

DYNAMIK AN GRENZFLÄCHEN

Diplomarbeit

am

Lehrstuhl für Experimentalphysik V
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Thomas Bohlein

am

12. Februar 2009

1. Gutachter:

Prof. Dr. Thomas Fischer

2. Gutachter:

Prof. Dr. Werner Köhler

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Partikeltransport auf magnetischen Filmen	5
2.1	Motivation	5
2.2	Clusterdynamik in Ratschenpotentialen	6
2.2.1	Theorie und Motivation	6
2.2.2	Experimenteller Aufbau	10
2.2.3	Messungen und Ergebnisse	12
2.3	Transport in magnetischen Blasengittern	20
2.3.1	Theorie und Motivation	20
2.3.2	Experimenteller Aufbau	20
2.3.3	Messungen und Ergebnisse	22
3	Mikropartikel an der Wasser-Luft Grenzfläche	39
3.1	Theorie und Motivation	39
3.2	Experimenteller Aufbau	45
3.3	Messungen und Ergebnisse	46
3.3.1	Bestimmung der Eintauchtiefen	46
3.3.2	Aufnahme der Druck-Flächen-Isothermen	55
4	Zusammenfassung und Ausblick	61
5	Messmethoden und Präparationsprozeduren	65
5.1	Messmethoden	65
5.1.1	Polarisationsmikroskopie	66
5.1.2	Digitale Bildverarbeitung	67
5.2	Präparationsprozeduren	74
5.2.1	Präparation der magnetischen Granatfilme	74
5.2.2	Präparation der Mikropartikel an der Wasser-Luft Grenzfläche . . .	76

A Mathematisches Modell des Ratscheneffekts	81
Danksagung	89

Kapitel 1

Einleitung

„Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“, so wurde das Gebiet der Grenzflächen- und Kolloidforschung 1914 von dem Chemiker Wolfgang Ostwald beschrieben. Die Strukturen dieses Forschungsgebiets liegen im Nanometer- bis Mikrometerbereich und befinden sich damit auch an der „Grenze“ zweier physikalischer Herangehensweisen: zum einen der Beschreibung auf atomarer bzw. molekularer Ebene und zum anderen der makroskopischen Modellbildung. Obwohl die Grenzflächenforschung in der Wissenschaft lange Zeit ein Schattendasein führte, ist ihre Bedeutung in Biologie und Technik heute unbestritten: der Lotuseffekt ermöglicht die Ausbildung selbstreinigender Oberflächen und die heterogene Katalyse (z.B. Haber-Bosch-Verfahren) ist in der chemischen Industrie ein unverzichtbarer Prozess.

Generell versteht man unter einer Grenzfläche die Fläche zwischen zwei Phasen, z.B. zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten wie Wasser und Öl. Mit Beginn des 20. Jahrhunderts rückten die Grenzflächenerscheinungen immer mehr in den Vordergrund, nachdem W. Gibbs die grundlegenden thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten formuliert hatte. Als Pionier dieses Forschungsgebietes gilt I. Langmuir, der die Adsorption von Gasen an Festkörperoberflächen untersuchte und den Begriff der Monolage prägte. Mit Monolagen, d.h. monomolekularen Schichten aus amphiphilen Molekülen an flüssig/gas oder flüssig/flüssig Grenzflächen, standen zum ersten Mal physikalische Modellsysteme zum Studium der faszinierenden Grenzflächenphänomene zur Verfügung.

In dieser Arbeit soll speziell die Dynamik von kolloidalen Teilchen an Grenzflächen charakterisiert und verstanden werden. Unter Kolloiden versteht man Teilchen oder Tröpfchen, die in einem homogenen Dispergiermedium (z.B. Wasser) feinteilig verteilt sind. Die Größenordnung der dispergierten Partikel beträgt dabei $1\text{nm} - 1\mu\text{m}$ und schließt damit die Lücke zwischen den Längenskalen von der Molekül- zur Festkörperphysik. In die Klasse der Kolloide fallen biologisch entscheidende Bausteine wie Proteine, Viren und Polysaccharide sowie technisch wichtige Materialien wie Polymerverbindungen.

Kolloidale Dispersionen spielen eine große Rolle in zahlreichen industriellen Prozessen und Produkten. Bedingt durch ihre kleine Größe besitzen Kolloide eine sehr große spezifische Oberfläche. Diese Oberflächen können z.B. in der Trinkwasseraufbereitung zu Ad- oder Absorption von Schadstoffen genutzt werden. Die älteste Anwendung ist die Produktion von Keramiken, welche aus kleinsten Feststoffpartikeln hergestellt werden. Farben und Lacke enthalten in Wasser dispergierte Pigment- und Kunststoffteilchen, moderne Arzneimittel und Kosmetika transportieren ihre Wirkstoffe oftmals in kleinsten Kapseln. Für all diese Anwendungen spielen die Dynamik der kolloidalen Teilchen, ihre Wechselwirkungen und Transportprozesse eine entscheidende Rolle. Ziel der aktuellen Forschung ist es, für die jeweilige Anwendung maßgeschneiderte Partikel zur Verfügung zu stellen.

Speziell in der Mikroverfahrenstechnik ergeben sich vielversprechende Anwendungen von Kolloiden. In den letzten Jahren wurden große Anstrengungen unternommen, um Transportmechanismen auf der Mikro- und Nanometerskala zu entschlüsseln und technisch nutzbar zu machen. Ein Schlagwort dieser Forschungen ist das Lab-on-chip, ein Chemielabor auf Chipkartengröße. Die Anwendungsmöglichkeiten eines solchen miniaturisierten Chemielabors reichen von der medizinischen Diagnostik bis zur Lebensmittelanalytik. Die Idee ist in der Tat faszinierend: durch gezielten Transport der Reagenzien wird nur noch ein Femtoliter eines biologischen Fluids benötigt um das Blut eines Patienten zu analysieren. Man hätte ein kostengünstiges, sehr effizientes und transportierbares Analyseinstrument. Militär- und Sicherheitseinrichtungen bekunden großes Interesse an solchen Kleinstlaboren, aber auch Entwicklungsländer mit schlechter medizinischer Infrastruktur werden von einem portablen und billigen Diagnoseinstrument profitieren.

Um ein solches Lab-on-chip zu konstruieren, benötigt man geeignete Methoden, um den Transport kleinster Flüssigkeitsmengen auf der Mikrometerskala zu kontrollieren. Die Dynamik auf diesen Längenskalen unterscheidet sich deutlich von der der makroskopischen Welt: die Gravitation ist zwar vernachlässigbar, aber thermische Fluktuationen und Brownsche Bewegung spielen eine entscheidende Rolle. Das Strömungsverhalten ist durch kleine Reynoldszahlen gekennzeichnet, d.h. viskose Effekte dominieren über Trägheitskräfte und Dissipation wird zu einem ernstem Problem.

In der Mikrofluidik wird derzeit an miniaturisierten Pumpen, Ventilen und Mischern gearbeitet, um die Probleme zu lösen und ein verlässlich funktionierendes Lab-on-chip zu konstruieren. Während in der Mikrofluidik hauptsächlich Konvektion zum Transport der biologischen Fluide Verwendung findet, wird in dieser Arbeit ein anderer Mechanismus zum gerichteten Transport auf kleinen Längenskalen untersucht.

In der vorliegenden Diplomarbeit werden paramagnetische Kolloide ($d = 1\mu\text{m} - 2,8\mu\text{m}$) verwendet, die mit Hilfe externer Felder auf der Oberfläche eines magnetischen Granatfilms bewegt werden. Die Partikel dienen als Transportvehikel, deren Oberflächen mit

funktionellen Gruppen besetzt sind, an welche die biologische Fracht angebunden werden kann. Möglich ist beispielsweise eine Anbindung durch Nukleinsäuren (DNA Linkage, Valignat et al. [2005], Dreyfus et al. [2005]) oder durch Polymermoleküle (Xu et al. [2005]). Die beladenen Kolloide werden dann mit Hilfe externer Felder transportiert. In dieser Arbeit werden hierfür Magnetfelder verwendet; allgemein wird die magnetische Manipulation der elektrischen oder optischen vorgezogen, da Magnetfelder kleinere Effekte auf die empfindliche biologische Fracht zeigen. Gerichteter Transport von Kolloiden mittels magnetischer (Yellen et al. [2005], Gunnarsson et al. [2005]), elektrischer (Hayward et al. [2000]) oder optischer (Korda et al. [2002]) Manipulation konnte bereits realisiert werden. Kapitel 2 dieser Arbeit befasst sich mit solchen Transportmechanismen auf der Mikrometerskala, die z.B. für Lab-on-chip Anwendungen verwendet werden könnten. Hier wird der Transport paramagnetischer, kolloidaler Partikel an der Oberfläche eines magnetischen Granatfilms charakterisiert. Die Teilchen liegen in wässriger Lösung vor, man untersucht also die Dynamik an einer fest/flüssig Grenzfläche. Der Granatfilm besitzt ein Streifenmuster von alternierenden Domänen mit zueinander antiparalleler Magnetisierung, welches mit externen Feldern manipuliert und zum Partikeltransport genutzt werden kann. Ziel dieses Kapitels ist es, Transportmechanismen zu verstehen und damit gerichteten Transport auf kleinen Längenskalen möglich zu machen.

In Kapitel 3 hingegen wird die Diffusion geladener Kolloide ($d = 500nm$) an der Wasser-Luft Grenzfläche untersucht. Aufgrund der großen Unterschiede in den Dielektrizitätszahlen von Luft $\varepsilon_{Luft} \approx 1$ und Wasser $\varepsilon_{Wasser} \approx 80$ können die Teilchen ihre elektrostatische Energie absenken, indem sie tiefer in das Wasser eintauchen. Dies führt zu einer elektrostatischen Kraft, welche die Partikel ins Wasser zieht („Electrodipping“). Das Electrodipping spielt eine wichtige Rolle für die Wechselwirkungen in kolloidalen Dispersionen, insbesondere gilt dieser Effekt als eine mögliche Erklärung der langreichweitigen Anziehung zwischen gleich geladenen Kolloiden an Grenzflächen. In dieser Arbeit wird mittels der Beweglichkeit der Teilchen ihre Eintauchtiefe quantitativ bestimmt.

Kapitel 4 gibt eine Zusammenfassung der Ergebnisse, in Kapitel 5 werden die experimentellen Techniken, insbesondere die entwickelten Methoden der digitalen Bildauswertung, detailliert beschrieben.

Kapitel 2

Partikeltransport auf magnetischen Filmen

2.1 Motivation

In diesem Kapitel sollen Transportmechanismen paramagnetischer, kolloidaler Teilchen auf der Mikrometerskala untersucht werden. Um Kolloide auf der Mikrometerskala zu transportieren, benötigt man Magnetfelder, die sich ebenfalls auf dieser Skala variieren lassen. Hierfür werden in dieser Arbeit magnetische Granatfilme verwendet, um heterogene Magnetfelder auf der kolloidalen Längenskala zu erhalten.

Diese magnetischen Heterogenitäten sind selbstordnende Strukturen alternierender magnetischer Domänen. Abbildung 2.1(a) zeigt einen solchen magnetischen Granatfilm, Abbildung 2.1(b) zeigt den gleichen Film unter 200-facher Vergrößerung. Deutlich ist das alternierende Muster von hellen und dunklen Streifen zu erkennen. Es handelt sich dabei um Domänen, deren Magnetisierung antiparallel zueinander gerichtet ist. Der magneto-optische Faraday-Effekt und ein Polarisationsmikroskop (siehe Abschnitt 5.1.1) machen das Muster dieser Struktur sichtbar. Die Wellenlänge des periodischen Musters beträgt bei den in dieser Arbeit verwendeten Filmen $5\mu m - 11\mu m$, man verfügt damit über ein heterogenes magnetisches System, das sich mit externen Feldern auf der Mikrometerskala manipulieren lässt und zum Transport paramagnetischer Partikel geeignet ist.

Die Granatfilme werden mittels Flüssigphasen-Epitaxie (Liquid-Phase-Epitaxy) hergestellt (Robertson [1978]). In diesem Prozess wird ein Film der chemischen Zusammensetzung $Y_{2.5}Bi_{0.5}Fe_{5-q}Ga_qO_{12}$, $q = 0, 5 - 1$, Dicke $5\mu m$, auf einem Gadolinium-Gallium-Granat (GGG) Substrat der Dicke $0,5mm$ aufgebracht. Man erhält einen ferrimagnetischen Film mit uniaxialer Anisotropie.

In Abschnitt 2.2 dieses Kapitels soll das Phänomen der Partikelclusterbildung und Clusterauflösung auf der Oberfläche der Granatfilme bei Anlegen eines oszillierenden externen

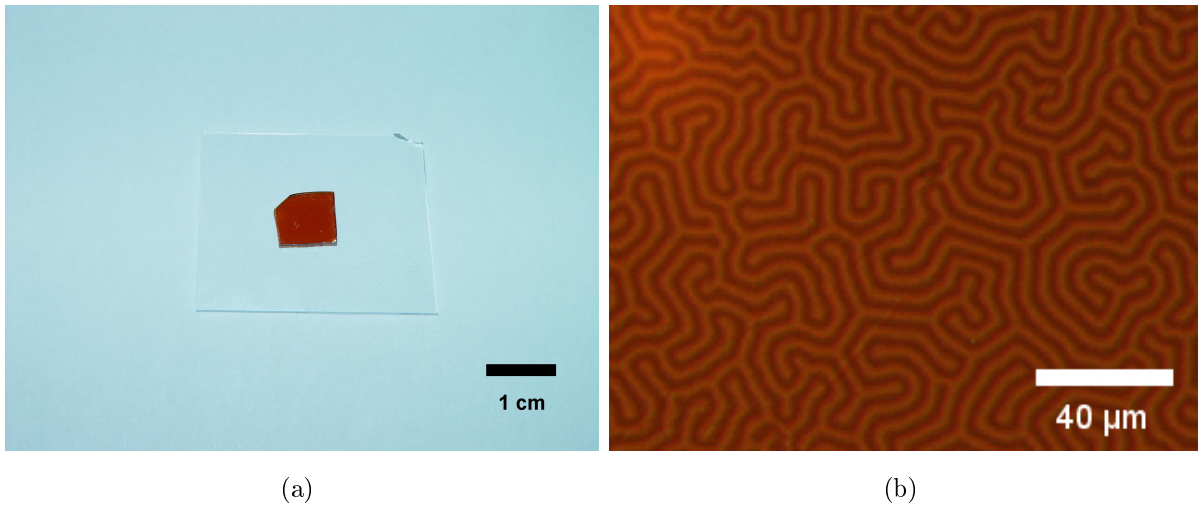


Abbildung 2.1: (a) Aufnahme des eines magnetischen Granatfilms. Abbildung (b) zeigt den Film unter 200-facher Vergrößerung. Das periodische Streifenmuster besteht aus Domänen, deren Magnetisierung antiparallel zueinander gerichtet ist.

Magnetfeldes senkrecht zum Film verstanden werden.

In Abschnitt 2.3 wird das periodische Streifenmuster des Films durch gezielte Behandlung mit externen Magnetfeldern in ein metastabiles Magnetblasengitter überführt. Diese Gitterstruktur kann dann zum gerichteten Partikeltransport in zwei Dimensionen sowie zur Partikelseparation verwendet werden.

2.2 Clusterdynamik in Ratschenpotentialen

2.2.1 Theorie und Motivation

Die Granatfilme mit ihren auf der kolloidalen Längenskala alternierenden magnetischen Domänen stellen ein geeignetes System zum Transport paramagnetischer Partikel dar. Tierno et al. [2007] konnten diese magnetischen Strukturen bereits nutzen, um mit Hilfe kolloidaler Partikel Öltröpfchen und Hefezellen zu transportieren oder um Partikel verschiedener Größe zu separieren (Tierno et al. [2008]).

In dieser Arbeit soll speziell ein Transportprozess verstanden werden, welcher bei Anlegen eines oszillierenden Magnetfeldes senkrecht zum Granatfilm beobachtet werden kann. Abbildung 2.2 zeigt eine schematische Skizze des Experiments. Gibt man paramagnetische Partikel in einer wässrigen Lösung auf den Film und legt ein oszillierendes Feld $\mathbf{H}_z = H_z \sin(2\pi f \cdot t) \mathbf{e}_z$ in z-Richtung an, beobachtet man ab einer bestimmten Feldstärke die Ausbildung von Partikelclustern (Abbildung 2.3(a)). Durch weitere Erhöhung des externen Feldes werden die Cluster instabil, es bildet sich eine Partikelkarawane, die an

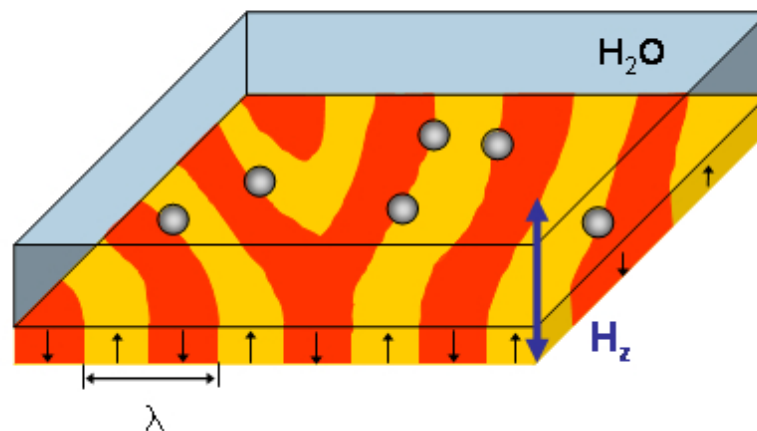


Abbildung 2.2: Schematische Skizze des magnetischen Granatfilms mit der alternierenden magnetischen Domänenstruktur und der Wellenlänge λ . Ein oszillierendes externes Magnetfeld H_z wird senkrecht zum Film angelegt.

einer anderen Stelle des Films ein neues Cluster formt, welches nach kurzer Zeit seinerseits instabil wird (Abbildung 2.3(b) und folgende). Dieser Prozess der Clusterentstehung und der kontinuierlichen Clusterauflösung und -neubildung soll charakterisiert und verstanden werden.

Das der Partikelbewegung auf dem Granatfilm zugrunde liegende Transportprinzip ist der Ratscheneffekt. Das Prinzip des Ratscheneffekts wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

Funktionsprinzip des Ratscheneffekts

Dem Ratscheneffekt liegt ein periodisches Potential zugrunde, dessen räumliche Symmetrie gebrochen ist (siehe Abbildung 2.4(a)). Sind in einem solchen System zudem Nichtgleichgewichtsfluktuationen vorhanden, so wird gerichteter Transport möglich (Reimann and Hänggi [2002]). Die Nichtgleichgewichtsfluktuationen können als zeitlich korreliertes thermisches Rauschen bereits vorhanden sein, oder durch Manipulation des Systems von außen hinzugefügt werden. Das System befindet sich dadurch nicht mehr im thermischen Gleichgewicht: der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, der einen Transport im Gleichgewicht verhindert, wird durch Anlegen eines Nichtgleichgewichtsrauschens umgangen. Beispielsweise kann das Potential periodisch an und aus geschaltet oder die Temperatur periodisch erhöht und erniedrigt werden. Der Ratscheneffekt beschreibt das faszinierende Phänomen, wie aus der Kombination eines periodischen Potentials mit gebrochener räumlicher Symmetrie und ungerichteten Nichtgleichgewichtsfluktuationen gerichtete Be-

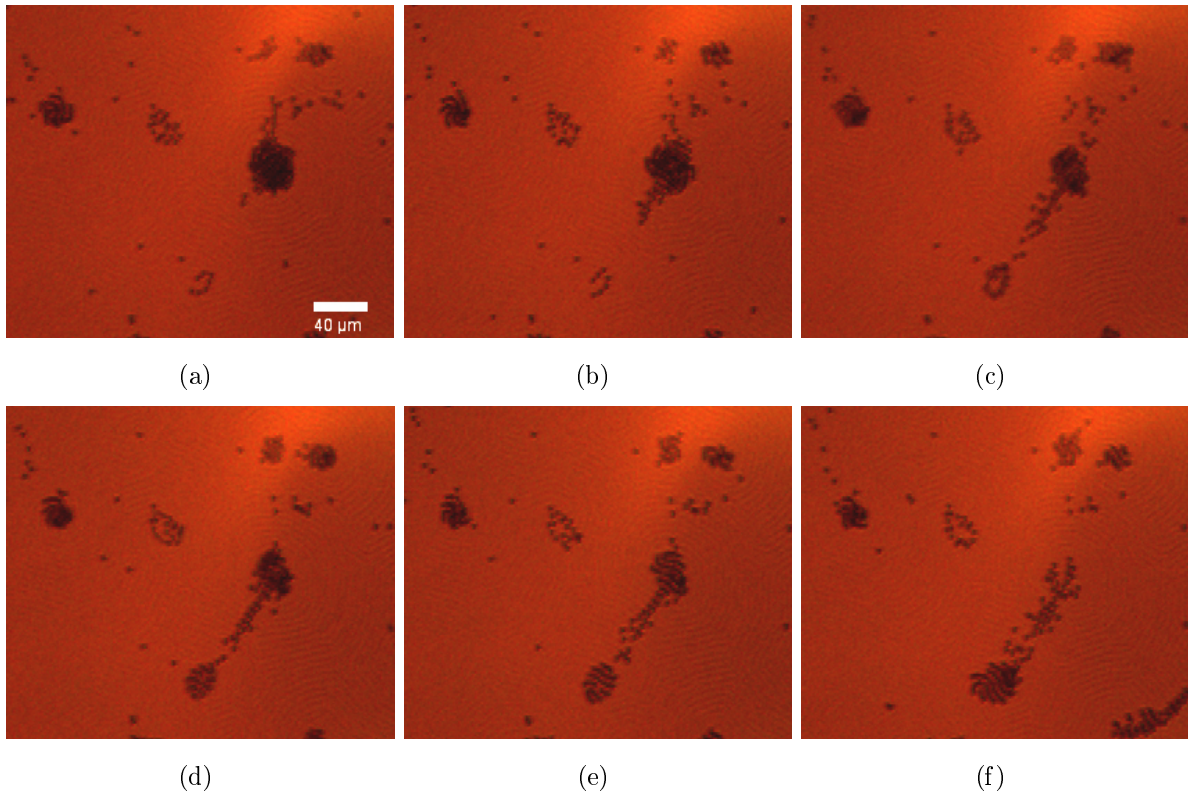


Abbildung 2.3: *Bilderfolge der Clusterdynamik: (a) Bei Anlegen eines oszillierenden Magnetfeldes senkrecht zum Film bilden sich ab einer bestimmten Feldstärke Partikelcluster aus. (b) Bei weiterer Erhöhung des Feldes werden die Cluster instabil, es bildet sich eine Partikelkarawane, die an einer anderen Stelle des Films ein neues Cluster formt (siehe Abbildungen (c), (d) und (e)). Dieser Prozess führt häufig zur vollständigen Auflösung des Ursprungsclusters (Abbildung (f)).*

wegung möglich wird.

Eine Möglichkeit, eine solche Ratsche zu realisieren ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Es handelt sich hierbei um ein sogenanntes Temperatur-Ratschen Modell, bei dem die Temperatur periodisch erhöht und erniedrigt wird (Reimann et al. [1996]). In Abbildung 2.4(a) befindet sich eine Teilchenverteilung in einem Minimum des asymmetrischen Potentials, die Höhe des Potentialwalls ΔV ist viel größer als die thermische Energie $k_B T$. Wird nun die Temperatur stark erhöht, sodass $k_B T \gg \Delta V$, spüren die Partikel das Potential kaum mehr und diffundieren frei (Abbildung 2.4(b)). Wird nach einer bestimmten Zeit τ die Temperatur wieder erniedrigt, so rutschen die Partikel ins jeweilige nächste Minimum (Abbildung 2.4(c)). Aufgrund der Asymmetrie des Potentials resultiert für ein genügend großes τ ein Netto-Partikelstrom nach rechts.

Auch bei den magnetischen Granatfilmen findet man ein periodisches Potential - die alternierenden magnetischen Domänen mit der Wellenlänge λ - dessen räumliche Symmetrie

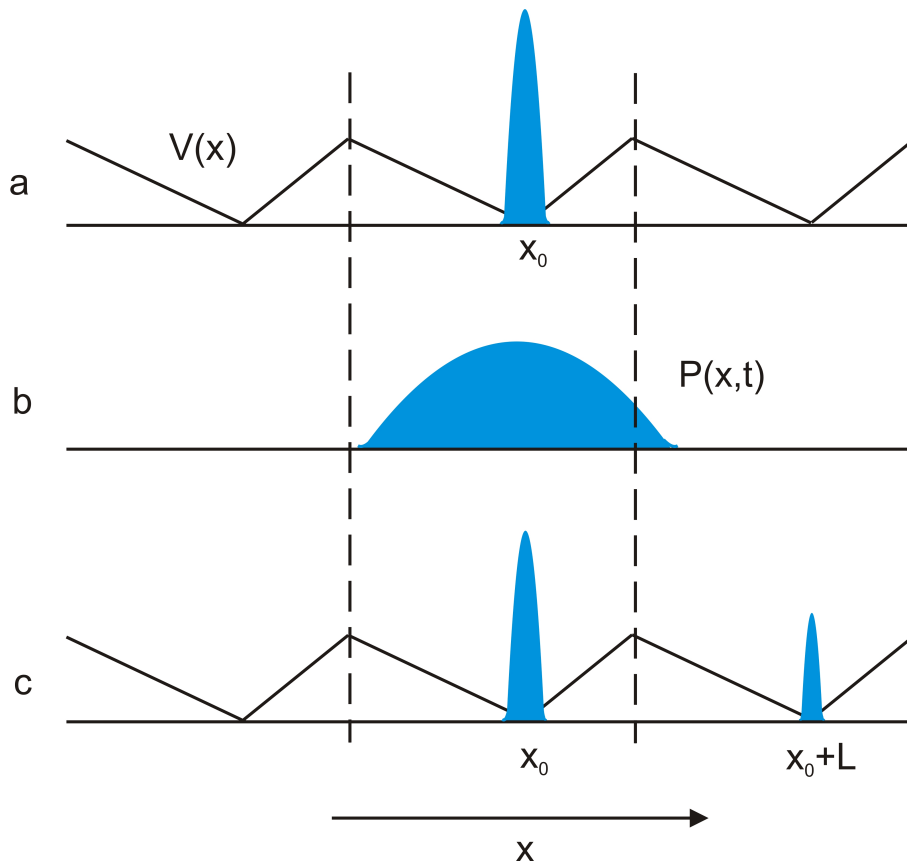


Abbildung 2.4: Funktionsprinzip des Ratscheneffekts: (a) Die Teilchen befinden sich bei niedriger Temperatur in einem Potentialminimum bei x_0 . (b) Die Temperatur wird stark erhöht, die Teilchen verlassen das Minimum und diffundieren frei. (c) Die Temperatur geht wieder auf ihren Ausgangswert zurück, der Großteil der Teilchen wird im Minimum bei x_0 gefangen, einige Teilchen erreichen allerdings das Minimum bei x_0+L . Es resultiert ein Teilchenstrom in Richtung x .

durch die Krümmung der Streifen gebrochen wird. Das oszillierende externe Magnetfeld induziert Nichtgleichgewichtsfuktuationen im System. Damit sind die beiden Voraussetzungen einer Ratsche erfüllt, die Richtung des Transports in einem solchen System ist allerdings nicht a priori vorhersagbar. Der Ratscheneffekt reagiert extrem sensibel auf Veränderungen der Systemparameter, schon kleine Modifikationen können zu einer Umkehr der Transportrichtung führen. In welche Richtung die Ratsche bei dem vorgestellten Transportprozess funktioniert, wird in den folgenden Kapiteln beschrieben. Ein mathematisches Modell des Ratscheneffekts findet sich in Anhang A. Im nächsten Abschnitt wird der experimentelle Aufbau zur Beobachtung der Partikeldynamik vorgestellt.

2.2.2 Experimenteller Aufbau

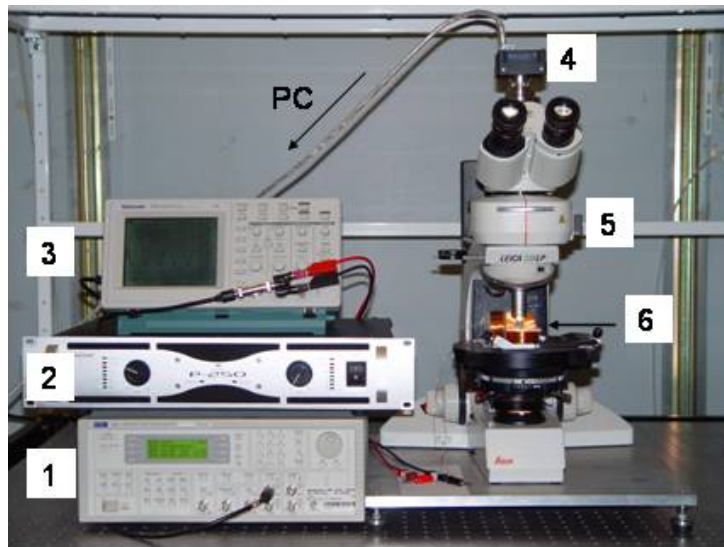


Abbildung 2.5: Foto des experimentellen Aufbaus mit: Frequenzgenerator (1), Verstärker (2), Digitales Oszilloskop (3), CCD-Kamera (4), Polarisationsmikroskop (5), Spulenblock mit Granatfilm (6).

Abbildung 2.5 zeigt den experimentellen Aufbau. Zentrales Element ist ein Polarisationsmikroskop DMLP der Marke Leica, auf das eine CCD-Kamera A311fc der Firma Basler Vision Technologies montiert ist. Die Kamera ist über eine IEEE 1394 Schnittstelle mit einem PC (Pentium 4 Prozessor mit 2,4 GHz und 1 GB RAM) verbunden, auf dem die Videos der Partikeldynamik gespeichert werden. Die verwendete Bildfrequenz beträgt 25 Bilder pro Sekunde bei einer Auflösung von 640 x 480 Pixeln. Die Filme werden mit der Videobearbeitungssoftware Ulead Media Studio Pro in Einzelbildserien zerlegt und mit dem frei erhältlichen Bildbearbeitungsprogramm ImageJ analysiert.

Zur Umrechnung der Bildkoordinaten (Pixel) in Ortskoordinaten wird ein Objektmikrometer ausgewertet. Bei diesem handelt es sich um ein Deckglas, auf dem ein Maßstab aufgebracht ist. Mittels eines einfachen Dreisatzes kann so der Umrechnungsfaktor für die jeweiligen Vergrößerungen bestimmt werden. Die externen magnetischen Felder erzeugen drei selbstgebaute Spulen (siehe Abbildung 2.6), mit denen Felder entlang der drei Raumrichtungen (x,y,z) angelegt werden können. Als Spannungsquelle dient ein Frequenzgenerator (TTi TGA1242), dessen Signal verstärkt (Verstärker Omnitronic P-250) und auf die Spulen gegeben wird. Die Spannung wird mit einem digitalen 2-Kanal Oszilloskop (Tektronix TDS 210) gemessen. Für Experimente mit statischen Magnetfeldern steht zudem eine Gleichspannungsquelle (TTi Ex1810R) zur Verfügung.

Die mit den Spulen erzeugten Magnetfelder werden mit einem Gaußmeter der Firma La-

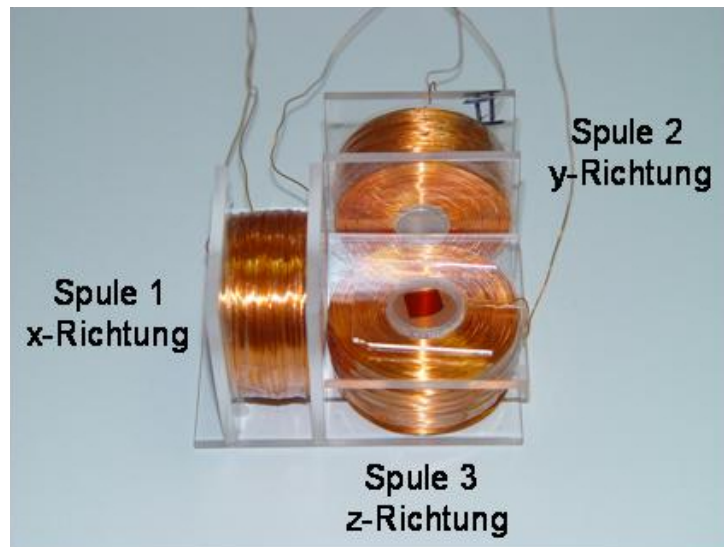


Abbildung 2.6: Spulenblock zur Erzeugung der externen Magnetfelder. Mit den drei Spulen können Magnetfelder entlang der drei Raumrichtungen x , y und z angelegt werden. Der Granatfilm befindet sich auf einem Deckglas zentral über Spule 3.

keshore, Modell 410, vermessen. Dieses besitzt einen Messfühler mit Hall-Sensor, mit dem die Felder am Ort des Films bestimmt werden können.

Als Kolloide werden paramagnetische Polystyrolpartikel ($d_{part} = 2,8\mu m$) verwendet (genaue Bezeichnung: Dynabeads M-270 Carboxylic Acid von Invitrogen). In deren Polymermatrix wird im Herstellungsprozess superparamagnetisches Material eingebracht, was zu einer magnetischen Volumenssuszeptibilität von $\chi = 0,4$ (Helseth [2007]) führt. Um die Partikel elektrostatisch zu stabilisieren, sind deren Oberflächen mit Carboxylgruppen modifiziert. In wässriger Lösung dissoziieren die Carboxylgruppen ($COOH \rightarrow COO^- + H^+$), die Partikel tragen in der Lösung eine negative elektrische Ladung.

Die Ausgangslösung hat eine Konzentration von $c_{Aus} = 2 \cdot 10^9 \text{ Partikel/ml}$, für die Experimente wird sie mit Reinstwasser $\rho > 18 M\Omega \cdot cm$ auf eine Konzentration von $c_{Exp} = 2 \cdot 10^7 \text{ Partikel/ml}$ verdünnt.

Vor jeder Messung wird der Film gründlich gereinigt und mit einem Polyelektrolyten (Polynatrium-4-Styrolsulfonat) beschichtet, um negative Ladungen an die Filmoberfläche zu bringen und ein Anheften der Kolloide zu vermeiden. Die detaillierten Prozeduren werden in Abschnitt 5.2.1 vorgestellt. Der magnetische Film wird auf einem Objektträger zentral über der z-Spule platziert und ein Tropfen der Partikellösung auf die Filmoberfläche gegeben.

Die Sättigungsmagnetisierung des für die folgenden Messungen verwendeten Granatfilms beträgt $M_s = 12,2 kA/m$. Die Wellenlänge des periodischen Streifenmusters ohne äußeres Feld ist $5,0\mu m \pm 0,3\mu m$.

2.2.3 Messungen und Ergebnisse

Charakterisierung und Erklärung der Clusterdynamik

Das Phänomen der Clusterbildung paramagnetischer Partikel bei Anlegen eines oszillierenden Magnetfeldes senkrecht zu einem ferrimagnetischen Granatfilm wurde bereits im vorherigen Abschnitt vorgestellt. Auch wenn das zugrundeliegende Transportprinzip - der Ratscheneffekt - bekannt ist, so ist noch unklar, wie die Ratsche hier funktioniert um die beobachtete Dynamik zu erklären. Als erster Schritt wird untersucht, wie die magnetische Domänenstruktur des Films durch ein äußeres Feld in z-Richtung modifiziert werden kann.

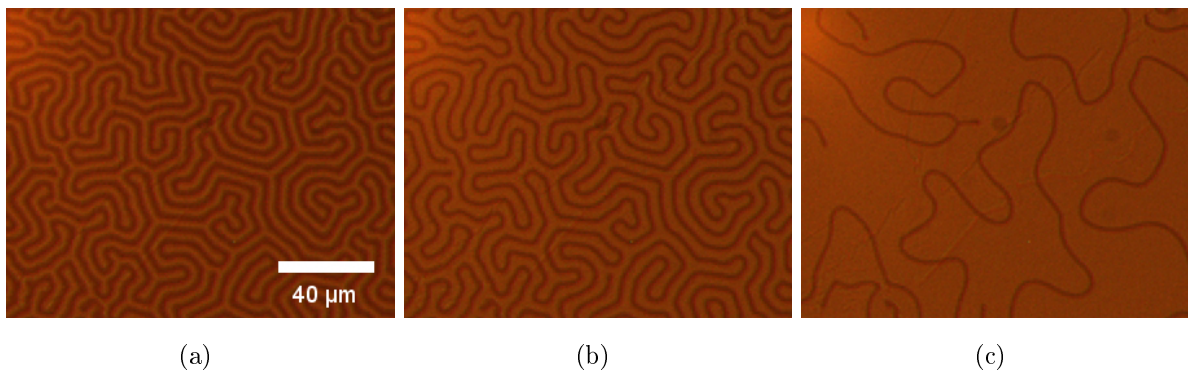


Abbildung 2.7: Aufnahme des magnetischen Streifenmusters für verschiedene Werte des externen Feldes H_z : (a) $H_z/M_s = 0$. (b) $H_z/M_s = 0,35$. (c) $H_z/M_s = 0,77$.

Abbildung 2.7(a) zeigt den Film ohne äußeres Feld. Die Wellenlänge des periodischen Streifenmusters beträgt $5,0\mu\text{m} \pm 0,3\mu\text{m}$ und die Domänen mit nach unten gerichteter Magnetisierung haben die gleiche Breite wie die mit nach oben gerichteter. Bei Anlegen eines statischen externen Feldes senkrecht zum Film wächst die Ausdehnung der Domänen mit Magnetisierung parallel zum äußeren Feld auf Kosten derer mit antiparalleler Magnetisierung. Liegt das Verhältnis von externer Feldstärke H_z zu Sättigungsmagnetisierung M_s im Bereich von $|H_z/M_s| < 0,5$ bleibt die Periodizität (d. h. die Wellenlänge) des Streifenmusters erhalten und der Zusammenhang zwischen Streifenbreite und Feld ist linear (siehe Fits in Abbildung 2.8). Weitere Erhöhung des externen Feldes führt zum Aufbrechen der periodischen Struktur, die Majoritätsdomänen beginnen stark zu wachsen, sodass die Ausdehnung einer Domäne größer als die ursprüngliche Wellenlänge wird (siehe Abbildung 2.7(c)). Die Minoritätsdomänen verändern bei diesen Feldstärken kaum noch ihre Breite, bei Erreichen der Sättigungsmagnetisierung des Films verschwinden sie komplett.

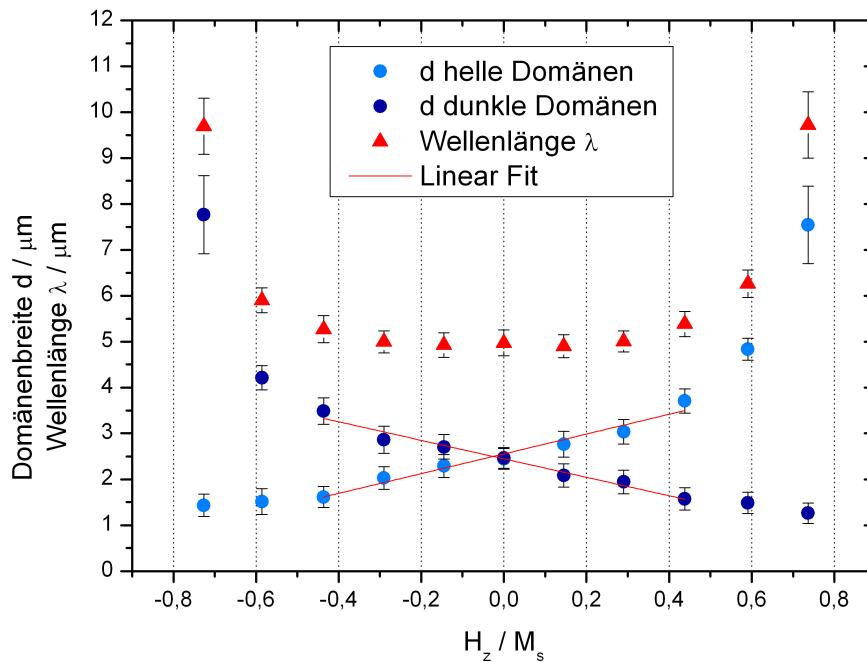


Abbildung 2.8: Domänenbreite d und Wellenlänge λ als Funktion des externen Feldes H_z . Die roten Linien sind lineare Fits der Messpunkte.

Das Anlegen eines oszillierenden externen Feldes in z -Richtung führt damit zu einem periodischen Vergrößern und Verkleinern der Domänenbreite und somit zu einer periodischen Verschiebung der Domänengrenzen.

Gibt man die paramagnetischen Partikel auf den Film und moduliert die Streifenstruktur mit einem oszillierenden externen Feld, beobachtet man die Ausbildung von Partikelclustern sowie bei weiterem Erhöhen der Feldstärke die kontinuierliche Clusterauflösung und -neubildung. Um die Partikeldynamik als Funktion der Frequenz und der Amplitude des äußeren Feldes zu charakterisieren, wird ein Phasendiagramm des Systems aufgenommen (siehe Abbildung 2.9). Insgesamt können fünf verschiedene Phasen des Systems voneinander unterschieden werden:

Zu Beginn der Messung befinden sich die Partikel nach dem Absinken an den Domänengrenzen, wo ihre magnetische Energie minimal ist (siehe Abbildung 2.11(a)). Das magnetische Moment \mathbf{m} eines paramagnetischen Partikels mit Volumen V in einem äußeren magnetischen Feld \mathbf{H} ist gegeben durch:

$$\mathbf{m} = V\chi\mathbf{H} \quad (2.1)$$

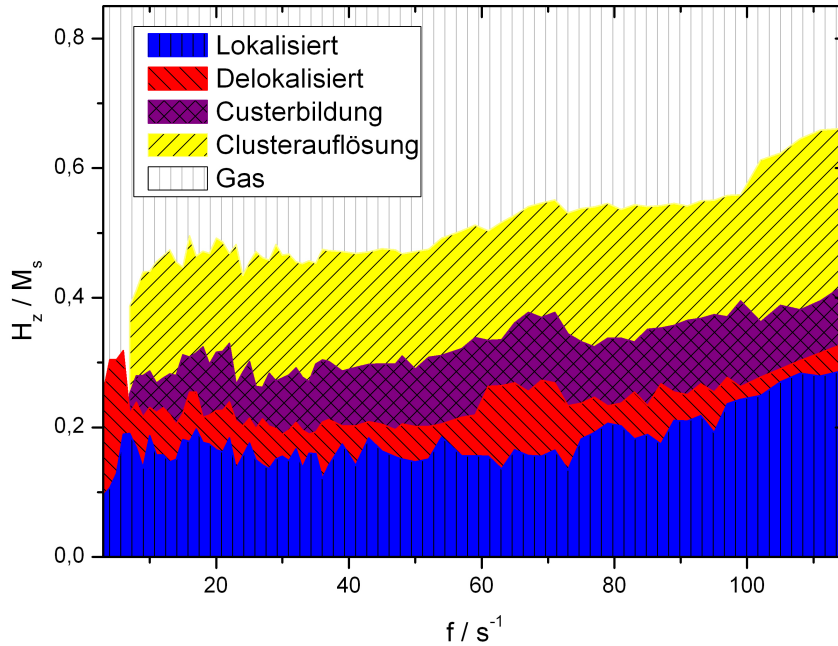


Abbildung 2.9: Phasendiagramm der Partikeldynamik: Für $H_z/M_s < 0,15$ bleiben die Partikel an den oszillierenden Domänengrenzen lokalisiert. Erhöhung von H_z führt in eine delokalisierte Phase, die Partikel beginnen zur nächsten Domänenwand zu springen und sich über die Filmoberfläche zu bewegen. Erreicht das externe Feld einen Wert von $H_z/M_s \approx 0,23$, bilden sich die ersten stabilen Clusterstrukturen aus. Bei $H_z/M_s > 0,3$ werden die Cluster instabil, die Partikel bilden Karawanen und wandern über den Film. Wird das Feld auf $H_z/M_s > 0,5$ erhöht, lösen sich die letzten Cluster und Karawanen auf, die Partikel diffundieren auf der Filmoberfläche.

Für seine magnetische Energie gilt dann:

$$E = -\mu_0 \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} \sim H^2 \quad (2.2)$$

Die Partikel positionieren sich somit an den Domänengrenzen, wo das magnetische Streufeld des Films maximal und die Energie der Partikel minimal ist. Das schrittweise Erhöhen der Feldstärke des externen Magnetfeldes führt zu einem periodischen Verschieben der Domänengrenzen mit der von außen vorgegebenen Frequenz.

Bis zu einer Feldstärke von $H_z/M_s < 0,15$ bleiben die Partikel an den oszillierenden Domänengrenzen **lokalisiert**, bei weiterer Erhöhung beginnen die ersten Partikel zu einer benachbarten Wand zu springen. Das System geht in eine **delokalisierte** Phase über. Die Kolloide bewegen sich in diesem Bereich über die Filmoberfläche, die Ausbildung von

Partikelclustern kann bei diesen Feldstärken aber noch nicht beobachtet werden. Häufig findet man im delokalisierten Bereich eine Vorzugsrichtung der Partikelbewegung, d.h. die Partikel bewegen sich beispielsweise mehrheitlich von links nach rechts. Der Grund hierfür ist, dass das externe Feld nicht exakt senkrecht zum Film anliegt und somit auch eine planare Komponente besitzt, die eine Vorzugsrichtung bestimmt.

Wird eine Feldstärke von $H_z/M_s \approx 0,23$ erreicht, bilden sich die ersten **Partikelcluster** (Abbildung 2.11(b)). Immer mehr Kolloide werden in den Clustern gefangen, die bis zu einer Feldstärke von $H_z/M_s \approx 0,3$ stetig wachsen und stabil bleiben.

Die beobachtete Dynamik lässt sich durch eine genaue Betrachtung der Krümmung der magnetischen Streifenstruktur erklären. Die Partikel bewegen sich immer entlang der Richtung konvexer Krümmung. Die konvexe Richtung kann für eine mit der Bogenlänge s parametrisierte Kurve $\mathbf{r}(s)$ wie folgt definiert werden:

Für den Tangentenvektor \mathbf{t} der Kurve gilt:

$$\mathbf{t} = \frac{d\mathbf{r}(s)}{ds}$$

Die Richtung konvexer Krümmung $\kappa \cdot \mathbf{n}$ ist dann durch die Ableitung des Tangentenvektors \mathbf{t} festgelegt (siehe Abbildung 2.10):

$$\frac{d\mathbf{t}}{ds} = \kappa \cdot \mathbf{n}$$

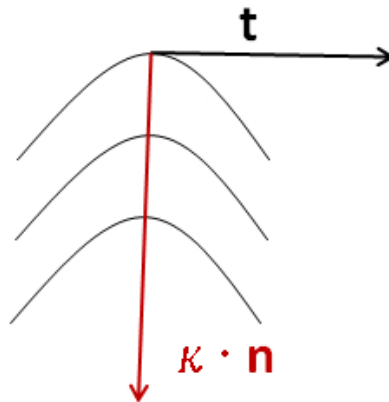


Abbildung 2.10: Abbildung zur Definition der Richtung konvexer Krümmung: Die konvexe Richtung zeigt entlang $\kappa \cdot \mathbf{n}$.

Die Cluster bilden sich an den Stellen des Films, die von in konkaver Richtung gekrümmten Streifen umgeben sind (siehe weiße Umrandung in Abbildung 2.11(a)). Die Partikel

bewegen sich entlang der konvexen Krümmung in diese „konvexen Zentren“ hinein, dort finden sie nur in konkaver Richtung gekrümmte Streifen vor. Die konkave Krümmung können sie nicht überwinden, sie werden im konvexen Zentrum gefangen und bilden ein stabiles Cluster. Bei Betrachtung der Streifenstruktur können so die Stellen, an denen Cluster entstehen, vorhergesagt werden. Auf Granatfilmen, die ein nur schwach gekrümmtes Streifenmuster ohne konvexe Zentren aufweisen, lässt sich keine Clusterbildung beobachten.

Zudem setzt die Clusterbildung erst ab einer kritischen Feldstärke des äußeren Feldes ein. Es wurde bereits erwähnt, dass sich die Partikel in der delokalisierten Phase meist entlang einer Vorzugsrichtung über den Film bewegen, da das Feld auch eine planare Komponente aufweist. Unterhalb der kritischen Feldstärke, ab der die Clusterausbildung einsetzt, werden ebenfalls mehrheitlich konvex gekrümmte Pfade bevorzugt, allerdings sind die Teilchen hier auch in der Lage, konkave Krümmungen entlang der Vorzugsrichtung zu überwinden. Die Kolloide werden so nicht in den konvexen Zentren eingesperrt, es bilden sich keine stabilen Cluster aus. Ab der kritischen Feldstärke zur Clusterbildung bewegen sich die Kolloide allerdings fast ausschließlich entlang konvex gekrümmter Pfade.

Erreicht das externe Feld einen Wert $H_z/M_s > 0,3$ werden die Partikelcluster instabil, der Prozess der **Clusterauflösung und -neubildung** setzt ein. Wird ein Cluster instabil, so bilden die darin gefangenen Kolloide eine Partikelkarawane, die über die Filmoberfläche wandert und an einer anderen Stelle ein neues Cluster formt, welches nach kurzer Zeit selbst instabil wird. Weiteres Hochfahren des Feldes führt zu immer kürzerer Lebensdauer der Cluster, man beobachtet eine kontinuierliche Clusterauflösung und anschließende Neubildung. Auf dem Film erkennt man hauptsächlich hin- und her wandernde Partikelkarawanen.

Das Phänomen der Clusterauflösung und -neubildung lässt sich ebenfalls durch die Krümmung des magnetischen Streifenmusters erklären. Die Struktur der Streifen ist nicht statisch, ein äußeres Feld bestimmter Stärke führt zu einer Umordnung der Domänenstruktur. In konkaver Richtung gekrümmte Domänenwände klappen um und öffnen einen konvex gekrümmten Kanal für die Partikel, die diesem augenblicklich folgen. Abbildung 2.11(b) zeigt ein stabiles Cluster, in Abbildung 2.11(c) wird die Feldstärke weiter erhöht. Die konkav gekrümmte Umrandung des Clusters klappt um und die Kolloide bewegen sich als Karawane entlang des in konvexer Richtung gekrümmten Fluchtwegs. Die Karawane bewegt sich solange entlang konvexer Krümmung über den Film, bis sie auf ein neues konvexes Zentrum trifft und erneut eingesperrt wird.

Die Umordnung des Streifenmusters ist kein Effekt der Partikel-Film-Wechselwirkung; betrachtet man den Film ohne die Kolloide ist die Umstrukturierung der Domänen bei den gleichen externen Feldstärken beobachtbar. Weiteres Erhöhen von H_z führt zu nahezu

permanenter Umorientierung des Streifenmusters, die konvexen Zentren bleiben nur kurze Zeit stabil, entsprechend nimmt die Lebensdauer der Cluster ab.

Ab einer Feldstärke von $H_z/M_s > 0,5$ verschwinden die letzten Clusterstrukturen und auch die Partikelkarawanen lösen sich auf (siehe Abbildung 2.11(d)). Die Partikel sind homogen verteilt und diffundieren auf der Filmoberfläche (**Gasphase**). Bei Erreichen der Gasphase beginnt das periodische Streifenmuster bereits aufzubrechen (vgl. Abbildung 2.8), weitere Erhöhung von H_z lässt die Domänen nahezu vollständig verschwinden. Es gibt in dieser Phase keine Domänenwände mehr, an denen die Teilchen sich anlagern können, die Partikel diffundieren.

Aus dem Phasendiagramm ist zu erkennen, dass die Clusterbildung erst ab einer Frequenz von $7Hz$ einsetzt. Bei kleineren Frequenzen bilden sich keine Cluster aus, das System geht direkt von der delokalisierten in die Gasphase über. Bei Frequenzen $f > 7Hz$ ist die Ausbildung der verschiedenen Phasen nahezu unabhängig von der Frequenz des externen Feldes. Es werden immer die gleichen Phasen gefunden, die sich bei der in etwa gleichen Feldstärke einstellen. Dies ist einleuchtend, da die beobachteten Transportprozesse von der Struktur des magnetischen Streifenmusters bzw. von dessen dynamischer Umorientierung gesteuert werden. Die Instabilität der Streifenstruktur ist stark von der externen Feldstärke abhängig und nahezu unabhängig von der Frequenz. Die Phasengrenzen im Diagramm verlaufen deshalb sehr flach.

Von der Frequenz des externen Feldes abhängig ist allerdings die Geschwindigkeit, mit der sich die Partikel auf der Filmoberfläche bewegen. Die Geschwindigkeiten der Kolloidkarawanen können mittels Particle-Tracking bestimmt werden. Die Partikel folgen der von außen vorgegebenen Modulation und bewegen sich mit genau einer Wellenlänge pro Periode.

Fazit

Das Phänomen der Clusterbildung, -auflösung und -neubildung beruht auf der Krümmung des magnetischen Streifenmusters und dessen dynamischer Umorientierung. Die auf den ersten Blick chaotisch anmutende Dynamik des Systems kann bei Betrachtung der Streifenkrümmung vollständig verstanden werden. Der Ratscheneffekt induziert in diesem System eine Bewegung entlang der Richtung konvexer Krümmung.

Anhand des Streifenmusters können somit die Stellen, an denen Cluster entstehen, sowie die Bahnen, entlang derer sich die Teilchen bewegen, vorhergesagt werden. Könnte man die Krümmung des Musters im Herstellungsprozess exakt kontrollieren, so wäre es möglich, die Kolloide entlang vorgegebener Bahnen über den Film zu leiten bzw. sie in Clustern zusammenzuführen.

Ähnliche Ergebnisse erzielten auch Dhar et al. [2007], die mit Ferrofluid gefüllte Makrophagen auf einem magnetischen Film, dessen Streifenmuster mit oszillierenden Magnetfeldern senkrecht zum Film moduliert wurde, untersuchten. Auch sie stellten eine bevorzugte Bewegungsrichtung entlang der konvexen Krümmung fest. In Simulationen konnten sie zeigen, dass bei periodischer Modulation des Streifenmusters sich das Energieminimum in Richtung konvexer Krümmung verschiebt. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je stärker die Krümmung der Streifen ist.

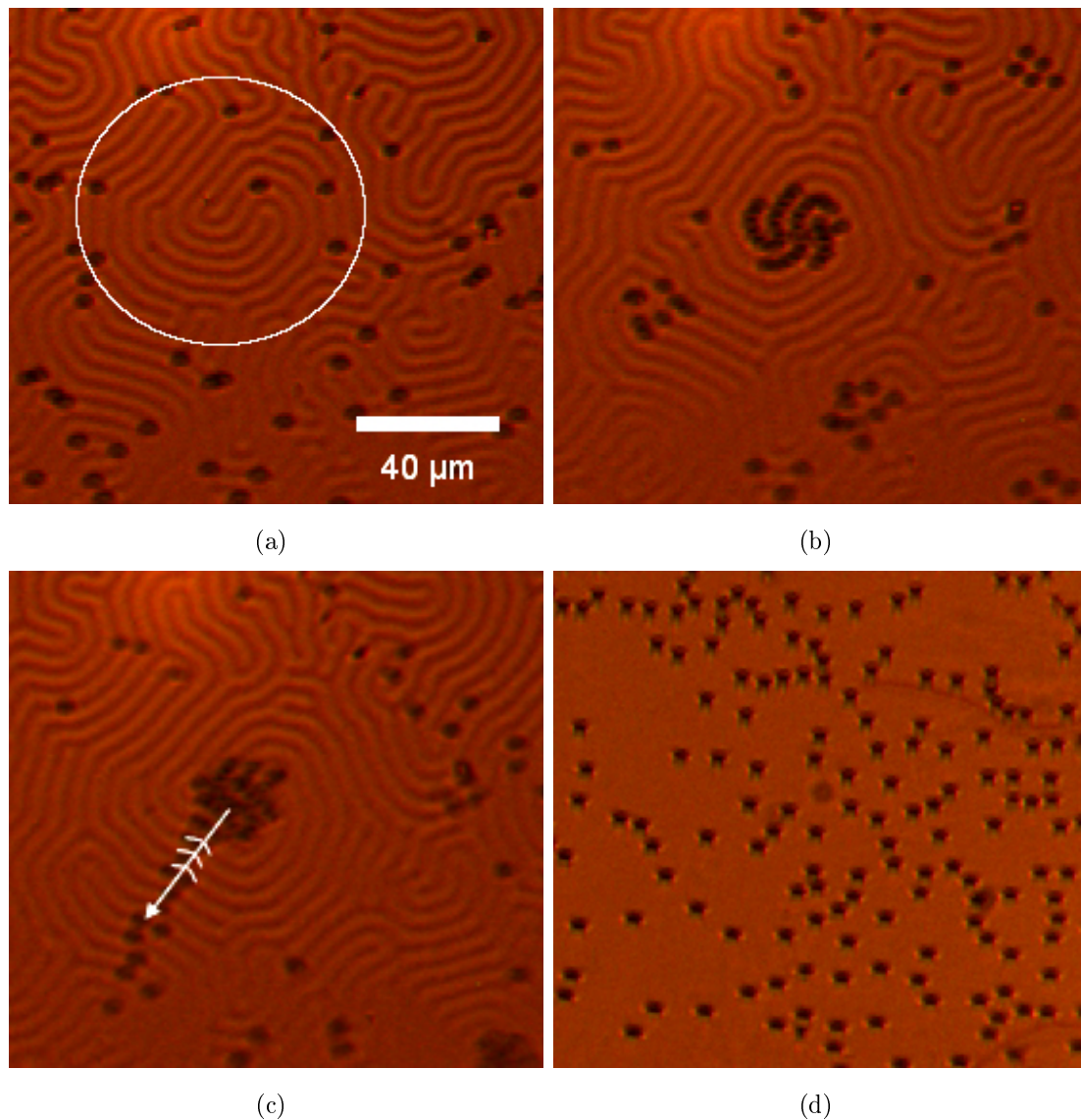


Abbildung 2.11: Aufnahmen der Partikeldynamik in den verschiedenen Phasengebieten: (a) Die Kolloide sind an den Domänengrenzen lokalisiert. Weiß umrandet ist ein „konvexes Zentrum“, also eine Stelle, an der sich aufgrund der Krümmung der Streifen ein Cluster bilden kann. (b) Für eine Feldstärke von $H_z/M_s \approx 0,23 - 0,3$ bilden an sich an Stellen, die von in konkaver Richtung gekrümmten Streifen umgeben sind, Cluster aus. (c) Für $H_z/M_s > 0,3$ werden die Cluster instabil, die Kolloide verlassen als Karawane das Cluster. Bei diesen Feldstärken orientiert sich die Streifenstruktur um, in konkaver Richtung gekrümmte Domänenwände klappen um und öffnen einen konvexen Fluchtweg für die Partikel. (d) Für $H_z/M_s > 0,5$ beginnt sich die Streifenstruktur aufzulösen, es gibt keine Domänenwände mehr, an denen die Teilchen sich anlagern können. Die Partikel diffundieren.

2.3 Transport in magnetischen Blasengittern

2.3.1 Theorie und Motivation

In diesem Abschnitt sollen Transportmechanismen kolloidaler Teilchen in magnetischen Blasengittern untersucht werden. Behandelt man einen magnetischen Granatfilm mit einer Kombination aus statischen und oszillierenden Magnetfeldern (siehe Abschnitt 2.3.2), so kann das Streifenmuster in ein metastabiles Magnetblasengitter verwandelt werden. Die Blasen sind zylindrische magnetische Domänen, deren Magnetisierung antiparallel zu der Magnetisierung des sie umgebenden Films gerichtet ist. Die Existenz von Magnetblasen in ferrimagnetischen Filmen ist seit den 70er Jahren bekannt und wurde von Thiele [1970] theoretisch erklärt. Zu dieser Zeit wurde den Magnetblasen auch beträchtliches Potential als magnetisches Speichermedium eingeräumt ("bubble memory", Metzdorf [1977]).

In der vorliegenden Arbeit sollen die magnetischen Strukturen dieser Gitter zum Transport von paramagnetischen Mikropartikeln ($d_{Part} = 1\mu m - 2,8\mu m$) verwendet werden. Die Gitterkonstante der Blasengitter beträgt $a \approx 13\mu m$ und der Blasendurchmesser $d \approx 8\mu m$. Man verfügt damit über heterogene magnetische Strukturen auf der Mikrometerskala, die durch externe Felder moduliert und zum Partikeltransport verwendet werden können. Die Blasengitter haben den Vorteil, dass man im Gegensatz zum ursprünglichen Streifenmuster des Granatfilms über symmetrische Strukturen verfügt, die Transport entlang der drei Kristallachsen ermöglichen.

Tierno et al. [2007a] konnten bereits lokalisierte und delokalisierte Bewegungsmoden paramagnetischer Partikel in Magnetblasengittern realisieren oder einen magnetischen, kolloidalen Mikromischer konstruieren (Tierno et al. [2007b]). Aufbauend auf diesen Arbeiten sollen weitere Transportmechanismen verwirklicht werden. In ersten Teil von Abschnitt 2.3.3 dieses Kapitels wird eine Methode zum kontrollierbaren Partikeltransport entlang der Gitterachsen entwickelt, in zweiten Teil des Abschnitts 2.3.3 wird ein Verfahren zur Separation von Partikeln verschiedener Größe vorgestellt.

Im folgenden Abschnitt wird der experimentelle Aufbau und das Verfahren zur Erzeugung eines magnetischen Blasengitters beschrieben.

2.3.2 Experimenteller Aufbau

Für die Experimente mit den Magnetblasengittern wird der gleiche Aufbau wie für die Messung der Clusterdynamik (siehe Abschnitt 2.2.2) verwendet. Zentrales Element ist das Polarisationsmikroskop DMLP der Marke Leica mit der aufmontierten CCD-Kamera A311fc der Firma Basler Vision Technologies. Die aufgenommenen Filme (Bildfrequenz = 25 Bilder pro Sekunde, Auflösung = 640 x 480 Pixel) werden auf einem PC (Pentium 4

Prozessor mit 2,4 GHz und 1 GB RAM) gespeichert und mit der Videobearbeitungssoftware Ulead Media Studio Pro sowie dem Bildbearbeitungsprogramm ImageJ analysiert. Die Magnetfelder werden mit dem in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Spulenblock und der Frequenzgenerator/Verstärker (TTi TGA1242/Omnitronic P-250) Kombination oder mit der Gleichspannungsquelle (TTi Ex1810R) erzeugt. Die Spannung misst ein digitales Oszilloskop (Tektronix TDS 210), die zugehörigen Magnetfelder werden mit einem Gaußmeter der Firma Lakeshore, Modell 410, ermittelt.

Als Kolloide werden paramagnetische, mit Carboxylgruppen modifizierte Polystyrolpartikel zweier verschiedener Größen verwendet. Zum einen Dynabeads M-270 Carboxylic Acid mit Durchmesser $d_{Part} = 2,8\mu m$ und zum anderen Dynabeads MyOne Carboxylic Acid mit Durchmesser $d_{Part} = 1,05\mu m$. Die magnetischen Volumenssuszeptibilitäten betragen $\chi = 0,4$ (Helseth [2007]) für die großen und $\chi = 1,1$ (Clime et al. [2007]) für die kleinen Partikel.

Die Ausgangslösungen mit Konzentrationen von $c_{Aus}(2,8\mu m) = 2 \cdot 10^9 Partikel/ml$ bzw. $c_{Aus}(1,05\mu m) = 7-12 \cdot 10^9 Partikel/ml$ werden mit Reinstwasser $\rho > 18M\Omega \cdot cm$ auf Konzentrationen von $c_{Exp} \approx 4 \cdot 10^6 Partikel/ml$ verdünnt. Auch bei diesem Experiment wird der magnetische Granatfilm vor jeder Messung gereinigt und mit einem Polyelektrolyten (Polynatrium-4-Styrolsulfonat) beschichtet, um negative Ladungen an die Grenzfläche zu bringen und so die Anheftung der Partikel zu vermeiden.

Für die Experimente mit den magnetischen Blasengittern wird ein Granatfilm mit einer Wellenlänge von $11,1\mu m \pm 0,3\mu m$ und einer Sättigungsmagnetisierung von $6,6kA/m$ eingesetzt. Der nächste Abschnitt beschreibt die Herstellung des Gitters.

Herstellung und Charakterisierung des magnetischen Blasengitters

Um aus dem stabilen Streifenmuster des Granatfilms das metastabile magnetische Blasengitter zu erzeugen, muss dieser mit einer Kombination aus statischen und oszillierenden Magnetfeldern senkrecht zum Film behandelt werden (Tierno et al. [2007a]). Dies wird durch die Verwendung zweier Spulen erreicht (siehe Abbildung 2.12(a)). Spule 2 besitzt eine konische Bohrung, die mit einem Objektträgerglas abgeschlossen ist. In diese Bohrung wird der Granatfilm gelegt (siehe Abbildung 2.12(b)). Das Verfahren zur Herstellung des Blasengitters ist folgendes: An Spule 2 wird eine Gleichspannung gelegt und die Feldstärke solange erhöht, bis die Sättigungsmagnetisierung erreicht ist. Nun wird mit Spule 1 ein oszillierendes Feld hoher Frequenz erzeugt ($f = 2kHz, H \approx 600A/m$) und das statische Magnetfeld sehr vorsichtig reduziert. Bei fortschreitender Verkleinerung erscheinen die ersten Blasenstrukturen. Wird das statische Feld langsam auf Null reduziert, erhält man das metastabile Blasengitter (siehe Abbildung 2.13(b)). Auf diese Weise können hexagonale Blasengitter mit einer Ausdehnung von bis zu 10×10 Blasen erzeugt werden. Um

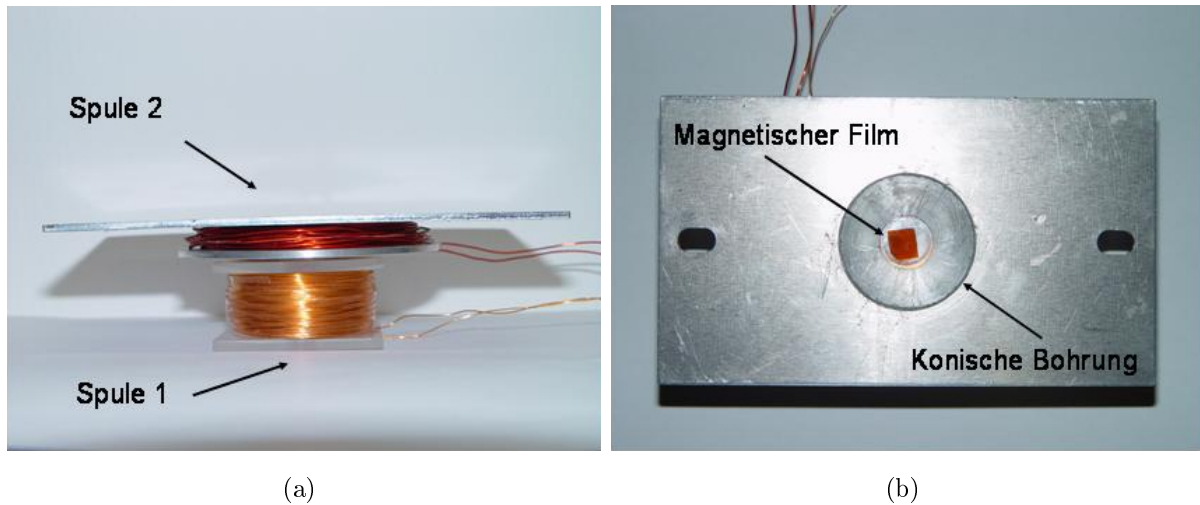


Abbildung 2.12: Aufbau zur Herstellung des magnetischen Blasengitters: Mit Spule 2 wird ein statisches, mit Spule 1 ein oszillierendes ($f = 2\text{kHz}$) Magnetfeld erzeugt. (a) Ansicht von der Seite. (b) Ansicht von oben.

das Gitter zu zerstören, muss man den Film erneut bis zur Sättigung magnetisieren und dann das externe Feld wieder auf Null reduzieren. Man erhält das Streifenmuster mit der ursprünglichen Wellenlänge λ .

Abbildung 2.13(b) zeigt eine Blasengitterstruktur in 500-facher Vergrößerung. Blau eingezeichnet ist eine Elementarzelle, die Gitterkonstante a und der Blasendurchmesser d . Ohne äußeres Feld beträgt der Blasendurchmesser $d = 8,3\mu\text{m} \pm 0,2\mu\text{m}$ und die Gitterkonstante $a = 12,6\mu\text{m} \pm 0,2\mu\text{m}$. Bei Anlegen eines externen Feldes H_z parallel (antiparallel) zur Magnetisierung der Blasen wächst (schrumpft) deren Ausdehnung (siehe Abbildungen 2.13(a) und 2.13(c)). Das Gitter wird vollständig durch seine Gitterkonstante a und den Flächenanteil der zylindrischen Domänen Φ charakterisiert (Wurlitzer et al. [2002]). Abbildung 2.14 zeigt die Gitterkonstante a und den Flächenanteil der zusammenhängenden Domänen $1 - \Phi$ als Funktion des statischen externen Feldes H_z senkrecht zum Film. Die Magnetisierung der Blasen wird hierbei in negativer z -Richtung, die Magnetisierung der sie umgebenden kontinuierlichen Domänen in positiver z -Richtung gezählt. Der Flächenanteil Φ der Blasen schrumpft linear mit wachsendem äußeren Feld H_z , wohingegen die Gitterkonstante nahezu unverändert bleibt.

2.3.3 Messungen und Ergebnisse

Partikeltransport in einem zweidimensionalen magnetischen Schieberegister

Ziel dieses Experimentes ist es, mit Hilfe der Blasengitterstruktur und entsprechend angepasster externer Magnetfelder gerichteten Transport paramagnetischer Kolloide entlang

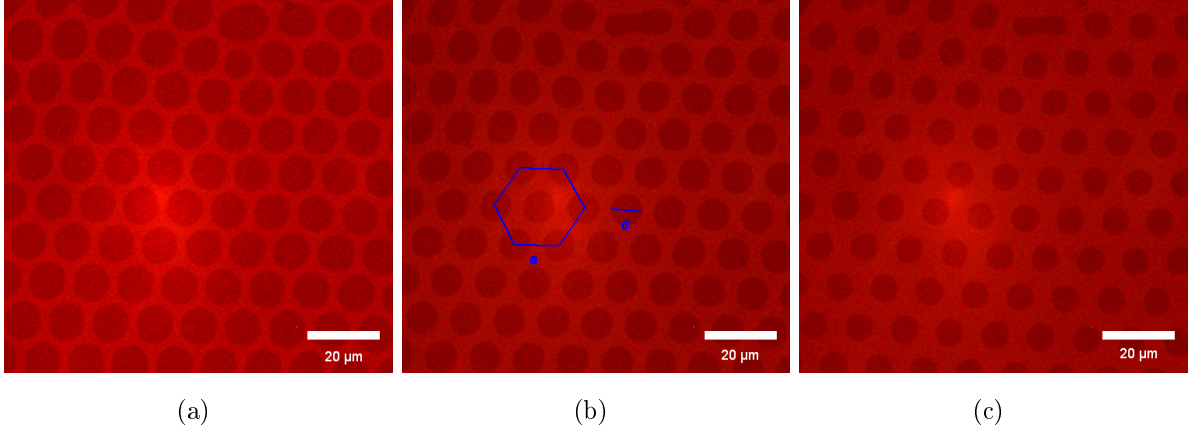


Abbildung 2.13: Aufnahme des Blasengitters für verschiedene Werte des externen Feldes H_z : (a) $H_z/M_s = -0,35$. (b) $H_z/M_s = 0$. Blau eingezeichnet sind: Eine Elementarzelle mit Gitterkonstante a und der Blasendurchmesser d . (c) $H_z/M_s = +0,35$.

der Achsen des Gitters zu ermöglichen. Konkret wird hier ein zweidimensionales magnetisches Schieberegister konstruiert, mit dem sich die Partikel entlang der drei Kristallachsen des hexagonalen Gitters in Schritten von jeweils einer Gitterkonstante bewegen lassen. Für diese Messung werden paramagnetische Partikel mit $d_{part} = 2,8 \mu\text{m}$ verwendet, von deren Lösung ein Tropfen auf den Film gegeben wird.

Das magnetische Moment \mathbf{m} eines paramagnetischen Partikels mit Volumen V in einem äußeren magnetischen Feld \mathbf{H} ist gegeben durch:

$$\mathbf{m} = V\chi\mathbf{H} \quad (2.3)$$

Für seine magnetische Energie gilt dann:

$$E = -\mu_0\mathbf{m} \cdot \mathbf{H} \sim H^2 \quad (2.4)$$

Nachdem die Partikel auf die Filmoberfläche abgesunken sind, befinden sie sich an den Rändern der Magnetblasen, wo das magnetische Streufeld des Films maximal und die Energie der Partikel minimal ist. Betrachtet man eine isolierte Blase, so besitzt das Feld zylindrische Symmetrie und jede Position entlang des Randes ist energetisch äquivalent. Durch von außen angelegte Magnetfelder kann diese Symmetrie gebrochen und Partikeltransport ermöglicht werden. Dazu werden mit Hilfe des Spulenblocks je nach gewünschter Transportrichtung oszillierende externe Felder angelegt: um entlang der x-Richtung zu transportieren, ein Feld in der (x,z) Ebene, um entlang der y-Richtung zu transportieren, ein Feld in der (y,z) Ebene.

Die externen Felder haben die Form:

$$H_{ext}(x, z) = (H_x \sin(\omega t), 0, H_z \sin(\omega t + \varphi)) \quad (2.5)$$

$$H_{ext}(y, z) = (0, H_y \sin(\omega t), H_z \sin(\omega t + \varphi)) \quad (2.6)$$

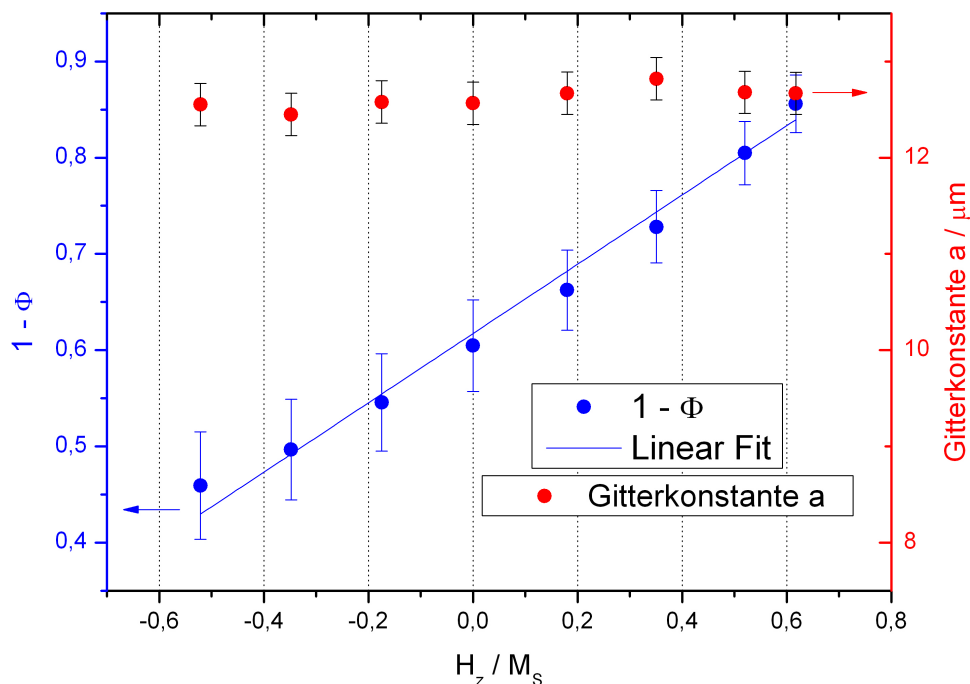


Abbildung 2.14: Flächenanteil der kontinuierlichen Domänen $1 - \Phi$ (blau) und Gitterkonstante a (rot) als Funktion von H_z . Die blaue Linie ist ein linearer Fit der Messpunkte.

mit $H_x = H_y \approx 900 \text{ A/m}$ und $H_z = 2300 \text{ A/m}$. Die Phase φ der beiden Feldkomponenten kann am Frequenzgenerator eingestellt werden.

Durch die Feldkomponente parallel zum Film (H_x bzw. H_y) ändert sich die Form der Blasen nicht, allerdings wird die Zylindersymmetrie des Feldes gebrochen. Durch das oszillierende, planare Feld wird während der halben Periodendauer $[0, \tau/2]$ ein Rand der Blase zur starken Domänengrenze, für $[\tau/2, \tau]$ hingegen der gegenüberliegende Rand (siehe Abbildung 2.15). Das Feld in x- bzw. y-Richtung allein führt damit zu einem Springen des Partikels von einem Rand der Blase zum gegenüberliegenden mit der von außen vorgegebenen Frequenz ω .

Wird nun zusätzlich die z-Komponente des Magnetfelds erhöht, so ändert sich die Größe der Magnetblasen bzw. die Größe der sie umgebenden kontinuierlichen Domänen periodisch. Bei richtiger Wahl der Phase φ springt der Partikel vom Blasenrand zur nächsten Magnetblase.

Das Funktionsprinzip des Schieberegisters zeigt Abbildung 2.15. In Abbildung 2.15(a) befindet sich ein Partikel am linken Rand einer Magnetblase. Da die planare Feldkomponente H_x nach rechts zeigt, sind die linken Blasenränder die starken Domänengrenzen,

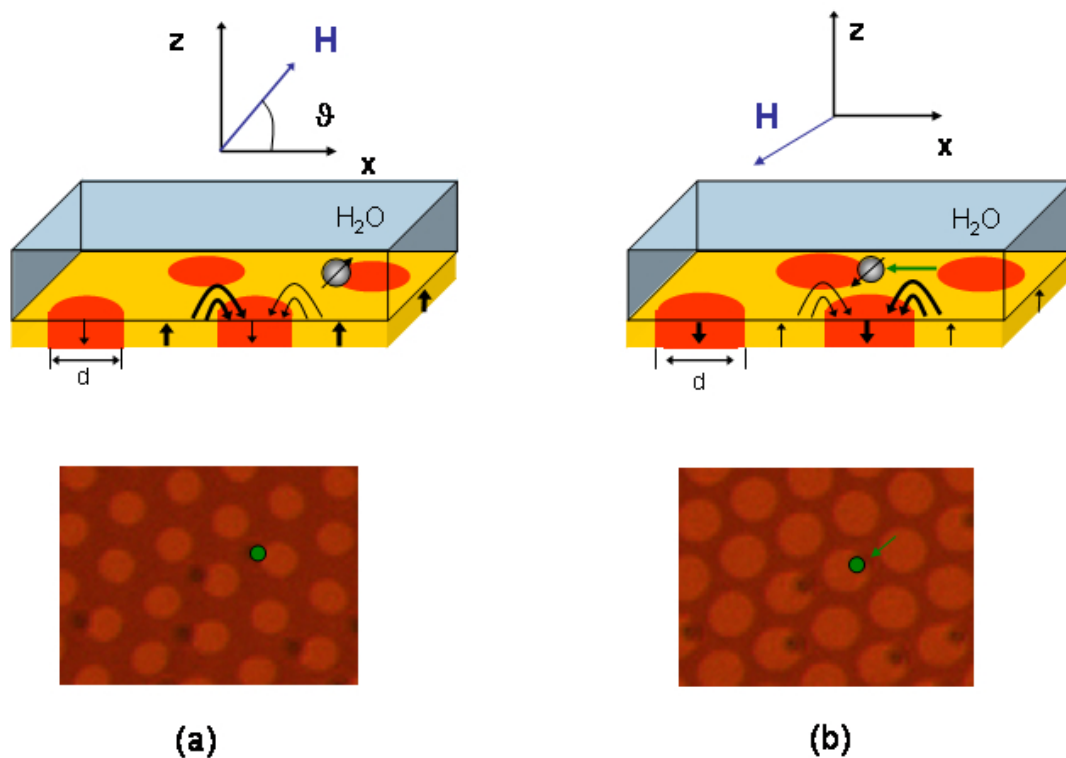


Abbildung 2.15: Funktionsprinzip des magnetischen Schieberegisters: durch die oszillierende planare Feldkomponente werden periodisch die linken bzw. die rechten Blasenränder zu starken Domänen, an welchen sich die Partikel positionieren. Durch die Feldkomponente in z -Richtung wird zusätzlich die Ausdehnung der Blasen bzw. die der kontinuierlichen Domänen periodisch geändert. Bei geeigneter Wahl der Phase springen die Partikel zur nächsten Magnetblase.

an denen sich alle Partikel positionieren. Wird nun die z -Komponente des Feldes H_z erhöht, so wächst die Ausdehnung der kontinuierlichen Domänen auf Kosten der Fläche der Magnetblasen. Dadurch erhöht die magnetische Feldstärke über der kontinuierlichen Domäne und die Partikel bewegen sich in den Zwischenraum. Bei entsprechender Wahl der Phase φ zwischen z - und x -Komponente des Feldes dreht sich zu diesem Zeitpunkt die Richtung des planaren Feldes, d. h. H_x zeigt nach links, wodurch die rechten Blasenränder zu starken Domänengrenzen werden. Die Partikel springen somit aus dem Zwischenraum an den rechten Rand der nächsten Blase (siehe Abbildung 2.15 (b)).

Die Bewegung der kolloidalen Teilchen kann durch die Korrelationsfunktion $C(\tau)$ charakterisiert werden:

$$C(\tau) = \langle (\mathbf{r}(t + \tau) - \mathbf{r}(t))^2 \rangle \sim \tau^\alpha \quad (2.7)$$

wobei $\mathbf{r}(t)$ die zweidimensionale Partikelposition und $\langle \dots \rangle$ das Zeitmittel ist.

Abbildung 2.16 zeigt die mittels Particle-Tracking gemessene Korrelationsfunktion $C(\tau)$ für ein äußeres Feld in der (x,z) Ebene. Als Funktion der Phase φ der beiden Feldkom-

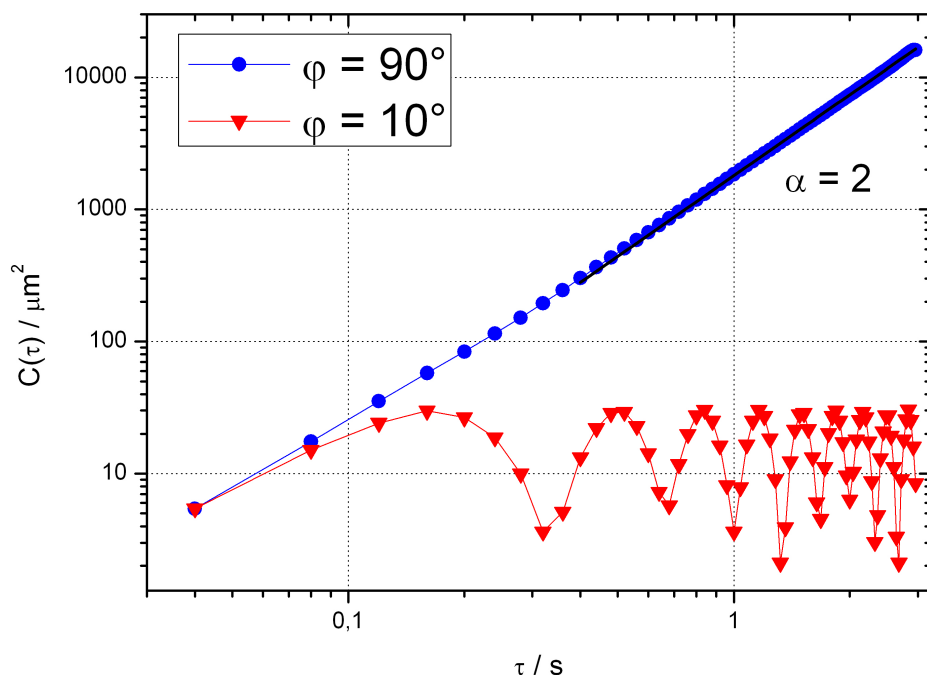


Abbildung 2.16: Korrelationsfunktion $C(\tau)$ über der Zeit τ für verschiedene Werte der Phase φ . Für $\varphi = 90^\circ$ (blau) werden die Partikel ballistisch ($\alpha = 2$) durch das Gitter transportiert. Für $\varphi = 10^\circ$ (rot) bleibt die Trajektorie innerhalb einer Magnetblase lokalisiert.

ponenten werden lokalisierte ($\alpha = 0$) und ballistische ($\alpha = 2$) Trajektorien der Partikel gefunden. In der ballistischen Bewegungsmode bewegen sich alle Kolloide exakt mit einer Gitterkonstante pro Periodendauer, d. h. bei einer Frequenz der externen Felder von $3Hz$ mit $v = 37,8\mu\text{m}/s$. Auf diese Weise können die Kolloide mit einer Schrittweite von jeweils einer Gitterkonstanten transportiert werden. Sehr ungünstige Werte von φ führen zu einer innerhalb der zylindrischen Domäne lokalisierten Bewegungsmode.

Das Blasengitter, in dem die Messungen durchgeführt werden, zeigt Abbildung 2.17. Ein-gezeichnet sind die drei Kristallachsen $(1,0)$, $(0,1)$, $(-1,1)$ und die Orientierung der planaren externen Feldkomponente x bzw. y . Eine Besonderheit ist der grün umrandete Gitterde-

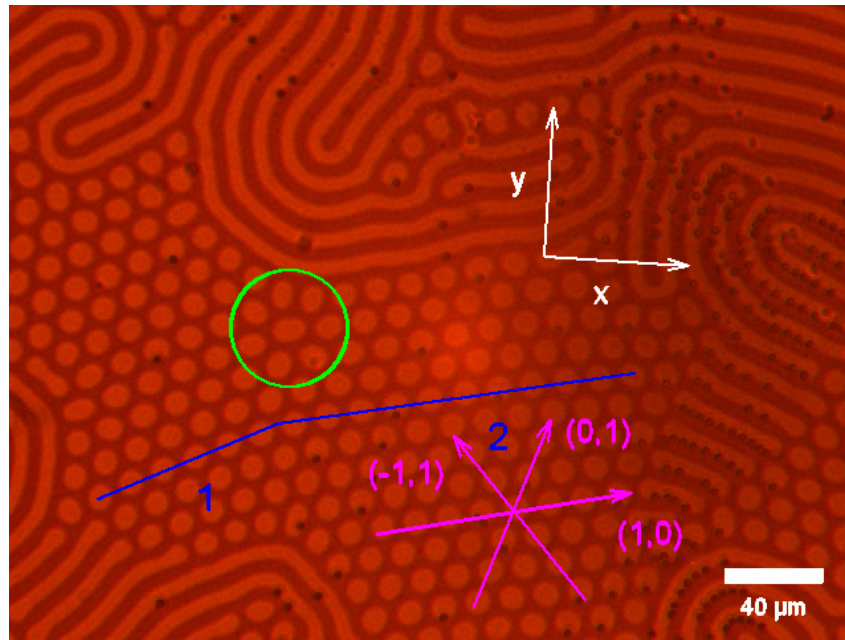


Abbildung 2.17: Aufnahme des magnetischen Blasengitters. Eingezeichnet sind: Die drei Kristallachsen (magenta) und die Richtung der externen planaren Felder x bzw. y (weiß). Grün umrandet ist ein Defekt, der zur Verkipfung des Gitters führt. Der dadurch verursachte Knick in der $(1,0)$ Achse (blau) ist deutlich zu erkennen. Das Gitter wird deshalb in zwei Bereiche (1 und 2) aufgeteilt.

fekt, der zu einer Verkipfung des Gitters führt. Die blaue Linie repräsentiert die $(1,0)$ Achse, der durch den Defekt verursachte Knick ist deutlich zu erkennen. Das Gitter wird deshalb in zwei Bereiche (1 und 2) unterteilt, die durch die verschiedene Orientierung der Kristallachsen relativ zur Richtung der externen Felder (x,y) gekennzeichnet sind.

Die Richtung des Transports wird durch zwei Parameter bestimmt. Erstens durch die Richtung der planaren externen Magnetfelder (H_x bzw. H_y) relativ zur Orientierung der Kristallachsen $(1,0)$, $(0,1)$ und $(-1,1)$. Die Richtung dieser Felder bestimmt, welche Randbereiche der Blasen starke bzw. schwache Domänen werden und gibt so die Achse der Partikelbewegung vor. Der zweite Parameter ist die Phasenbeziehung φ des Feldes in x - bzw. y -Richtung zum Feld in z -Richtung. Durch die Wahl der Phase φ lässt sich bestimmen, ob die Kolloide am linken oder rechten (bzw. oberen oder unteren) Rand der Magnetblase „abgeholt“ und damit nach links oder rechts (bzw. nach oben oder unten) transportiert werden.

Zusammenfassend lässt sich Folgendes aussagen: Durch die Wahl der Richtung der externen Felder kann festgelegt werden, entlang welcher Kristallachse der Transport erfolgt. Durch die Wahl der Phasenbeziehung φ wird die Richtung des Transports entlang dieser Achse festgelegt. Ungünstige Werte von φ führen zu einer auf einer einzelnen Magnetblase

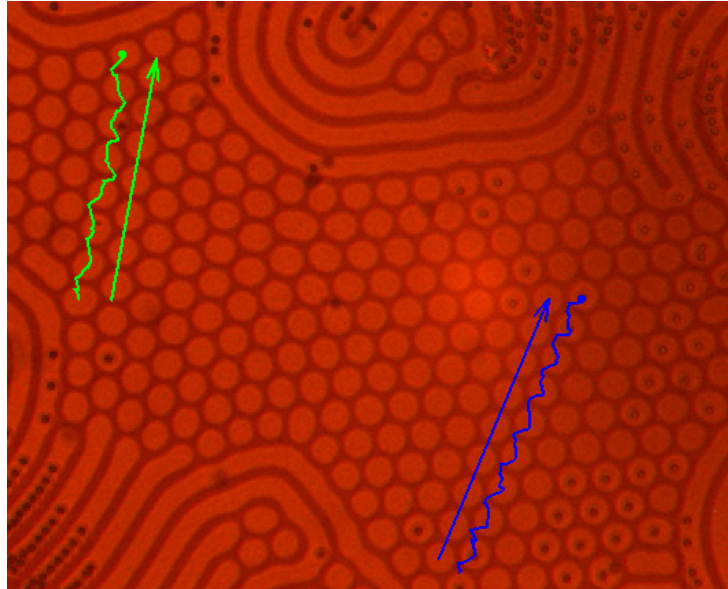
lokalisierten Bewegungsmode.

Abbildungen 2.18 und 2.19 zeigen eine Messung der Transportrichtung als Funktion der Phase φ für ein externes Feld in der (y,z) Ebene. In Abbildung 2.17 ist zu erkennen, dass die y -Achse des externen Feldes in Richtung der Kristallachse $(0,1)$ verläuft, entlang dieser Achse werden die Kolloide transportiert. Für eine Phase von $\varphi = 15^\circ - 25^\circ$ ist die Bewegung innerhalb einer Blase lokalisiert, für eine Phase von $\varphi = 25^\circ - 45^\circ$ beginnt ein Koexistenzbereich, in dem einige Kolloide lokalisiert bleiben und andere sich ballistisch zu bewegen beginnen. Für $\varphi = 45^\circ - 175^\circ$ bewegen sich alle Partikel entlang der $(0,1)$ Richtung. Weiteres Erhöhen der Phase führt wieder in einen koexistenz- und lokalisierten Bereich, auf welchen der Transport in $(0,-1)$ Richtung (für $\varphi = 215^\circ - 5^\circ$) folgt.

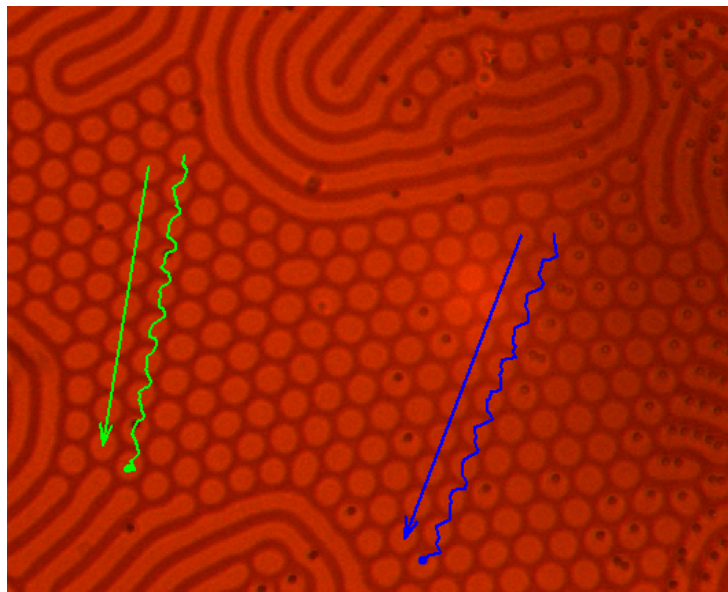
Ein ähnliches Verhalten findet sich auch für den Transport für ein äußeres Feld in x -Richtung, wobei sich hier durch die Verkipfung des Gitters aufgrund des Defektes (siehe Abbildung 2.17) eine Besonderheit ergibt. In Bereich 2 des Gitters verläuft der Transport analog wie im vorherigen Abschnitt. Durch die Orientierung des äußeren Feldes wird entlang der $(1,0)$ Achse transportiert, die Richtung lässt sich durch die Wahl der Phase festlegen.

In Bereich 1 ist das Gitter allerdings so verkippt, dass die vom äußeren Feld vorgegebene Vorzugsrichtung nicht mehr eindeutig ist. Hier findet man für $\varphi = 30^\circ - 185^\circ$ Transport entlang der $(-1,0)$ Achse, für $\varphi = 270^\circ - 355^\circ$ hingegen Transport entlang der $(1,-1)$ Achse (siehe Abbildungen 2.20 und 2.21).

Beim Übergang von Bereich 1 in Bereich 2 wird für eine Phase von $\varphi = 300^\circ$ damit entlang verschiedener Kristallachsen transportiert, ohne dass sich etwas an der Orientierung des äußeren Feldes geändert hat (siehe Abbildung 2.20(b)). Die Kolloide bewegen sich entlang einer Kurve durch das Gitter. Insbesondere ergibt sich dadurch die Möglichkeit, durch gezieltes Einbringen von Defekten eine Verkipfung des Gitters herbeizuführen und so vorgegebene Pfade der Teilchen durchs Gitter zu schneiden. Damit könnten die Kolloide ohne Änderung der Orientierung des äußeren Feldes entlang verschiedener Kristallrichtungen durch das Gitter bewegt werden.



(a)



(b)

Abbildung 2.18: *Transport für ein externes Feld in der (y,z) Ebene: Trajektorie zweier Partikel entlang der $(0,1)$ (a) bzw. $(0,-1)$ Achse (b). Die Phase in (a) ist $\varphi = 90^\circ$ und in (b) $\varphi = 270^\circ$.*

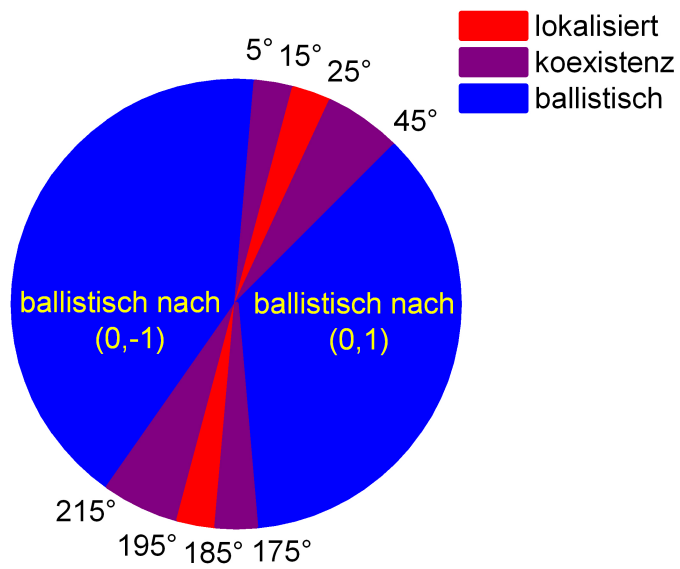
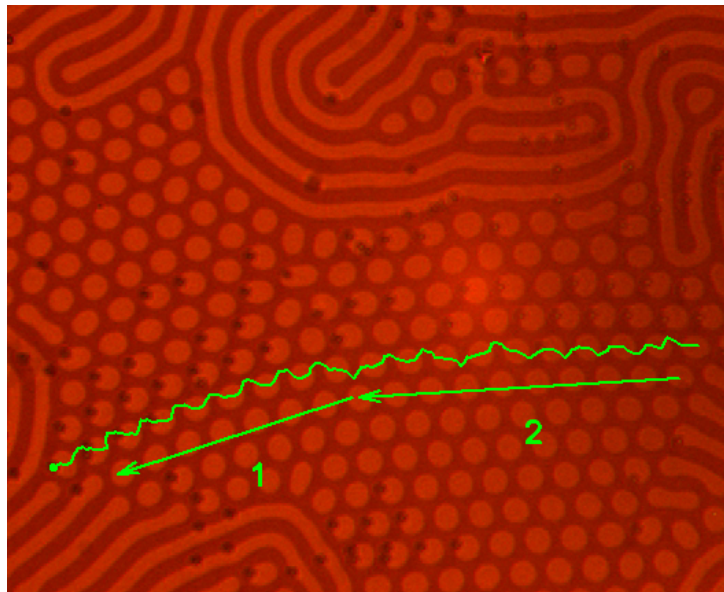
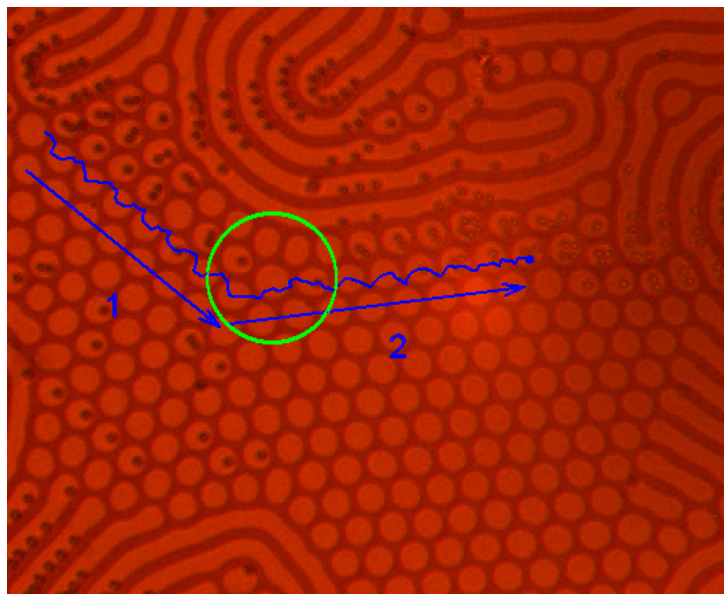


Abbildung 2.19: Transportrichtung als Funktion der Phase φ für ein externes Feld in der (y,z) Ebene.



(a)



(b)

Abbildung 2.20: *Transport für ein externes Feld in der (x,z) Ebene: (a) Trajektorie eines Partikels entlang der $(-1,0)$ Achse für eine Phase von $\varphi = 90^\circ$. (b) Aufgrund der durch den Defekt verursachten Verkippung des Gitters findet man für eine Phase von $\varphi = 300^\circ$ im Bereich 1 des Gitters Transport entlang der $(1,-1)$ Achse, im Bereich 2 hingegen entlang der $(1,0)$ Richtung.*

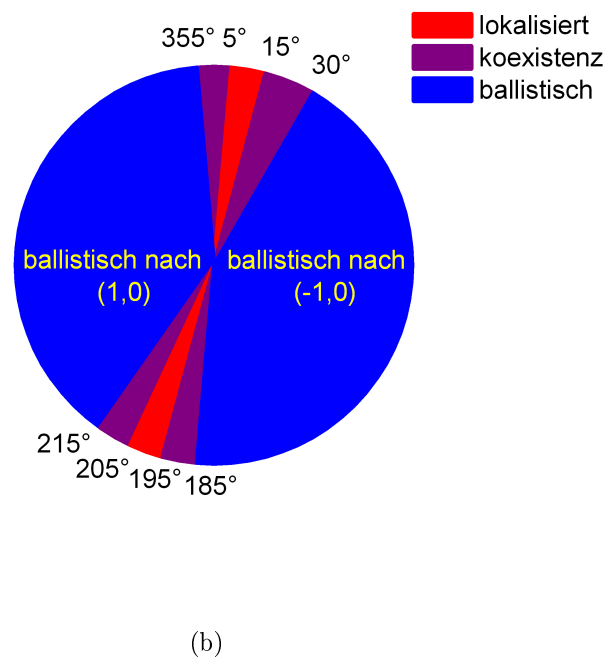
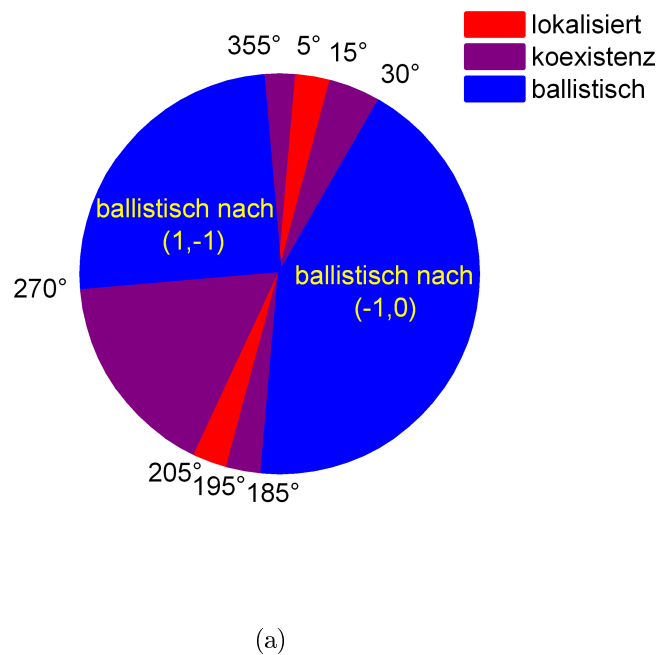


Abbildung 2.21: Transportrichtung als Funktion der Phase φ für ein externes Feld in der (x,z) Ebene: (a) Transportrichtung im Bereich 1 des Gitters (siehe Abbildung 2.17). Aufgrund der durch den Defekt verursachten Verkippung des Gitters findet man in diesem Bereich Transport entlang verschiedener Gitterachsen. (b) Transportrichtung als Funktion der Phase φ im Bereich 2 des Gitters.

Transport und Separation kolloidaler Teilchen in einem magnetischen Blasengitter

In diesem Kapitel soll die magnetische Blasengitterstruktur zur Trennung und Sortierung kolloidaler Teilchen verschiedener Größen verwendet werden. Tierno et al. [2007a] konnten durch Modulation der Blasengitterstruktur mit externen magnetischen Feldern bereits lokalisierte und delokalisierte Bewegungsmoden paramagnetischer Partikel realisieren. Ausgehend von diesen Experimenten sollen in dieser Arbeit Methoden zur Trennung kolloidaler Teilchen entwickelt werden. Hierfür werden paramagnetische, mit Carboxylgruppen modifizierte Partikel zweier verschiedener Größen verwendet: zum einen Dynabeads M-270 Carboxylic Acid ($\chi = 0,4$) mit Durchmesser $d_{Part} = 2,8\mu m$ und Dynabeads MyOne Carboxylic Acid ($\chi = 1,1$) mit Durchmesser $d_{Part} = 1,05\mu m$, von denen 1 Tropfen auf den Film gegeben wird.

Nachdem die Teilchen auf die Filmoberfläche abgesunken sind, befinden sie sich an den Domänengrenzen, wo das magnetische Streufeld des Films maximal und die Energie der paramagnetischen Partikel minimal ist. Um die Partikel zu transportieren und später zu separieren, wird mit den drei Spulen ein Magnetfeld der Form:

$$\mathbf{H}_{ext} = \hat{H}[\cos\vartheta\mathbf{e}_z + \sin\vartheta(\cos(\omega t)\mathbf{e}_x + \sin(\omega t)\mathbf{e}_y)] \quad (2.8)$$

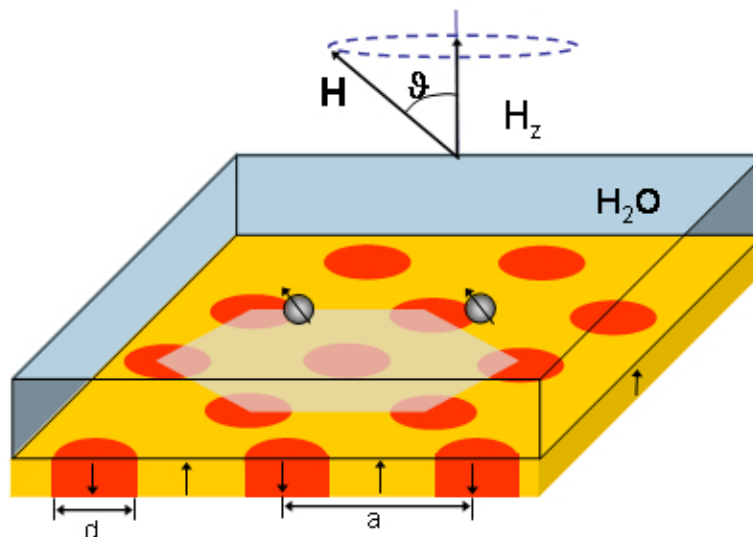


Abbildung 2.22: Skizze eines magnetischen Blasengitters mit Blasendurchmesser d und Gitterkonstante a . Hell schraffiert ist eine Elementarzelle. Das äußere Feld \mathbf{H}_{ext} rotiert unter dem Winkel ϑ mit der Frequenz ω um die z -Achse.

angelegt (siehe Abbildung 2.22). Durch die rotierende, planare Komponente des Feldes $H_{xy} = 1115 \text{ A/m}$ wird die Form der Magnetblasen nicht geändert. Die Rotationsfrequenz ω beträgt bei allen Messungen $18,9 \text{ s}^{-1}$. Durch Variation der statischen Komponente senkrecht zum Film $H_z = \hat{H} \cos \vartheta$ hingegen kann die Größe der Blasen verändert werden. Zunächst werden nur die großen Partikel auf den Film gegeben und deren Transportmoden untersucht. Die Bewegung der Partikel lässt sich durch die Korrelationsfunktion $C(\tau)$ charakterisieren:

$$C(\tau) = \langle (\mathbf{r}(t + \tau) - \mathbf{r}(t))^2 \rangle \sim \tau^\alpha \quad (2.9)$$

In Abhängigkeit von H_z können verschiedene lokalisierte und delokalisierte Bewegungsmoden der Kolloide beobachtet werden. Die Fitexponenten α für verschiedene Werte von H_z zeigt Abbildung 2.23, die dazugehörigen Trajektorien zeigen Abbildungen 2.24(a) - 2.24(d).

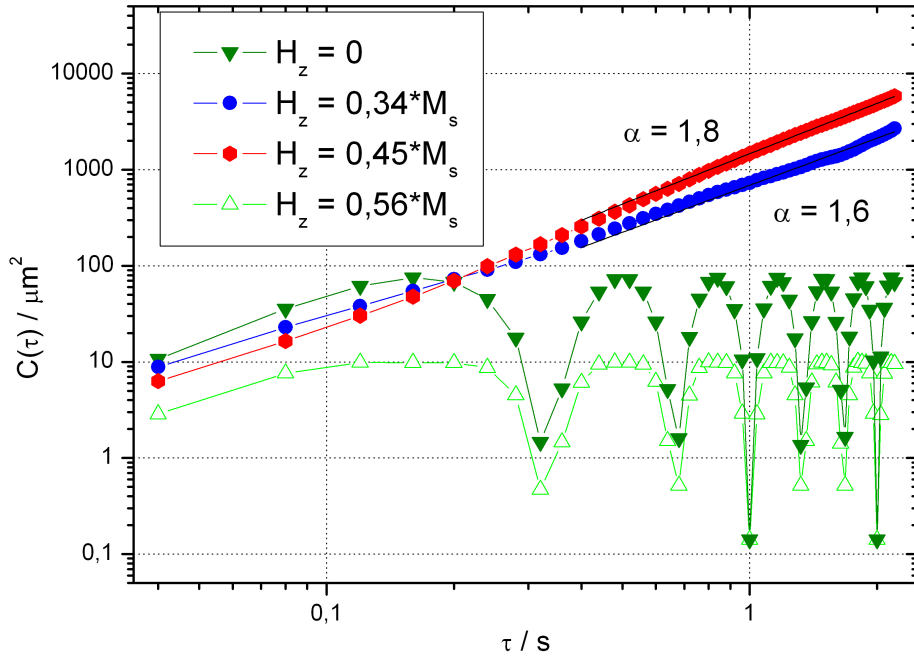


Abbildung 2.23: Korrelationsfunktion $C(\tau)$ über der Zeit τ für verschiedene Werte von H_z ($\omega = 18,9 \text{ s}^{-1}$, $H_{xy} = 1115 \text{ A/m}$). Die schwarzen Linien sind Fits mit einer Potenzfunktion der superdiffusiven (blau) bzw. der ballistischen Bewegungsmoden (rot). Die dunkelgrünen gefüllten Dreiecke gehören zu den Kreis-, die hellgrünen zu den Dreiecksbahnen.

Die in dieser Arbeit gefundene Dynamik wurde auch von Tierno et al. [2007a] beschrieben und von Soba et al. [2008] theoretisch verstanden und simuliert. Insgesamt treten

vier verschiedene Bewegungsmoden in Abhängigkeit von H_z auf. Für $0 < H_z/M_s < 0,26$ folgen die Partikel einer lokalisierten Kreisbahn ($\alpha = 0$) auf dem Magnetblasenrand mit der von außen vorgegebenen Frequenz ω (siehe Abbildung 2.24(a)). Durch die in der (x,y) Ebene rotierende Feldkomponente wird das magnetische Streufeld des Films an einem periodisch umlaufenden Punkt des Blasenrands verstärkt und die Kolloide folgen dieser externen Modulation.

Bei weiterer Erhöhung von H_z wird der Blasendurchmesser kleiner, die lokalisierte Partikelbahn wird instabil. Soba et al. [2008] konnten zeigen, dass ein Erhöhen von H_z die Energieminima an den Blasenrändern verbreitert und die Minima zweier benachbarter Blasenränder näher zusammenbringt. Die Partikel springen zum nächsten Blasenrand, wo sie das nähere Energieminimum finden. Dies ist möglich, da der Partikel dem auf dem Blasenrand umlaufenden Energieminimum aufgrund von viskoser Reibung nicht instantan folgen kann. Das nähere Minimum findet sich deshalb nicht am Rand der gleichen, sondern am Rand der nächsten Magnetblase. Der Bereich zwischen $0,27 < H_z/M_s < 0,37$ ist im Langzeitlimit durch superdiffusive Bewegung ($\alpha = 1,4 - 1,6$) gekennzeichnet, die Kolloide umrunden meist eine halbe Blase bevor sie zur nächsten springen, wobei sie auch für kurze Zeit zwischen zwei Blasen gefangen werden können (siehe Abbildung 2.24(c)). Erreicht das äußere Feld einen Wert $H_z/M_s > 0,37$, wird die Partikelbahn nahezu ballistisch ($\alpha = 1,8$). Eine typische Trajektorie zeigt Abbildung 2.24(d).

Zwischen $0,47 < H_z/M_s < 0,54$ wird die Bewegung wieder superdiffusiv, für $H_z/M_s > 0,54$ beginnt ein zweiter lokalisierter Bereich. Die Kolloide bewegen sich auf Dreiecksbahnen zwischen drei Blasen (Abbildung 2.24(b)).

Hierbei ist anzumerken, dass die Übergänge zwischen den verschiedenen Bewegungsmoden immer durch einen Koexistenzbereich gekennzeichnet sind. Z. B. bleiben einige Partikel auf Kreisbahnen lokalisiert, während andere schon in die superdiffusive Bewegung übergehen. Im ballistischen Bereich wird Bewegung entlang aller 6 Kristallrichtungen beobachtet. Die Bewegungsrichtung des Partikels wird durch seine anfängliche Position relativ zu H_{xy} bestimmt. Die in diesem Abschnitt vorgestellte Dynamik soll nun verwendet werden, um Kolloide verschiedener Größen voneinander zu trennen.

Die Idee zur Partikelseparation ist folgende:

Die Energie eines paramagnetischen Partikels in einem Magnetfeld ist gegeben durch: $E = -\mu_0 \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} \sim H^2$. An den Blasenrändern direkt an der Filmoberfläche besitzt das magnetische Streufeld des Films eine Singularität, d.h. $\lim_{z \rightarrow 0} H = \infty$. Je näher ein Partikel an die Filmoberfläche kommt, desto geringer wird seine magnetische Energie. Der Schwerpunkt des kleinen Partikels ($d_{part} = 1,05 \mu m$) befindet sich aufgrund seines geringeren Durchmessers näher an der Singularität und damit in einer tieferen Potentialmulde.

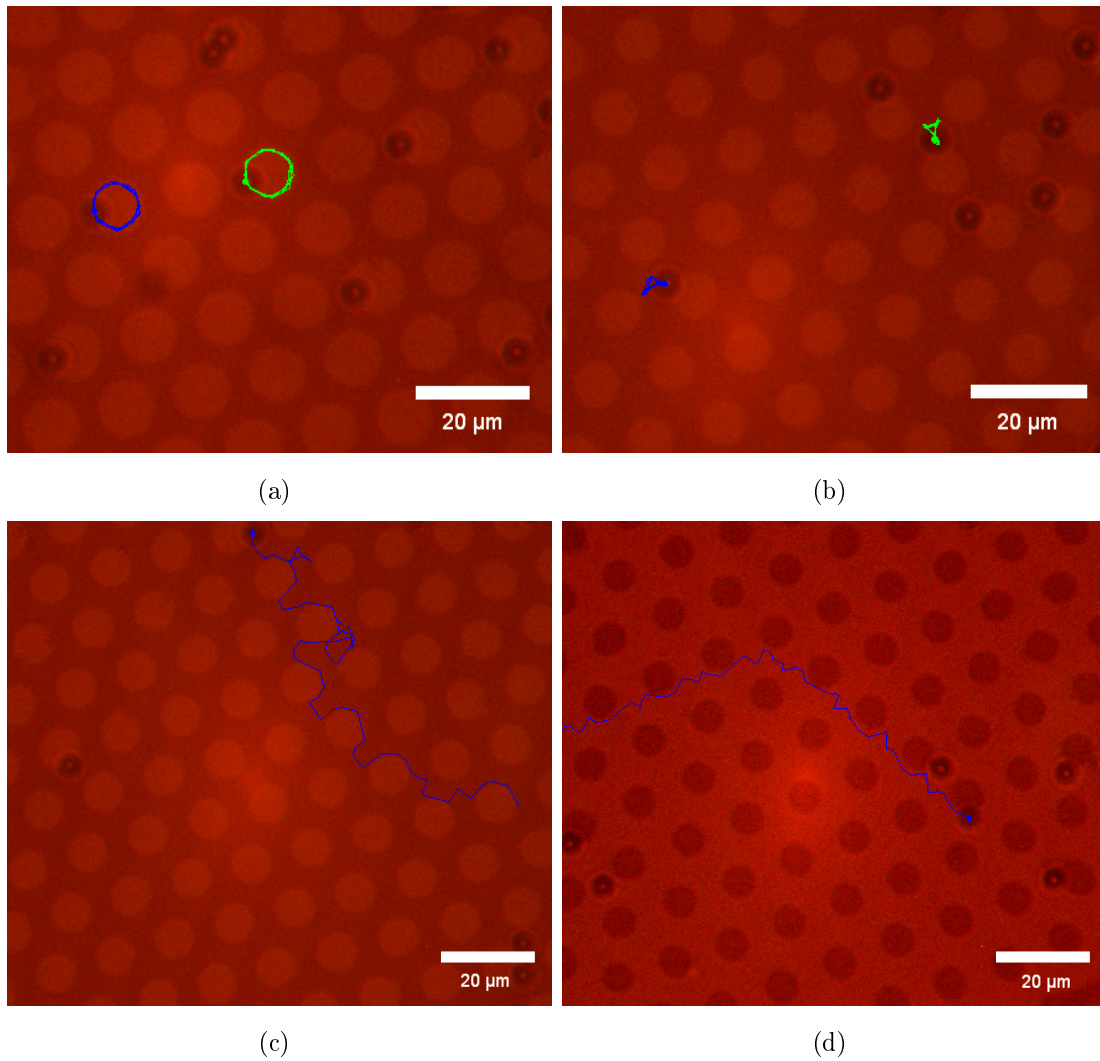


Abbildung 2.24: Lokalisierte (a,b) und delokalisierte (c,d) Trajektorien paramagnetischer Partikel ($d_{\text{Part}} = 2,8\mu\text{m}$) als Funktion des äußeren Feldes H_z/M_s . (a) $H_z/M_s = 0$: lokalisierte Bewegung entlang einer Kreisbahn auf dem Blasenrand. (b) $H_z/M_s = 0,56$: lokalisierte Bewegung entlang einer Dreiecksbahn zwischen drei Blasen. (c) $H_z/M_s = 0,34$: superdiffusive Bewegung durch das Gitter. (d) $H_z/M_s = 0,45$: ballistische Bewegung durch das Gitter.

Entsprechend schwerer wird es sein, die kleinen Kolloide von den lokalisierten Kreisbahnen zu lösen und in eine delokalisierte Bewegung durch das Gitter zu überführen.

Durch Variation des äußeren Feldes H_z sollte es möglich sein, die großen Kolloide zu bewegen, während die kleinen lokalisiert bleiben und für wachsendes H_z die kleinen zu transportieren, während die großen sich schon in der zweiten lokalisierten Phase (der Dreiecksbahn) befinden. Durch die Wahl von H_z könnten so Kolloide verschiedener Größe separiert werden.

Abbildung 2.25(a) zeigt einen $d_{part} = 1,05\mu m$ Partikel (grün) und einen $d_{part} = 2,8\mu m$ Partikel (blau) für $H_z/M_s = 0$. Die Kolloide folgen einer Kreisbahn am Blasenrand mit der von außen vorgegebenen Frequenz ω . Abbildung 2.25(b) zeigt die gleichen Teilchen für $H_z/M_s = 0,28$. Der kleine Partikel bleibt auf der Kreisbahn lokalisiert, während sich der große superdiffusiv durch das Gitter bewegt. Bei weiterer Erhöhung von H_z durchläuft der große Partikel die vorgestellten Bewegungsmoden, der kleine Partikel bleibt aber für alle erreichbaren Werte von H_z auf der Kreisbahn lokalisiert. Mit einem externen Feld nach Gleichung 2.8 ist es somit nicht möglich, die kleinen Kolloide auf eine delokalisierte Bahn zu zwingen. Auch bei Variation von ω oder H_{xy} bleibt der kleine Partikel lokalisiert. Durch die hier vorgestellte Methode können somit die $d_{part} = 2,8\mu m$ von den $d_{part} = 1,05\mu m$ Partikeln separiert werden, indem man die großen Partikel bewegt und die kleinen auf Kreisbahnen festhält. Der umgekehrte Prozess, nämlich die großen Partikel zu lokalisieren und die kleinen zu bewegen, ließ sich nicht realisieren.

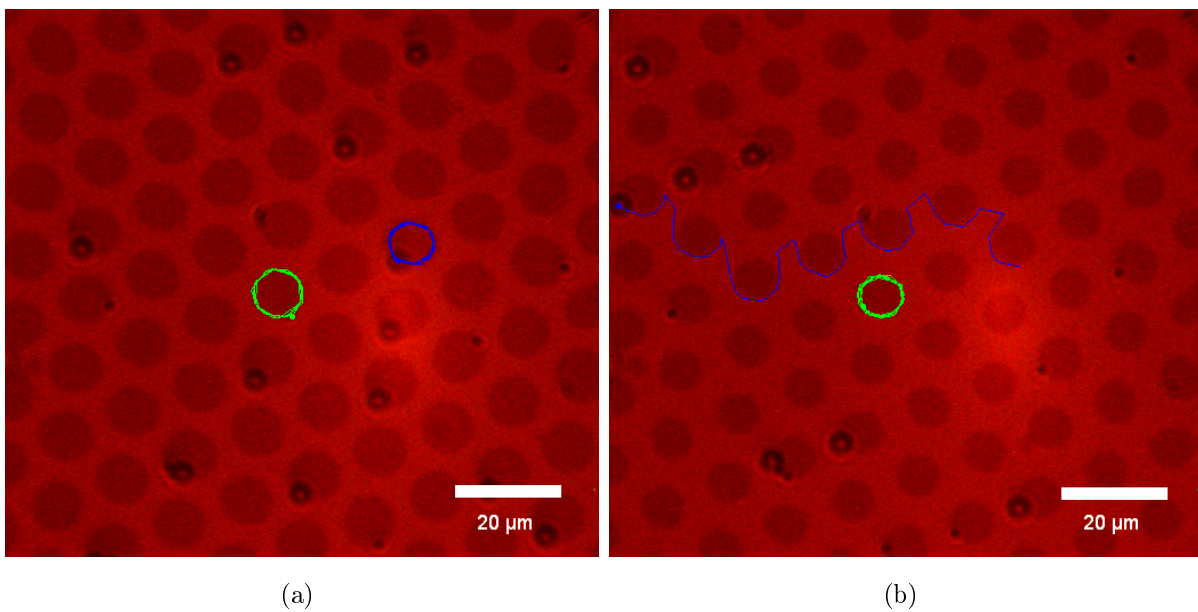


Abbildung 2.25: *Trajektorien zweier verschieden großer Partikel (grün: $d_{\text{part}} = 1,05\mu\text{m}$, blau: $d_{\text{part}} = 2,8\mu\text{m}$) als Funktion des externen Feldes H_z/M_s . (a) $H_z/M_s = 0$: beide Partikel bewegen sich lokalisiert entlang einer Kreisbahn auf dem Blasenrand. (b) $H_z/M_s = 0,28$: Der große Partikel (blau) bewegt sich superdiffusiv durch das Gitter, der kleine (grün) bleibt lokalisiert.*

Kapitel 3

Mikropartikel an der Wasser-Luft Grenzfläche

3.1 Theorie und Motivation

In diesem Kapitel wird die Diffusion von geladenen Mikropartikeln ($d = 500nm$) an der Wasser-Luft Grenzfläche als Funktion der Ionenstärke des Wassers untersucht. Im Gegensatz zum vorherigen Kapitel, in dem die Kolloide durch externe Felder transportiert wurden, gilt das Interesse hier der reinen Diffusionsbewegung. An Grenzflächen entstehen durch die auf zwei Dimensionen beschränkte Geometrie und die Ladung der Partikel einige interessante Effekte, die bis heute noch nicht vollständig verstanden sind. Geladene Kolloide an der Wasser-Luft Grenzfläche werden durch eine langreichweitige, dipolar-elektrische Abstoßung stabilisiert. Aufgrund der im Wasser vorhandenen Gegenionen tragen die Partikel senkrecht zur Grenzfläche gerichtete, parallele Dipolmomente, die zur wechselseitigen Abstoßung führen (Pieranski [1980]). Ruiz-García et al. [1998] oder auch Chen et al. [2005] fanden allerdings stabile Strukturen geladener Partikel mit einem Gleichgewichtsabstand von einigen Partikeldurchmessern an der Wasser-Luft Grenzfläche (siehe Abbildung 3.1). Attraktive Van-der-Waals Kräfte sind zu kurzreichweitig, um die Beobachtungen zu erklären; es muss eine weitere, attraktive und langreichweitige Wechselwirkung existieren, welche die dipolare Abstoßung ausbalanciert.

Die Ursache dieser attraktiven Wechselwirkung ist bis heute nicht vollständig geklärt. Eine Erklärung sind Kapillarwechselwirkungen, die von Deformationen der Grenzfläche hervorgerufen werden (siehe Abbildung 3.2). Die langreichweitige Anziehung resultiert dann aus einer Überlappung der beiden Meniskii der Partikel.

Im Falle von Mikrometerpartikeln ist die Gravitationskraft, welche die Partikel ins Wasser zieht, allerdings zu schwach um eine ausreichende Deformation der Grenzfläche hervorzurufen. Ein anderer möglicher Ursprung der Grenzflächendeformation wurde von Nikolaides

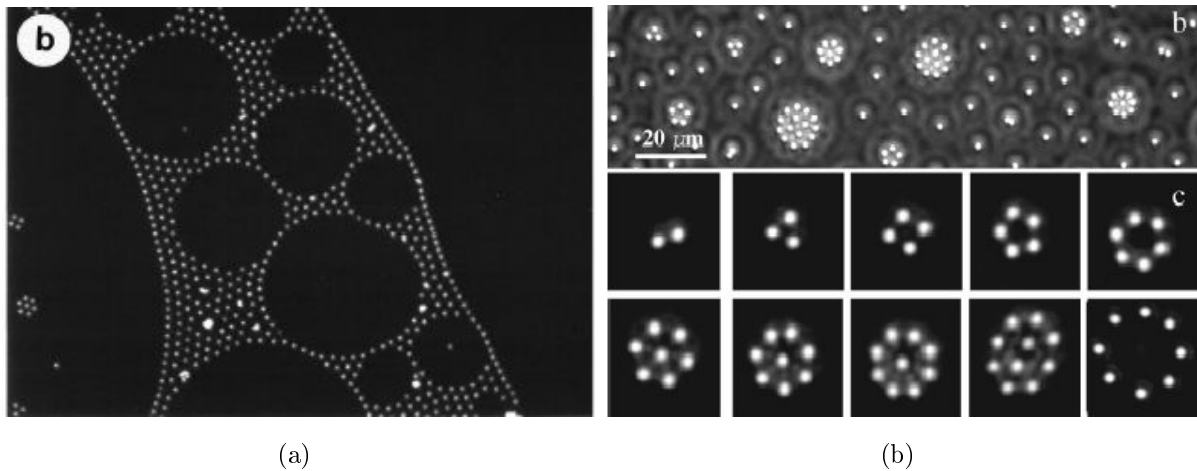


Abbildung 3.1: *Strukturen geladener Mikropartikel an der Wasser-Luft Grenzfläche: (a) aus Ruiz-García et al. [1998] (b) aus Chen et al. [2005].*

et al. [2002] vorgeschlagen, die hexagonale Partikelstrukturen an der Wasser-Öl Grenzfläche beobachteten. Ihrer Meinung nach ist die Kraft, welche die Deformation hervorruft, elektrostatischen und nicht gravitatorischen Ursprungs. Aufgrund der großen Differenz der Dielektrizitätszahlen von Luft $\varepsilon_{Luft} \approx 1$ und Wasser $\varepsilon_{Wasser} \approx 80$ entsteht in einem elektrischen Feld ein elektrostatischer Druck auf die Grenzfläche. Die Energiedichte des elektrischen Feldes, das von einem geladenen Partikel hervorgerufen wird, ist gegeben durch:

$$\omega = \frac{1}{2} \varepsilon \varepsilon_0 E^2 \quad (3.1)$$

ε_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Im Wasser ist die elektrostatische Energiedichte damit 80 mal kleiner als in der Luft. Das System kann seine elektrostatische Energie absenken, indem der Partikel tiefer in das Wasser eintaucht. Dies führt zu einer Kraft, die den Partikel ins Wasser zieht. Dieses elektrostatische Eintauchen, von Danov et al. [2004] „Electrodipping“ getauft, deformiert die Grenzfläche und kann die attraktive Kapillarkraft hervorrufen, die die dipolare Abstoßung ausbalanciert und die stabilen Strukturen aus Abbildung 3.1 möglich macht. Hier ist allerdings anzumerken, dass noch umstritten ist, ob die Electrodipping Effekte in der Lage sind, eine ausreichende starke Deformation zu gewährleisten um die Anziehung zu erklären. Der Electrodipping-Kraft wirkt eine Kapillarkraft entgegen, da die deformierte Oberfläche eine größere Oberflächenenergie besitzt. Rechnungen von Oettel and Dietrich [2008] ergaben, dass die attraktive Kapillarwechselwirkung um einen Faktor 10 kleiner ist als die dipolare Abstoßung. In ihrer Analyse wird das Wasser allerdings als strukturloses Fluid behandelt. An der Grenzfläche sind die Wassermoleküle aber so orientiert, dass die Wasserstoffatome in Richtung Luft zeigen (Feller et al. [1996]), wodurch die elektrostati-

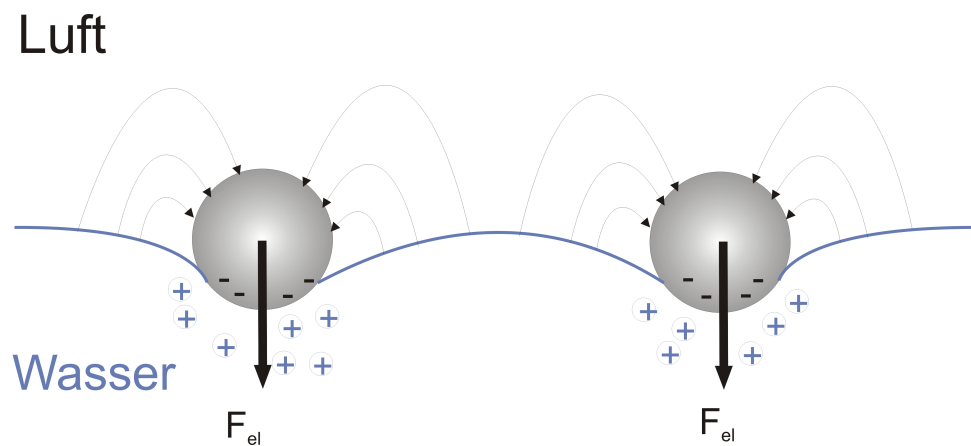


Abbildung 3.2: Skizze zweier geladener Mikropartikel an der Wasser-Luft Grenzfläche. Aufgrund der großen Differenz der Dielektrizitätszahlen von Luft $\epsilon_{Luft} \approx 1$ und Wasser $\epsilon_{Wasser} \approx 80$ kann das System seine Energie absenken, indem der Partikel tiefer eintaucht. Es resultiert eine elektrostatische Kraft, die das Teilchen ins Wasser zieht. Dies führt zu einer Deformation der Grenzfläche. Eine attraktive Wechselwirkung entsteht aus der Überlappung der Menisken der beiden Partikel.

schen Eigenschaften der Grenzfläche verändert werden.

Das Electrodipping ist ein noch weitgehend unverstandener, physikalisch interessanter Effekt, der in dieser Arbeit untersucht werden soll. Von besonderem Interesse sind Veränderungen der Eintauchtiefen, die sich durch Änderungen der elektrostatischen Kräfte auf die Partikel ergeben. Dazu wird die Ionenstärke des Wasser durch Zugabe von NaCl-Lösung verändert.

Danov et al. [2004] konnten für Silan-beschichtete Partikel ($d = 400\mu m - 600\mu m$) bereits zeigen, dass die Grenzflächendeformationen von elektrostatischen und nicht von gravitationsbedingten Kräften dominiert werden. Bei Partikeln dieser Größe können die Meniskusdeformationen direkt mit einem optischen Mikroskop beobachtet werden, bei Mikro- oder Nanopartikeln liegen die Electrodipping-Effekte in einer Größenordnung von einigen nm (Oettel and Dietrich [2008]). Eine optische Beobachtung der Eintauchtiefe ist nicht mehr möglich, es muss nach einem indirekten Zugang für die Messung gesucht werden. Die Idee des in dieser Diplomarbeit verwendeten indirekten Messverfahrens ist es, aufgrund der Beweglichkeit der Teilchen Rückschlüsse auf Ihre Eintauchtiefe zu treffen. Die Viskosität von Wasser ist um einen Faktor 100 größer als die Viskosität von Luft, sodass die Position des Partikels an der Grenzfläche einen substantiellen Einfluss auf seine Mobilität hat. Je tiefer ein Teilchen in die viskose Subphase taucht, desto geringer wird seine Beweglichkeit. Um aus der Beweglichkeit der Partikel die Eintauchtiefen bestimmen zu können, benötigt man eine hydrodynamische Theorie, die einen quantitativen Zusammen-

hang zwischen Eintauchtiefe und einer beobachtbaren Messgröße - der Diffusionskonstante - herstellt. Diese Rechnung wird in Fischer et al. [2006] durchgeführt, in welcher der hydrodynamische Reibungskoeffizient f als Funktion der Eintauchtiefe d berechnet wird.

Hydrodynamischer Reibungskoeffizient eines sphärischen Partikels an der Wasser-Luft Grenzfläche

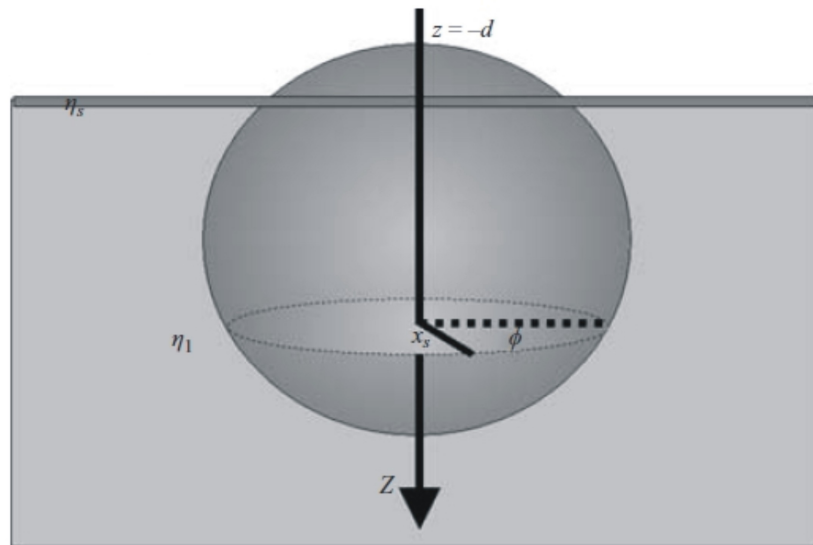


Abbildung 3.3: Skizze eines sphärischen Partikels an der Wasser-Luft Grenzfläche (aus Fischer et al. [2006]).

Abbildung 3.3 zeigt schematisch einen sphärischen Partikel an der Grenzfläche. Die Beweglichkeit des Partikels wird von seiner Eintauchtiefe, von den viskosen Eigenschaften der Grenzfläche und der Subphase, sowie von Marangonikräften beeinflusst. Marangonikräfte werden durch oberflächenaktive Verbindungen (Surfaktanten) an der Grenzfläche hervorgerufen, sobald die Oberflächenkonzentration an Surfaktanten nicht mehr homogen ist. Die thermische Diffusion der Mikropartikel an Grenzflächen führt zu hydrodynamischen Kräfteffluktionen, die so schwach sind, dass selbst bei geringsten Verunreinigungen der Wasser-Luft Grenzfläche mit Surfaktanten keine wesentlichen Inhomogenitäten der Surfaktantenoberflächendichte erzeugt werden können. Da eine vollständige Reinigung der Grenzfläche niemals möglich ist, sind Surfaktanten zwangsläufig im System vorhanden. Die Verunreinigung von Grenzflächen mit oberflächenaktiven Verbindungen lässt sich mittels Druck-Flächen-Isothermen nachweisen, diese zeigen bei den hier durchgeführten Messungen eine leichte Kontamination der Grenzfläche (siehe Abschnitt 3.3.2). Bei der Diffusion von Mikropartikeln dominieren Marangonikräfte häufig über viskose Effekte, wie

von Saffman and Delbrück [1975] und Stone and Ajdari [1998] theoretisch vorhergesagt und von Peters and Cherry [1982] experimentell für die Brownsche Bewegung von Proteinen in Membranen bestätigt wurde. Marangonikräfte werden dominant im Grenzfall verschwindender Oberflächenkompressibilität. Durch Approximation der Grenzfläche als inkompressibel können sie einfach in das theoretische Modell integriert werden.

Die Grundlage der Hydrodynamik sind die Navier-Stokes Gleichungen. Je nach Art der betrachteten Strömung ergeben sich Vereinfachungen. Eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung von Strömungen ist die dimensionslose Reynoldszahl Re . Die Reynoldszahl beschreibt das Verhältnis von Trägheitskräften zu viskosen Kräften. In kolloidalen Systemen auf der Mikrometerskala (d.h. sehr kleine charakteristische Längen), ist die Reynoldszahl stets klein und Trägheit kann vernachlässigt werden.

Eine inkompressible Strömung bei kleinen Reynoldszahlen wird durch die Stokes-Gleichung und die Kontinuitätsgleichung beschrieben:

$$\mathbf{f} - \nabla p + \eta \Delta \mathbf{u} = 0 \quad (3.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (3.3)$$

In Gleichung 3.2 bezeichnet p den Druck und \mathbf{u} die Geschwindigkeit der Flüssigkeit. \mathbf{f} beschreibt eine äußere Kraft und

$$\eta(z) = \eta \Theta(-z) \quad (3.4)$$

ist die Viskosität die gleich η für $z < 0$ ist (in der Subphase) und Null für $z > 0$. $\Theta(-z)$ ist die Heaviside-Funktion.

Gleichung 3.2 und Gleichung 3.3 beschreiben die Strömung der Subphase in Abbildung 3.3. Für ein inkompressibles Fluid erhält man ein System von vier partiellen, nichtlinearen Differentialgleichungen zweiter Ordnung für die vier Unbekannten p und \mathbf{u} , das für vorgegebene Anfangs- und Randbedingungen gelöst werden muss.

Die Randbedingung an der Partikeloberfläche verlangt, dass die Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche des Objekts ∂O mit dessen Geschwindigkeit $U \mathbf{e}_x$ übereinstimmt (Non-Slip-Randbedingung):

$$\mathbf{u} = U \mathbf{e}_x \quad \text{für} \quad \mathbf{x} \in \partial O \quad (3.5)$$

Die Grenzfläche A wird als inkompressibel betrachtet und erfüllt ebenfalls eine zweidimensionale Stokes- und Kontinuitätsgleichung:

$$\mathbf{f}_s - \nabla_s \pi_s + \eta_s \Delta_s \mathbf{u}_s + \left\| \eta \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial z} \right\|_s = 0 \quad \text{für} \quad \mathbf{x}_s \in A \quad (3.6)$$

$$\nabla_s \cdot \mathbf{u}_s = 0 \quad \text{für} \quad \mathbf{x}_s \in A \quad (3.7)$$

\mathbf{f}_s ist eine äußere Kraft parallel zur Oberfläche, π_s ist der Oberflächendruck, η_s die Oberflächenviskosität, \mathbf{u}_s die Oberflächengeschwindigkeit und ∇_s der Oberflächengradient. Der letzte Term in Gleichung 3.6 beschreibt die Kopplung der Grenzfläche an die Subphase. Das Symbol $\|C\|_s = C(z = +0) - C(z = -0)$ kennzeichnet den Sprung von C über die Grenzfläche. Die Annahme einer inkompressiblen Grenzfläche ist gerechtfertigt, da Druckwellen an der Oberfläche sich mit der Geschwindigkeit von Oberflächenphononen ausbreiten, welche viel größer als die Geschwindigkeit des Partikels ist. Diese Approximation nimmt die Marangonikräfte in das Modell auf.

Die Grenzfläche soll zudem flach und an der Position $z = 0$ lokalisiert sein:

$$\mathbf{u}_z(z = 0) = 0 \quad (3.8)$$

Grenzflächendeformationen werden in diesem Modell nicht berücksichtigt. Auch wenn die konkrete Form des Meniskus am Rand des Partikels nicht berücksichtigt wird, führt ein tieferes Eintauchen des Partikels in die viskose Subphase zu einer Verkleinerung seiner Beweglichkeit.

Unter den getroffenen Annahmen ist der hydrodynamische Reibungskoeffizient f des Partikels eine Funktion zweier dimensionsloser Parameter, der Boussinesq-Zahl B :

$$B = \frac{\eta_s}{\eta a} \quad (3.9)$$

und des Verhältnisses von Eintauchtiefe zum Radius des Partikels d/a . Die numerische Analyse des vorgestellten Problems von Fischer et al. [2006] berechnet den hydrodynamischen Reibungskoeffizienten f als Potenzreihe in der Boussinesq-Zahl:

$$f = f^{(0)} + B \cdot f^{(1)} + o(B^2) \quad (3.10)$$

Für Mikropartikel an der Wasser-Luft Grenzfläche ist die Boussinesq-Zahl klein ($B \approx 0$) und der hydrodynamische Reibungskoeffizient f berechnet sich mit einer Genauigkeit von 3 % zu:

$$f^0 \approx 6\pi \sqrt{\tanh[32(d/a + 2)/(9\pi^2)]} \quad (3.11)$$

Für ein diffundierendes, zweidimensionales System wächst das mittlere Verschiebungsquadrat der Partikel linear mit der Zeit (Einstein [1905]):

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = 4D\tau \quad (3.12)$$

D ist hier die Diffusionskonstante der Partikel. Die Beziehung zum hydrodynamischen Reibungskoeffizienten f ist durch das Fluktuations-Dissipationstheorem, in diesem Fall die Stokes-Einstein Beziehung gegeben:

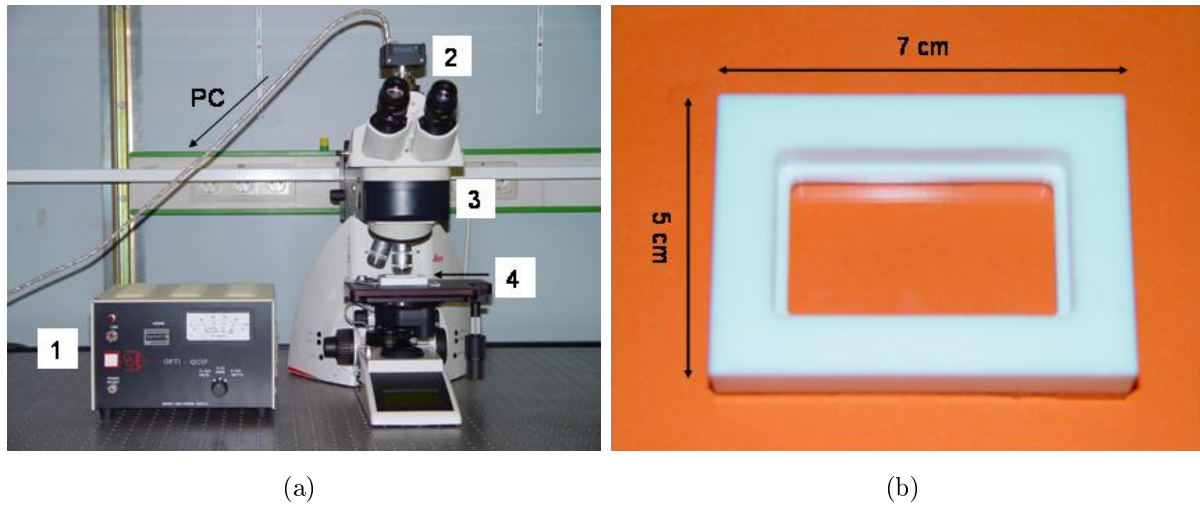


Abbildung 3.4: (a) Foto des experimentellen Aufbaus mit: Externer Spannungsquelle der Quecksilberdampfampe (1), CCD-Kamera (2), Fluoreszenzmikroskop (3), Langmuir-Trog mit Partikellösung (4). (b) Nahaufnahme des Langmuir-Trogs.

$$f(\eta, d) = \frac{k_B T}{D \eta a} \quad (3.13)$$

η ist die Viskosität des Wassers, d die Eintauchtiefe des Partikels, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und a der Partikelradius. Bestimmt man nun experimentell das mittlere Verschiebungsquadrat, so erhält man mittels Gleichung 3.12 die Diffusionskonstante. Setzt man diese in Gleichung 3.13 ein, ergibt sich der hydrodynamische Reibungskoeffizient f . Mit Gleichung 3.11 wird dann die Eintauchtiefe der Partikel berechnet.

3.2 Experimenteller Aufbau

Abbildung 3.4(a) zeigt den experimentellen Aufbau. Wesentliche Bestandteile sind ein Fluoreszenzmikroskop DM 4000 B der Firma Leica, auf das eine CCD-Kamera A311fc der Firma Basler Vision Technologies montiert ist. Die Kamera ist über eine IEEE 1394 Schnittstelle mit einem PC (Pentium 4 Prozessor mit 2,8 GHz und 512 MB RAM) verbunden, auf dem die Videos der Mikropartikelbewegung gespeichert werden. Die verwendete Bildfrequenz beträgt 30 Bilder pro Sekunde bei einer Auflösung von 640 x 480 Pixeln. Die Filme werden mit der Videobearbeitungssoftware Ulead Media Studio Pro in Einzelbildserien zerlegt und mittels selbstgeschriebener C++ Programme ausgewertet (siehe Abschnitt 5.1.2). Zur Umrechnung der Bildkoordinaten (Pixel) in Ortskoordinaten wird ein Objektmikrometer ausgewertet. Als Lichtquelle dient eine 100 W Quecksilberdampfampe mit externer Spannungsquelle.

Für die Beobachtung der Partikel an der Wasser-Luft Grenzfläche wird ein Langmuir-Trog konstruiert (siehe Abbildung 3.4(b)). Er besteht aus einem Glasboden, auf den eine Umrandung aus Teflon aufgebracht ist. Bei der Verklebung der beiden Teile ist darauf zu achten, keinen Klebstoff mit oberflächenaktiven Komponenten einzusetzen, da diese aus der Klebstelle diffundieren und die Wasser-Luft Grenzfläche kontaminieren können. Deshalb wurde hierfür ein Klebstoff auf Silikonbasis verwendet.

Als Kolloide werden mit Carboxylgruppen (6,7 COOH Gruppen pro nm^2) modifizierte, rot fluoreszierende Polystyrolpartikel ($d = 0,5\mu m$) verwendet (genaue Bezeichnung: FluoSpheres carboxylate modified microspheres, $0,5\mu m$, red fluorescent von Invitrogen). In wässriger Lösung dissoziieren die Carboxylgruppen ($COOH \rightarrow COO^- + H^+$), die Partikel tragen in der Lösung eine negative elektrische Ladung. Um lösliche oberflächenaktive Verunreinigungen zu entfernen, reinigt man die Partikel mit einem Ionentauscher (siehe Abschnitt 5.2.2). Die Kolloide werden in Isopropanol (1 Volumenteil Partikellösung zu 4 Volumenteilen Isopropanol) gelöst. Mit Hilfe einer Pipette spreitet man die Partikel an der Grenzfläche des mit Reinstwasser ($\rho > 18M\Omega \cdot cm$) gefüllten Langmuir-Trogs. Nach der Evaporationszeit des Isopropanols (50 min) wird mit der Messung der Mikropartikelbewegung begonnen. Durch die Zugabe von NaCl-Lösung kann die Ionenstärke des Wassers verändert werden. Typischerweise befinden sich ca. 70 Teilchen im Fokus des Mikroskops ($A_{Fokus} \approx 25 \cdot 10^3 \mu m^2$).

Die Bewegung der Partikel setzt sich zusammen aus der Teilchendiffusion, der eine kollektive Driftbewegung aufgrund von Luftkonvektion oberhalb der Grenzfläche überlagert ist. Eine Plastikabdeckung des gesamten Mikroskops führt zu einer starken Reduzierung der Drift, die verbleibende kollektive Driftbewegung wird bei der Auswertung mittels digitaler Bildverarbeitung subtrahiert (siehe Abschnitt 5.1.2).

Vor jeder Messung ist zudem auf eine sorgfältige Reinigung aller beteiligten Komponenten zu achten. Die detaillierten Reinigungs- und Präparationsprozeduren befinden sich in Abschnitt 5.2.2.

3.3 Messungen und Ergebnisse

3.3.1 Bestimmung der Eintauchtiefen

Mittels der in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten Methoden der digitalen Bildverarbeitung wird das mittlere Verschiebungsquadrat der Partikel als Funktion der Zeit bestimmt. Mit Gleichung 3.12 erhält man die Diffusionskonstante D , diese in Gleichung 3.13 eingesetzt liefert den hydrodynamischen Reibungskoeffizienten f . Aus dem hydrodynamischen Reibungskoeffizienten kann mit Gleichung 3.11 die Eintauchtiefe d der Partikel bestimmt werden. Alle Messungen werden bei einer Temperatur von $21^\circ C$ durchgeführt. Die Viskosität von

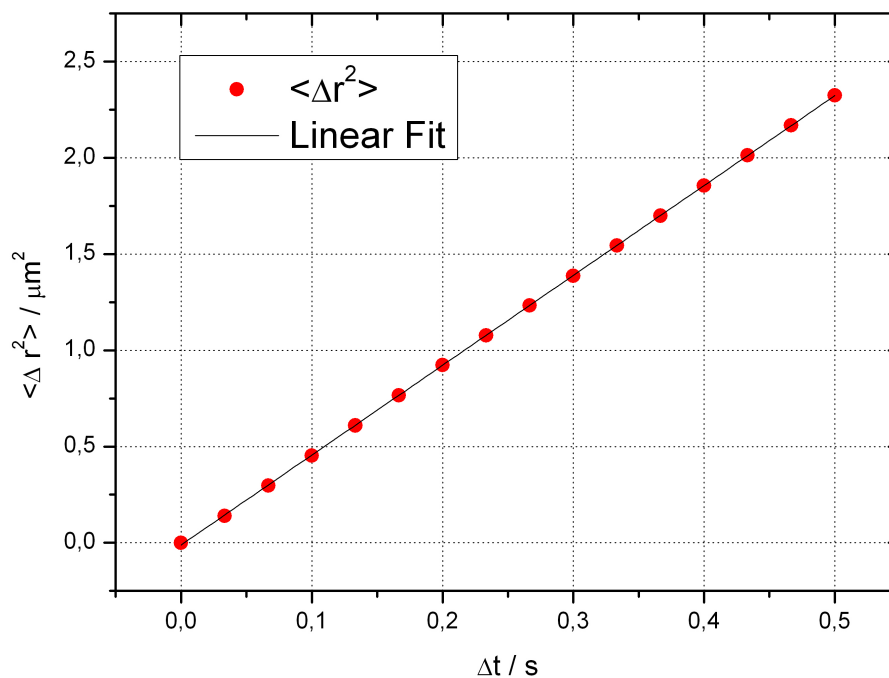


Abbildung 3.5: Messung des mittleren Verschiebungsquadrats $\langle \Delta r^2 \rangle$ als Funktion von Δt .

Wasser bei dieser Temperatur beträgt $\eta = 0,977 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Die erste Messung wird mit Reinstwasser durchgeführt, dann wird die Ionenstärke des Wassers durch Zugabe von NaCl Lösung schrittweise erhöht. Nach jeder Zugabe der Salzlösung wird 25 min gewartet, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat.

Bei der Auswertung wird analog zu Sickert and Rondelez [2003] vorgegangen, die die Diffusion von Mikropartikeln an der Wasser-Luft Grenzfläche als Funktion der Surftantenkonzentration bestimmten. Es werden für jede Ionenstärke Filme mit einer Dauer von 20s aufgenommen, in die Auswertung jeder Einzelmessung fließen damit 600 Bilder mit jeweils ca. 70 gefundenen Teilchen ein. Insgesamt werden 5 unabhängige Messungen für alle Salzkonzentrationen durchgeführt und deren Mittelwert gebildet.

Eine typische Messung zeigt Abbildung 3.5. Die Messpunkte für $\Delta t = 0 - 0,5 \text{ s}$ werden mit einer linearen Funktion gefittet, deren Steigung liefert die Diffusionskonstante. Die Messpunkte in Abbildung 3.5 haben für kleines Δt entsprechend höheres statistisches Gewicht. Das kleinstmögliche Intervall für Δt ist der Abstand zweier direkt aufeinanderfolgender Bilder, bei einer Aufnahmerate von 30 Bildern pro Sekunde also $0,0\bar{3} \text{ s}$. Für $\Delta t = 0,0\bar{3} \text{ s}$ werden damit 599 Bildpaare ausgewertet, wohingegen für $\Delta t = 20 \text{ s}$ nur noch ein Bildpaar (nämlich Bild 1 und Bild 600) analysiert werden kann. Die so gemessenen Diffusionskon-

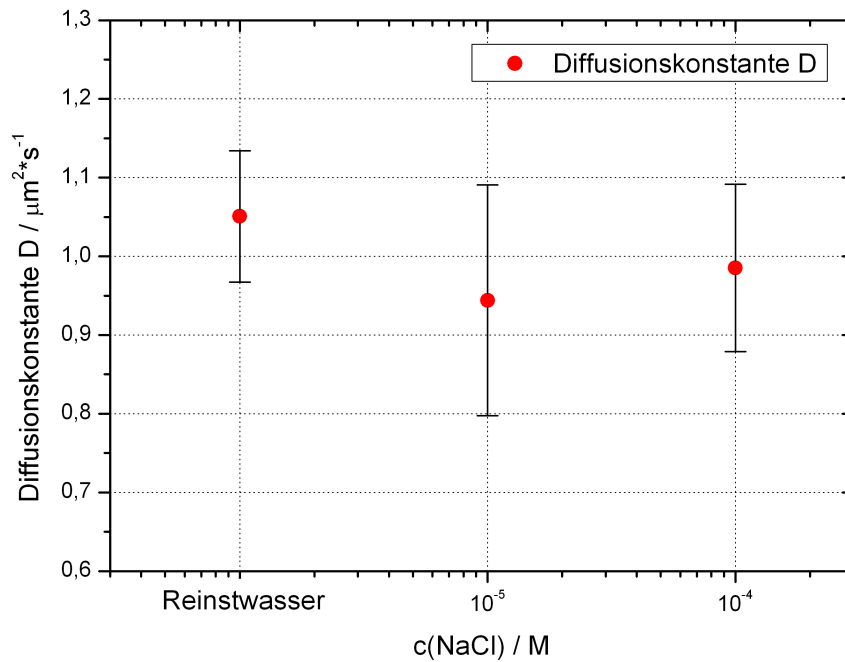


Abbildung 3.6: Gemessene Diffusionskonstanten als Funktion der Salzkonzentration $c(\text{NaCl})$.

stanten zeigt Abbildung 3.6. Der Fehlerbalken repräsentiert den statistischen Fehler der unabhängigen Messungen, der die systematischen Fehlerabschätzungen dominiert. Die genauen Werte für die Diffusionskonstanten, hydrodynamischen Reibungskoeffizienten und Eintauchtiefen können in Tabelle 3.1 nachgelesen werden. Abbildung 3.6 zeigt, dass sich

$c(\text{NaCl})/\text{M}$	$D/\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	f	d/a	$+s(d/a)$	$-s(d/a)$
Reinstwasser	$1,05 \pm 0,08$	$15,8 \pm 1,4$	0,43	+0,67	-1,03
10^{-5}	$0,94 \pm 0,15$	$17,6 \pm 2,8$	1,17	+3,2	-1,81
10^{-4}	$0,99 \pm 0,11$	$16,9 \pm 1,9$	1,05	+1,46	-1,65

Tabelle 3.1: Messwerte der Diffusionskonstanten D , des hydrodynamischen Reibungskoeffizienten f und dem Verhältnis von Eintauchtiefe zu Radius d/a .

im Rahmen der Fehlerabschätzung keine Veränderung der Diffusionskonstanten und damit der Beweglichkeit der Partikel ergibt. Die Änderung der elektrostatischen Kräfte durch Zugabe der Salzlösung zeigen keinen Einfluss auf die Mobilität der Teilchen.

Das Verhältnis von Eintauchtiefe zu Radius d/a für die verschiedenen Ionenstärken des Wassers stellt Abbildung 3.7 dar. Da die Beweglichkeit unter diesen Bedingungen aus-

schließlich eine Funktion der Eintauchtiefe ist (durch die Zugabe der Salzlösung bleibt die Viskosität des Wassers unverändert), zeigt das Verhältnis d/a im Rahmen der Fehler damit ebenfalls keine Änderung bei Erhöhung der Salzkonzentration. Das Ändern der Ionenstärke des Wassers führt damit nicht zu einer Veränderung der Position des Partikels an der Grenzfläche. Dieses Ergebnis stimmt mit den Messungen von Danov et al. [2004] überein, die für Partikel mit Durchmessern von $d = 400\mu\text{m} - 600\mu\text{m}$ ebenfalls keine Änderung der Eintauchtiefe als Funktion der Salinität feststellen konnten.

Für geladene Polystyrolpartikel mit sehr kleinen Durchmessern $d = 170\text{nm}$ konnten Dhar et al. [2008] allerdings eine Änderung der Eintauchtiefe als Funktion der Salzkonzentration feststellen. Nach ihren Ergebnissen führt eine Erhöhung der Salinität zu einem tieferen Eintauchen der Partikel. Eigentlich würde man erwarten, dass durch die Salzzugabe die Ladung der Partikel stärker abgeschirmt wird, was zu einer Verringerung der elektrostatischen Kräfte führt, welche die Partikel ins Wasser ziehen. Dies sollte die Teilchen veranlassen, sich weiter oben an der Grenzfläche zu positionieren. Die Ergebnisse von Dhar et al. [2008] können mit der gängigen Electroddipping-Theorie nicht erklärt werden. Dass für die $d = 500\text{nm}$ Partikel in dieser Arbeit keine Änderung der Eintauchtiefe gemessen werden konnte, legt die Vermutung nahe, dass die Größe der Teilchen eine wichtige Rolle für Electroddipping-Effekte spielt.

Die Fehler des hydrodynamischen Reibungskoeffizienten f werden mittels Fehlerfortpflanzung berechnet, bei dem Verhältnis von Eintauchtiefe zu Partikelradius d/a wird eine differenziertere Fehlerabschätzung gewählt. Grund hierfür ist, dass der Graph von d/a als Funktion von f im Bereich der gemessenen hydrodynamischen Reibungskoeffizienten extrem steil verläuft. Kleine Fehler von f führen mittels Fehlerfortpflanzung dann zu großen Fehlerbalken von d/a . Die mittels Fehlerfortpflanzung ermittelten Fehler würden den Partikeln dadurch erlauben, über der Wasser-Luft Grenzfläche zu „schweben“. Um dies zu vermeiden wird der Fehler in Richtung negativer d/a Werte mit dem kleinsten gemessenen Wert von f abgeschätzt; der Fehlerbalken in positive d/a Richtung resultiert aus Fehlerfortpflanzung.

Bei dem in Abbildung 3.3 gewählten Koordinatensystem entspricht $d/a = 0$ einem Partikel, dessen Nordpol die Grenzfläche berührt. Für $d/a < 0$ sind die Partikel teilweise eingetaucht, für $d/a > 0$ befinden sie sich vollständig in der Subphase. Die Mittelwerte der gemessenen Beweglichkeiten der Partikel führen nach der Theorie von Fischer et al. [2006] zu dem Ergebnis, dass die Partikel vollständig in die viskose Subphase eingetaucht sind. Innerhalb der Fehler ist allerdings eine Position an der Grenzfläche möglich.

Bei weiterer Erhöhung der Salzkonzentration kommt es verstärkt zur Agglomeratbildung, sodass eine sinnvolle Messung der Diffusion der Partikel nicht mehr möglich ist. Abbildung 3.8(a) ist eine Aufnahme der Partikel ohne Salzzugabe 45 min nach der Evaporationszeit

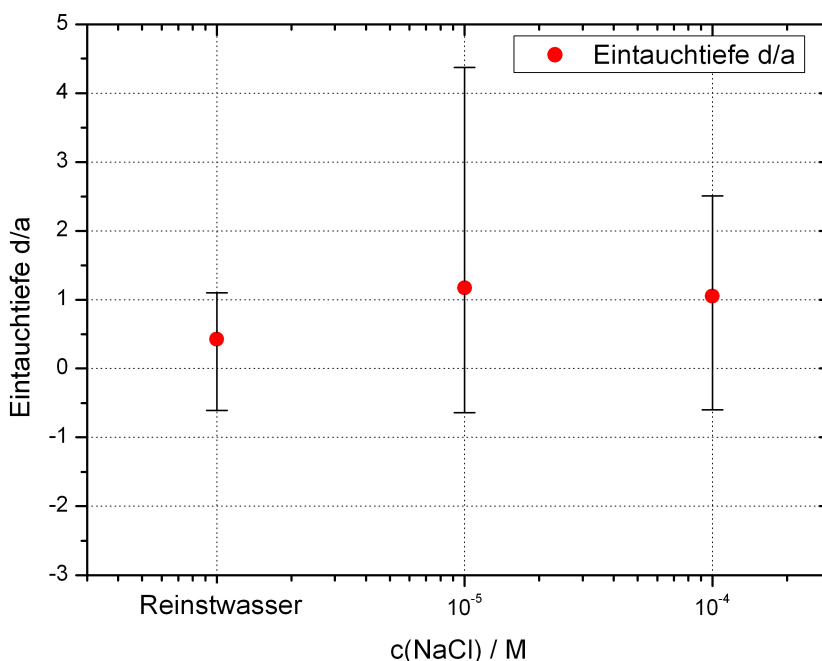


Abbildung 3.7: Verhältnis der Eintauchtiefen zum Partikelradius d/a als Funktion der Salzkonzentration $c(\text{NaCl})$.

des Isopropanols, wohingegen Abbildung 3.8(b) die Partikel bei einer Salzkonzentration von $c(\text{NaCl}) = 10^{-3} \text{M}$ nach ebenfalls 45 min Wartezeit zeigt. Der gestiegene Anteil von Agglomeraten bestehend aus zwei oder mehreren Partikeln ist deutlich zu erkennen.

Agglomeratbildung aufgrund attraktiver Van-der-Waals Kräfte zwischen den Partikeln ist ein bekanntes Phänomen in kolloidalen Dispersionen. Häufig ist sie unerwünscht, weshalb die Kolloide mit geladenen funktionellen Gruppen versehen werden um sie elektrostatisch zu stabilisieren. Mit zunehmender Salzzugabe aber wird die Ionenkonzentration in der Lösung erhöht. Die positiv geladenen Na^+ Ionen lagern sich an den negativ geladenen Kolloiden an, schirmen deren Ladung ab und vermindern so die elektrostatische Abstoßung. Die charakteristische Längenskala, auf der die Ladung eines Partikels in einer Elektrolytlösung abgeschirmt wird, ist die Debye-Länge λ_D . Sie ist definiert als die Länge, auf der das Potential eines geladenen Partikels auf $1/e$ seines Ausgangswertes abgesunken ist. Im linearen Poisson-Boltzmann Regime ist sie gegeben durch:

$$\lambda_D = \left(\sqrt{\frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \sum_i c_i^0 Z_i^2} \right)^{-1} \quad (3.14)$$

wobei c_i^0 die Konzentration des Ions i und Z_i die Ladung des Ions ist.

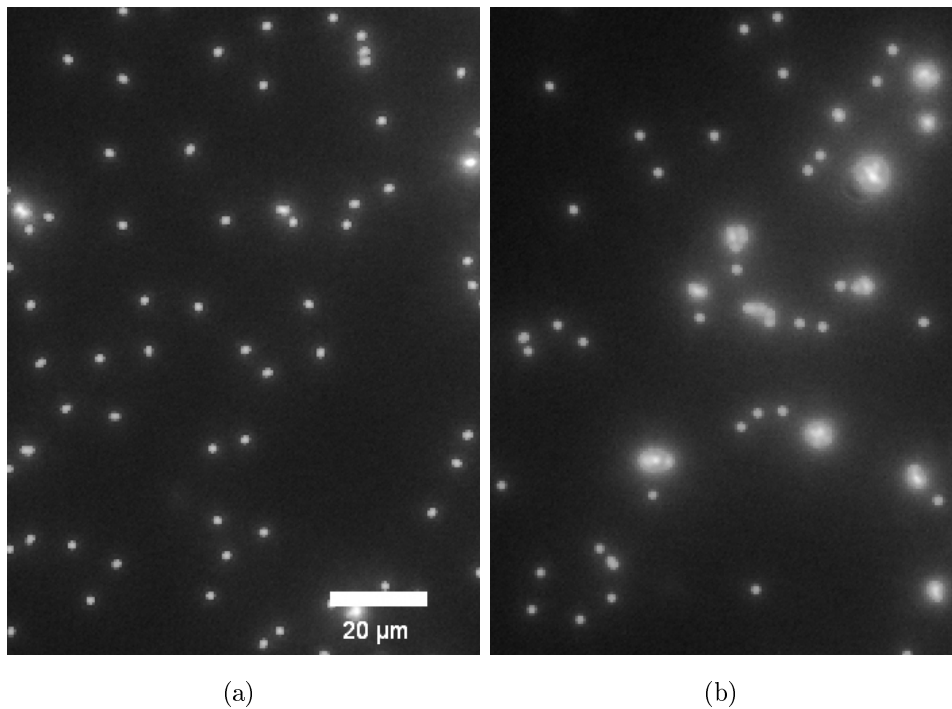


Abbildung 3.8: Aufnahme der Partikel 45 min nach der Evaporationszeit des Isopropanols: (a) Reinstwasser. (b) $c(\text{NaCl}) = 10^{-3}\text{M}$. Die erhöhte Anzahl von Agglomeraten in Bild (b) ist deutlich zu erkennen.

Ein Erhöhen der Salzkonzentration führt zu einer Verkleinerung der Debye-Länge, wodurch die Ladung der Kolloide stärker abgeschirmt wird. Berühren sich zwei Teilchen aufgrund der Brownschen Bewegung, führen attraktive Van-der-Waals Kräfte zur Bildung eines Agglomerates. Bei einer Salzkonzentration von $c(\text{NaCl}) = 10^{-3}\text{mol/l}$ ist eine kritische Konzentration erreicht; Partikel, die sich berühren, bleiben fast immer aneinander kleben und bilden ein Agglomerat.

Strukturbildung

Auf die Strukturbildung gleich geladener Mikropartikel an der Wasser-Luft Grenzfläche wurde bereits in der Einleitung zu diesem Abschnitt eingegangen. Auch in dieser Arbeit wurden Partikelstrukturen verschiedener Größe beobachtet. Abbildungen 3.9(a) - 3.9(c) zeigen beobachtete Cluster mit einer Größenordnung von $15\mu\text{m} - 150\mu\text{m}$. Von ähnliche Strukturen berichten auch Ruiz-García et al. [1998]. Bevorzugt bilden sich nahezu kreisförmige Domänen, wobei auch in die Länge gezogene Strukturen mit kreisförmigen Hohlräumen (Abbildung 3.9(c)) möglich sind. Abbildungen 3.9(a) - 3.9(b) zeigen zudem die Koaleszenz zweier kreisförmiger Domänen zu einer größeren. Abbildung 3.9(d) lässt ringförmige Strukturen mit Durchmessern von $7,5\mu\text{m} - 15\mu\text{m}$ erkennen, welche auch von

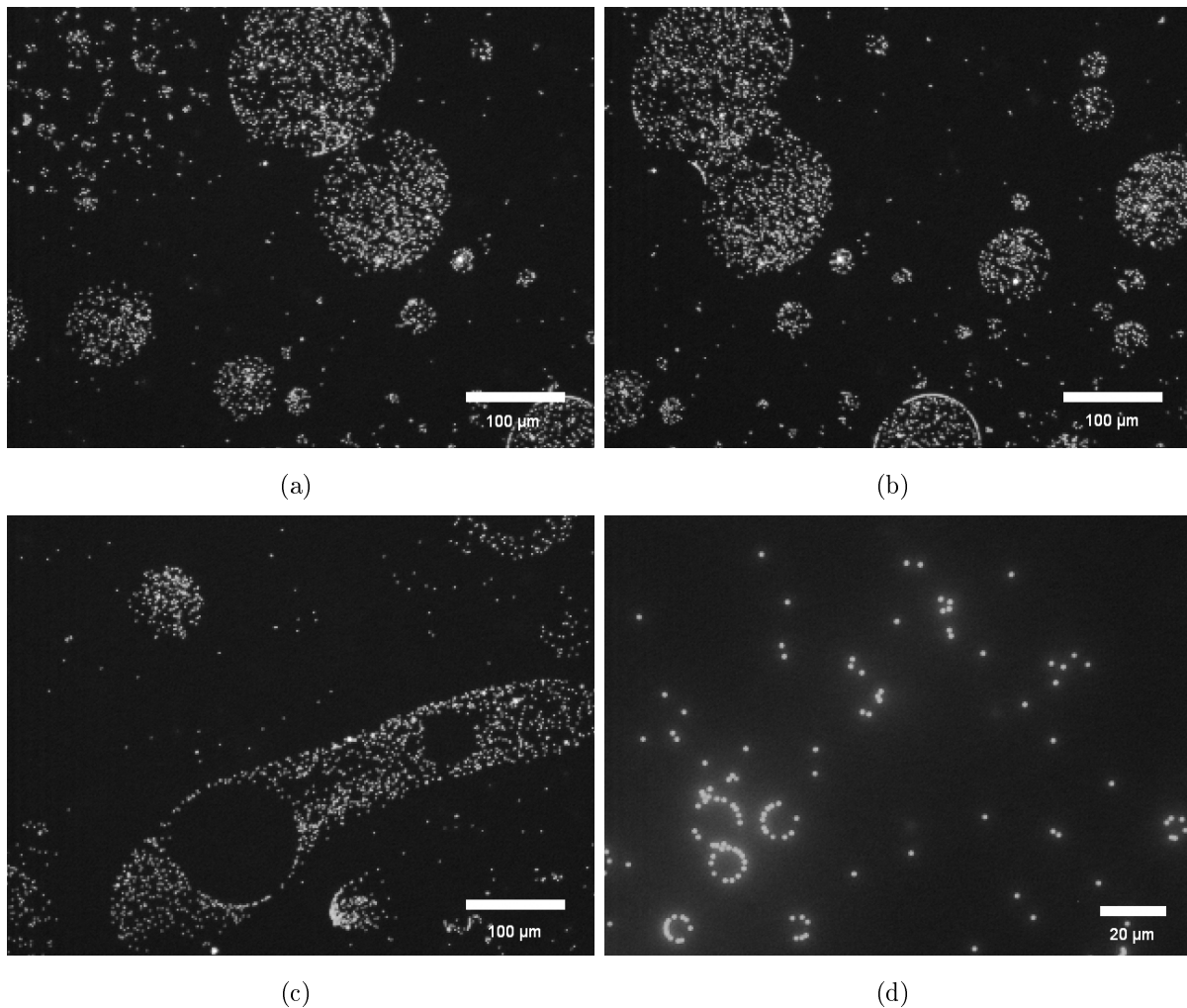


Abbildung 3.9: *Mesostrukturen gleichnamig geladener Mikropartikel ($d = 500\text{nm}$).*

Chen et al. [2005] beobachtet wurden.

Die Strukturen entstehen während oder kurz nach der Evaporationszeit des Isopropanols. Die Ringstrukturen aus 3.9(d) bleiben ca. 30 min stabil, die Strukturen aus 3.9(a) - 3.9(c) ca. 2-4 h. Danach beginnen die Cluster aufzubrechen. Die Strukturbildung ist ein spontanes Phänomen, das bei ca. jeder 10-ten Messung auftritt. Sie kann nicht gezielt ausgelöst werden, z.B. durch Erhöhen der Partikelkonzentration oder, wie von Chen et al. [2005] vorgeschlagen, durch Erhöhen der Strömungsgeschwindigkeit an der Oberfläche. Hierdurch sollen die Partikel genügend kinetische Energie erhalten, um eine Potentialbarriere zu überwinden und das stabile Minimum zu erreichen.

Die Ursache der Strukturbildung gleich geladener Mikropartikel ist umstritten. Die Kolloide erfahren eine langreichweitige, elektrostatisch-dipolare Abstoßung; um die Strukturen zu erklären muss diese von einer langreichweitigen Attraktion kompensiert werden. Die Ursache dieser Wechselwirkung ist allerdings noch unklar. Es existieren mehrere verschie-

dene Erklärungen, von denen sich allerdings noch keine endgültig durchsetzen konnte. Nach Nikolaides et al. [2002] sind Grenzflächendehformationen, welche von Electroddipping-Effekten hervorgerufen werden, der Grund der Attraktion. Durch Salzzugabe werden die elektrostatischen Eigenschaften der Grenzfläche verändert, trifft die Erklärung von Nikolaides et al. [2002] zu, so sollte sich mit Erhöhen der Salzkonzentration auch eine Änderung der Eintauchtiefe ergeben. In den in dieser Diplomarbeit durchgeführten Messungen führte ein Erhöhen der Salinität für $d = 500nm$ Partikel allerdings nicht zu einer Veränderung der Partikelposition an der Grenzfläche. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, dass Electroddipping-Effekte bei der Strukturbildung von Partikeln dieser Größe keine Rolle spielen. Bei kleineren Partikeln ($d = 170nm$) konnten Dhar et al. [2008] allerdings eine Veränderung der Eintauchtiefe feststellen, die Partikel tauchen nach ihren Ergebnissen mit Erhöhen der Salzkonzentration tiefer in das Wasser ein. Nach dem Modell von Nikolaides et al. [2002] sollte ein Erhöhen der Salinität zu einer stärkeren Abschirmung der Partikelladung und damit zu einer Verringerung der Electroddipping-Kraft führen. Die Partikelposition müsste sich demnach in Richtung Luft nach oben verschieben. Mit der von Nikolaides et al. [2002] vorgeschlagenen Ursache der Strukturbildung können diese neuen Beobachtungen nicht erklärt werden; ebenso bleibt unklar, ob und in welcher Weise das Electroddipping zur Strukturbildung von gleich geladenen Mikropartikeln an Grenzflächen beiträgt.

Neuere theoretische Rechnungen (Oettel and Dietrich [2008]) zeigen zudem, dass die durch Electroddipping hervorgerufenen Grenzflächendehformationen für $d = 1\mu m$ Kolloide zu schwach sind, um die beobachteten Strukturen zu erklären. An diesen Berechnungen wird wiederum kritisiert, dass sie das Wasser als strukturloses Fluid modellieren und die Orientierung der Wassermoleküle an der Grenzfläche ignorieren (Feller et al. [1996]).

Zwei weitere mögliche Ursachen der langreichweitigen Anziehung, die völlig ohne Electroddipping und dadurch verursachte Grenzflächendehformationen auskommen, werden von Chen et al. [2005] und Fernández-Toledano et al. [2004] vorgeschlagen:

Chen et al. [2005] erklären die Attraktion durch eine attraktive dipolare Wechselwirkung, die durch elektrische Dipolmomente der Partikel parallel zur Grenzfläche hervorgerufen wird. Diese Momente entstehen durch eine heterogene Ladungsverteilung auf der Oberfläche der Partikel, welche Chen et al. [2005] in ihren AFM Messungen bestätigen konnten. Fernández-Toledano et al. [2004] hingegen glauben, dass die Strukturen durch eine Kontamination der Oberfläche mit Öl entstehen. Durch gezielte Verunreinigung der Grenzfläche mit Öl konnten sie die Partikelstrukturen reproduzieren. Der Unterschied in den Oberflächenspannungen von Wasser-Luft bzw. Öl-Luft führt dann zur Ausbildung der Cluster. Allerdings wird auch in Experimenten, in denen auf sorgfältige Reinigungsprozeduren geachtet wurde (Chen et al. [2005] oder auch diese Arbeit), von Mesostrukturen gleichna-

mig geladener Mikropartikel berichtet. Die Ursache der langreichweitigen Attraktion ist bis heute noch nicht endgültig geklärt.

3.3.2 Aufnahme der Druck-Flächen-Isothermen

Aus vielen Experimenten ist bekannt, dass Dynamik sowie Wechselwirkungen von Kolloiden an Grenzflächen empfindlich auf oberflächenaktive Verunreinigungen (Surfaktanten) reagieren (Ruiz-García et al. [1998], Sickert and Rondelez [2003], Chen et al. [2005]). Eine vollkommen freie Grenzfläche ist in der Realität nicht zu erreichen, eine geringe Anzahl oberflächenaktiver Verbindungen wird auch in dem theoretischen Modell der Mikropartikeldiffusion von Fischer et al. [2006] angenommen und in Form von Marangonikräften in die Rechnungen integriert. Bei der Messung der Mikropartikeldiffusion muss die Konzentration der Surfaktanten allerdings so gering sein, dass sich die Grenzflächenviskosität η_s nicht ändert. In diesem Abschnitt werden deshalb alle beteiligten Komponenten (die Salzlösungen, das Isopropanol, das Reinstwasser oder die Partikellösung) auf Kontamination mit Surfaktanten untersucht.

Eine Möglichkeit, die Konzentration oberflächenaktiver Verunreinigungen zu bestimmen, ist die Messung des Oberflächendrucks π als Funktion der Fläche der Wasser-Luft Grenzfläche bei konstanter Temperatur (Druck-Flächen-Isotherme). Anhand des Verlaufs der Druck-Flächen-Isotherme kann der Grad der Verschmutzung bestimmt werden. Der Oberflächendruck wird mit der Wilhelmy-Plättchen Methode bestimmt.

Druck-Flächen-Isotherme nach der Wilhelmy-Plättchen Methode

Abbildung 3.10(a) zeigt schematisch den experimentellen Aufbau. Die wesentlichen Bestandteile der Filmwaage sind ein aus Teflon bestehender Langmuir-Trog der Firma NI-MA, der mit dem PC steuerbaren, beweglichen Barrieren und einem Sensor zu Messung des Oberflächendrucks ausgestattet ist. An diesen Sensor wird mit einem Platindraht das Wilhelmy-Plättchen befestigt.

Der Oberflächendruck π ist definiert als die Differenz der Oberflächenspannung der reinen Wasseroberfläche γ_0 und der Oberflächenspannung γ der mit oberflächenaktiven Verbindungen bedeckten Wasseroberfläche:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (3.15)$$

Bei der Messung des Oberflächendrucks nach der Wilhelmy-Plättchen Methode wird die Kraft auf das benetzbare Plättchen gemessen, welches in die Wasseroberfläche eines Langmuir Troges taucht (siehe Abbildung 3.10(b)).

Der Zusammenhang zwischen der Kraft F auf das Plättchen und dem Oberflächendruck π ist bei vollständiger Benetzbarkeit des Plättchens (d.h. statischer Kontaktwinkel $\theta = 0$) gegeben durch (Dörfler [2002]):

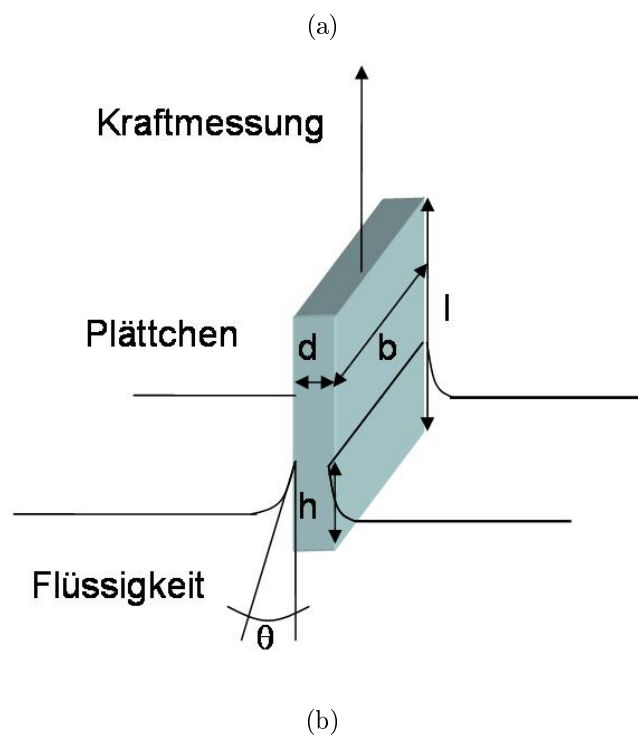
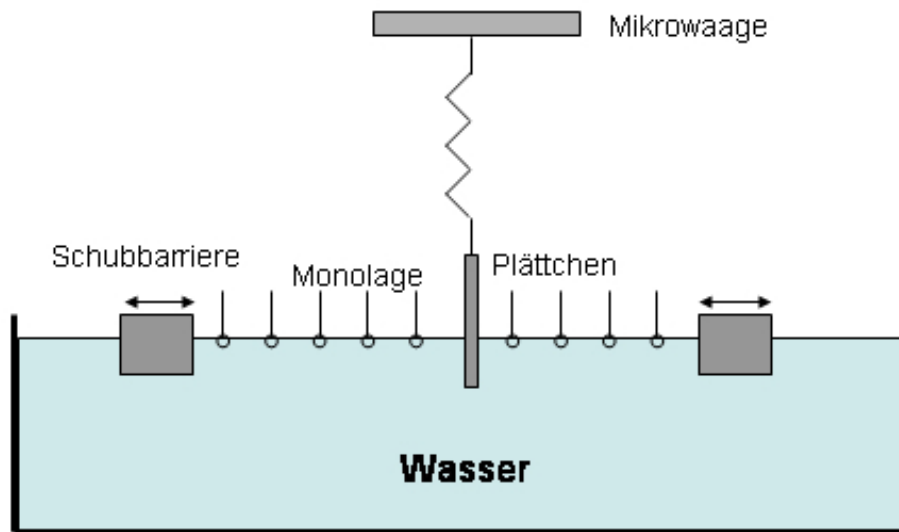


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau einer Filmwaage: (a) Langmuir Trog mit beweglichen Barrieren und Sensor zur Messung der Kraft auf das Wilhelmy-Plättchen. (b) Wilhelmy-Plättchen zur Messung des Oberflächendrucks π . b ist die Breite, d die Dicke, l die Länge und h die Eintauchtiefe des Plättchens. θ ist der statische Kontaktwinkel.

$$\pi = \frac{\Delta F}{2(b+d)} \quad (3.16)$$

Durch die Kraftmessung am Wilhelmy-Plättchen kann bei Kenntnis von Dicke und Breite des Plättchens, also der Kontaktlinie der Flüssigkeit, der Oberflächendruck bestimmt werden.

Als Abszisse der $\pi - A$ Isothermen wird häufig nicht die gesamte von den Barrieren eingeschlossene Fläche, sondern die pro Molekül zur Verfügung stehende Fläche (Area per molecule) angegeben. Diese erhält man mit der Anzahl der gespreiteten Moleküle N und der von den Barrieren eingeschlossenen Fläche A :

$$\hat{A} = \frac{A}{N} \quad (3.17)$$

Ziel dieser Messung ist es, alle beteiligten Komponenten (d.h. das verwendete Reinstwasser, die Salzlösungen etc.) auf oberflächenaktive Verunreinigungen zu überprüfen. Im Experiment wird der Trog bei geöffneten Barrieren mit Reinstwasser gefüllt und der Drucksensor für das ins Wasser tauchende Plättchen auf Null gesetzt. Die zu untersuchende Lösung wird dann auf der Wasseroberfläche gespreitet. Im nächsten Schritt beginnt die Kompression durch Schließen der Barrieren, aus dem Verlauf der Druck-Flächen-Isotherme kann dann der Grad der Verunreinigung bestimmt werden. Alle Messungen werden bei 21°C durchgeführt.

Ergebnisse

Die rote Kurve in Abbildung 3.11 zeigt die Druck-Flächen-Isotherme des verwendeten Reinstwassers. Befinden sich oberflächenaktive Verunreinigungen auf der Wasseroberfläche, zeigt die Druck-Flächen-Isotherme einen steilen Anstieg sobald sich die Surfactanten berühren. Der Platzbedarf eines oberflächenaktiven Moleküls beträgt in etwa $\hat{A} = 20\text{\AA}^2$. Die Oberfläche des Trogs wird bei dieser Messung um einen Faktor 5 komprimiert, ohne dass ein Ansteigen des Oberflächendrucks des Reinstwassers festzustellen ist. Einem auf der Reinstwasseroberfläche vorhandenem Surfactanten steht danach eine Fläche von mindestens $\hat{A} = 100\text{\AA}^2$ zur Verfügung. Typische Monolagen zeigen bereits in der Liquid-Expanded Phase (d.h. bei einer Fläche pro Molekül von $\hat{A} \approx 40\text{\AA}^2$) keine messbare Oberflächenviskosität, d.h. die Messung der Mikropartikeldiffusion wird durch die hier bestimmte Verunreinigungskonzentration nicht beeinflusst.

Die blaue Kurve in Abbildung 3.11 zeigt die Form einer Druck-Flächen-Isotherme, wenn sich oberflächenaktive Verbindungen im System befinden. Hier wurde das Wasser gezielt mit Stearinsäuremethylester (SME), einer amphiphilen Substanz mit der Summenformel $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{CH}_3$, „verschmutzt“. Bei einer Fläche pro Molekül von $\hat{A} = 21\text{\AA}^2$ ist ein

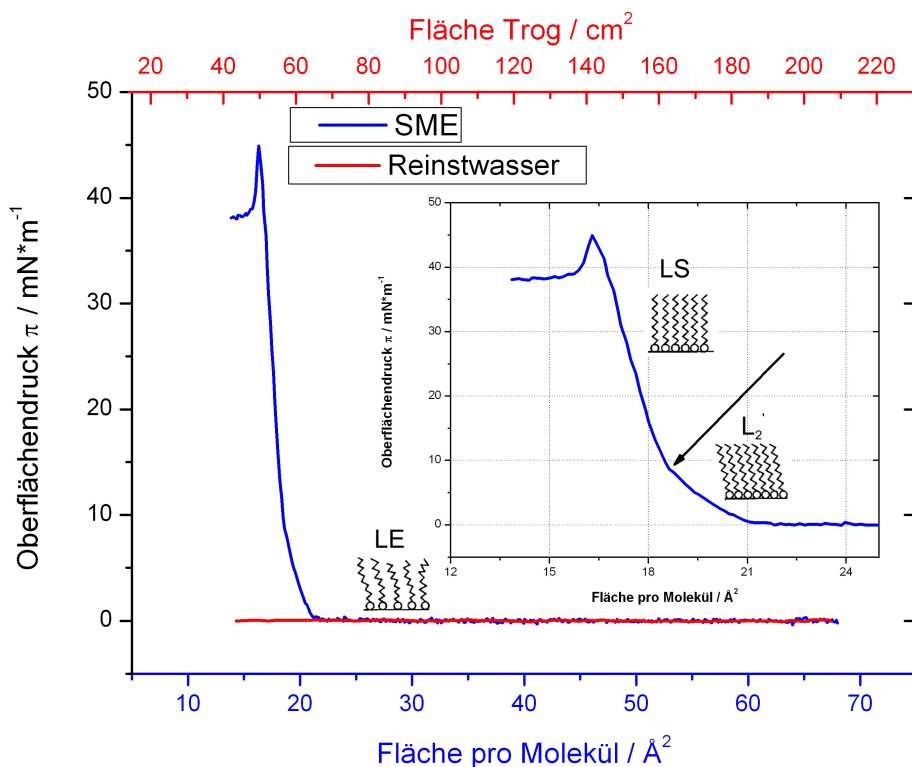


Abbildung 3.11: Druck-Flächen-Isothermen des verwendeten Reinstwassers (rot) bzw. von Stearinsäuremethylester (blau). Die rote Abszisse zeigt die von den Barrieren eingeschlossene Fläche, die blaue die pro Stearinsäuremethylester-Molekül zur Verfügung stehende Fläche.

deutlicher Anstieg des Oberflächendrucks zu erkennen. Hier beginnen sich die Moleküle zu berühren, das System geht von der Liquid-Expanded (LE) in die L_2' Phase über (die zugehörige Orientierung der amphiphilen Moleküle zeigt Abbildung 3.11). Das Inset zeigt zudem einen Knick bei einer Fläche pro Molekül von $\hat{A} = 18,5 \text{ \AA}^2$ und einem Oberflächendruck 9 mN/m , nach Teer et al. [1997] ist dies bei SME ein Phasenübergang 2. Ordnung von der L_2' zur LS Phase. Bei einer Fläche von $\hat{A} = 16,5 \text{ \AA}^2$ ist der Kollapsdruck π_C des Films von 45 mN/m erreicht. Hier bilden sich dreidimensionale Kristallite, es liegt keine Monolage mehr vor.

Die im Experiment verwendeten Salzlösungen sowie das Isopropanol wurden ebenfalls auf Verunreinigungen überprüft, auch hier wurden keine Verschmutzungen festgestellt.

Eine weitere Quelle für Verunreinigungen stellt die Polystyrolpartikellösung selbst dar. Zwar sollte der Ionentauscher oberflächenaktive Verunreinigungen entfernen, trotzdem wird auch hier eine Kontrollmessung durchgeführt, um eine starke Verschmutzung auszu-

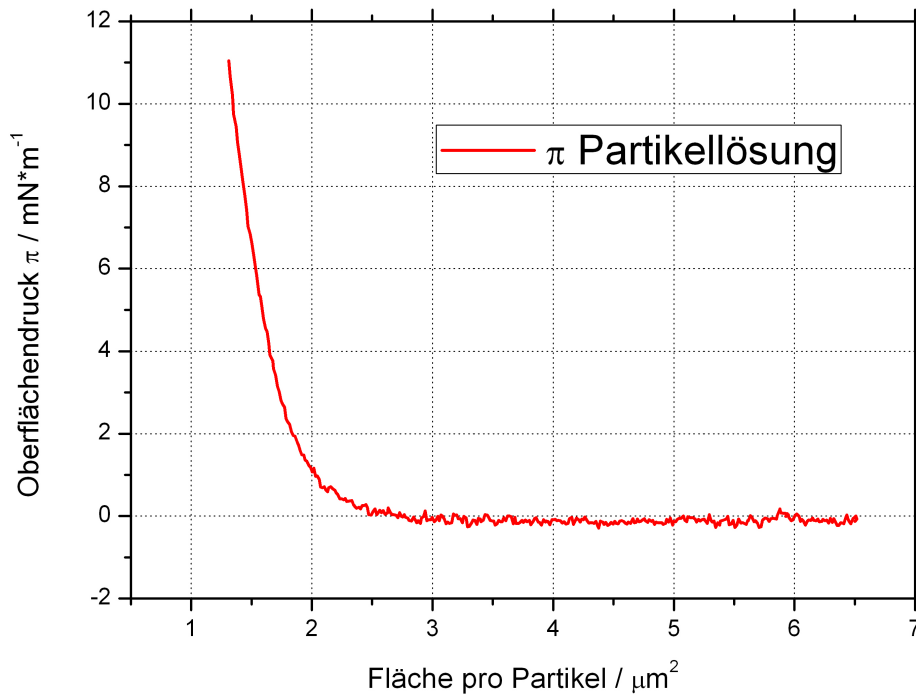


Abbildung 3.12: *Druck-Flächen-Isotherme der verwendeten Partikellösung.*

schließen. Dazu wird die Partikel-Isopropanol Lösung an der Wasseroberfläche gespreitet und nach der Evaporationszeit des Isopropanols (50 min) die Messung gestartet. Mit Kenntnis der Partikelkonzentration kann nach Gleichung 3.17 der Oberflächendruck als Funktion der Fläche pro Partikel bestimmt werden. Das Ergebnis zeigt Abbildung 3.12. Die Kurve zeigt, wenn die Partikel bzw. eventuell vorhandene oberflächenaktive Moleküle sich berühren, einen steilen Anstieg. Dieser Anstieg wird bei einer Fläche pro Partikel von ca. $2,5\mu\text{m}^2$ gefunden. Die maximale Querschnittsfläche eines $d = 500\text{nm}$ Partikels am Äquator beträgt $0,2\mu\text{m}^2$, hier beginnt die sterische Wechselwirkung der Kolloide. Die Messung zeigt damit eine geringe Kontamination der Grenzfläche mit oberflächenaktiven Verbindungen. Diese sind im theoretischen Modell der Partikeldiffusion in Form von Marangonikräften bereits berücksichtigt, allerdings sollte ihre Konzentration so gering sein, dass sich die Grenzflächenviskosität η_s nicht ändert. In einer typischen Messung steht jedem Partikel eine Fläche von $A \approx 350\mu\text{m}^2$ zur Verfügung, viskose Effekte aufgrund von oberflächenaktiven Verunreinigungen können somit ausgeschlossen werden.

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Diplomarbeit ist es Dynamik, Wechselwirkungen und Transportprozesse von Kolloiden an Grenzflächen zu charakterisieren und zu verstehen. Dazu werden zwei grenzflächengebundene Systeme experimentell untersucht: im ersten Teil der Arbeit werden paramagnetische Mikropartikel ($d = 1\mu\text{m} - 2,8\mu\text{m}$) auf der Oberfläche eines magnetischen Granatfilms mit Hilfe externer Magnetfelder transportiert. Die Partikel liegen in wässriger Lösung vor, man betrachtet damit die Dynamik an einer fest/flüssig Grenzfläche. Der Fokus dieses Kapitels liegt darauf, Transportmechanismen auf der Mikrometerskala zu verstehen und gerichteten Transport, z.B. für Lab-on-chip Anwendungen, zu ermöglichen. Im zweiten Teil wird die Diffusion von geladenen Partikeln ($d = 500\text{nm}$) an der Wasser-Luft Grenzfläche untersucht. In diesem Kapitel sollen elektrostatische Eintaucheffekte (Electrodipping) von geladenen Kolloiden an der Wasser-Luft Grenzfläche verstanden werden. Dieser noch nicht vollständig aufgeklärte Effekt könnte eine wichtige Rolle für die Wechselwirkungen von Kolloiden an Grenzflächen spielen.

In Abschnitt 2.2 von Kapitel 2 wird die Dynamik von Partikelclustern auf der Oberfläche eines magnetischen Granatfilms untersucht. Dessen Streifenstruktur, bestehend aus alternierenden magnetischen Domänen mit zueinander antiparalleler Magnetisierung, kann durch externe Felder moduliert werden. Der Ratscheneffekt führt dann zum Transport der paramagnetischen Kolloide auf der Filmoberfläche. Die Messungen ergeben, dass die Krümmung der Streifen die entscheidende Rolle für die Transportrichtung spielt. Der Ratscheneffekt induziert einen Transport entlang der Richtung konvexer Krümmung. Bei Betrachtung des Streifenmusters können somit die Stellen, an denen die Cluster entstehen, sowie die Bahnen, entlang derer sich die Kolloide bewegen, vorhergesagt werden. Die Auflösung der Cluster beruht auf einer dynamischen Umordnung des Streifenmusters, die ab einer kritischen Feldstärke des äußeren Feldes einsetzt. Die Streifen ändern ihre Krümmungsrichtung von konkav nach konvex und öffnen damit eine Bahn, auf der die Partikel das Cluster verlassen können. Die auf den ersten Blick chaotisch anmutende Dynamik des

Systems kann so vollständig verstanden werden.

Abschnitt 2.3 von Kapitel 2 behandelt den Transport von paramagnetischen Kolloiden in magnetischen Blasengittern. Die hexagonale Gitterstruktur kann mit Hilfe eines externen Feldes mit einer planaren und einer zum Film senkrechten Komponente moduliert und zum Partikeltransport verwendet werden. Durch die Wahl der Richtung der planaren Komponente kann die Gitterachse, entlang der transportiert wird, ausgewählt werden; durch die Wahl der Phase φ der beiden Feldkomponenten wird die Richtung des Partikeltransports (positive oder negative Richtung entlang der Achse) festgelegt. Mit dieser Methode wird gerichteter Transport auf der Mikrometerskala realisiert.

Die Blasengitterstruktur eignet sich zudem dazu, Kolloide verschiedener Größen voneinander zu trennen. Hierbei wird die Existenz von verschiedenen lokalisierten und delokalisierten Phasen der Partikeldynamik ausgenutzt. Auf diese Weise ist es möglich, große Partikel ($d = 2,8\mu m$) in eine delokalisierte Phase zu überführen, während kleinere ($d = 1,05\mu m$) lokalisiert bleiben. Der umgekehrte Prozess, nämlich große Partikel zu lokalisieren und kleine zu bewegen, ist nicht realisierbar.

Die Ursachen der untersuchten Transportprozesse konnten aufgeklärt werden. In Abschnitt 2.2 bestimmt die Krümmung des Streifenmusters die Transportrichtung, in Abschnitt 2.3 kann durch gezielte Wahl der externen Felder die Richtung des Transports bestimmt werden. In einem nächsten Schritt sollen beladene Partikel über den Film transportiert und an einer anderen Stelle entladen werden. Eine Kooperation mit der AG Fery sieht vor, mit magnetischen Nanopartikeln befrachtete Polyelektrolytkapseln herzustellen, diese über den Film zu transportieren und an gewünschter Stelle zu entladen. Die Stabilität dieser Kapseln ist temperaturabhängig, durch lokales Heizen kann die Fracht entladen werden.

Kapitel 3 untersucht die Diffusion negativ geladener Mikropartikel ($d = 500nm$) an der Wasser-Luft Grenzfläche. Die große Differenz der Dielektrizitätszahlen von Luft $\varepsilon_{Luft} \approx 1$ und Wasser $\varepsilon_{Wasser} \approx 80$ führt zu einer elektrostatischen Kraft, welche die Teilchen ins Wasser zieht (Electrodipping). Über die Messung der Beweglichkeit der Teilchen werden ihre Eintauchtiefen quantitativ bestimmt. Durch Salzzugabe können die elektrostatischen Kräfte auf die Kolloide modifiziert werden, was zu einer Veränderung ihrer Eintauchtiefe führen sollte. In dieser Arbeit wird allerdings keine Veränderung der Eintauchtiefe als Funktion der Salzkonzentration festgestellt. Dieses Ergebnis stimmt mit den Messungen von Danov et al. [2004] für $d = 400\mu m - 600\mu m$ Partikel überein, steht aber im Gegensatz zu den Experimenten von Dhar et al. [2008] mit $d = 170nm$ Kolloiden. Sie stellten mit Erhöhen der Salzkonzentration ein tieferes Eintauchen der Partikel fest. Diese Messungen, sowie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit legen die Vermutung nahe, dass die Größe der Kolloide eine wichtige Rolle spielt. In Zukunft sollten Messungen von Partikeln

verschiedener Größe sowie von Partikeln mit positiver Ladung durchgeführt werden.

Kapitel 5

Messmethoden und Präparationsprozeduren

5.1 Messmethoden

In diesem Kapitel wird detailliert auf die verwendeten Messverfahren und Präparationsprozeduren eingegangen. Dazu gehören die Polarisationsmikroskopie sowie die Methoden der digitalen Bildverarbeitung, mit der die Diffusionskonstanten der Mikropartikel an der Wasser-Luft Grenzfläche bestimmt werden. Eine sorgfältige Präparation der Grenzflächen ist für eine aussagekräftige und vor allem reproduzierbare Messung unabdingbar, weshalb die verwendeten Prozeduren im Detail beschrieben werden.

5.1.1 Polarisationsmikroskopie

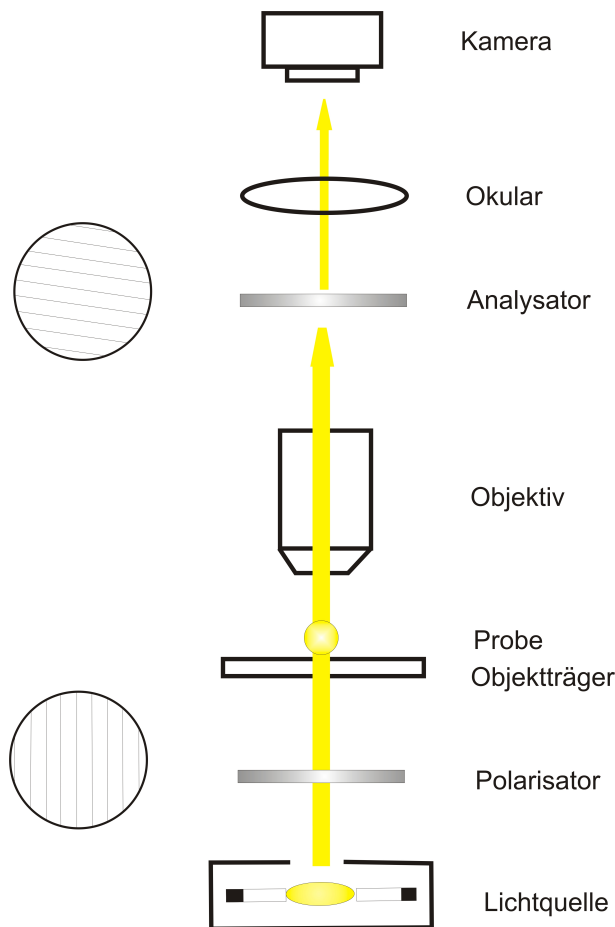


Abbildung 5.1: *Schematischer Strahlengang in einem Polarisationsmikroskop.*

In diesem Abschnitt wird das Prinzip der Polarisationsmikroskopie beschrieben, mit dem das magnetische Streifenmuster der Granatfilme unter Ausnutzung des magnetooptischen Faraday-Effekts beobachtet werden kann.

Den schematischen Strahlengang in einem Polarisationsmikroskop zeigt Abbildung 5.1. Aufgrund des Faraday-Effekts (siehe Abbildung 5.2) kann die verschiedene Magnetisierung der Domänen sichtbar gemacht werden. Dieser Effekt beschreibt die Drehung der Polarisationssebene von polarisiertem Licht beim Durchgang durch ein transparentes Medium mit einer Magnetisierung parallel oder antiparallel zur Lichtausbreitungsrichtung. Der Drehwinkel β , um den sich die Polarisationssebene dreht, ist gegeben durch:

$$\beta = V \cdot B \cdot d \quad (5.1)$$

V ist die von der Wellenlänge und der Temperatur abhängige Verdet-Konstante des Mediums, B ist die magnetische Flussdichte in Strahlrichtung und d die Länge des Lichtwegs.

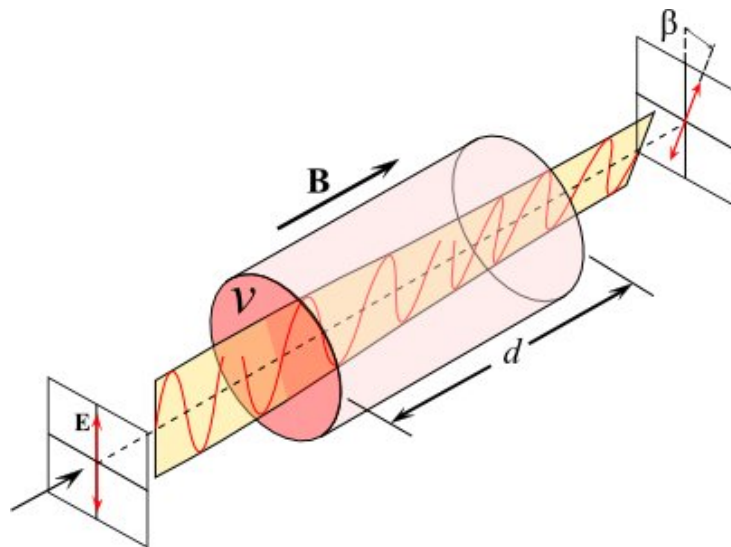


Abbildung 5.2: *Faraday Effekt: Beim Durchgang durch ein transparentes magnetisches Medium wird die Polarisationssebene polarisierten Lichts gedreht (von <http://de.wikipedia.org/wiki/Faraday-Effekt> 01.11.2008).*

Ist V positiv und liegt die Magnetisierung parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichts, so wird die Polarisationssebene des Lichts gegen den Uhrzeigersinn gedreht. Eine antiparallele Orientierung führt dann zur Drehung in Richtung des Uhrzeigersinns. Im Experiment wird der Magnetfilm mit polarisiertem Licht beleuchtet (Polarisator), die unterschiedlich magnetisierten Domänen führen zu einer unterschiedlichen Drehung der Polarisationssebene des transmittierten Lichts. Mit Hilfe eines zweiten Polarisationsfilters (Analysator) können die verschiedenen Orientierungen der Magnetisierung unterschieden werden, sie erscheinen als helle bzw. dunkle Streifen.

5.1.2 Digitale Bildverarbeitung

Um die Diffusionskonstanten der geladenen Mikropartikel an der Wasser-Luft Grenzfläche zu bestimmen, werden die aufgenommenen Filme mittels digitaler Bildverarbeitung ausgewertet. Hierzu zerlegt man die Filme mit Hilfe der Videobearbeitungssoftware Ulead Media Studio Pro in äquidistante Einzelbildserien, welche in selbstgeschriebene C++ Programme eingelesen und analysiert werden. Die Bildauswertung besteht prinzipiell aus drei Schritten: zuerst müssen die Partikel in den Bildern erkannt und ihre Positionen $\mathbf{r}_j(t)$ bestimmt werden. Dann müssen die identifizierten Partikel in den aufeinanderfolgenden Bildern einander zugeordnet werden, um die Partikeltrajektorien zu erhalten. Im letzten Schritt wird die kollektive Partikeldrift aufgrund von Luftkonvektion oberhalb der Grenzfläche abgezogen und das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle \Delta r^2(t, \Delta t) \rangle$ bestimmt.

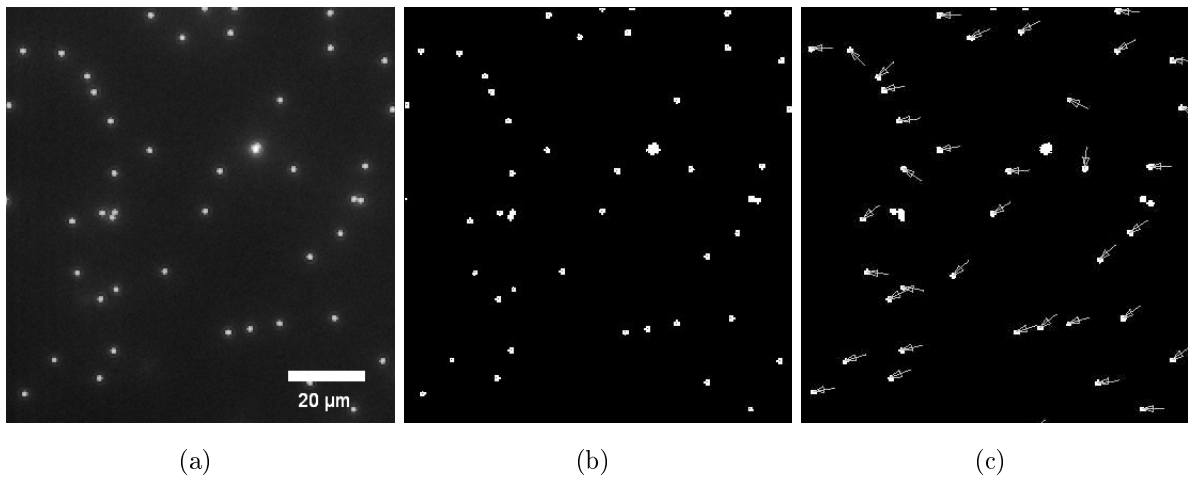


Abbildung 5.3: *Ablauf der Bildauswertung: (a) Ausgangsbild: Die Partikel sind als weiße Flecke auf einem schwarzen Hintergrund zu erkennen. (b) Mit dem Schwellwertverfahren werden die Schwerpunkte (graue Punkte) der Partikel gefunden. Das Agglomerat wird nicht als Partikel erkannt. (c) Die Partikel werden im darauffolgenden Bild einander zugeordnet (hier durch Pfeile gekennzeichnet).*

Die hierfür in dieser Arbeit entwickelten Methoden sollen nun vorgestellt werden.

Partikelerkennung

Abbildung 5.3(a) zeigt einen Ausschnitt aus einem typischen Bild, wie es nach der Zerlegung des Films in Einzelbilder erhalten wird. Die Bilder haben eine Farbtiefe von 8-bit, dies entspricht 256 Graustufen: 0 für schwarz und 255 für weiß.

Die fluoreszierenden Partikel sind deutlich als helle Flecke auf einem schwarzen Hintergrund zu erkennen. Der starke Helligkeitsunterschied der zu findenden Objekte zum Hintergrund ermöglicht ein einfaches Schwellwertverfahren zur Teilchenerkennung.

Abbildung 5.4 zeigt das zugehörige Grauwert histogramm zu Abbildung 5.3(a). Der große Peak bei den Grauwerten 25 – 45 gehört zum schwarzen Hintergrund, der Peak ab 95 gehört zu den Partikeln. Anhand dieses Histogramms lässt sich ein Schwellwert für die Partikelerkennung definieren. Grauwerte oberhalb dieses Wertes werden als Partikel interpretiert und auf den Grauwert 255 (weiß) gesetzt, Grauwerte unterhalb des Schwellwertes gehören zum Hintergrund und werden auf den Grauwert 0 (schwarz) gesetzt. Das resultierende Bild enthält damit nur noch die zwei Grauwerte 0 (schwarz) und 255 (weiß). Die Position $\mathbf{r}_j(t)$ eines Partikels ist die Position seines Schwerpunkts. Dieser kann nun sehr einfach bestimmt werden, indem man mittels eines rekursiven Algorithmus nach zusammenhängenden Bereichen gleichen Grauwerts (also nach den weißen Partikeln) sucht. Hierfür wird ein Standard-Flutfüllalgorithmus verwendet.

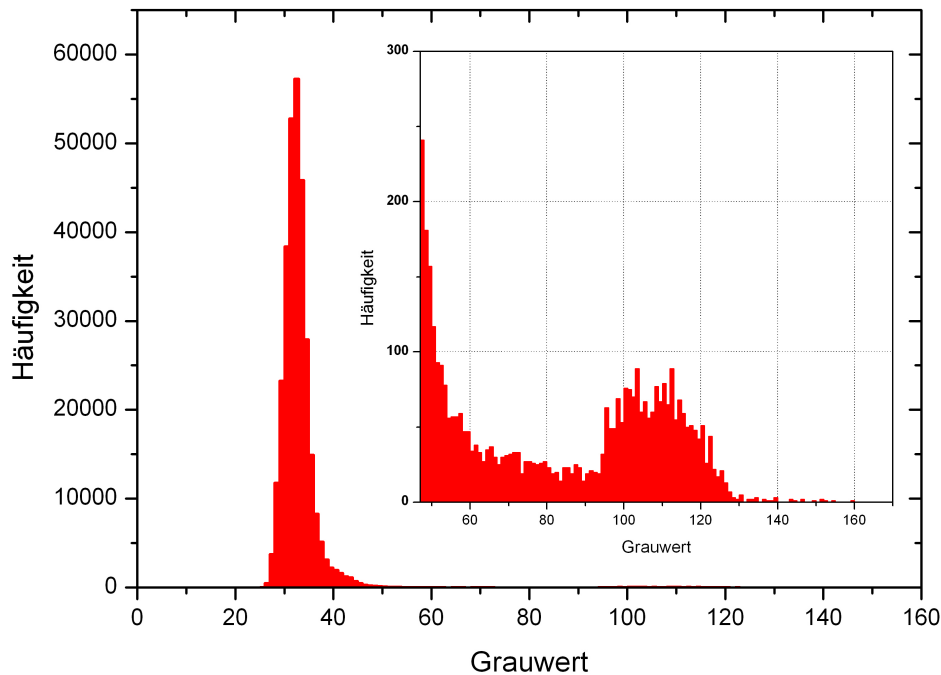


Abbildung 5.4: Grauwert histogramm für das Bild in Abbildung 5.3(a), der Peak im Inset ab 95 entspricht den Partikeln.

Eine weitere Anforderung an den Algorithmus ist das Erkennen von Agglomeraten. Agglomeration ist auch durch sorgfältige Behandlung der Partikel im Ultraschallbad nicht ganz zu vermeiden. Da aber die Diffusion sphärischer Partikel bekannten Durchmessers bestimmt werden soll, sind Agglomerate unerwünscht und müssen von der Auswertung ausgeschlossen werden. Die Partikelgröße (bzw. in zwei Dimensionen die Partikelfläche) kann einfach bestimmt werden, indem man für jeden gefundenen weißen Pixel eines zusammenhängenden Bereichs einen Counter hochzählt. Auch hier wird ein Schwellwert für die Partikelgröße definiert, der zu große Partikel (d.h. hohe Werte des Counters) von der Auswertung ausschließt.

Ein weiteres Problem stellen Partikel dar, die sich knapp unterhalb der Wasser-Luft Grenzfläche befinden, die also schon komplett untergetaucht sind. In den Bildern sind diese als etwas dunklere weiße Flecke zu erkennen. Diese abgetauchten Partikel können auch bei sehr sorgfältigem Spreiten der Lösung nicht vermieden werden, sie sind ebenfalls von der Auswertung auszuschließen. Bei einem korrekt gewählten Schwellwert werden diese Partikel auf schwarz gesetzt und stellen kein weiteres Problem dar. Abbildung 5.3(b) zeigt das Resultat der Partikelerkennung: die Schwerpunkte der gefundenen Partikel sind grau

markiert.

Partikelzuordnung

Nachdem alle Partikel in einem Bild gefunden wurden, müssen im nächsten Schritt die Partikel in den verschiedenen Bildern einander zugeordnet werden, um die Trajektorien zu erhalten. Die Zuordnung eines Partikels in zwei aufeinanderfolgenden Bildern ist nur dann eindeutig möglich, wenn sich der Schwerpunkt des Teilchens im Bild $n + 1$ noch im Umriss des Teilchens im Bild n befindet. Um dies zu gewährleisten, muss eine entsprechend hohe Aufnahme Frequenz (hier: 30 Bilder pro Sekunde) gewählt werden.

Aufgrund der Driftbewegung der Teilchen bleibt die Zahl der sich im Fokus befindenden Teilchen zudem nicht konstant, d.h. der Algorithmus muss auch neu hinzugekommene Partikel identifizieren können. Konkret wurde dies wie folgt umgesetzt: Im ersten Bild (Bild n) legt man für jeden gefundenen Partikel ein Objekt an, in dem dessen Position gespeichert wird. Im nächsten Schritt wird Bild $n + 1$ geladen und nach Partikeln gesucht. Sobald ein Teilchen gefunden wird, ist zu überprüfen, ob es einem Teilchen in Bild n zugeordnet werden kann. Ist dies der Fall, wird die neue Position in dem schon vorhandenen Partikelobjekt gespeichert und die Suche fortgesetzt. Ist dies nicht möglich (z.B. für ein Teilchen, welches erst in diesem Bild in den Fokus driftet), wird ein neues Objekt erzeugt. Abbildung 5.5 zeigt drei mit diesen Methoden aufgenommene Partikeltrajektorien.

Subtraktion der kollektiven Drift und Berechnung des mittleren Verschiebungsquadrats

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, stellt die kollektive Partikeldrift aufgrund von Luftkonvektion oberhalb der Grenzfläche ein Problem bei der Messung dar, das auch durch Modifikationen der Apparatur nicht vollständig vermeidbar ist. Hier werden zwei Verfahren vorgestellt, wie die konvektive Bewegung der Partikel nachträglich in der Bildauswertung entfernt werden kann. Die Grundannahme beider Verfahren ist, dass die Drift eine von außen aufgeprägte, allen Partikeln gemeine Bewegung ist. In den hier durchgeführten Messungen war die kollektive Driftgeschwindigkeit im Fokus des Mikroskops immer homogen. Eine Betrachtung der aufgenommenen Partikeltrajektorien (siehe Abbildung 5.5) zeigt deutlich die individuelle Diffusion der Teilchen, die eine kollektive Driftbewegung überlagert ist.

Subtraktion der kollektiven Drift

Die Idee dieser Methode ist sehr einfach: die Bewegung der Partikel setzt sich aus einem diffusiven Anteil und einer diesem Anteil überlagerten kollektiven Driftbewegung

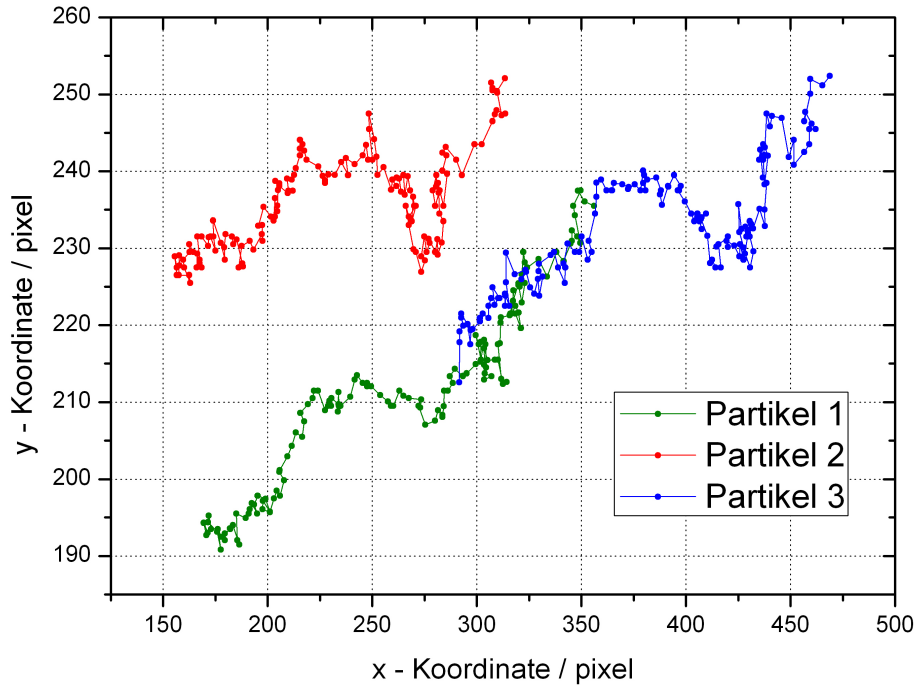


Abbildung 5.5: Trajektorien dreier Partikel. Deutlich ist die der individuellen Diffusion überlagerte Driftbewegung zu erkennen.

zusammen. Da alle Partikelpositionen bekannt sind und sich mit Kenntnis des Zeitintervalls zwischen den Bildern auch die Geschwindigkeit aller Partikel berechnen lässt, kann die kollektive Drift subtrahiert werden. Das so bestimmte mittlere Verschiebungsquadrat $\langle \Delta r^2(t, \Delta t) \rangle$ repräsentiert dann ausschließlich die Teilchendiffusion.

Die kollektive Driftgeschwindigkeit der Kolloide erhält man aus der Ensemble-Mittelung:

$$\mathbf{v}(t, \Delta t) = \frac{1}{N} \sum_j \frac{[\mathbf{r}_j(t + \Delta t) - \mathbf{r}_j(t)]}{\Delta t} \quad (5.2)$$

wobei N die Anzahl der Partikel ist, die in den beiden Bildern bei t und $t + \Delta t$ gefunden werden.

Um den rein diffusiven Anteil der Partikelbewegung zu erhalten, muss die kollektive Drift subtrahiert werden:

$$\Delta \mathbf{r}_j(t, \Delta t)_{Diff} = \mathbf{r}_j(t + \Delta t) - \mathbf{r}_j(t) - \int_t^{t+\Delta t} \mathbf{v}(t') dt' \quad (5.3)$$

Die Zeit- und Ensemblemittelung ergibt dann das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle \Delta r^2(t, \Delta t) \rangle$, welches ausschließlich den diffusiven Anteil der Partikelbewegung beschreibt:

$$\langle \Delta r^2(t, \Delta t) \rangle = \frac{1}{N(T - \Delta t)} \sum_j \int_0^{T - \Delta t} \Delta \mathbf{r}_j^2(t, \Delta t)_{Diff} dt \quad (5.4)$$

Analyse der Relativbewegung

Eine andere Möglichkeit die Driftbewegung von der Auswertung auszuschließen besteht darin, nur die Relativbewegung zweier Partikel zu betrachten. Da die Drift kollektiv ist, wird sich durch die reine Driftbewegung der Abstand zweier Teilchen nicht ändern. Eine Abstandsänderung eines Paares ist also allein durch die Partikeldiffusion verursacht. In der Praxis wird dies so umgesetzt: in einem Bild zum Zeitpunkt t werden alle Partikelpaare identifiziert. Wird eines dieser Paare in einem späteren Bild zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ wiedergefunden, so kann die relative Abstandsänderung berechnet werden (siehe Abbildung 5.6).

Für das mittlere Verschiebungsquadrat der Relativbewegung zweier Teilchen an den Po-

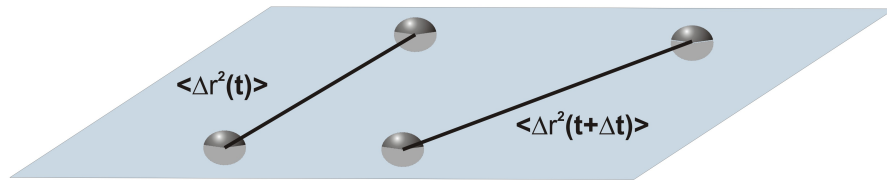


Abbildung 5.6: Um die Driftbewegung von der Auswertung auszuschließen wird die Relativbewegung aller gefundenen Partikelpaare betrachtet.

sitionen \mathbf{r}_j und \mathbf{r}_i gilt (Forstner et al. [2001]):

$$\langle \Delta r^2(t, \Delta t) \rangle_{rel} = \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2 \rangle = \frac{1}{T - \Delta t} \int_0^{T - \Delta t} \{ [\mathbf{r}_j(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t + \Delta t)] - [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(t)] \}^2 dt \quad (5.5)$$

Zusätzlich kann man \mathbf{r}_j und \mathbf{r}_i in einen rein diffusiven und in einen von der Luftkonvektion verursachten kollektiven Teil aufspalten, d.h. $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j(Diff) + \mathbf{r}_j(Koll)$ bzw.

$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(Diff) + \mathbf{r}_i(Koll)$. Damit findet man für das relative mittlere Verschiebungsquadrat:

$$\begin{aligned} \langle \Delta r^2(t, \Delta t) \rangle_{rel} = \langle (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)^2 \rangle &= \langle [\mathbf{r}_j(Diff) + \mathbf{r}_j(Koll) - \mathbf{r}_i(Diff) - \mathbf{r}_i(Koll)]^2 \rangle \\ &= \langle [\mathbf{r}_j(Diff) - \mathbf{r}_i(Diff)]^2 \rangle \\ &= \langle \Delta r_j^2(Diff) \rangle + \langle \Delta r_i^2(Diff) \rangle \end{aligned} \quad (5.6)$$

Das relative mittlere Verschiebungsquadrat der beiden Partikel ist die Summe der beiden mittleren Verschiebungsquadrate der einzelnen Teilchen. Abbildung 5.7 zeigt einen Vergleich der beiden Verfahren zur Subtraktion der kollektiven Drift. Die schwarzen Messpunkte repräsentieren das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle \Delta r^2(t, \Delta t) \rangle$ aus der Einteilchenbewegung abzüglich der kollektiven Drift, die roten zeigen $\langle \Delta r^2(t, \Delta t) \rangle_{rel}/2$ aus der relativen Bewegung zweier Partikel. Beide Verfahren führen zum gleichen Ergebnis.

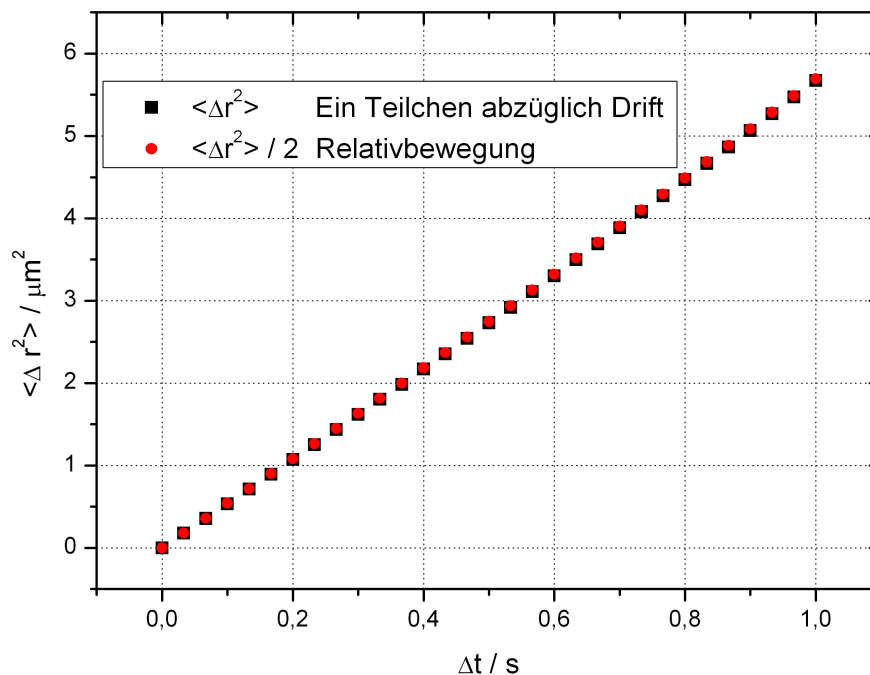


Abbildung 5.7: Vergleich der beiden Methoden zur Subtraktion der kollektiven Drift: rot: $\langle \Delta r^2 \rangle / 2$ aus der Analyse der Relativbewegung zweier Teilchen; schwarz: $\langle \Delta r^2 \rangle$ aus der Einteilchenbewegung abzüglich der kollektiven Drift.

5.2 Präparationsprozeduren

5.2.1 Präparation der magnetischen Granatfilme

Bei der Arbeit mit den magnetischen Filmen ist auf eine sorgfältige Präparation der Grenzflächen zu achten. Diese beinhaltet im Wesentlichen die Reinigung des Films sowie die Beschichtung mit dem Polyelektrolyten, welche im Folgenden detailliert beschrieben werden.

Reinigung der magnetischen Granatfilme

Vor jeder Messung wird der Film mit folgender Prozedur gereinigt:

1. Der zu reinigende Film wird in ein sauberes Fläschchen mit Reinstwasser gegeben und 10 min in einem Ultraschallbad behandelt.
2. Das Wasser wird mit einer Vakuumpumpe abgesaugt und mit 1N Salzsäure (HCl) ersetzt. Es folgen weitere 10 min Ultraschall.
3. Die Salzsäure wird abgesaugt und der Granatfilm wird mehrere Male mit Reinstwasser gespült, um alle Säure zu entfernen.
4. Schritt 1 wird wiederholt.
5. Das Wasser wird abgesaugt, mit 1N Natronlauge (NaOH) ersetzt. Der Film wird 10 min im Ultraschallbad behandelt.
6. Die Natronlauge wird abgesaugt und der Film wird mehrere Male mit Reinstwasser gespült, um alle Lauge zu entfernen.
7. Schritt 1 wird wiederholt.
8. Das Wasser wird abgesaugt und der Film wird vorsichtig mit einem feuchten KIM-TECH Science Tuch abgewischt.

Der Film kann nun mit dem Polyelektrolyten beschichtet werden.

Beschichtung des Films mit dem Polynatrium-4-Styrolsulfonat (PSS) Elektrolyten

Um ein Anheften der Kolloide an der Filmoberfläche aufgrund attraktiver Van-der-Waals Kräfte zu vermeiden, wird der Granatfilm vor jeder Messung mit Polynatrium-4-Styrolsulfonat (PSS), einem Polyelektrolyten, beschichtet. Die Idee ist folgende: durch die Beschichtung

mit dem Polyelektrolyten wird die Oberfläche des Films negativ geladen, was zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen der Grenzfläche und den ebenfalls negativ geladenen Partikeln führt. Die Kolloide schweben über der Grenzfläche und werden nicht durch Van-der-Waals Kräfte festgeheftet. Die Beschichtung wird nach der Methode von Decher [2008] (siehe Abbildung 5.8) durchgeführt.

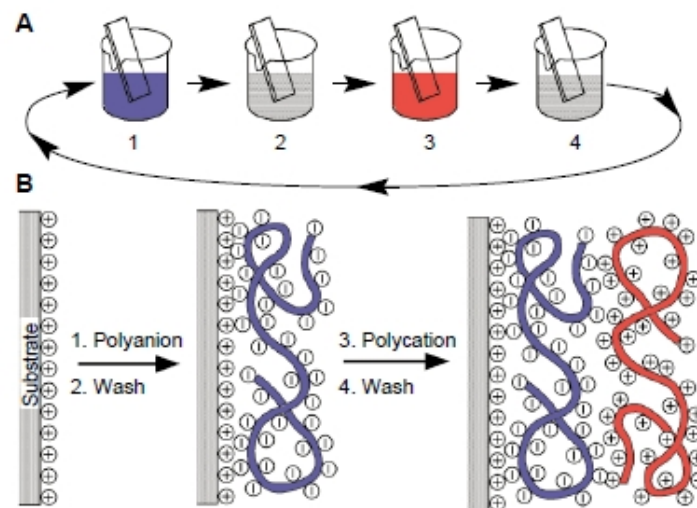


Abbildung 5.8: Beschichtung eines Substrates mit einem Polyelektrolyten. Durch wiederholte Ausführung der Prozedur sind auch Multilagen-Beschichtungen möglich (aus Decher [2008]).

Um den Polyelektrolyten aufzubringen werden folgende Schritte ausgeführt:

1. Der Film wird in ein mit PSS-Lösung gefülltes Fläschchen gegeben und 10 min in einem Ultraschallbad behandelt.
2. Die PSS-Lösung wird abgesaugt, sodass möglichst wenig Flüssigkeit auf dem Film verbleibt.
3. Der Film wird mehrere Male mit Reinstwasser gespült und vorsichtig mit einem KIMTECH Science Tuch abgetupft.

Der Film ist nun vollständig für das Experiment präpariert.

Präparation der Polynatrium-4-Styrolsulfonat (PSS) Lösung

Um die PSS-Lösung zu präparieren wird folgende Prozedur ausgeführt:

1. 5 mg Polynatrium-4-Styrolsulfonat werden in 1 ml Reinstwasser aufgelöst.

2. Zur Lösung werden 0,029g NaCl gegeben.
3. Das Fläschchen wird mit Parafilm versiegelt und im Kühlschrank aufbewahrt.

Richtige Orientierung des magnetischen Granatfilms

Da sich die magnetische Domänenstruktur nur auf einer Seite des Granats befindet, ist darauf zu achten, dass sich diese Seite, auf die auch die Partikel gesetzt werden, oben befindet. Im Experiment legt man den Film auf einen Objektträger und nähert den Fokus, bis man die Domänenstruktur erkennt. Der Film ist allerdings transparent und die strukturlose Unterseite ist auch unter dem Mikroskop nicht zu erkennen. So kann es vorkommen, dass bei falsch orientiertem Film der Fokus durch den Film hindurchfährt, bevor man die Struktur erkennt. Eine Möglichkeit, die Oberfläche des Films zu erkennen, ist eine Kante des Films unter dem Mikroskop zu betrachten. Hier finden sich immer Risse und Rauigkeiten, die fokussierbar sind. Um die richtige Orientierung zu gewährleisten wird wie folgt vorgegangen:

1. Der Film wird so auf dem Objektträger positioniert, dass eine sich eine Kante im Beobachtungsbereich befindet. Der Fokus des Mikroskops befindet sich oberhalb des Films.
2. Der Fokus wird dem Film angenähert, bis die erste Kante des Films scharf erscheint.
3. Ist in dieser Einstellung auch das Streifenmuster zu erkennen, so ist die korrekte Seite des Films oben, d.h. er ist richtig orientiert. Ist dies nicht der Fall, wird der Film umgedreht.

5.2.2 Präparation der Mikropartikel an der Wasser-Luft Grenzfläche

Wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, reagieren Dynamik und Wechselwirkungen von Kolloiden an Grenzflächen sensibel auf Verunreinigungen. Ziel jedes Experimentators muss es daher sein, Präparationsprozeduren zu entwickeln, die eine möglichst ungestörte und reproduzierbare Messung ermöglichen. Hierzu gehören die Reinigung des Langmuir-Trogs und der Partikellösung, sowie die Positionierung (Spreiten) der Partikel an der Grenzfläche. Die detaillierten Präparationsprozeduren werden hier vorgestellt.

Reinigung des Trogs

Um den Trog zu reinigen werden folgende Schritte ausgeführt:

1. Der Trog wird mit Reinstwasser ($\rho > 18M\Omega \cdot cm$) gefüllt und 5 min stehen gelassen.
2. Das Wasser wird langsam mit einer kleinen Vakuumpumpe abgesaugt. An der Spitze des Schlauchs befindet sich eine saubere Pipettenspitze. Diese wird während des Absaugvorgangs immer nahe der Oberfläche gehalten, sodass möglichst alle oberflächenaktiven Substanzen von der Grenzfläche entfernt werden. Das Absaugen wird fortgesetzt bis alles Wasser entfernt wurde.
3. Schritte 1 und 2 werden jeweils 2 mal wiederholt.
4. KIMTECH Science Tücher werden mit Chloroform befeuchtet und der Trog wird mit diesen gründlich saubergewischt.
5. Es wird wieder mit Schritt 1 begonnen.

Die beschriebene Prozedur (Schritte 1 - 5) wird insgesamt 4 mal durchgeführt.

Präparation der Partikellösung

Die verwendeten Polystyrolpartikel werden mittels Emulsionspolymerisation hergestellt. Bei diesem Prozess werden zur Stabilisierung des hydrophoben Monomers im Wasser amphiphile Emulgatoren verwendet. Ein gebräuchlicher Emulgator ist z.B. Natriumdodecylsulfat (SDS), ein anionisches Tensid. Da ionische Surfactanten Teil des Herstellungsprozesses sind, besteht die Gefahr, dass sich diese noch in der Partikellösung befinden. Um diese geladenen Verunreinigungen zu entfernen, wird die Lösung mit Hilfe eines Ionentauschers gereinigt. Hierfür wird das Ionentauschharz AG 501-X8 der Firma Bio-Rad Laboratories verwendet, mit dem Kationen sowie Anionen getauscht werden können. Das Harz wird in eine saubere Pipettenspitze gepackt, die Partikellösung fließt langsam hindurch und wird in einer sauberen Flasche aufgefangen.

Um die Partikel zu reinigen wird folgende Prozedur durchgeführt:

1. Die wässrige Partikellösung wird für 10 min in ein Ultraschallbad gegeben um Agglomerate zu beseitigen.
2. Die Ausgangspartikellösung (Konzentration $c_{Aus} = 2,9 \cdot 10^{11} \text{ Partikel/ml}$) wird mit Reinstwasser auf eine Konzentration von $c_{Exp} = 2,9 \cdot 10^9 \text{ Partikel/ml}$ verdünnt.
3. Um lösliche Surfactanten zu entfernen, werden die Partikel mit einem Ionentauscher (Bio-Rad, AG 501-X8) gereinigt. Das Ionentausch-Harz wird in eine Pipettenspitze gepackt, die zu reinigende Partikellösung fließt langsam durch die Pipette und wird in einer sauberen Glasflasche aufgefangen.

4. Die gereinigte Partikellösung wird für 10 min in ein Ultraschallbad gegeben.
5. Um die Partikel an die Wasser-Luft Grenzfläche zu bringen, wird die Lösung im Verhältnis 1:4 mit Isopropanol gemischt (1 Volumenteil Lösung zu 4 Volumenteilen Isopropanol).
6. Die Lösung wird für 10 min mit Ultraschall behandelt.

Nach diesen Schritten finden sich kaum noch Agglomerate und die Lösung kann für das Experiment verwendet werden.

Spreiten der Mikropartikel

Die Positionierung der Partikel an der Grenzfläche wird als Spreiten bezeichnet. Konkret bedeutet Spreiten die durch die Grenzflächenspannung verursachte Verbreiterung einer Flüssigkeit zu einer ausgedehnten Schicht auf einer anderen Flüssigkeit oder einem Festkörper. Diesen Effekt der Verbreiterung macht man sich auch bei der Grenzflächenpositionierung der Partikel zunutze: die Partikel werden in Isopropanol gelöst und mit einer Pipette an die Grenzfläche gebracht. Das Isopropanol bildet dort einen ausgedehnten Film, verdampft und hinterlässt nur die Partikel an der Grenzfläche. Damit dies funktioniert, muss die Oberflächenspannung der Wasser-Luft Grenzfläche größer sein als die Summe der Oberflächenspannungen von Isopropanol zu Wasser und Isopropanol zu Luft (siehe Abbildung 5.9), d.h.

$$\gamma_{WL} > \gamma_{WI} + \gamma_{IL} \quad (5.7)$$



Abbildung 5.9: *Spreiten einer Flüssigkeit*

In diesem Fall werden die Randwinkel der Tropfen zu Null und das Isopropanol breitet sich vollständig auf dem Wasser aus.

Um die Partikel an die Grenzfläche zu bringen werden folgende Schritte ausgeführt:

1. $60\mu\text{l}$ der Lösung werden mit einer Pipette tropfenweise (jeweils in Paketen von $5\mu\text{l}$) vorsichtig an die Grenzfläche gebracht. Bei richtiger Durchführung sieht man, wie sich die Lösung an der Wasser-Luft Grenzfläche verteilt.

2. Es wird 50 min gewartet bis das Isopropanol verdampft ist. Nun kann mit der Messung begonnen werden.

Anhang A

Mathematisches Modell des Ratscheneffekts

Die in Abschnitt 2.2.1 vorgestellte Temperatur-Ratsche ist ein anschauliches Modell des Prinzips des Ratscheneffekts. In diesem Abschnitt wird auf die mathematische Basis des Ratscheneffekts für die Dynamik von kolloidalen Partikeln eingegangen.

Man betrachtet einen Brownschen Partikel in einer Dimension. In Systemen auf der Mikrometerskala wird die Dynamik durch die überdämpfte Langevin Gleichung beschrieben, d.h. der Trägheitsterm $m\ddot{x}(t)$ ist vernachlässigbar. Die Bewegungsgleichung des Partikels ist dann gegeben durch:

$$\eta\dot{x}(t) = -V'(x(t)) + F + \varepsilon(t) \quad (\text{A.1})$$

Der Term $\eta\dot{x}(t)$ beschreibt die Energie-Dissipation aufgrund viskoser Reibung. F ist eine homogene, statische Kraft beliebigen Ursprungs die zusätzlich ins Modell aufgenommen wird.

$V(x)$ ist ein periodisches Potential mit der Periode L

$$V(x + L) = V(x)$$

und mit gebrochener räumlicher Symmetrie. Ein solches Potential ist beispielsweise gegeben durch (siehe Abbildung A.1):

$$V(x) = V_0[\sin(2\pi x/L) + 0,25\sin(4\pi x/L)] \quad (\text{A.2})$$

Der Term $\varepsilon(t)$ repräsentiert fluktuierende Kräfte aufgrund des thermischen Rauschens im System. Um den Ratscheneffekt zu realisieren, darf sich das System nicht im thermischen Gleichgewicht befinden. Eine Möglichkeit dies zu realisieren besteht darin, die Temperatur periodisch mit der Periodendauer τ zu modulieren:

$$\langle \varepsilon(t)\varepsilon(s) \rangle = 2\eta k_B T(t)\delta(t - s) \quad (\text{A.3})$$

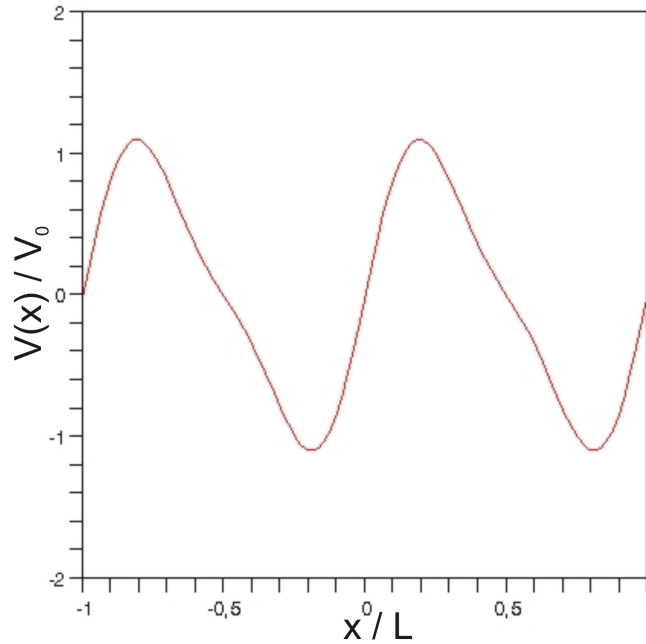


Abbildung A.1: *Beispiel eines typischen Ratschenpotentials: es ist periodisch mit der Periode L , besitzt aber eine gebrochene räumliche Symmetrie.*

mit

$$T(t) = T(t + \tau) \quad (\text{A.4})$$

Eine typische Temperaturmodulation, die von Reimann and Hänggi [2002] untersucht wurde, hat die Form:

$$T(t) = \bar{T} \{1 + A \cdot \text{sign}[\sin(2\pi t/\tau)]\} \quad (\text{A.5})$$

wobei $\text{sign}(x)$ die Signumfunktion ist und $|A| < 1$ gilt. Durch diese Modulation springt die Temperatur bei jeder halben Periode $\tau/2$ zwischen $T(t) = \bar{T}[1 + A]$ und $T(t) = \bar{T}[1 - A]$. Die interessante Größe für den Transport in einem solchem System ist der mittlere Partikelstrom im Langzeitlimit, d.h. nachdem sich anfängliche Einschwingvorgänge ausgeglichen haben:

$$\langle \dot{x} \rangle = \left\langle \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{x(t) - x(0)}{t} \right\rangle \quad (\text{A.6})$$

Das hier vorgestellte System kann nur numerisch behandelt werden. Den mittleren Partikelstrom $\langle \dot{x} \rangle$ nach einer Rechnung von Reimann and Hänggi [2002] zeigt Abbildung A.2. Die hier gewählten Parameter sind in dimensionslosen Einheiten: $\eta = L = \tau = k_B = 1$, $V_0 = 1/2\pi$, $\bar{T} = 0,5$ und $A = 0,8$.

Betrachtet man in Abbildung A.2 den Fall ohne äußere Kraft, d.h. $F = 0$, erhält man einen mittleren Partikelstrom $\langle \dot{x} \rangle > 0$. Dies ist der in Abschnitt 2.2.1 anschaulich er-

läuterte Ratscheneffekt: Nichtgleichgewichtsfluktuationen werden in einem periodischen Potential mit gebrochener räumlicher Symmetrie in gerichteten Transport umgesetzt.

Abbildung A.2 offenbart zudem ein weiteres beachtliches Phänomen: auch für Werte von $F < 0$ existiert ein Teilchenstrom $\langle \dot{x} \rangle > 0$. Die Partikel verrichten hier Arbeit gegen die äußere Kraft F . Die Bewegung gegen die äußere Kraft ist offenbar nur vom thermischen Rauschen $\varepsilon(t)$ gesteuert.

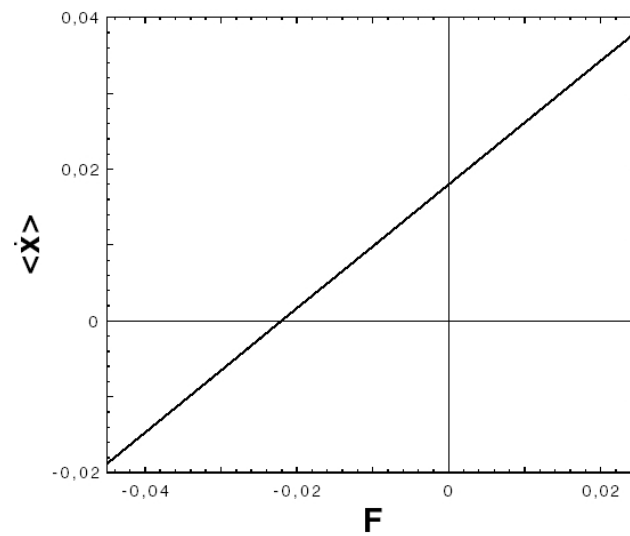


Abbildung A.2: Numerisch berechneter mittlerer Partikelstrom $\langle \dot{x} \rangle$ im Langzeitlimit als Funktion der äußeren Kraft F (aus Reimann and Hänggi [2002]).

Literatur

- Chen, W., S. Tan, T. Ng, W. T. Ford, and P. Tong (2005). Long-Ranged Attraction between Charged Polystyrene Spheres at Aqueous Interfaces. *Phys. Rev. Lett.* *95*, 218301.
- Clime, L., B. L. Drogoff, and T. Veres (2007). Dynamics of superparamagnetic and ferromagnetic nano-objects in continuous-flow microfluidic devices. *IEEE Trans. Magn.* *43*, 2929–2931.
- Danov, K. D., P. A. Kralchevsky, and M. P. Boneva (2004). Electro-dipping Force Acting on Solid Particles at a Fluid Interface. *Langmuir* *20*, 6139–6151.
- Decher, G. (2008). Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science Magazine* *277*, 1232–1237.
- Dhar, P., V. Prasad, E. R. Weeks, T. Bohlein, and T. M. Fischer (2008). Immersion of Charged Nanoparticles in an Salt Solution/Air Interface. *J. Phys. Chem. B* *112*, 9565–9567.
- Dhar, P., P. Tierno, J. Hare, T. H. Johansen, and T. M. Fischer (2007). Curvature Driven Transport of Mouse Macrophages in a Pulsating Magnetic Garnet Film. *J. Phys. Chem. B* *111*, 13097–13100.
- Dreyfus, R., J. Baudry, M. L. Roper, M. Fermigier, H. A. Stone, and J. Bibette (2005). Microscopic artificial swimmers. *Nature* *437*, 862–865.
- Dörfler, H. D. (2002). *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Berlin: Springer.
- Einstein, A. (1905). Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik* *322*, 549–560.
- Feller, S. E., R. W. Pastor, A. Rojnuckarin, S. Bogusz, and B. R. Brooks (1996). Effect of Electrostatic Force Truncation on Interfacial and Transport Properties of Water. *J. Phys. Chem.* *100*, 17011–17020.
- Fernández-Toledano, J. C., A. Moncho-Jordá, F. Martínez-López, and R. Hidalgo-Álvarez (2004). Spontaneous Formation of Mesostructures in Colloidal Monolayers

- Trapped at the Air-Water Interface: A Simple Explanation. *Langmuir* 20, 6977–6980.
- Fischer, T. M., P. Dhar, and P. Heinig (2006). The viscous drag of spheres and filaments moving in membranes or monolayers. *J. Fluid Mech.* 558, 451–475.
- Forstner, M. B., J. Käs, and D. Martin (2001). Single Lipid Diffusion in Langmuir-Monolayers. *Langmuir* 17, 567–570.
- Gunnarsson, K., P. E. Roy, S. Felton, J. Pihl, P. Svedlindh, S. Berner, H. Lidbaum, and S. Oscarsson (2005). Programmable Motion and Separation of Single Magnetic Particles on Patterned Magnetic Surfaces. *Adv. Mater.* 17, 1730–1734.
- Hayward, R. C., D. A. Saville, and I. A. Aksay (2000). Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns. *Nature* 404, 56–59.
- Helseth, L. E. (2007). Paramagnetic particles as sensitive force detectors in liquids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 3030–3037.
- Korda, P. T., M. B. Taylor, and D. G. Grier (2002). Kinetically Locked-In Colloidal Transport in an Array of Optical Tweezers. *Phys. Rev. Lett.* 89, 128301.
- Metzdorf, W. (1977). Informationsspeicherung mit Magnetblasen. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 4, 145–158.
- Nikolaides, M. G., A. R. Bausch, M. F. Hsu, A. D. Dinsmore, M. P. Brenner, C. Gay, and D. A. Weitz (2002). Electric-field-induced capillary attraction between like-charged particles at liquid interfaces. *Nature* 420, 299–301.
- Oettel, M. and S. Dietrich (2008). Colloidal Interactions at Fluid Interfaces. *Langmuir* 24, 1425–1441.
- Peters, R. and R. J. Cherry (1982). Lateral and rotational diffusion of bacteriorhodopsin in lipid bilayers: Experimental test of the Saffman-Delbrück equations. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 79, 4317–4329.
- Pieranski, P. (1980). Two-Dimensional Interfacial Colloidal Crystals. *Phys. Rev. Lett.* 45, 569–573.
- Reimann, P., R. Bartussek, R. Häußler, and P. Hänggi (1996). Brownian motors driven by temperature oscillations. *Phys. Lett. A* 215, 26–31.
- Reimann, P. and P. Hänggi (2002). Introduction to the physics of Brownian motors. *Appl. Phys. A* 75, 169–178.
- Robertson, J. M. (1978). Liquid Phase Epitaxy of Garnets. *Journal of Crystal Growth* 45, 233–242.

- Ruiz-García, J., R. Gámez-Corrales, and B. I. Ivlev (1998). Formation of two-dimensional colloidal voids, soap froths and clusters. *Phys. Rev. E* 58, 445–447.
- Saffman, P. G. and M. Delbrück (1975). Brownian Motion in biological membranes. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 72, 3111–3113.
- Sickert, M. and F. Rondelez (2003). Shear Viscosity of Langmuir-Monolayers in the Low-Density Limit. *Phys. Rev. Lett.* 90, 126104.
- Soba, A., P. Tierno, T. M. Fischer, and F. Saguès (2008). Dynamics of a paramagnetic colloidal particle driven on a magnetic bubble-lattice. *Phys. Rev. E* 77, 060401.
- Stone, H. A. and A. Ajdari (1998). Hydrodynamics of particles embedded in a flat surfactant layer overlying a subphase of finite depth. *J. Fluid Mech.* 369, 151–173.
- Teer, E., C. M. Knobler, C. Lautz, S. Wurlitzer, J. Kildae, and T. M. Fischer (1997). Optical measurements of the phase diagrams of Langmuir monolayers of fatty acid, ester, and alcohol mixtures by Brewster-angle microscopy. *J. Chem. Phys.* 106, 1913–1919.
- Thiele, A. A. (1970). Theory of the Static Stability of Cylindrical Domains in Uniaxial Platelets. *J. Appl. Phys.* 41, 1139–1145.
- Tierno, P., T. H. Johansen, and T. M. Fischer (2007a). Localized and Delocalized Motion of Colloidal Particles on a Magnetic Bubble Lattice. *Phys. Rev. Lett.* 99, 038303.
- Tierno, P., T. H. Johansen, and T. M. Fischer (2007b). Magnetically Driven Colloidal Microstirrer. *J. Phys. Chem. B* 111, 3077–3080.
- Tierno, P., S. V. Reddy, M. G. Roper, T. H. Johansen, and T. M. Fischer (2008). Transport and Separation of Biomolecular Cargo on Paramagnetic Colloidal Particles in a Magnetic Ratchet. *J. Phys. Chem. B* 112, 3833–3837.
- Tierno, P., S. V. Reddy, J. Yuan, T. H. Johansen, and T. M. Fischer (2007). Transport of Loaded and Unloaded Microcarriers in a Colloidal Magnetic Shift Register. *J. Phys. Chem. B* 111, 13479–13482.
- Valignat, M.-P., O. Theodoly, J. C. Crocker, W. B. Russel, and P. M. Chaikin (2005). Reversible self-assembly and directed assembly of DNA-linked micrometer-sized colloids. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 102, 4225–4229.
- Wurlitzer, S., T. M. Fischer, and H. Schmiedel (2002). Equilibrium size of circular domains in Langmuir monolayers. *J. Chem. Phys.* 116, 10877.
- Xu, H., F. Yan, P. Tierno, D. Marczewski, and W. A. Goedel (2005). Particle-assisted wetting. *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 465–476.

Yellen, B. B., O. Hovorka, and G. Friedman (2005). Arranging matter by magnetic nanoparticle assemblers. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 102, 8860–8864.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir das Anfertigen dieser Arbeit ermöglichten und die mich durch die Zeit meines Studiums begleitet haben.

Prof. Dr. Thomas Fischer danke ich dafür, dass seine Tür wirklich immer offen stand und für die intensive Betreuung, besonders während der schwierigen Phasen dieser Arbeit. Ziad, Prajna und Pietro danke ich für die Unterstützung bei den ersten experimentellen Gehversuchen an Grenzflächen; Nebojsa, Saeedeh und Uli dafür, dass das Kellerlabor ein lebendiger Arbeitsplatz wurde. Nebojsa habe ich es zu verdanken, dass ich immerhin ein serbisches Verb gelernt habe und trotzdem weiß, dass ich auf jeder Baustelle im Balkan problemlos zurechtkommen würde. Auch allen anderen EPV-lern, vor allem Christine und Klaus, sei für ihre jederzeit hilfsbereite Art gedankt.

Nicht zuletzt danke ich all meinen Freunden, die die bayreuther Jahre zu einer unvergesslichen Zeit gemacht haben. Meinen Eltern danke ich für ihre bedingungslose Unterstützung all meiner Entscheidungen und dafür, dass sie mir ein solch sorgenfreies Leben und Studieren ermöglichten. Meiner Freundin Verena danke ich für die letzten Jahre, es waren die bisher schönsten.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit nur unter Zuhilfenahme der angegebenen Quellen und keiner weiteren Hilfsmittel angefertigt habe.

Bayreuth, den 12. Februar 2009

Thomas Bohlein