4.1	Versuchsaufbau	15
4.2	Herstellung der Proben	16
4.3	Der Messvorgang	16
4.4	Störende Faktoren bei der Messung	19
5	Messergebnisse	20
5.1	Isokonzte Temperaturabhängigkeit von H_{ext}^c	20
5.2	Isotherme Konzentrationsabhängigkeit von H_{ext}^c	24
5.3	Grenzflächenspannung σ_{fl-fl} der Kapillarbrücken zwischen den Kolloiden	26
5.3.1	Herleitung des Zusammenhangs zwischen H_{ext}^c und σ	26
5.3.2	Interpretation der σ_{fl-fl} - H_{ext}^c -Abhängigkeit	29
5.3.3	Abschätzung des Absolutwertes für σ_{fl-fl}	31
5.4	Aufbrechen der Cluster im 2-Phasen-Gebiet	31
6	Fazit und Ausblick	33
7	Danksagungen	35
8	Bibliographie	36
9	Eidesstattliche Versicherung	37

1 Kolloide in binären Systemen

Bisher wurde in Arbeiten schon dargelegt, wie das Potential der Wasserbrücken zwischen zwei Kügelchen in einer binären Flüssigkeit aussieht und mathematisch beschrieben. Des Weiteren gibt es etliche Abhandlungen über das Verhalten von Systemen mit binären Flüssigkeiten. Wie es die Thermodynamik beschreibt, gibt es für jede Konzentration eines Flüssigkeitsgemisches eine bestimmte Temperatur, bei der das Gemisch von einer homogenen in eine entmischte Phase (oder umgekehrt) wechselt.

In dieser Bachelorarbeit verwende ich auch eine binäre Flüssigkeit und gebe in diese magnetische Kolloide; das sind Mikrometer große kugelförmige Teilchen. Mit Hilfe der binären Flüssigkeit können durch Temperaturvariation des Stoffgemisches Kolloid-Cluster gebildet werden, da diese eine Phase bevorzugen. Auf Grund der Verwendung magnetischer Kolloide wird es möglich, diese Cluster durch das Anlegen eines Magnetfeldes aufzubrechen. Somit kann man die Grenzflächenspannungen, mit denen die Kolloide in den Clustern zusammengehalten werden, direkt über das Magnetfeld bestimmen und gute qualitative Aussagen darüber treffen, wie sich die Spannungen unter verschiedenen Temperaturen, Konzentrationen und Cluster-Größen verhalten.

2 Binäre Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen

2.1 Das Entmischen eines binären Flüssigkeitsgemisches

Bevor wir Kolloide in das binäre Flüssigkeitsgemisch geben, möchte ich anfangs noch etwas näher auf das Verhalten von binären Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen eingehen.

Wie der Name „binäre Flüssigkeit“ impliziert, ist sie ein Stoffgemisch aus zwei verschiedenen Flüssigkeiten, welche in meinem Experiment Wasser und Lutidin sind. Ab einer bestimmten kritischen Temperatur kommt es zu Mischungs- bzw. Entmischungsvorgängen in der binären Flüssigkeit.

Diese Entmischungsphänomene können folgendermaßen erklärt werden:

Im Flüssigkeitsgemisch herrscht immer ein Wettstreit zwischen der Entropie S des Gemisches und der Wechselwirkung der Teilchen untereinander. Die Entropie will dabei immer die maximale Unordnung im System erreichen, sodass die Teilchen mischen und nur eine homogene Phase vorliegt. Dem wirkt die Wechselwirkung der Teilchen untereinander entgegen, welche durch die freie Enthalpie H ausgedrückt wird. Wenn die Wechselwirkung der Teilchen der Flüssigkeit A mit den Teilchen der Flüssigkeit B anziehend ist, dann vermischen diese und die binäre Flüssigkeit befindet sich im 1-Phasen-Gebiet. Falls diese Wechselwirkung aber abstoßend ist, dann entmischen A und B und es bilden sich zwei unterschiedliche Konzentrationen aus.

Mathematisch lässt sich dieser Vorgang gut mit Hilfe der Gibbs'schen Energie beschreiben:

$$G = H - TS \tag{2.1}$$

Dabei ist T die Temperatur. Die Stabilität einer Mischung ist abhängig vom Verhalten von ΔG . Die freie Enthalpie ΔG strebt im Gleichgewicht immer einem minimalen Wert zu. Laut Gibbs'schem Stabilitätskriterium [Keh91] ist eine Mischung stabil, falls die Funktion $\Delta G(\phi)$ konkav ist. Im Umkehrschluss ist $\Delta G(\phi)$ instabil, falls $\Delta G(\phi)$ konvex ist. In einem instabilen Bereich führt eine Entmischung zur Herabsetzung der Gibbs'schen Energie und es bilden sich zwei neue Konzentrationen ϕ_1 und ϕ_2 aus. Dieser Zustand der Phasentrennung ist jetzt wieder stabil.

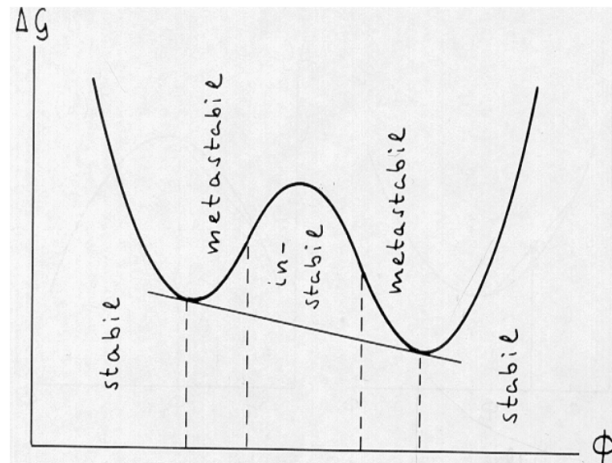


Abbildung 2.1: Verhalten der freien Enthalpie ΔG in Abhängigkeit von der Konzentration ϕ bei konstanter Temperatur (Quelle:[Keh91])

Wie in Abbildung 2.1 gezeigt, gibt es für die Gibbs'sche Energie drei verschiedene Bereiche:

Stabiler Bereich Hier überwiegt der Einfluss der Entropie und die binäre Flüssigkeit befindet sich im 1-Phasen-Gebiet (homogene Mischung). Eine Entmischung findet nicht statt, da das Gemisch bereits stabil ist^{1 2}.

Den Bereich, in dem die homogene binäre Flüssigkeit stabil ist, erhält man über eine Tangentenkonstruktion: Die Tangente von $\Delta G(\phi)$, die $\Delta G(\phi)$ in zwei möglichst niedrigen Punkten berührt, wird gesucht.

Instabiler Bereich In diesem Bereich ist die freie Enthalpie vorherrschend und eine homogene binäre Flüssigkeit ist instabil³. Somit kommt es in diesem Bereich zur Entmischung. Diesen Bereich erhält man über die Berechnung der Wendepunkte von $\Delta G(\phi)$ ⁴.

Metastabiler Bereich Eine kleine Störung würde das metastabile homogene Gemisch entmischen.

Führt man die Tangentenkonstruktion für die Gibbs'sche Energie für verschiedene Temperaturen durch, so erhält man jeweils zwei Punkte, die den stabilen Bereich vom metastabilen Bereich abgrenzen. Trägt man nun die so erhaltenen kritischen Konzentrationen gegen die Temperatur an, dann kommt eine Kurve heraus, die man Binodale nennt. Genauso erhält man eine Kurve, die den metastabilen Bereich vom instabilen Bereich trennt, wenn man die Wendepunkte von $\Delta G(\phi)$ gegen die Temperatur plottet, die Spinodale.

¹ $\Delta G(\phi)$ ist konkav

²Am Rand „gewinnt“ immer die Entropie.

³ $\Delta G(\phi)$ ist konvex

⁴aus dem Gibbs'schen Stabilitätskriterium

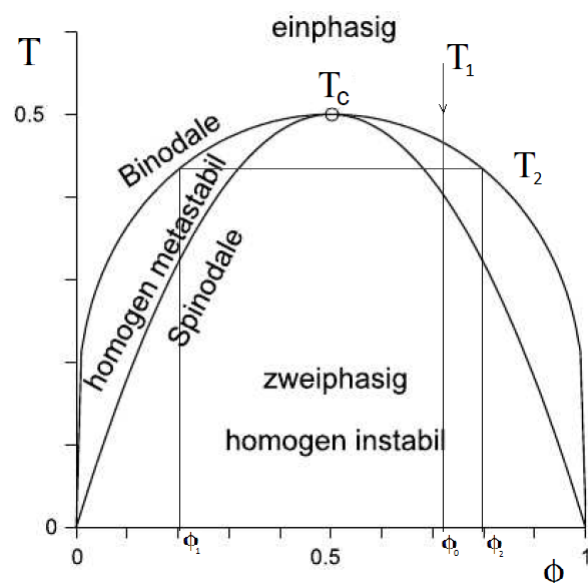


Abbildung 2.2: Beispielverlauf einer Binodalen und Spinodalen eines binären Flüssigkeitsgemisches (Quelle: [Zim13])

Ab einer kritischen Temperatur T_c fallen sowohl die beiden Punkte der Tangentenkonstruktion und die beiden Wendepunkte als auch die Binodale und die Spinodale zusammen. Oberhalb dieser kritischen Temperatur kann keine Phasenseparation mehr auftreten und das Gemisch bleibt homogen. Kühlt man jedoch von einer Temperatur T_1 auf eine Temperatur T_2 , die unterhalb von T_c liegt, ab, so separiert das Stoffgemisch in zwei Phasen der Konzentrationen ϕ_1 und ϕ_2 ⁵ und das vorher instabile (oder metastabile) homogene Gemisch ist durch die Entmischung wieder stabil.

Da Stofferhaltung gilt, muss die Ausgangskonzentration ϕ_0 des homogenen Gemisches insgesamt erhalten bleiben. D.h. man kann ein sogenanntes Hebelgesetz [H. 13] formulieren:

$$\phi_0 = f_1 \cdot \phi_1 + f_2 \cdot \phi_2 \quad \text{mit: } f_1 + f_2 = 1 \quad (2.2)$$

Dabei sind f_1 und f_2 die relativen Anteile der Konzentrationen ϕ_1 und ϕ_2 . Im Beispiel, das in Abbildung 2.2 aufgeführt ist, würde das mit Gl. 2.2 bedeuten, dass $f_2 > f_1$ gilt und daher die Phase mit der Konzentration ϕ_1 die Minoritätsphase und die Phase mit der Konzentration ϕ_2 die Majoritätsphase ist⁶.

⁵Man geht bei der Temperatur T_2 waagrecht nach rechts und nach links, bis man die Binodale schneidet.

An diesen Schnittpunkten können die neuen Konzentrationen ϕ_1 und ϕ_2 abgelesen werden.

⁶Vergleiche Analogie zum mechanischen Hebel

2.2 Besonderheit der binären 2,6-Lutidin-Wasser-Mischung und eigene Messung der Binodalen

Manchmal tritt bei binären Mischungen der Fall ein, dass das Phasendiagramm nicht wie in Abb. 2.2 aussieht, sondern auf den Kopf gestellt ist. D.h. Entmischung tritt nicht mehr bei niedrigeren, sondern bei höheren Temperaturen auf und es liegt ein sog. 'lower critical solution point' (LCSP) [Keh91] vor⁷.

Einen solchen LCSP findet man auch bei der binären 2,6-Lutidin-Wasser-Mischung. Der Literaturwert des kritischen Punktes liegt bei $T_c = 34,1^\circ\text{C}$ und einem Lutidin-Massenanteil von $c_L^c = 28\%$ [GDSG93]. Lutidin-Wasser-Gemische sind in den Experimenten vorteilhaft, weil deren Entmischungstemperaturen im Bereich der Raumtemperatur liegen und die Experimente daher leicht durchzuführen sind.

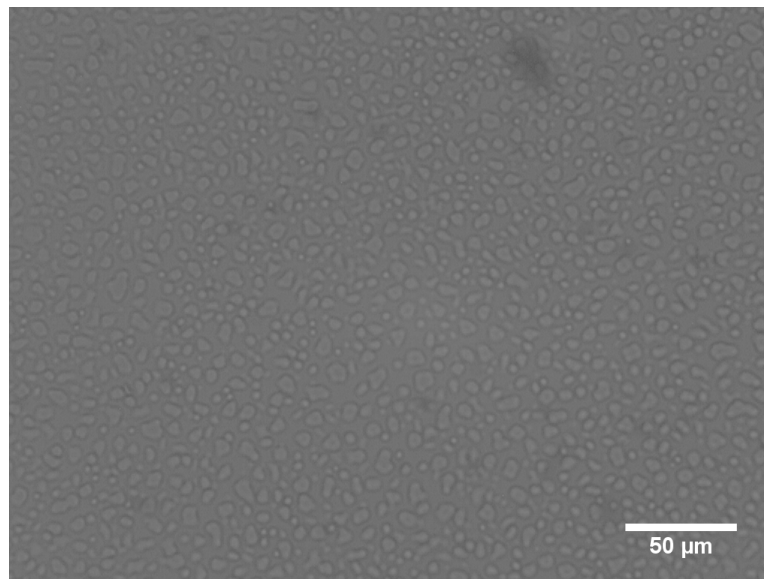


Abbildung 2.3: Entmischtes Lutidin-Wasser-Gemisch bei $c_L = 25\%$ und $T = 35,98^\circ\text{C}$ unter dem Mikroskop (vgl. Punkt A in Abb. 2.4)

In Abb. 2.3 ist ein in zwei Phasen separiertes Lutidin-Wasser-Gemisch aufgezeigt. Weil in Punkt A (vgl. Abb. 2.4) ein Lutidin-Massenanteil von $c_L = 25\%$ vorliegt, befinden wir uns links des kritischen Punktes. Deshalb ist laut dem Hebelgesetz die wasserreiche Phase (linke Konzentration) die Majoritätsphase und die lutidinreiche Phase (rechte Konzentration) die Minoritätsphase⁸. Somit sind die hellen Tropfen die Phase mit hohem Lutidin-Anteil und die dunklere Phase um die Tropfen herum die mit hohem Wasser-Anteil.

⁷Das Auftreten eines LCSP wird hier nicht weiter beleuchtet. Man kann dies im Rahmen der Flory-Huggins-Theorie in [Keh91] nachlesen.

⁸Der Hebel in Richtung wasserreiche Phase ist kürzer \Rightarrow Anteil der wasserreichen Phase muss größer sein.

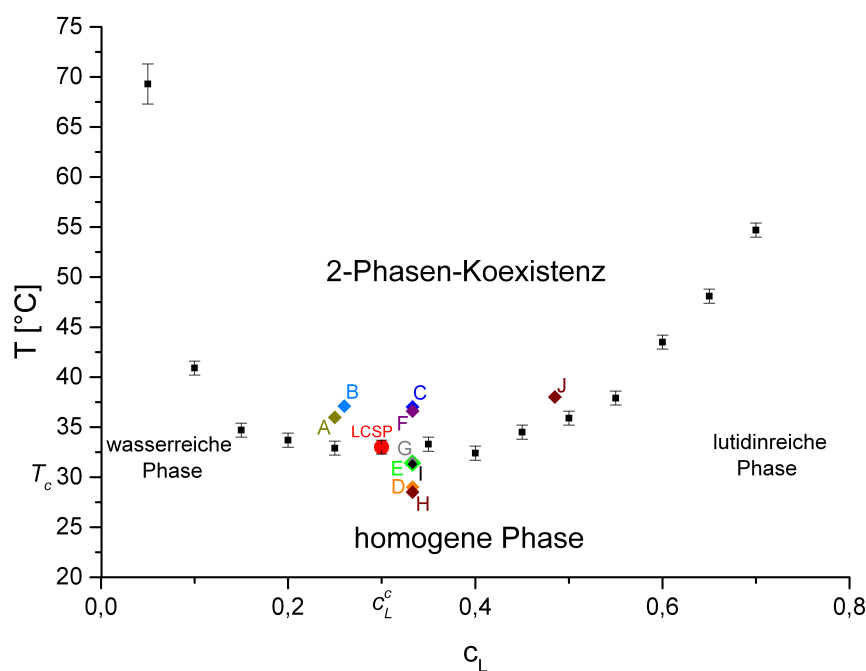


Abbildung 2.4: Binodale eines 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisches mit LCSP bei $T_c \approx 33^\circ\text{C}$ und $c_L^c \approx 30\%$

Um mich mit der Versuchsanordnung und dem Verhalten des 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisches vertraut zu machen, habe ich die Binodale der binären Lösung nachgemessen⁹. Dazu habe ich Lösungen mit verschiedenen Lutidin-Massenanteilen c_L untersucht. Wenn man das Gemisch erhitzt, sieht man unter dem Mikroskop, dass sich auf einmal kleine Tröpfchen bilden; man wechselt vom 1-Phasen-Gebiet in das 2-Phasen-Gebiet. Umgekehrt kommt man vom 2-Phasen-Gebiet in das 1-Phasen-Gebiet, falls man vom 2-Phasen-Gebiet heraus abkühlt. Auf diese Art und Weise habe ich um die Temperatur herum gemessen, bei der Entmischung/Mischung auftritt. Diese Punkte entsprechen den Punkten der Binodalen.

Man kann den Verlauf der Binodalen in Abb. 2.4 gut erkennen, welcher an den Rändern steil und in der Mitte flach ist. Oberhalb der Binodalen ist das 2-Phasen-Gebiet und unterhalb das 1-Phasen-Gebiet. D.h. unterhalb einer Temperatur von ca. 33°C bleibt das Gemisch im homogenen Zustand. Laut Abb. 2.4 liegt der kritische Punkt bei $T_c \approx 33^\circ\text{C}$ und $c_L^c \approx 30\%$. Das entspricht in etwa den Literaturwerten¹⁰.

⁹Der Versuchsaufbau entspricht im Wesentlichen dem, der später unter „Versuchsaufbau“ erläutert wird; nur die Spule wird weggelassen.

¹⁰Abweichungen vom Literaturwert können auf Grund von Verunreinigungen im Gemisch auftreten.

3 Kolloide im binären 2,6-Lutidin-Wasser-Gemisch

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, ist es Ziel dieser Arbeit, Aussagen über die Grenzflächenspannungen zwischen Kolloid-Clustern zu treffen. Zur Herstellung dieser Cluster bringt man das Lutidin-Wasser-Gemisch durch Erhitzen in das 2-Phasen-Gebiet, sodass sich eine lutidin- und eine wasserreiche Phase bilden. Die Kolloide (hier Dynabeads M-270) bevorzugen auf Grund ihrer Oberflächenbeschaffenheit eine der beiden Phasen.

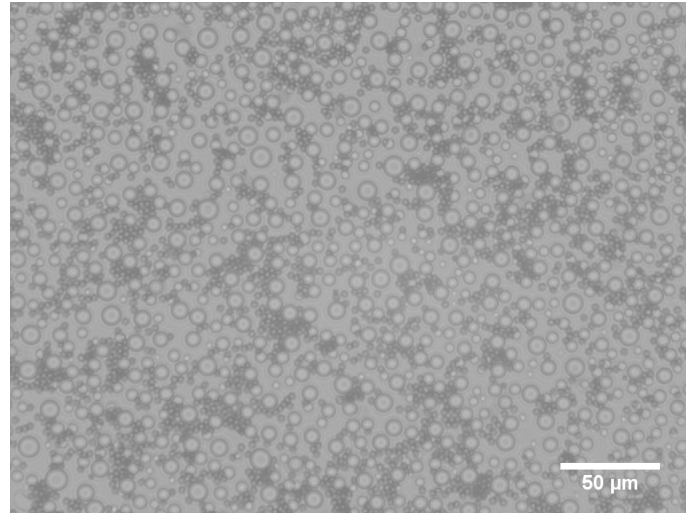


Abbildung 3.1: Dynabeads in Lutidin-Wasser-Mischung links vom kritischen Punkt im 2-Phasen-Gebiet (vgl. Punkt B in Abb. 2.4)

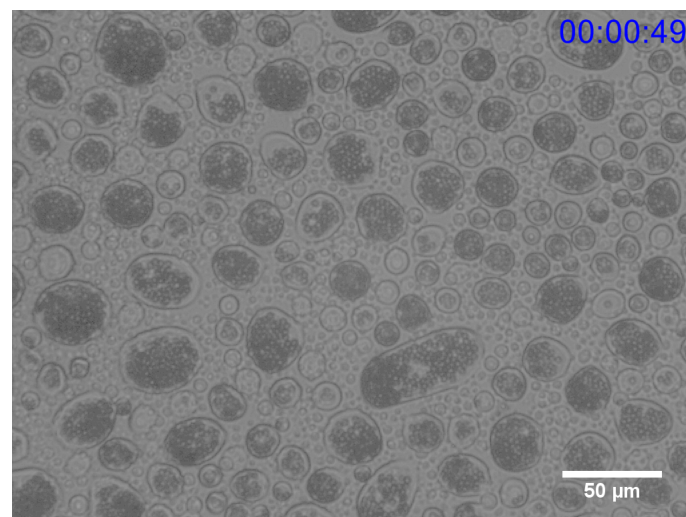


Abbildung 3.2: Dynabeads in Lutidin-Wasser-Mischung rechts vom kritischen Punkt im 2-Phasen-Gebiet (vgl. Punkt C in Abb. 2.4)

Während die Dynabeads in Abb. 3.1 links vom kritischen Punkt in die Majoritätsphase gehen, streben sie rechts vom kritischen Punkt in die Minoritätsphase. Die Dynabeads bevorzugen also laut Hebelgesetz stets die wasserreiche Phase. Deshalb gehe ich davon aus, dass die Dynabeads eine hydrophile Oberfläche besitzen. Damit man kreisförmige Cluster aus Dynabeads erhält, müssen also Konzentrationen rechts des kritischen Punktes verwendet werden, da die Flüssigkeitstropfen hier wasserreich sind. Kühlt man das heterogene Gemisch nun ab, so werden die Tropfen immer kleiner bis sie schließlich verschwinden und nur noch die kreisförmigen Dynabeads-Cluster übrig bleiben (vgl. Abb. 3.3).

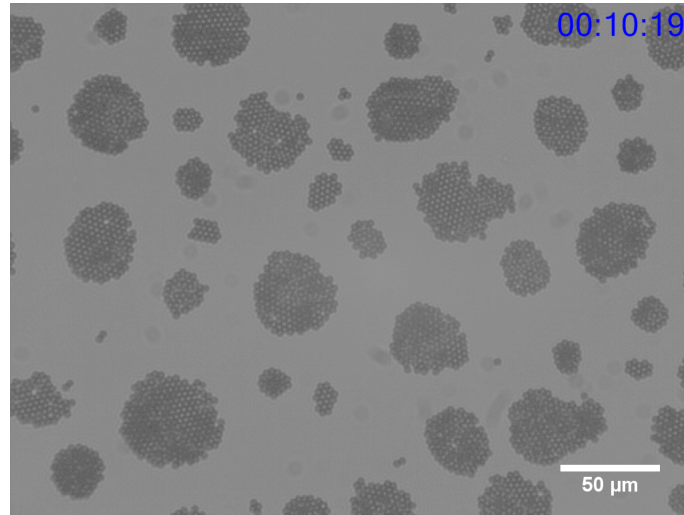


Abbildung 3.3: Dynabeads in Lutidin-Wasser-Mischung rechts vom kritischen Punkt im 1-Phasen-Gebiet (vgl. Punkt D in Abb. 2.4)

3.1 Kapillarbrücken und Grenzflächenspannung

Da Kolloide in binären Gemischen eine der beiden Flüssigkeiten bevorzugen, können Benetzungsphänomene an ihnen auftreten. D.h. es bildet sich auf Grund von Van-der-Waals und elektrostatischen Kräften eine dünne Flüssigkeitsschicht um jedes Kügelchen. Die Flüssigkeitsschicht ist reich an dem Teil der binären Flüssigkeit, welchen die Kolloide wegen ihrer Oberflächenbeschaffenheit favorisieren. Im Falle einer 2,6-Lutidin-Wasser-Mischung mit magnetischen Dynabeads¹¹ würde die benetzende Flüssigkeitsschicht aus der Phase bestehen, deren Wasseranteil höher ist als der der umgebenden Flüssigkeit (vgl. Abb. 3.4¹²).

¹¹hier verwendet: DYNABEADS M-270 CARBOXYLIC ACID

¹²Die zwei Phasen sind nicht nur Lutidin oder nur Wasser, es liegen eher eine wasser- und eine lutidinreiche Phase vor.

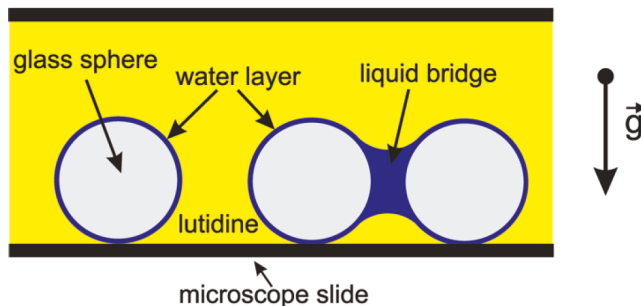


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Kapillarbrückenbildung (Quelle: [GBSH10]); bei unseren Experimenten handelt es sich nicht um Glaskügelchen, sondern um Dynabeads, aber die Oberfläche der Glaskugeln ist in diesem Fall auch hydrophil.

Kommen sich nun zwei benetzte Kolloide nahe genug, dann berühren sich die beiden Flüssigkeitsschichten und verschmelzen zu einer Kapillarbrücke, wie es in Abb. 3.4 dargestellt wird. Da zwei Phasen nebeneinander koexistieren, entsteht eine Grenzflächenspannung und ein Druckunterschied (Laplace-Druck), sodass zwischen den beiden Kolloiden eine kurzreichweitige adhäsive Kapillarkraft wirkt [GBSH10]. Der Druckunterschied und daher die Kapillarkraft ist umso größer, je höher der Konzentrationsunterschied der beiden Phasen ist.

Kapillarbrücken können sich aber nicht bei jeder Konzentration und beliebiger Temperatur bilden. Bei Variation der Konzentration kommt es darauf an, auf welcher Seite des kritischen Punktes man sich befindet. Bringt man hydrophile Partikel in ein binäres Gemisch, so muss die Brückenbildung rechts vom kritischen Punkt passieren, weil die wasserreiche Phase hier die Minoritätsphase darstellt (vgl. Abb. 3.5¹³). Auf diese Art und Weise können die benetzten Dynabeads untereinander Brücken bilden, da sich die Partikel in den engen wasserreichen Tropfen nahe genug kommen. In der Majoritätsphase ist der Abstand zwischen den Kolloiden zu groß. Umgekehrt findet die Brückenbildung links des kritischen Punktes statt, falls die Kolloide hydrophob wären .

¹³Der Verlauf der Brückenphase ist in dieser Abbildung nur schematisch eingezeichnet, um das Verhalten des Systems zu veranschaulichen. Für das wirkliche Verhalten der Brückenphase müssten noch Messungen durchgeführt werden.

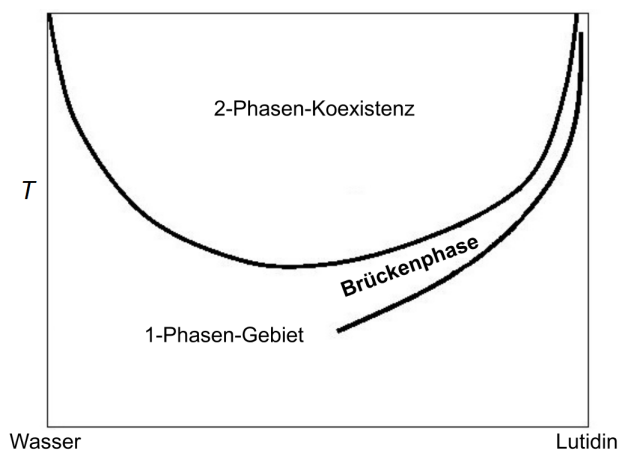


Abbildung 3.5: Schematischer Verlauf einer Binodalen mit eingezeichneter Brückenphase für hydrophile Partikel (Quelle: [GF]). Unterhalb der Brückenphase können keine Brücken mehr ausgebildet werden.

Laut C. Gogelein et. al. [GBSH10] nehmen die Volumina der Kapillarbrücken zwischen den Kolloiden beim Abkühlen ab, bis sie schließlich komplett verschwinden. D.h. ab einer gewissen Temperatur unterhalb der Entmischungstemperatur verflüchtigt sich die Kapillarbrückenbindung.

3.2 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Da bei dieser Arbeit paramagnetische Dynabeads in einem homogenen Magnetfeld untersucht wurden, möchte ich kurz auf die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eingehen.

Das magnetische Moment \vec{m} , das ein konstantes externes Magnetfeld \vec{H}_{ext} in jedem Paramagneten der Suszeptibilität χ und dem Volumen V_P induziert, ist:

$$\vec{m} = \chi \cdot V_P \cdot \vec{H}_{ext} \quad (3.1)$$

Die potentielle Energie E_{pot} eines Dipols ist dabei:

$$E_{pot} = -\vec{m} \cdot \frac{\vec{H}_{ext}}{\mu} \quad (3.2)$$

μ : Magnetische Permeabilität

D.h. damit die potentielle Energie minimal ist, möchten sich zwei Partikel in Magnetfeldrichtung übereinander ausrichten. Falls man diese Anordnung nicht ermöglicht, indem man z.B. die Kolloide zwischen zwei Objektträgerplättchen sperrt (und damit die z-Richtung beschränkt, wenn $\vec{H}_{ext} = H_{ext} \cdot \hat{e}_z$), folgt eine langreichweitige Abstoßung der Partikel untereinander.

Zur Darstellung dieser repulsiven Wechselwirkung liegt die Beschreibung als Dipol-Dipol-Wechselwirkung nahe, deren Energie sich wie folgt berechnen lässt [Nol11]¹⁴:

$$W_{Dipol} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{ij} \frac{\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j}{r_{ij}^3} \stackrel{3.1}{=} \frac{\mu_0}{4\pi} \chi^2 V_P^2 H_{ext}^2 \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^3} \quad (3.3)$$

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

¹⁴Gl. 3.3 gilt nur für $\vec{m} \perp \vec{r}_{ij}$.

4 Versuchsaufbau und Messvorgang

Ziel ist es, die Dynabeads im 1-Phasen-Gebiet einer Lutidin-Wasser-Mischung in tropfenförmige Cluster anzuordnen und diese anschließend mit einem homogenen Magnetfeld aufzubrechen.

4.1 Versuchsaufbau

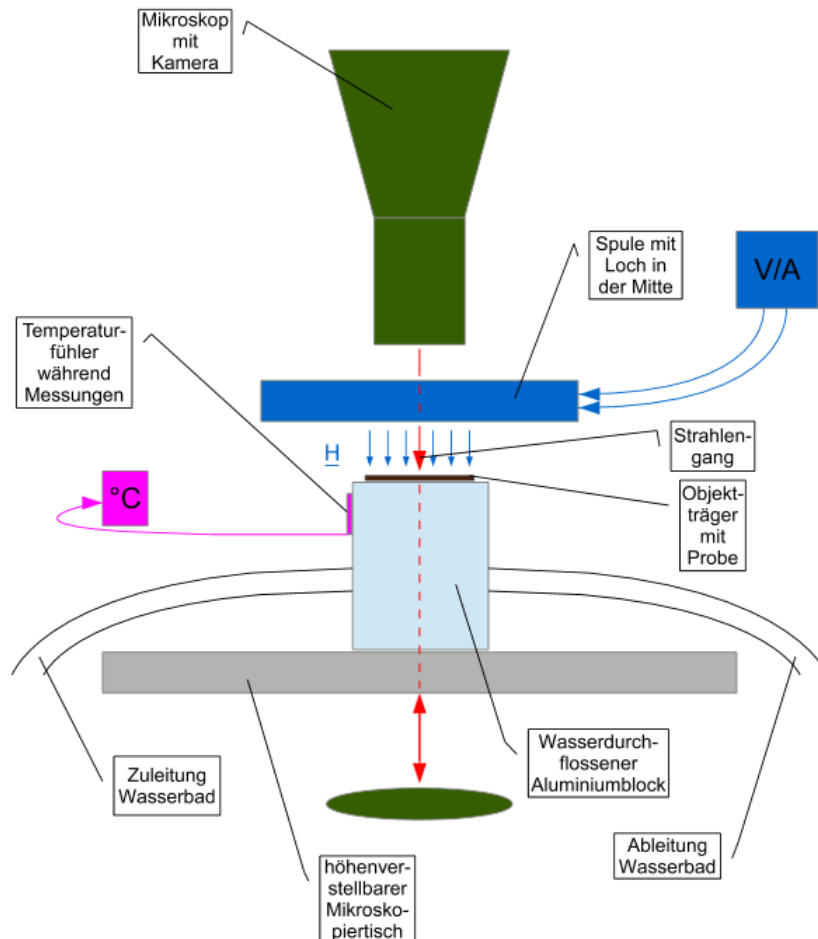


Abbildung 4.1: Schematischer Versuchsaufbau

Auf einem höhenverstellbaren Mikroskopiertisch ist ein wasserdurchflossener Aluminiumblock montiert, dessen Temperatur mit Hilfe eines Umlaufkühlers (RK20 LAUDA) variiert werden kann. Die Probe liegt auf dem Alublock, auf dem vorher für einen besseren Wärmekontakt zum Objektträgerglas Wärmepaste aufgetragen wurde und somit die Temperatur der Probe geregelt werden kann. Während der Versuchsdurchführung wird

die Temperatur mit einem Temperaturlfühler (Typ K, NiCr-Ni) gemessen, der seitlich am Alublock angeklebt ist, weil die Probe sonst nicht richtig aufliegt¹⁵. Alle Messungen werden mit einem Zweifach-/Präzisions-Sekundenthermometer (GREISINGER GMH 3230) durchgeführt, welches auf $\pm 0.1^\circ\text{C}$ genau misst.

Über der Probe wird eine Spule mit Loch in der Mitte (zum Durchmikroskopieren) positioniert, die ein homogenes Magnetfeld \vec{H}_{ext} in z-Richtung erzeugt. Der Strom I in der Spule wird über eine Gleichstromquelle geregelt. Die Größe des Magnetfeldes wird mit einem Gaußmeter (LAKE SHORE, 410 GAUSMETER) bestimmt¹⁶. Dabei wird immer der Maximalwert notiert, den das Gaußmeter anzeigt, weil hier die Messsonde möglichst senkrecht vom Magnetfeld durchflossen wird.

Alle Aufnahmen werden mit einem LEICA DM4000B Lichtmikroskop (Objektiv: NIKON 20X/0.35 WD 20.5) und einer DFC295 CCD Kamera aufgezeichnet.

4.2 Herstellung der Proben

In den folgenden Experimenten werden DYNABEADS M-270 CARBOXYLIC ACID verwendet. Das sind paramagnetische Kolloide vom Durchmesser $2a = 2.8\mu\text{m}$ und einer magnetischen Suszeptibilität von $\chi = 0.17 (\pm 15\%, \text{ in Wasser})$ [HWFJ03], die in einer Flüssigkeit dispergiert sind. Zu diesen Dynabeads gibt man Abstandshalter, die die Objektträgergläser auf einen definierten Abstand halten und man daher sicher gehen kann, dass sich nur wenige Dynabeads beim Anlegen eines Magnetfeldes in z-Richtung überlagern¹⁷. Als Abstandshalter benutzen wir FLUORO-MAX G1000D mit einem Durchmesser von $2a = 9.9\mu\text{m}$ ¹⁸. Nun werden die Dynabeads mit den Abstandshaltern über Nacht im Ofen auf Stufe 0 ($\approx 45^\circ\text{C}$) getrocknet¹⁹. Am nächsten Tag werden zu den getrockneten Dynabeads Reinstwasser (Millipore Water) und 2,6-Lutidin (SIGMA-ALDRICH, 2,6-LUTIDIN REGENT PLUS, 98%) je nach gewünschten Lutidin-Massenanteil hinzugegeben. Dazu werden die Massen von Lutidin und Wasser mit einer AB-104-S Waage auf $\pm 0.001\text{g}$ genau bestimmt. Anschließend wird das Gemisch 30s in ein Ultraschallbad gegeben, um mögliche Verklumpungen der Beads aufzulösen. Schließlich wird die Probe zur Untersuchung zwischen zwei 18x18mm große Objektträgergläser gebracht.

4.3 Der Messvorgang

Zu Beginn der Messung startet man im 1-Phasen-Gebiet unterhalb der Binodalen. Hier sind die Beads noch willkürlich verteilt und bilden noch keine Cluster.

¹⁵Um die Temperatur, die in der Probe herrscht, möglichst genau zu bestimmen, wird später ein zweiter Temperaturlfühler des gleichen Typs auf ein Objektträgerglas geklebt und dieser in den Strahlengang des Mikroskops eingebracht. Anschließend werden alle Temperaturen mit beiden Fühlern durchgemessen und die Temperaturmessungen in den Experimenten verbessert.

¹⁶Diese Messung wird einmal für verschiedene Einstellungen des Stromes durchgeführt. Da $H \sim I$, kann man mit den Parametern der Ausgleichsgerade aus dem I - H -Plot H direkt über I bestimmen.

¹⁷In diesen Experimenten: Höchstens drei Dynabeads können sich übereinander anlagern.

¹⁸Mischverhältnis Dynabeads:Abstandshalter $\approx 60 : 1$

¹⁹Der Grund für das Trocknen wird in 6 näher erläutert.

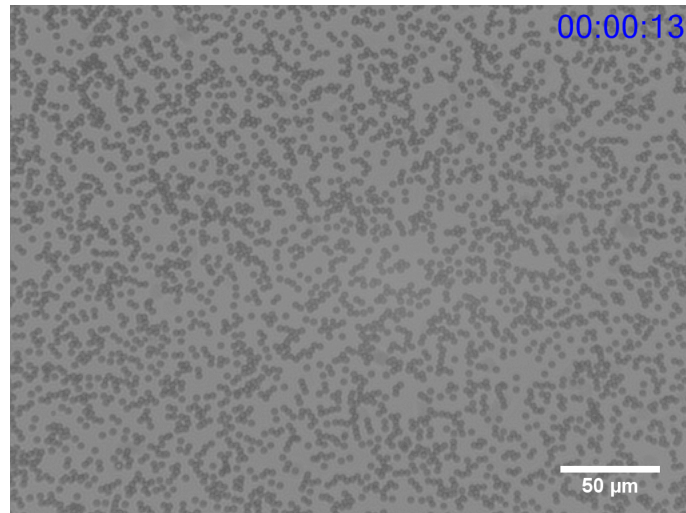


Abbildung 4.2: Anordnung der Beads zu Messbeginn im 1-Phasengebiet bei $H_{ext}^c = 0$ ($T = 31.4^\circ\text{C}$) (vgl. Punkt E in Abb. 2.4)

Jetzt erhitzt man die Probe, bis man in das 2-Phasen-Gebiet kommt und die Tropfen der entmischten Phase groß genug sind, dass sie alle Dynabeads aufnehmen können.

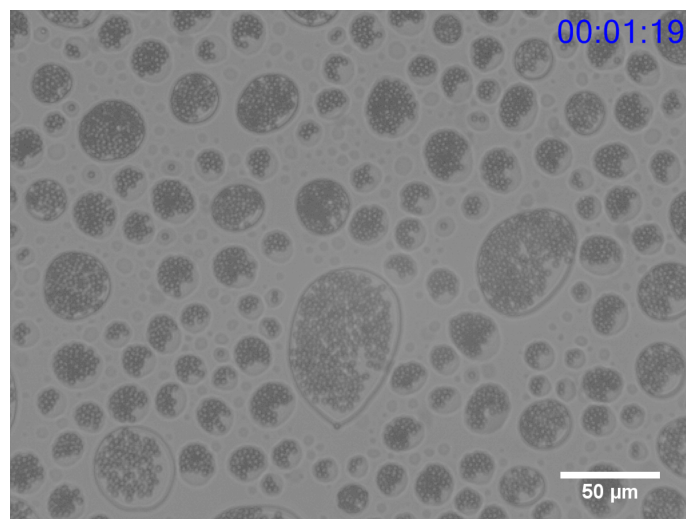


Abbildung 4.3: Anordnung der Beads nach Erhitzen im 2-Phasengebiet bei $H_{ext}^c = 0$ ($T = 36.6^\circ\text{C}$) (vgl. Punkt F in Abb. 2.4)

Nun wird das System langsam auf die Temperatur abgekühlt, bei der man die Cluster aufbrechen möchte. Durch das Abkühlen werden die phasenseparierten Tropfen immer kleiner und pressen die Kolloide immer näher zusammen. Dabei ist wichtig, mit der Temperatur nicht zu schnell herunterzufahren, weil die Cluster Zeit brauchen, um sich

den immer enger werdenden Tropfen anzupassen. Sobald wieder das 1-Phasen-Gebiet erreicht ist, bleiben nur noch die Cluster übrig. Die Kolloide in den Clustern sind dann gleichförmig aneinandergereiht angeordnet.

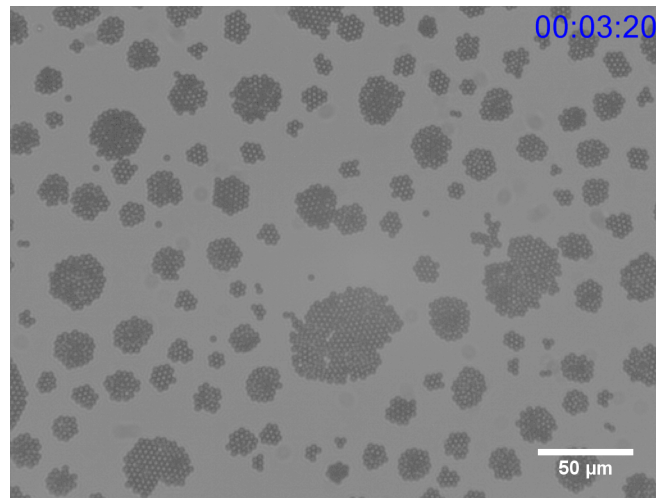


Abbildung 4.4: Cluster-Bildung nach Abkühlen aus 2-Phasen-Gebiet in das 1-Phasen-Gebiet bei $H_{ext}^c = 0$ ($T = 31.6^\circ\text{C}$) (vgl. Punkt G in Abb. 2.4)

Zum Aufbrechen der Cluster wird der Strom in der Spule jetzt unter konstanter Temperatur langsam erhöht, bis bei einem kritischen Feld H_{ext}^c eine Veränderung am Mikroskopbild bemerkbar wird. Dieser Strom wird notiert und, falls nicht alle Muster auf einmal aufbrechen, weiter erhöht, bis weitere Cluster aufbrechen, usw..

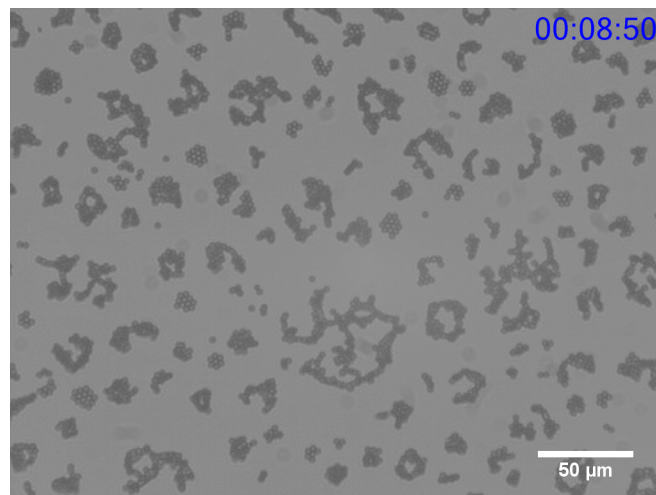


Abbildung 4.5: Aufbrechen der Cluster bei $H_{ext}^c \neq 0$ ($T = 31.6^\circ\text{C}$) (vgl. Punkt G in Abb. 2.4)

Führt man diesen Messvorgang für verschiedene Temperaturen²⁰ bzw. Konzentrationen durch, so erhält man die Magnetfeldstärke H_{ext}^c , die notwendig ist, um die Cluster aufzubrechen, als Funktion der Temperatur bzw. der Konzentration.

4.4 Störende Faktoren bei der Messung

Im Folgenden gehe ich noch kurz auf ein paar störende Faktoren bei der Messung ein. Die Temperaturmessung findet z.B. am Alublock und nicht in der Probenflüssigkeit statt. Zwar wird versucht das Problem zu umgehen, indem man die Temperatur später auf einem Objektträgerglas nachmisst, jedoch kann nie die wirkliche Temperatur im Gemisch festgestellt werden. Weiterhin heizt die Spule das Deckglas von oben auf, wenn große Magnetfelder angelegt werden. Dies ist allerdings seltener der Fall, denn große Magnetfelder werden erst nötig, wenn man mit der Messtemperatur in die Nähe der Entmischtemperatur kommt.

Weiterhin stellt sich die Frage, ob man noch im Bulk misst, da die Proben teilweise schnell auslaufen. Dann misst man nicht mehr an der Oberfläche Dynabead-Gemisch, sondern es kommen auch die Oberflächeneffekte von Glas hinzu und die Kolloide würden an die Glasoberfläche „kleben“, wodurch ein Aufbrechen der Cluster durch das Magnetfeld beinahe unmöglich wird. Diesen Fehler kann man einigermaßen vermeiden, wenn man die Probe durch Sichtprüfung auf Veränderungen (z.B. feine Flüssigkeitsädrchen, die ein Auslaufen implizieren) untersucht.

Ein großes Problem stellt die Tatsache dar, dass die Proben in kurzer Zeit (binnen einer Stunde) altern und ein Aufbrechen der Cluster immer schwieriger wird. Auf die Alterung einer Probe wird im Abschnitt 6 noch näher eingegangen. Um diesen Einfluss im Rahmen unserer Möglichkeiten zu minimieren, werden die Proben öfters getrocknet und neu angemischt sowie neue Proben verwendet.

Im Großen und Ganzen sind diese störenden Faktoren für das Ziel dieser Messungen nicht sonderlich relevant, weil wir nur Tendenzen erkennen und die Systematik verstehen und keine Präzessionsmessungen durchführen wollen.

²⁰Gemeint sind die Temperaturen, bei denen das Magnetfeld angelegt wird.

5 Messergebnisse

Gemessen wurde das Magnetfeld H_{ext}^c , ab dem die Cluster unter Variation der Temperatur und der Konzentration aufzubrechen beginnen.

5.1 Isokonze Temperaturabhängigkeit von H_{ext}^c

Trägt man für eine konstante Konzentration $\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2$ gegen die Temperatur T an, dann erhält man folgenden Plot^{21 22}:

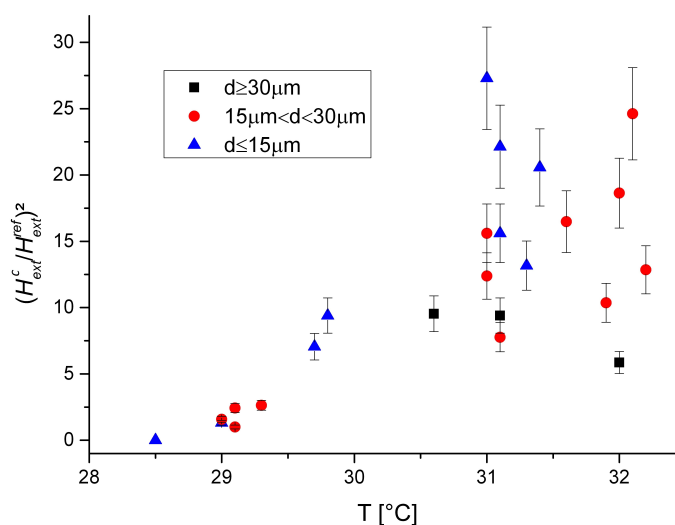


Abbildung 5.1: Isokonze $T - \left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2$ -Abhängigkeit für verschiedene Clusterdurchmesser d bei einem Lutidin-Massenanteil von $c_L = 0.333$ (Entmischtemperatur $\approx 33.5^\circ\text{C}$, $H_{ext}^{ref} = \frac{1.83\text{mT}}{\mu}$)

Ab einer unteren Temperatur (in Abb. 5.1 bei $T = 28.5^\circ\text{C}$) sprengen die Kolloid-Cluster von alleine, ohne ein Magnetfeld anzulegen, auf. Dabei lösen sich alle Verbindungen zwischen den einzelnen Beads und das System befindet sich wieder in der Ausgangssituation im 1-Phasen-Gebiet, bevor es in das 2-Phasen-Gebiet gebracht wurde (vgl. Abb. 5.2).

²¹Wenn man für H_{ext}^c einen Fehler von 5% annimmt, dann ist der Fehler von $\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2$ über das Fehlerfortpflanzungsgesetz zu $0.1 \cdot \sqrt{2} \cdot \left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2 \approx 0.14 \cdot \left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2$ bestimmt.

²² H_{ext}^{ref} : Referenzwert zu H_{ext}^c . Der Referenzwert H_{ext}^{ref} ist im Folgenden immer der kleinste Wert von H_{ext}^c einer Messreihe, der nicht Null ist.

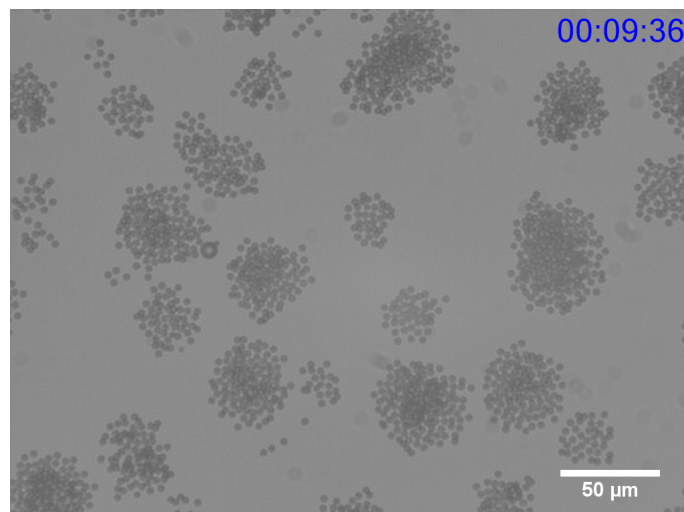


Abbildung 5.2: Aufsprengen der Cluster bei $T = 28.5^\circ\text{C}$, $c_L = 0.333$, $H_{ext}^c = 0$ (vgl. Punkt H in Abb. 2.4)

Geht man nun zu höheren Temperaturen über, so separieren die Dynabeads nicht mehr von alleine und das Anlegen eines Magnetfeldes wird notwendig. Aus Abb. 5.1 wird deutlich: Je höher die Temperatur des Gemisches ist, desto größere Magnetfelder braucht man, um die Cluster zu sprengen. Diesen Zusammenhang kann man in Abb. 5.1 bei Temperaturen zwischen $T = 28.5^\circ\text{C}$ und $T = 30.5^\circ\text{C}$ gut erkennen²³. Kommt man allerdings in die Nähe der Entmischtemperatur, dann wird das Verhalten des Systems komplexer und die Größe der Cluster spielt eine wichtige Rolle: Während bei kleineren Temperaturen alle Cluster bei einer definierten Magnetfeldstärke auf einmal aufbrechen, brechen bei höheren Temperaturen die größeren Cluster bei kleineren Feldern auf. Kleinere Cluster benötigen aber höhere Felder. Dies wird in Abb. 5.1 bei $T = 31^\circ\text{C}$ sehr deutlich²⁴. Eine Regelmäßigkeit von $\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2$ von der Temperatur ist in der Nähe des Entmischpunktes (in Abb. 5.1 ab $T \approx 31^\circ\text{C}$) nicht festzustellen, dafür aber eine enorme Abhängigkeit von der Clustergröße ($\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2$ ist bei kleinen Clustern bis zu dreimal größer). Würde man für jede Temperatur jeweils nur die Messwerte betrachten, bei denen die ersten Cluster aufgebrochen wurden, dann könnte vermutet werden, dass $\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2$ ab $T \approx 30^\circ\text{C}$ einen konstanten Wert von ungefähr 10 (in Abb. 5.1) annimmt.

Ferner möchte ich an dieser Stelle noch erwähnen, dass es sich beim Übergang zu höheren Temperaturen immer weniger um ein Aufsprengen als um ein Aufbrechen der Cluster handelt. So ergeben sich im Beispiel von Abb. 5.1 bei $T = 29^\circ\text{C}$ feinere Aufspaltungen

²³Hier variiert $\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2$ zwischen 0 und 10.

²⁴Die Messpunkte liegen nicht exakt übereinander, da die Temperatur teilweise um $\pm 0.5^\circ\text{C}$ schwankt.

als bei $T = 32^\circ\text{C}$ ²⁵. Die Form der Cluster ändert sich beim Aufdrehen des Magnetfeldes nicht, bis es schließlich zum Aufbrechen kommt ²⁶.

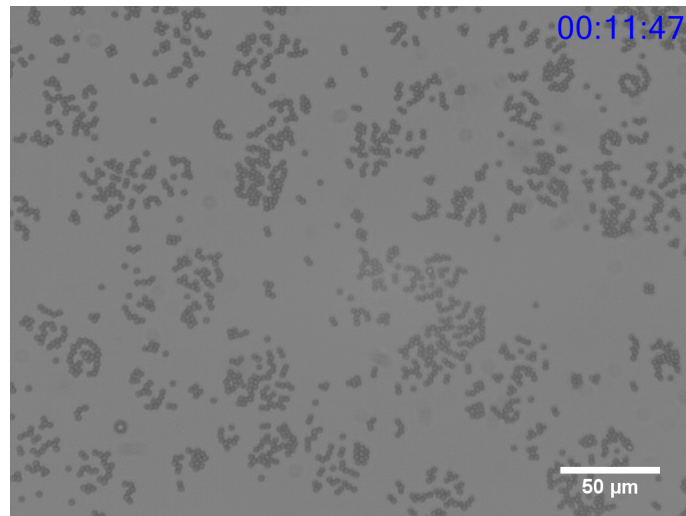


Abbildung 5.3: Aufbrechen der Cluster bei $T = 29.0^\circ\text{C}$, $c_L = 0.333$, $H_{ext}^c = 1671\text{A/m}$; die Cluster brechen auf, viele Dynabeads hängen noch zusammen und separieren nicht wie in Abb. 5.2. (vgl. Punkt G in Abb. 2.4)

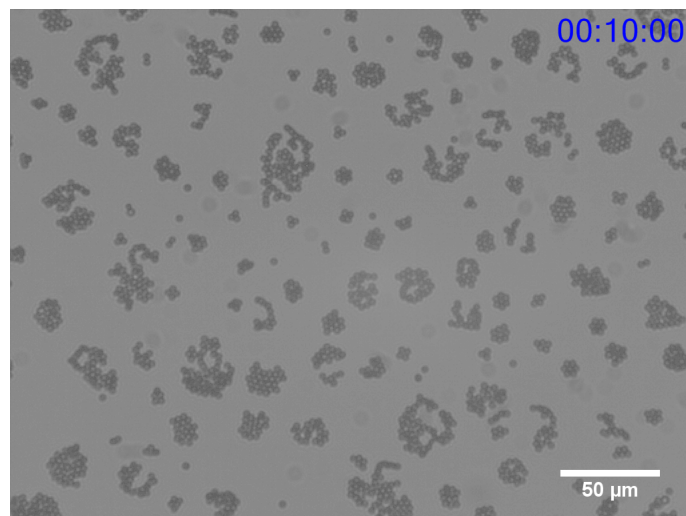


Abbildung 5.4: Aufbrechen der Cluster bei $T = 31.3^\circ\text{C}$, $c_L = 0.333$, $H_{ext}^c = 5284\text{A/m}$; nicht alle Cluster sind bereits aufgebrochen und die Beads hängen hier noch mehr zusammen als in Abb. 5.3. (vgl. Punkt I in Abb. 2.4)

²⁵Ein Cluster kann hier z.B. in zwei Teile zerlegt werden.

²⁶D.h. sie verhalten sich nicht wie ein Ferrofluid im Magnetfeld.

Die gleiche Art von Messungen wurde noch für zwei weitere Lutidin-Wasser-Konzentrationen durchgeführt. Diese legen qualitativ das gleiche Verhalten an den Tag wie der Plot aus Abb. 5.1.

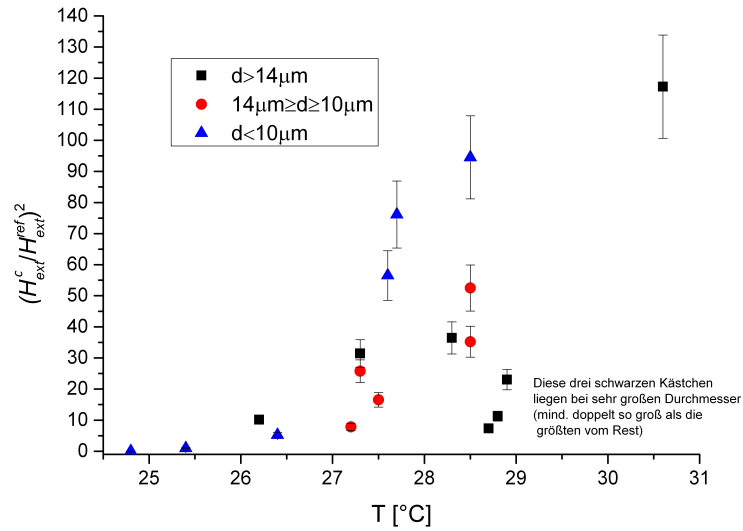


Abbildung 5.5: Isokonzente $T - \left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}} \right)^2$ -Abhängigkeit für verschiedene Clusterdurchmesser d bei einem Lutidin-Massenanteil von $c_L = 0.383$ (Entmischtemperatur $\approx 33.5^\circ\text{C}$, $H_{ext}^{ref} = \frac{2.74\text{mT}}{\mu}$)

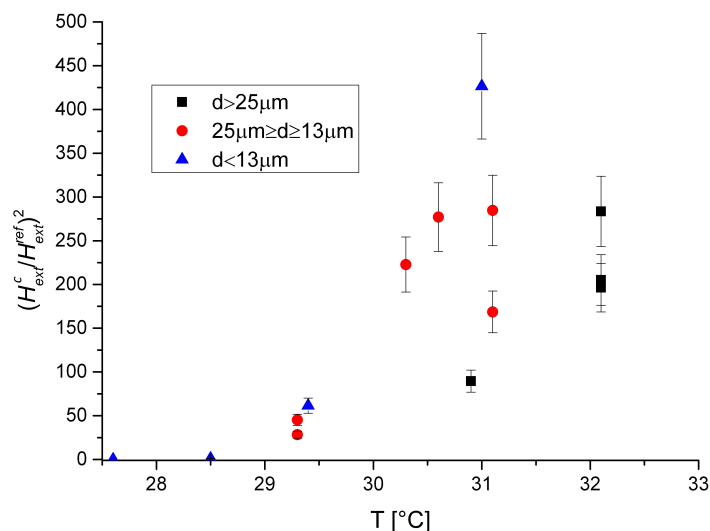


Abbildung 5.6: Isokonzente $T - \left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2$ -Abhängigkeit für verschiedene Clusterdurchmesser d bei einem Lutidin-Massenanteil von $c_L = 0.353$ (Entmischtemperatur $\approx 33.5^{\circ}\text{C}$, $H_{ext}^{ref} = \frac{1.24\text{mT}}{\mu}$)

5.2 Isotherme Konzentrationsabhängigkeit von H_{ext}^c

Beim Vergleich der Plots in den Abb. 5.1, 5.5 und 5.6 fällt sofort ins Auge, dass eine Regelmäßigkeit darin besteht, wie sich $\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2$ mit der Konzentration bei gleicher Temperatur ändert.

Bei einem Lutidin-Massenanteil von 33.5% beginnt das Auflösen der Cluster ohne Magnetfeld bei einer Temperatur von $T_a = 28.5^{\circ}\text{C}$, während bei einem Massenanteil von 35.3% das Auseinanderdriften der Beads erst ab ca. $T_a = 27.5^{\circ}\text{C}$ und bei 38.3%igen Lutidin-Anteil bei ca. $T_a = 24.8^{\circ}\text{C}$ beginnt. Diese drei Gemische haben ungefähr die gleiche Mischtemperatur. Deshalb implizieren diese Messungen, dass mit zunehmender Lutidinkonzentration c_L die Dynabeads mit größerem Abstand $T_m - T_a$ von der Entmischungstemperatur T_m ihre Bindungen zueinander beibehalten können.

Zur genaueren Untersuchung wollen wir nun die Werte von B_{ext}^c ²⁷ der drei Messungen bei $T \approx 28.5^{\circ}\text{C}$ miteinander vergleichen. Während bei $c_L = 33.5\%$ überhaupt kein Magnetfeld zum Aufbrechen der Cluster nötig ist, braucht man bei $c_L = 35.3\%$ ein Feld von $B_{ext}^c = 1.24\text{mT}$ und bei $c_L = 38.3\%$ ein Feld von $B_{ext}^c = 19.85\text{mT}$. Das ist ein beachtlicher Unterschied der Bindungsstärke in den Clustern, wenn man bei einer Konzentrationser-

²⁷ $B_{ext}^c = \mu \cdot H_{ext}^c = \mu \cdot \sqrt{\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2 \cdot \left(H_{ext}^{ref}\right)^2}$

höhung um 3% bereits ein 16 mal stärkeres Magnetfeld aufwenden muss. Die einzelnen Werte in der Nähe der Entmischtemperatur lassen sich nur sehr schwierig miteinander vergleichen, da das Aufbrechen der Cluster hier sehr stark von deren Größe abhängig ist. Dieser größenabhängige Bereich beginnt bei höheren Lutidin-Massenanteilen bei niedrigeren Temperaturen (bei $c_L = 33.5\%$ ab ca. 31.0°C , bei $c_L = 35.3\%$ ab ca. 30.5°C und bei $c_L = 38.3\%$ ab ca. 27.2°C). Bei der Betrachtung der Werte für $\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)$ in den Abb. 5.1, 5.5 und 5.6 fällt deutlich auf, dass man bei höherer Lutidinkonzentration zum Aufbrechen der Cluster, bei gleicher Temperatur, ein größeres Magnetfeld anlegen muss²⁸.

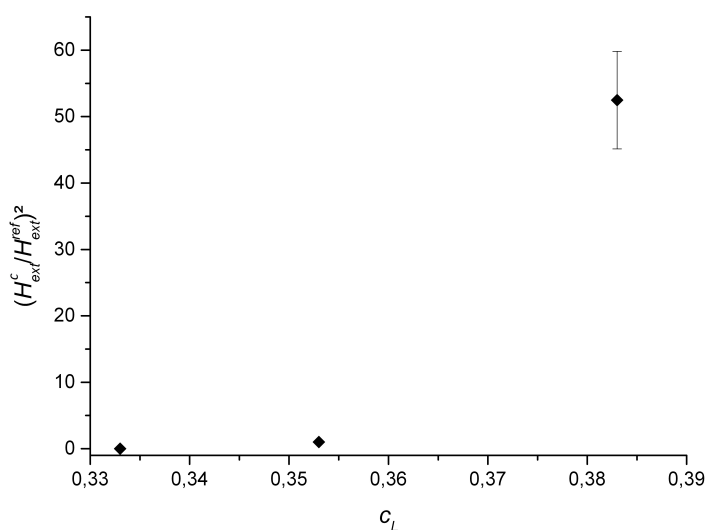


Abbildung 5.7: Isotherme c_L - $\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2$ -Abhängigkeit bei einer Temperatur $T = 28.5^\circ\text{C}$

Ein weiterer Versuch wurde mit einem Lutidin-Massenanteil von 48.5% durchgeführt. Dabei wurde bis auf $T = 14.2^\circ\text{C}$ heruntergekühlt und das stärkste zur Verfügung stehende Magnetfeld mit $B_{ext} = 27.31\text{mT}$ eingestellt²⁹. Jedoch konnte kein einziges Cluster aufgebrochen werden.

Ein funktioneller Zusammenhang zwischen der Konzentration und $\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2$ kann mit diesen Messdaten nicht hergestellt werden. Dazu müssten noch mehrere Messungen durch-

²⁸Trotz der verschiedenen Werte für H_{ext}^{ref} in den Abb. 5.1, 5.5 und 5.6 können die Plots miteinander verglichen werden, da die Referenzwerte nahe beieinander liegen und sich die Werte bei konstanter Temperatur um mindestens einer Zehnerpotenz unterscheiden.

²⁹Weiter konnte nicht heruntergekühlt werden, da die Objektträgergläser dann beschlagen. Evtl. würde man die Cluster aufbrechen können, wenn stärkere Felder bzw. tiefere Temperaturen zur Verfügung stehen würden.

geführt werden. Auf der anderen Seite kann man bei konstanter Temperatur die Daten nur schwer vergleichen, weil sich die Cluster bei niedriger Konzentration bereits von alleine auflösen, während bei höherer Konzentration unsere Messbedingungen nicht ausreichen, um solch starke Verbindungen aufzubrechen. Allerdings kann mit Sicherheit aus diesen Messungen geschlossen werden, dass eine höhere Lutidindkonzentration zu stärkeren Bindungen innerhalb der Cluster führt.

5.3 Grenzflächenspannung σ_{fl-fl} der Kapillarbrücken zwischen den Kolloiden

Nun wollen wir uns dem eigentlichen Ziel dieser Arbeit widmen, dem Verhalten der Grenzflächenspannung σ_{fl-fl} der Kapillarbrücken zwischen den Kolloiden im binären Lutidin-Wasser-Gemisch.

5.3.1 Herleitung des Zusammenhangs zwischen H_{ext}^c und σ

Die Struktur der Kolloid-Cluster ändert sich beim Aufdrehen des Magnetfeldes so lange nicht, bis es zum Aufbrechen der Muster kommt; Scherungen und Dehnungen werden nicht beobachtet. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich die Cluster im 1-Phasen-Gebiet wie 2d-Kristalle verhalten, die unter einem externen Magnetfeld so auseinanderbrechen wie ein echter Kristall unter Einfluss einer mechanischen Kraft.

Im Folgenden gehen wir davon aus, dass jedes Kügelchen von sechs nächsten Nachbarn umgeben ist und die Bindung zu Clustern durch Kapillarbrücken zwischen den Dynabeads hervorgerufen wird.

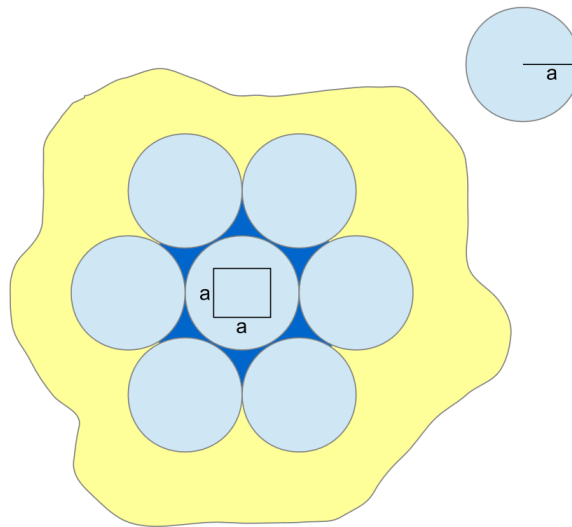


Abbildung 5.8: Dynabead vom Radius a mit sechs nächsten Nachbarn, die durch Kapillarbrücken miteinander verbunden sind

Wie in 3.2 beschrieben, kommt es beim Anlegen eines Magnetfeldes zur Dipol-Dipol-

Wechselwirkung, wobei für die Energie W_{ges} nach Gl. 3.3 gilt:

$$W_{ges} = \frac{\mu_0}{4\pi} \chi^2 V_P^2 (H_{ext}^c)^2 \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}^3} \quad (5.1)$$

$$= \underbrace{\frac{6\mu_0}{4\pi} \chi^2 V_P^2 (H_{ext}^c)^2 \frac{1}{(2a)^3}}_{\text{6 nächste Nachbar (NN)-WW}} + \underbrace{\frac{6\mu_0}{4\pi} \chi^2 V_P^2 (H_{ext}^c)^2 \int_{R_{NN}}^{R_{max}} \int_0^{2\pi} \frac{1}{r^3} \frac{r dr d\varphi}{a^2}}_{\substack{\text{weitere Nachbar-WW} \\ \sim \frac{1}{R_{max}a^2} - \frac{1}{R_{NN}a^2} \\ \Rightarrow \text{vernachlässigbar klein}}} \quad (5.2)$$

$$= \frac{6\mu_0}{4\pi} \chi^2 V_P^2 (H_{ext}^c)^2 \frac{1}{(2a)^3} \quad (5.3)$$

Wir betrachten nur die Wechselwirkung mit den sechs nächsten Nachbarn, also in Näherung einer kurzreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Somit kann man mit Gl. 5.3 einen magnetischen Druck p einführen:

$$p = \frac{W_{ges}}{a^2} \quad (5.4)$$

Druck auf
Einheitszelle

$$= \frac{6\mu_0}{4\pi} \chi^2 \frac{\left(\frac{4\pi}{3} a^3\right)^2 (H_{ext}^c)^2}{(2a)^3 a^2} \quad (5.5)$$

$$= \frac{\pi}{3} \mu_0 \chi^2 (H_{ext}^c)^2 a \quad (5.6)$$

Die Kapillarbrückenbindungen zwischen den nächsten Nachbarn nehmen wir als zylinderförmig an.

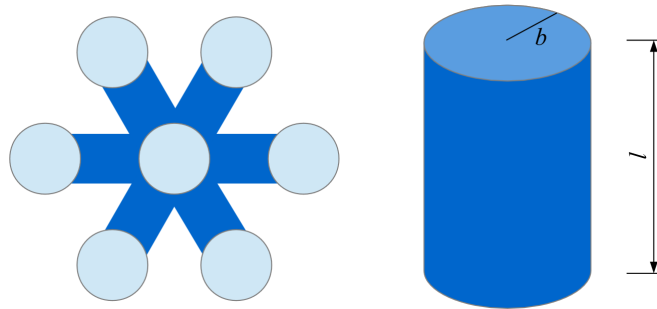


Abbildung 5.9: Zylinderförmige Kapillarbrücken mit Zylinderradius b und Höhe l zwischen den Beads

Das Volumen V_{Zyl} beträgt dann:

$$V_{Zyl} = b^2 \pi l \quad (5.7)$$

$$\rightarrow l = \frac{V_{Zyl}}{b^2\pi} \quad (5.8)$$

Die Energie E_σ der Grenzflächenspannungen der sechs zylindrischen Kapillarbrücken berechnet sich zu:

$$E_\sigma = 6 \cdot \underbrace{A \cdot \sigma_{fl-fl}}_{\substack{\text{Energie einer} \\ \text{Kapillarbrücke}}} = 6 \cdot 2\pi b l \cdot \sigma_{fl-fl} = \frac{12 \cdot V_{Zyl}}{b} \cdot \sigma_{fl-fl} \quad (5.9)$$

A : Mantelfläche des Zylinders

σ_{fl-fl} : Grenzflächenspannung am Übergang der wasserreichen Kapillarbrücke zum lutidinreicheren homogenen 1-Phasen-Gebiet

Mit Gl. 5.9 ergibt sich für die 2d-Oberflächenspannung σ_{2d} :

$$\sigma_{2d} = \frac{E_\sigma}{a^2} \quad (5.10)$$

Der magnetische Druck sprengt die Oberflächenbindung beim kritischen Feld H_{ext}^c und mit Gl. 5.6 und 5.10 folgt:

$$0 = p + \sigma_{2d} \quad (5.11)$$

$$= \frac{\pi}{3} \mu_0 a (H_{ext}^c)^2 \chi^2 - \frac{12 \cdot V_{Zyl}}{b a^2} \cdot \sigma_{fl-fl} \quad (5.12)$$

Problematisch an Gl. 5.12 ist, dass wir die Höhe l und den Radius b der Zylinder nicht kennen und nehmen deshalb an, dass sich die Kügelchen berühren³⁰.

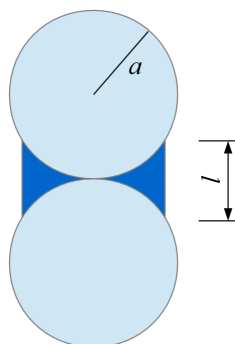


Abbildung 5.10: Dynabeads berühren sich

Wie aus Abb. 5.10 deutlich wird, gilt für l ein parabolischer Zusammenhang:

$$l = \frac{1}{2} \frac{b^2}{a} \quad (5.13)$$

³⁰Benetzende Flüssigkeitsschichten liegen im Bereich $< \text{nm}$, wobei die Kolloide in der Größenordnung μm liegen.

$$\stackrel{\text{Gl. 5.7}}{\Rightarrow} V_{Zyl} = b^2 \pi l = b^2 \pi \cdot \frac{1}{2} \frac{b^2}{a} = \frac{\pi}{2} \frac{b^4}{a} \quad (5.14)$$

Aus Gl. 5.12 erhält man folgenden Ausdruck für σ_{fl-fl} :

$$\sigma_{fl-fl} = \frac{\frac{\pi}{3} \mu_0 \chi^2 a^3 b (H_{ext}^c)^2}{12 \cdot V_{Zyl}} \quad (5.15)$$

$$\stackrel{\text{Gl. 5.14}}{=} \frac{\frac{\pi}{3} \mu_0 \chi^2 a^3 b (H_{ext}^c)^2}{12 \cdot \left(\frac{\pi}{2} \frac{b^4}{a} \right)} \quad (5.16)$$

$$= \frac{\frac{2}{3} \mu_0 \chi^2 a^4 (H_{ext}^c)^2}{12 \cdot b^3} \quad (5.17)$$

$$\Rightarrow \sigma_{fl-fl} \sim (H_{ext}^c)^2$$

Die Grenzflächenspannung σ_{fl-fl} ist somit direkt proportional zum Quadrat des kritischen Feldes H_{ext}^c .

5.3.2 Interpretation der σ_{fl-fl} - H_{ext}^c -Abhängigkeit

Da in Gl. 5.17 die Größe des Zylinderradius enthalten ist und wir diesen nicht kennen, ist es sinnvoll, statt des Absolutwertes die Grenzflächenspannung σ_{fl-fl} bezüglich eines Referenzwertes σ_{fl-fl}^{ref} zu betrachten:

$$\frac{\sigma_{fl-fl}}{\sigma_{fl-fl}^{ref}} = \frac{\frac{\frac{\pi}{3} \mu_0 \chi^2 a^3 b (H_{ext}^c)^2}{12 \cdot V_{Zyl}}}{\frac{\frac{\pi}{3} \mu_0 \chi^2 a^3 b (H_{ext}^{ref})^2}{12 \cdot V_{Zyl}}} = \left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}} \right)^2 \quad (5.18)$$

Gl. 5.18 ist unabhängig von den Proportionen der Zylinder und nur noch vom Magnetfeld abhängig. Weiterhin kann diese Gleichung auch für Cluster, die aufbrechen und nicht aufsprengen (vgl. 5.1), verwendet werden, da sie nicht von der Anzahl der aufgebrochenen Verbindungen abhängt.

Das Verhalten von $\frac{\sigma_{fl-fl}}{\sigma_{fl-fl}^{ref}}$ ist auf Grund von Gleichung 5.18 gleich dem von $\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}} \right)^2$, welches in den Kapiteln 5.1 und 5.2 bereits beschrieben wurde. Dabei nimmt im Wesentlichen $\frac{\sigma_{fl-fl}}{\sigma_{fl-fl}^{ref}}$ mit steigender Temperatur oder Konzentration zu.

Isokonze Abhängigkeit

In 3.1 wurde die Kapillarbrückenbildung zwischen Kolloiden beschrieben. Abb. 5.11 soll das nochmal verdeutlichen.

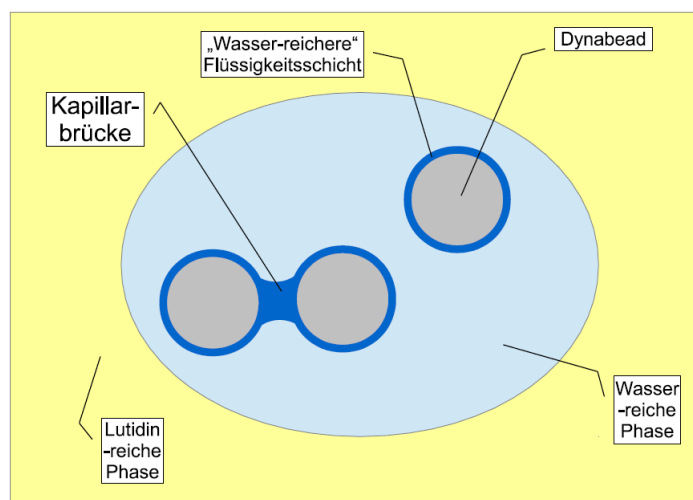


Abbildung 5.11: Kapillarbrückenbildung zwischen zwei Kolloiden im 2-Phasen-Gebiet nahe der Mischtemperatur

Die Flüssigkeit der Kapillarbrücke ist wasserreicher als die umgebende Flüssigkeit und die Kapillarbrücken halten umso fester zusammen, je größer dieser Konzentrationsunterschied ist. Dies ist sowohl im 1- als auch im 2-Phasen-Gebiet der Fall.

Ein mögliche Erklärung dafür, dass die Grenzflächenspannung σ_{fl-fl} im 1-Phasen-Gebiet mit zunehmender Temperatur steigt, ist eine temperaturabhängige Konzentrationsänderung in den Kapillarbrücken. Der Konzentrationsunterschied wäre demnach in der Nähe der Entmischtemperatur am größten und die Cluster können nur bei sehr hohen Feldern aufgebrochen werden. Geht man zu niedrigeren Temperaturen über, so wird dieser Unterschied immer kleiner, bis schließlich die Konzentration in den Brücken der Konzentration der umgebenden Flüssigkeit entspricht und die Cluster ohne Magnetfeld aufbrechen³¹. Die empfindliche Abhängigkeit von der Clustergröße in der Nähe der Entmischtemperatur kann mit dieser Theorie leider nicht erklärt werden; anscheinend spielen bei diesen Temperaturen langreichweitige Wechselwirkungen eine Rolle. Es wäre auch denkbar, dass die Konzentration in den großen Clustern eher der umgebenden Flüssigkeit entspricht als die der kleinen Cluster. Die starke Unregelmäßigkeit im größenabhängigen Bereich wäre dann eine Folge einer starken Konzentrationsabhängigkeit von der Größe der Cluster. Weiterhin wurde festgestellt, dass beim Aufbrechen bei höheren Temperaturen sich immer größere Muster ergeben (vgl. Abb. 5.3 und 5.4). Das lässt darauf schließen, dass die Cluster sich bei höheren Temperaturen wie 2d-Kristalle verhalten, die an bestimmten Stellen brechen und aufreißen. Sinnbildlich nimmt die Bindungsenergie (Oberflächenenergie in unserem System) dieser 2d-Kristalle mit zunehmender Temperatur zu. Die Beschreibung mit Konzentrationsvariationen in den Kapillarbrücken ist aber nur eine Vermutung und konnte in diesen Messungen nicht überprüft werden.

Eine weitere mögliche Interpretation des Verhaltens von σ_{fl-fl} wäre die Tempera-

³¹Der Laplace-Druck verschwindet und somit die Kapillarbrücken.

turabhängigkeit der Größe der Kapillarbrücken. Das Brückenvolumen nimmt nach einer Veröffentlichung von C. Gogelein, M. Brinkmann, M. Schroter und Stephan Herminghaus [GBSH10] mit fallender Temperatur ab, bis die Brücken schließlich ganz verschwinden. Es ist allerdings fraglich, ob diese Deutung auf unser System übertragbar ist, da in deren Versuchen andere Kolloide benutzt wurden und die Brückenbildung im 2-Phasen-Gebiet und nicht im 1-Phasen-Gebiet untersucht wurde. Deshalb erscheint mir persönlich die Auslegung mit der temperaturabhängigen Konzentrationsänderung am schlüssigsten.

Isotherme Abhängigkeit

In Anbetracht verschiedener Konzentrationen wird sofort klar, warum die Bindungsstärke zwischen den Kolloiden mit zunehmender Lutidinkonzentration zunimmt. Der Konzentrationsunterschied zwischen der wasserreichen Kapillarbrückenphase und der lutidinreichen homogenen Phase wird größer und somit der Laplace-Druck, sodass die Kapillarbrücken die Beads immer stärker zusammenhalten.

5.3.3 Abschätzung des Absolutwertes für σ_{fl-fl}

Nun wollen wir aber doch einen ungefähren Größenbereich für σ_{fl-fl} angeben. Wie bereits erwähnt, ist der Zylinderradius b unbekannt. Es macht jedoch Sinn anzunehmen, dass der Zylinderradius in etwa der Größenordnung des Kolloidradius a entspricht (vgl. Abb. 5.9). Somit wird Gleichung 5.17 mit $a \approx b$ zu:

$$\sigma_{fl-fl} \approx \frac{1}{18} \cdot \mu_0 \cdot a \cdot \chi^2 \cdot (H_{ext}^c)^2 \quad (5.19)$$

Die größten Magnetfelder wurden bei ungefähr $\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2 = 300$ und die kleinsten bei ca. $\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2 = 0.6$ gemessen. Somit ergibt sich für σ_{fl-fl} ein Größenbereich von:

$$\boxed{\sigma_{fl-fl} \approx [2 - 825] \cdot 10^{-9} \text{N/m}}$$

Grob geschätzt wurde für σ_{fl-fl} ein Bereich von 10^{-9} bis 10^{-6}N/m gemessen.

Wenn man annimmt, dass die meisten Messungen in der Größenordnung³² $\left(\frac{H_{ext}^c}{H_{ext}^{ref}}\right)^2 = 10$ durchgeführt wurden, so erhält man dort ein $\sigma_{fl-fl} \approx 3 \cdot 10^{-8} \text{N/m}$. Es ist daher sinnvoll für σ_{fl-fl} eine Größenordnung von ungefähr 10^{-8}N/m anzugeben. Einen definitiven Absolutwert für σ_{fl-fl} anzugeben macht im Rahmen des Fehlers keinen Sinn (vgl. 4.4).

5.4 Aufbrechen der Cluster im 2-Phasen-Gebiet

Wie in 5.2 beschrieben, konnten die Cluster im 1-Phasen-Gebiet bei höheren Konzentrationen nicht aufgebrochen werden. Bleibt man allerdings im 2-Phasen-Gebiet in der

³²im größenunabhängigen Bereich

Nähe der Mischtemperatur³³, dann können die Cluster mit bereits sehr kleinen Feldern aufgesprengt werden und die Kolloide verteilen sich in den wasserreichen Tröpfchen.

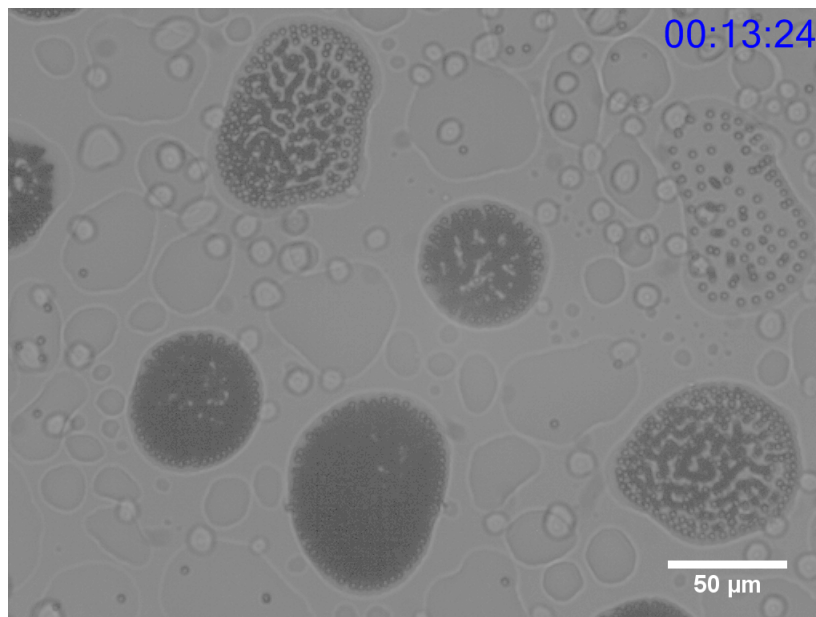


Abbildung 5.12: Anlegen eines schwachen Magnetfeldes im 2-Phasen-Gebiet bei $c_L = 48.5\%$ (bei den schwarzen Flecken hüpfen die Beads in z-Richtung übereinander) (vgl. Punkt J in Abb. 2.4)

Der Grund für das leichte Aufbrechen der Cluster liegt wieder im Konzentrationsunterschied zwischen der Bulk-Phase und der Kapillarbrückenphase. Die wasserreichen Kapillarbrücken sind von einer wasserreichen Flüssigkeit umgeben, deren Konzentration sich wahrscheinlich nur wenig von der Konzentration der Kapillarbrücken unterscheidet (vgl. Abb. 5.11). Folglich können die Cluster leicht aufbrechen. Bringt man die binäre Mischung bei gleicher Konzentration jedoch wieder in das 1-Phasen-Gebiet, dann ist der Unterschied zwischen der Kapillarbrückenkonzentration und der Bulk-Konzentration viel größer und man braucht bedeutend höhere Magnetfelder, um die Muster zu zerstören.

³³Man muss in der Nähe der Mischtemperatur messen, weil die Beads bei höheren Temperaturen anfangen sich zu bewegen und die Cluster sich auflösen (vgl. 6).

6 Fazit und Ausblick

Im Wesentlichen konnten wir in dieser Arbeit gute qualitative Aussagen darüber treffen, wie sich die Grenzflächenspannung der Kapillarbrücken bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen ändert. Dabei kann mit Sicherheit behauptet werden, dass die Grenzflächenspannung mit steigender Temperatur bzw. Konzentration zunimmt. Des Weiteren wurde die Größenordnung der Grenzflächenspannung auf einen bestimmten Bereich abgeschätzt, da die Angabe eines exakten Wertes, in Anbetracht der Messgenauigkeit und der fehlenden Kenntnisse über die Geometrie der Kapillarbrücken, sinnlos ist.

Das in dieser Arbeit untersuchte System hält noch viele weitere Phänomene bereit, die ich auf Grund des begrenzten Zeitrahmens dieser Bachelorarbeit leider nicht genauer untersuchen konnte. So ist z.B. zu nennen, dass die Beads im 2-Phasen-Gebiet in den wasserreichen Tropfen stark diffundieren, was vermutlich auf Konzentrationsfluktuationen schließen lässt, solange das Gleichgewicht noch nicht hergestellt ist. Doch warum prägt sich dieser Effekt mit zunehmender Temperatur immer mehr aus? Sollte die Bewegung mit steigender Temperatur nicht langsamer werden, da das Gleichgewicht immer stabiler wird, wenn man sich von der Mischtemperatur entfernt?

Ein weiterer Aspekt ist das notwendige Trocknen der Beads bei der Präparation. Ohne die Beads vorher zu trocknen und anschließend wieder mit Wasser aufzufüllen, konnte ich die Cluster nicht aufbrechen, geschweige denn eine Veränderung beobachten. Irgendetwas muss das Trocknen an der Oberflächenbeschaffenheit der Beads verändert haben. Ist die Probe einmal hergestellt, dann sollte man sich mit dem Messen beeilen, da sich die Proben binnen einer Stunde merklich verändern (vgl. 4.4), d.h. nach längerer Zeit werden größere Magnetfelder zum Aufbrechen benötigt. Ein möglicher Grund für diesen Alterungsprozess könnten Surfactanten [Wik13] sein. Das sind organische Verbindungen mit hydrophilen Köpfen und hydrophoben Schwänzen, die vorerst in Wasser gelöst sind. Mit der Zeit diffundieren die hydrophilen Köpfe in die wasserliebende Oberfläche der Dynabeads, während die hydrophoben Schwänze in die umgebende Flüssigkeit zeigen.

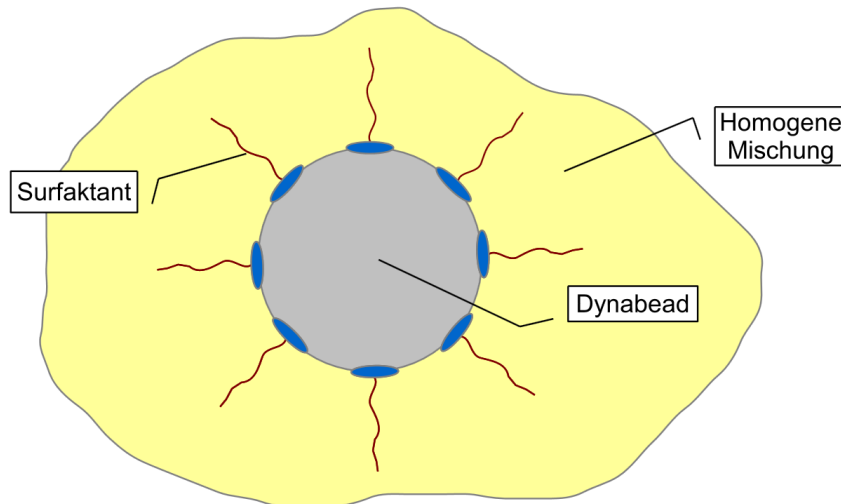


Abbildung 6.1: Die hydrophilen Köpfe der Surfactanten lagern sich an der Kolloid-Grenzfläche an.

Diese Surfactanten verändern dann die Oberflächeneigenschaften der Kolloide und somit die Grenzflächenspannung. Es wäre auch denkbar, dass durch das Trocknen der Dynabeads die Surfactanten von der Kolloidoberfläche entfernt wurden und erst bei Kontakt mit Wasser langsam zurück in die Grenzfläche diffundieren. Allein diesen Vorgang zu beschreiben, könnte man eine gesamte Bachelorarbeit anfertigen.

Wie man sieht, konnte ich nur einen kleinen Teilbereich dieses „einfachen“ Systems untersuchen und beschreiben und es gibt noch genügend Anreize, sich weiter damit zu beschäftigen. Ich finde es faszinierend, wie reichhaltig die Physik in diesem, auf den ersten Blick simplen, Experiment ist. Es hat mir großen Spaß gemacht, mich mit diesem Thema zu beschäftigen. Weiterhin hat mir diese Bachelorarbeit gezeigt, dass es sich lohnt, bei kleinen Phänomenen, die auf den ersten Blick wenig spektakulär wirken, näher hinzuschauen. Denn hierbei kann man viel über die Physik lernen und entdeckt Neues und Unerwartetes, was die Arbeit mit diesen Systemen so spannend macht.

7 Danksagungen

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich die letzten sechs Semester stets seelisch, moralisch und finanziell unterstützt haben und immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Meinen Dank äußern möchte ich auch gegenüber meiner Freundin Silvia, die immer ein offenes Ohr für mich hatte. Weiterhin drücke ich meinen Dank gegenüber meinen Mitstudenten aus meiner Arbeitsgruppe aus. Es herrschte stets ein lockeres und lustiges Arbeitsklima und es wurde einem stets geholfen, falls man Hilfe benötigte. Mein ganz besonderer Dank gilt vor allem meinem Betreuer Prof. Dr. Thomas M. Fischer. Man konnte stets auf seine Unterstützung zählen, ob im Experiment oder in der Theorie. Ohne Umstände nahm er sich immer viel Zeit, meine Fragen mit mir zu diskutieren, sobald ich etwas wissen wollte. Sogar im Urlaub durfte ich bei ihm vorbeikommen, um Unklarheiten zu klären. Zum Schluss möchte ich noch erwähnen, dass der Umgang mit Professor Fischer sehr kollegial war und wir in der gesamten Gruppe ein großes Team-Gefühl hatten.

8 Bibliographie

Literatur

- [GBSH10] GÖGELEIN, C. ; BRINKMANN, M. ; SCHRÖTER, M. ; HERMINGHAUS, Stephan: Controlling the Formation of Capillary Bridges in Binary Liquid Mixtures. In: *Langmuir Article* 26 (2010), S. 17184–17189
- [GDSG93] GRATTONI, C. A. ; DAWE, R. A. ; SEAH, C. Y. ; GRAY, J. D.: Lower Critical Solution Coexistence Curve and Physical Properties (Density, Viscosity, Surface Tension, and Interfacial Tension) of 2,6-Lutidine + Water. In: *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993), S. 516–519
- [GF] GEHRING, T. ; FISCHER, Th. M.: Shape instabilities of colloidal droplets due to competition of short range capillary bridge forces and long range dipolar forces (unveröffentlicht).
- [H. 13] H. FÖLL: *Ma Wi 1 Skript*. http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_5/backbone/r5_4_2.html. Version: August 2013
- [HWFJ03] HELSETH, L. E. ; WEN, H.Z. ; FISCHER, T. M. ; JOHANSEN, T. H.: Adsorption and diffusion in a one-dimensional potential well. In: *Physical Review* 68 (2003), S. 1
- [Keh91] KEHR, K.: *Physik der Polymere - 5. Mittlere Feldtheorie der Polymerenlösungen, Schmelzen und Mischungen; Random Phase Approximation*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1991 <http://books.google.de/books?id=2Rh90wAACAAJ>
- [Nol11] NOLTING, W.: *Elektrodynamik*. Springer Berlin Heidelberg, 2011 books.google.de/books?isbn=3642134483
- [Wik13] WIKIPEDIA: *Surfactant*. <http://en.wikipedia.org/wiki/Surfactant>. Version: August 2013
- [Zim13] ZIMMERMANN, W.: Thermodynamik und Statistik. In: *Vorlesungsskript (WS 2012/2013)*, S. 108

9 Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich, Johannes Berner, geboren am 24.02.1991, wohnhaft in An der Russenlinde 9 in 91344 Waischenfeld, gegenüber der Fakultät I der Universität Bayreuth an Eides statt, dass ich meine Bachelorarbeit

„*Grenzflächenspannungen in Kolloid-Clustern in binären Systemen*“

selbstständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder nichtveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich in jedem einzelnen Falle durch Angabe der Quelle (auch der verwendeten Sekundärliteratur) als Entlehnung kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen und wurde auch noch nicht veröffentlicht.

Bayreuth, den 29. August 2013

..... (Unterschrift)