

**Optische Mikroskopie an elektrostatisch
stabilisierten kolloidalen Suspensionen unter
dem Einfluss geladener Wände – ausgewählte
Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichts-
phänomene**

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Alexander Reinmüller

geb. in Mainz

Mainz, den 29.01.2013

Kurzzusammenfassung

Suspensionen elektrisch geladener, kolloidaler Sphären kommt eine große Bedeutung als Modellsystem für die statistische Physik zu. Diese bieten gegenüber harten Kugeln Möglichkeiten zur flexiblen Variation der interpartikulären Wechselwirkung. Insbesondere lassen sich die Reichweite und Steilheit der Paarwechselwirkungsenergie experimentell beeinflussen sowie Kristallstrukturen bei kleinen Volumenbrüchen erzeugen. Räumliche Beschränkung führt gegenüber dreidimensional ausgedehnten Systemen zu deutlich verändertem Verhalten bis hin zu einer eigenständigen Phänomenologie.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Modellsystemen unter räumlicher Beschränkung. Es wurde eine Messzelle entwickelt, welche anhand von Standard-Forschungsmikroskopen die experimentelle Untersuchung des Systems in einem engen Schlitz zwischen zwei ebenen Substraten ermöglicht. Die Zellgeometrie kann zügig anhand von Piezo-Aktuatoren variiert und unter Verwendung eines interferometrischen Messverfahrens optional auch *in situ* quantitativ vermessen werden. Das Zellvolumen kann gegen einen Gasaustausch mit der Umgebung isoliert werden und wird von ionisch inerten Materialien umschlossen. Die Zelle kann in das bestehende Präparationskonzept eines Pumpkreislaufs zur Homogenisierung und effizienten Entsalzung der Suspension unter Verwendung handelsüblicher Mischbettionentauscher integriert werden. Der Einsatz einer Spritzenpumpe anstelle einer Peristaltikpumpe vermeidet übermäßige Koagulatbildung und eignet sich daher insbesondere für größere Kolloidpartikel $\sim 1\mu\text{m}$.

Die in Folge experimentell untersuchten Phänomene decken die gesamte konzeptionelle Spannweite von Strukturen unter Gleichgewichtsbedingungen über vorübergehende Erscheinungen metastabiler Konfigurationen bis hin zu reinen Nichtgleichgewichtsphänomenen ab. Das Gleichgewichtsphasendiagramm elektrostatisch stabilisierter Sphären in einer dünnen Suspensionsschicht zwischen geladenen Wänden wurde experimentell erstmals bei quantitativer Kontrolle aller relevanten Systemparameter unter stark entsalzten Bedingungen untersucht. Der Abgleich mit theoretischen Grundzustandsbetrachtungen zeigt, dass eine Modellierung dieser Systeme im Sinne der Poisson-Boltzmann-Theorie adäquat ist. Die Existenz transients kolloidaler Moiré-Rotationsmuster, welche zweidimensionale Kristallstrukturen mit komplexer Basis darstellen und interessante Fragen hinsichtlich Stabilität und optischer Eigenschaften aufwerfen, konnte insbesondere in Doppellagensystemen nachgewiesen werden. Lokal generierte Elektrolytgradienten wurden zur Erzeugung von Nichtgleichgewichtssituationen verwendet. Aufbauend auf diffusiophoretischen und diffusioosmotischen Transportmechanismen konnte in homogenen, thermodynamisch stabilen kolloidalen Fluiden lokal kristalline Ordnung sowie ein selbststabilisierender, komplexer Bewegungszustand bei kleinen Reynolds-Zahlen induziert werden. Aus einer Vielzahl weiterer Beobachtungen unterschiedlicher Effekte ergeben sich in Kombination mit dem experimentellen Aufbau interessante Perspektiven für zukünftige Untersuchungen.

Short summary

Model systems of charged colloidal spheres are of great importance for statistical physics. Contrary to hard spheres, these facilitate flexible adjustment of particle interactions. In particular, range and steepness of pair interaction energies can be experimentally tuned, and crystal structures at low volume fractions can be induced. Further, geometrical confinement leads to significantly altered behavior up to an outstanding phenomenology as compared to bulk systems.

This work deals with electrostatically stabilized colloidal model systems under geometrical confinement. A new experimental sample cell was designed for optical microscopic investigations of colloidal suspensions in quasi-2D geometry between two planar substrates. Using piezo actuators, the cell geometry can rapidly be varied while quantitative control is optionally provided by *in situ* interferometric measurements. The sample volume is enclosed by chemically inert materials, and it can be sealed against ambient air contact. The cell can be incorporated in a conventional pump circuit for homogenizing and efficiently deionizing the suspension using commercially available mixed bed ion exchange resins. Making use of a syringe pump instead of conventionally used peristaltic pumps avoids excessive particle coagulation and is therefore convenient for larger particles $\sim 1\mu\text{m}$.

Based on this experimental setup, different phenomena ranging from equilibrium structures over transient, meta-stable structures up to non-equilibrium phenomena were addressed. The equilibrium phase behavior of charged colloidal spheres in a narrow slit between two equally charged walls under strongly deionized conditions was for the first time experimentally investigated at quantitative control of all relevant system parameters. Comparison with theoretical ground state calculations shows that modeling based upon the Poisson-Boltzmann theory is sufficient for description. The existence of transient colloidal Moiré rotation patterns could experimentally be demonstrated for double layer systems. These structures are two-dimensional crystal structures with complex bases. The observations raise interesting questions particularly about their stability and optical properties. Non-equilibrium conditions could be induced by the local release of electrolyte leading to the formation of electrolyte gradients. Based on diffusiophoretic and diffusioosmotic particle transport, crystalline order could be induced within a thermodynamically stable fluid as well as self-organized complex motion generated at low Reynolds numbers. From the collection of different phenomena reported in this work, interesting perspectives for future investigations employing the new experimental setup arise.

Inhalt

1	Motivation	5
2	Grundlagen	10
2.1	Kolloidale Suspensionen	10
2.1.1	Wechselwirkungen	11
2.1.2	Harte Kugeln	13
2.1.3	Elektrostatisch stabilisierte kolloidale Suspensionen	14
2.1.4	Effektive Ladung	19
2.1.5	Gleichgewichtsphasendiagramm geladener Sphären im Bulk.....	21
2.1.6	Kristallisation	22
2.2	Optische Mikroskopie an kolloidalen Suspensionen.....	23
2.2.1	Strahlengang	24
2.2.2	Auflösungsvermögen.....	26
2.2.3	Kontrast	28
2.2.4	Abbildung kolloidaler Partikel	29
2.2.5	Fourier-Mikroskopie.....	32
2.2.6	Schwach auflösende Mikroskopie an dünnen kolloidalen Kristallen.....	35
3	Stand der Forschung: Kolloidale Suspensionen unter räumlich beschränkter Geometrie.....	38
3.1	Partikeldynamik und Wechselwirkungen	38
3.2	Struktur und Phasenverhalten.....	39
3.3	Verhalten unter Nichtgleichgewichtsbedingungen.....	43
3.4	Räumliche Beschränkung in Keilgeometrie	44
3.5	Fortgeschrittene experimentelle Zugänge	47
4	Das Flachzellenexperiment.....	50
4.1	Der experimentelle Aufbau	50
4.1.1	Mikroskop und Bilderfassung	50
4.1.2	Die Beobachtungszelle	52
4.1.3	Der Spritzenpumpenkreislauf.....	55
4.1.4	Zubehör für interferometrische Zellhöhenmessungen.....	57
4.2	Charakterisierung des experimentellen Aufbaus	60
4.2.1	Zellgeometrie.....	60
4.2.2	Optische Zellhöhenmessung.....	61
4.2.3	Statisches und dynamisches Verhalten der Zellgeometrie	62
4.2.4	Der Pumpkreislauf.....	66

4.3	Durchgeführte Versuchsreihen	69
4.3.1	Verwendete Suspensionen	70
4.3.2	Wahl des Dispersionsmediums zur Anpassung der Massendichte	70
4.3.3	Einfluss der Substratoberflächen auf die Suspension	72
4.4	Fazit und Perspektiven	74
5	Gleichgewichtsphasenverhalten geladener Sphären in quasi-zweidimensionaler Geometrie	77
5.1	Experiment und Auswertung	78
5.1.1	Datenerfassung	78
5.1.2	Quantitative Auswertung	79
5.1.3	Abschätzung der Flächenladungsdichte der Substrate	81
5.2	Strukturidentifikation	82
5.2.1	Buckling	84
5.2.2	hcp(100)-Strukturen	85
5.2.3	Rhombische Strukturen	87
5.2.4	Fluide Strukturen	88
5.2.5	Driftinduzierte Strukturen	89
5.3	Experimentelle Phasendiagramme	90
5.4	Theoretische Modellierung	95
5.5	Diskussion	97
6	Intermezzo: Weitere Anwendungsbereiche des experimentellen Aufbaus	101
6.1	Bidisperse Systeme	101
6.2	Gescherte Systeme	102
6.2.1	Scherung normal zur Substratebene	102
6.2.2	Laterale Scherung	104
6.3	Substratstrukturierung	106
6.4	Einfluss von Mikroorganismen auf kolloidale Strukturen	108
7	Transiente kolloidale Moiré-Rotationsmuster	111
7.1	Experiment	112
7.2	1×1 R27,8°- und 1×1 R38,2°-Struktur	114
7.3	Metastabilität	115
7.4	Besondere Symmetrieeigenschaften	117
7.5	Exotische Modulationen in Keilzellen	119
8	Gradienten-induzierte Nichtgleichgewichtsphänomene	123
8.1	Beeinflussung kolloidaler Partikel durch Elektrolytgradienten	123
8.1.1	Diffusioosmose und Diffusiophorese	124
8.1.2	Gradienten-induzierter Partikeltransport entlang geladener Grenzflächen	126

8.2	Ionentauscher.....	128
8.2.1	Ionentauscher als Elektrolytquelle.....	128
8.2.2	Beeinflussung kolloidaler Partikel durch Ionentauscher	129
8.2.3	Konvektive Zirkulation an sedimentierten Kationentauscherfragmenten	133
8.2.4	Diskussion alternativer Einflüsse	135
8.2.5	Fazit	136
8.3	Gradienten-induzierte lokale Kristallisation.....	137
8.3.1	Experiment	137
8.3.2	Datenanalyse.....	139
8.3.3	Theoretische Modellierung.....	144
8.3.4	Simulation.....	147
8.3.5	Diskussion	150
8.3.6	Ausblick.....	152
8.4	Artifizielle Schwimmer bei kleinen Reynolds-Zahlen $Re \ll 1$	153
8.4.1	Fortbewegung bei $Re \ll 1$	154
8.4.2	Experiment	155
8.4.3	Korrelationen.....	158
8.4.4	Symmetriebrechung.....	160
8.4.5	Ausblick.....	162
9	Resümee	165
	Anhang	168
	A. Videos (siehe beiliegende CD)	168
	B. Konstruktionszeichnungen.....	173
	C. Eigene Publikationen (siehe beiliegende CD)	182
	Abkürzungsverzeichnis	183
	Abkürzungen	183
	Literaturverzeichnis.....	185

1 Motivation

Kolloidale Systeme sind heterogene Stoffgemische mit inneren Strukturierungen auf der mikroskopischen Längenskala. Ihre gegenüber homogenen Materialien massiv gesteigerte Komplexität verleiht ihnen besondere Eigenschaften, welche nicht nur rein wissenschaftlich, sondern auch in der industriellen Anwendung von großer Bedeutung sind [1,2,3].

Ein kolloidales System (auch als kolloidale *Dispersion* bezeichnet) besteht aus zwei oder mehr Phasen, von denen eine, die *disperse Phase*, diskontinuierlich und fein verteilt in einem kontinuierlichen Trägermedium, dem *Dispersionsmedium*, vorliegt. Jede der beteiligten Phasen kann grundsätzlich fest, flüssig oder gasförmig sein, wodurch sich kolloidale Systeme gemäß folgender Tabelle 1 kategorisieren lassen.

Dispersions- medium	disperse Phase		
	fest	flüssig	gasförmig
fest	Feststoffgemische	Gele	Feste Schäume
flüssig	Suspensionen	Emulsionen	Flüssige Schäume
gasförmig	Aerosole	Aerosole	-

Tabelle 1: Klasseneinteilung kolloidaler Systeme nach den Aggregatzuständen der beteiligten Phasen

Beispiele solcher Systeme sind in großer Zahl im Alltag präsent. So stellen Nebeltröpfchen und Rußpartikel im Rauch Beispiele für flüssige bzw. feste disperse Phasen in Aerosolen dar. Montageschaum sowie Rasierschaum sind Beispiele für feste und flüssige Schäume. Während in Keramiken und ausgehärteten Lacken feste Pigmentpartikel in einem festen Bindemittel dispergiert sind, handelt es sich bei gelartigen Substanzen und bei durchfeuchteten porösen Materialien um flüssige Tröpfchen in einem festen Dispersionsmedium. Bei flüssigen Dispersionsfarben, welche feste Pigmentpartikel beinhalten, handelt es sich um Suspensionen, während Milchprodukte und Cremes flüssige Fetttropfchen in einem wässrigen Dispersionsmedium beinhalten und damit Emulsionen darstellen. Lediglich Gas-Gas-Gemische treten immer als homogenes, molekulares Gemisch auf und weisen keine strukturellen Längenskalen im kolloidalen Bereich auf.

Die strukturellen Längenskalen der dispersen Phase bewegen sich im mikroskopischen Bereich zwischen etwa 10nm und 10µm. Die Längenskalen müssen allerdings nicht in allen drei Raumdimensionen im mikroskopischen Bereich liegen. So werden neben kompakten (z. B. sphärischen) dispergierten Objekten auch Stäbchen, Plättchen oder bisweilen auch kolumnare oder lamellare Strukturen zu den kolloidalen Systemen gezählt. Der Größenbereich wird nicht scharf zu atomaren bzw. molekularen Gemischen nach unten abgegrenzt. Die dispergierten Objekte sind jedoch stets so groß, dass sie typische innere Eigenschaften einer Volumenphase (im weiteren mit dem englischen Begriff 'bulk' bezeichnet) besitzen (z. B. mechanische Festigkeit oder elektronische Bandstrukturen). Ebenso findet keine scharfe Abgrenzung zu granularen Systemen nach größeren Längenskalen statt. Während jedoch Diffusion aufgrund thermischer Fluk-

tuationen in granularen Stoffgemischen stets eine vernachlässigbare Rolle spielt, beeinflusst sie maßgeblich das Verhalten insbesondere von kolloidalen Suspensionen.

Mit den kolloidalen Längenskalen sind besondere Eigenschaften verknüpft. Da die Wellenlängen des sichtbaren Lichts in diesen Größenbereich fallen, weisen kolloidale Systeme ein ausgeprägtes optisches Streuverhalten auf. Dieses kann einerseits in Form besonderer Elemente für optische Anwendungen („photonische Kristalle“) technisch nutzbar gemacht werden. Andererseits ist es die Grundlage für vielfältige optische Methoden zur experimentellen Charakterisierung kolloidaler Systeme (Lichtstreuung, Mikroskopie).

Die disperse Phase weist aufgrund der mikroskopischen Längenskalen ein großes Verhältnis ihrer Oberfläche zum Volumen auf im Vergleich zu makroskopischen Objekten. Daher ist das Verhalten kolloidaler Systeme in hohem Maße von Oberflächeneffekten bestimmt. Neben katalytischen Reaktionen sowie Adsorptionsprozessen, welche für die chemische Industrie relevant sind, sind auch oberflächengetriebene Transportmechanismen wie Elektrophorese im Falle von flüssigen Dispersionsmedien als Beispiele zu nennen.

Speziell in den Fällen flüssiger und gasförmiger Dispersionsmedien sind die dispergierten Objekte in ausgeprägter Weise den thermischen Fluktuationen des Dispersionsmediums unterworfen, woraus die Brownsche Molekularbewegung resultiert. Diese Dominanz thermischer Fluktuationen begründet die Bedeutung kolloidaler Suspensionen als Modellsysteme für die statistische Physik. Analog zu klassischen thermodynamischen Systemen ist der Mikrozustand des Systems permanenten Änderungen unterworfen, da die Fluktuationen Konfigurations- und Impulsänderungen auf mikroskopischer Ebene bewirken, während der beobachtete Makrozustand im Falle eines Gleichgewichtszustands unverändert bleibt. In diesem Sinne durchläuft das System einen Phasenraum nichtverschwindender Ausdehnung. Von besonderem wissenschaftlichem Interesse sind Instabilitäten und Phasenübergänge, welche experimentell und in Simulationen beobachtbar sind [4,5].

Kolloidale Suspensionen bieten gegenüber molekularen Systemen die Vorteile von orts- und zeitaufgelösten Messungen sowie von Durchstimbarkeit der interpartikulären Wechselwirkungen [6]. Kolloidale Systeme ermöglichen daher komplementäre wissenschaftliche Zugänge durch experimentelle Beobachtung und theoretische Simulation. Als Modellsysteme werden aufgrund ihrer relativ geringen Komplexität bevorzugt monodisperse Suspensionen, d. h. solche mit einer möglichst schmalen Partikelgrößenverteilung, sphärischer Partikel mit unterschiedlichen Wechselwirkungen verwendet. Von der theoretischen Seite her am einfachsten zu behandeln sind Systeme *harter Kugeln*, welche abgesehen von elastischen Stößen keine weiteren interpartikulären Wechselwirkungen aufweisen. Darüber hinaus haben sich auch *ladungsstabilisierte Kugeln*, welche aufgrund ihrer Oberflächenladung repulsiv über größere Reichweiten miteinander wechselwirken, als Modellsysteme etabliert. Klassische Forschungsschwerpunkte sind das Phasenverhalten im Bulk unter Gleichgewichtsbedingungen, die Kinetik von Phasenübergängen sowie die zugrundeliegende Dynamik auf mikroskopischer Ebene. Bulk-Systeme monodisperser Sphären weisen insbesondere einen Phasen-

übergang zwischen einer fluid geordneten Phase und einem Bereich einer oder mehrerer kristallin geordneter Phasen auf.

Das wissenschaftliche Interesse wendet sich jedoch zunehmend komplexeren Systemen zu. Neben der Verwendung mehrerer unterschiedlicher Komponenten (wie z. B. zweier Partikelsorten unterschiedlicher Größe im Falle bi-disperser Suspensionen) oder anisotroper Wechselwirkungen kommen für eine Erhöhung der Komplexität vor allem externe Felder in Frage [7,8,9,10,11]. Hierzu zählen neben der Gravitation auch elektrische und magnetische Felder beliebiger Symmetrie und beliebigen Zeitverhaltens, aber auch optische Felder, räumliche Gradienten sowie räumliche beschränkte Geometrien. Externe Felder können genutzt werden, um Systemeigenschaften gezielt zu kontrollieren [12]. Neben den Gleichgewichtszuständen der verschiedenen Systeme sind zunehmend Nichtgleichgewichtszustände im Fokus des Interesses; besonders hervorzuheben sind solche, die auf einen Gleichgewichtszustand hinführen (z. B. Phasenübergänge), und solche, welche stationär in einem Fließgleichgewicht verharren (z. B. Transportprozesse).

Eine besondere Klasse externer Felder stellen räumlich beschränkte Geometrien (engl. 'confinement') dar. Eine räumliche Beschränkung liegt dann vor, wenn Grenzflächen im System vorhanden sind. Dabei kann es sich um innere Phasengrenzflächen handeln, aber auch um extern positionierte Wände, welche die Abmessungen des Systems begrenzen. Kolloidale Suspensionen weisen unter räumlich beschränkten Geometrien veränderte strukturelle und dynamische Eigenschaften gegenüber homogenen, voluminösen Systemen auf, wenn die typischen Längenskalen der Beschränkung im Bereich der Reichweite der interpartikulären Wechselwirkung sowie der Positionskorrelationen liegen [13,14]. Solche Systeme sind ebenfalls als Modell für molekulare Systeme von großer Bedeutung (z. B. Wasser in Poren oder zwischen Membranen, biologische Systeme). Sie bieten aber auch eine eigene charakteristische Phänomenologie, welche für technische Applikationen interessant sein kann (z. B. optische Eigenschaften, Benetzungsverhalten, Stabilisierung/Destabilisierung von Grenzflächen, grenzflächengebundene Transportmechanismen).

In der Vergangenheit wurden überwiegend Systeme von Partikeln, welche nur über sehr kurze räumliche Distanzen analog zu harten Kugeln miteinander wechselwirken, in räumlicher Beschränkung untersucht. Langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen stellen konzeptionell gegenüber der Wechselwirkung harter Kugeln eine überschaubare Komplexitätssteigerung dar, welche neben gewissen Gemeinsamkeiten auch Abweichungen vom bisher bekannten Verhalten bis hin zu einer eigenständigen Phänomenologie erwarten lässt. Neben den intrinsischen Eigenschaften der Suspension stellen auch die Beschaffenheit der Wände sowie die Zellgeometrie entscheidende Einflussfaktoren dar.

Der Zugang zu räumlich beschränkten Systemen bei langreichweitiger elektrostatischer Wechselwirkung ist jedoch anspruchsvoll. Auf experimenteller Seite bestehen diesbezüglich die Herausforderungen in der quantitativen Kontrolle, der Langzeitstabilität und der gezielten Variation der Wechselwirkungsstärke sowie der Zellgeometrie. Hinsichtlich der theoretischen Modellierung stellt die gesteigerte Komplexität dieser Systeme eine Herausforderung dar. Zwar erlauben zunehmende Rechnerleistungen grundsätzlich die

Simulation von immer komplexeren Systemen; insbesondere eine explizite Berücksichtigung der im Dispersionsmedium befindlichen Ionen, welche die elektrostatische Abschirmung der Partikelladung bestimmen und die globale Ladungsneutralität des Systems gewährleisten, ist jedoch in aller Regel nicht möglich. Daher sind theoretische Modelle auf Näherungen angewiesen, für die ein quantitativer Abgleich mit experimentellen Daten zur Validierung unerlässlich ist.

Da auf diesem Gebiet sowohl experimentell als auch auf theoretischer Ebene ein großer Forschungsbedarf besteht, widmet sich die vorliegende experimentelle Arbeit dem Verhalten von kolloidalen Suspensionen elektrostatisch stabilisierter, monodisperser Sphären unter räumlich beschränkter Geometrie. Diese Arbeit wurde im Rahmen des Teilprojekts D1 ("Confined Colloidal Crystals in and out of Equilibrium") des Sonderforschungsbereichs SFB TR6 ("Physics of Colloidal Dispersions in External Fields") erstellt, welcher von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) eigens zur systematischen Erforschung des Verhaltens kolloidaler Modellsysteme in externen Feldern eingerichtet wurde. Im Rahmen dieses Teilprojekts existiert eine Kollaboration mit der Theoriegruppe um Prof. Dr. Hartmut Löwen an der Universität Düsseldorf.

Ausgangspunkt ist hier das Gleichgewichtsphasendiagramm von beschränkten Systemen weniger Lagen monodisperser geladener Sphären zwischen zwei geladenen, planparallelen Wänden im Regime großer Wechselwirkungsreichweiten. Dessen Untersuchung erforderte die Realisierung eines neuen Experiments für optische mikroskopische Anwendungen. Aus einer Reihe neuartiger Phänomene, welche im Rahmen von Vorexperimenten sowie Charakterisierungsmessungen des experimentellen Aufbaus beobachtet werden konnten, wurden außerdem einige aufgrund innovativer Merkmale ausgewählt und näher untersucht. Dabei handelt es sich um eine Klasse von metastabilen Kristallstrukturen, welche sich durch besondere Symmetrien und morphologische Eigenschaften auszeichnen. Weiterhin wird ein neuartiges Kristallisationsphänomen vorgestellt, welches durch lokal induzierte Elektrolytgradienten unter Vermittlung der elektrochemischen Doppelschicht des Substrats getrieben wird. Derselbe Mechanismus kann darüber hinaus durch ein sich selbst stabilisierendes Ungleichgewicht einen innovativen Transportprozess generieren.

Die experimentelle Beobachtungsmethode der Wahl stellt hier die konventionelle optische Mikroskopie in ihren verschiedenen Varianten (vor allem Hellfeld-, Phasenkontrast- sowie Fourier-Mikroskopie) dar. Um eine exzellente Orts- und Zeitauflösung auf Einzelpartikelebene zu gewährleisten, werden große Partikel im Bereich zwischen etwa $1\mu\text{m}$ und $5\mu\text{m}$ untersucht.

Die selbst entwickelte Zellkonstruktion zur mikroskopischen Untersuchung der Suspension besteht im Wesentlichen aus zwei planen Quarzsubstraten, welche anhand von Piezo-Elementen sowie Feinstellschrauben relativ zueinander und relativ zur optischen Achse des Mikroskops orientiert werden können. Es können sowohl enge Spalte als auch große Zellhöhen untersucht werden. Im Grenzfall sehr großer Zellhöhen lässt sich das Verhalten einer Bulk-Suspension in der Nähe einer einzelnen Wand untersuchen. Die Zellkonstruktion ist für Untersuchungen unter Verwendung von Standard-Forschungsmikroskopen (hier: DM-IRBE von Leica) zugeschnitten.

Im Rahmen dieser Arbeit werden wässrige Suspensionen geladener sphärischer Polystyrol-Partikel verwendet aufgrund der hervorragenden, durch die Synthese bedingten Monodispersität sowie der Möglichkeit, eine Anpassung der Massendichte des Dispersionsmediums zur Unterdrückung von Sedimentation vorzunehmen. Die repulsive Wechselwirkung der anionischen Partikel erreicht ihre maximale Stärke bei minimalen Ionenkonzentrationen im Dispersionsmedium. Zu dieser tragen sowohl die Gegenionen der Partikel als auch Salzionen bei. Für die Präparation solcher Systeme hat sich in der Vergangenheit ein Pumpkreislaufsystem bewährt, welches eine Ionentauschersäule für die Entsalzung der Suspension sowie ein Leitfähigkeitsmessgerät für die Überwachung der Ionenkonzentration beinhaltet. Auf ionische Reinheit der verwendeten Materialien wird höchsten Wert gelegt. Eine besonders hartnäckige Quelle für Kontamination stellt Kohlenstoffdioxid aus der umgebenden Raumluft dar. Dieses bildet in wässrigen Lösungen Kohlensäure, welche eine schwache Tendenz zur ionischen Dissoziation ($pK_S(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6,5$) besitzt. Damit werden langwierige Entsalzungsverfahren auch zur Beseitigung des undissoziiert vorliegenden Anteils sowie geeignete Abdichtung des Systems und idealerweise eine Inertgasatmosphäre zur Vermeidung weiterer Kontamination erforderlich.

In Kapitel 2 werden zunächst Grundbegriffe der Kolloidwissenschaften sowie die Grundlagen der optischen Mikroskopie vorgestellt. In Kapitel 3 wird der aktuelle Stand der Forschung bezüglich kolloidaler Suspensionen in eingeschränkter Geometrie zusammengefasst. In Kapitel 4 wird der Aufbau sowie die Charakterisierung des oben skizzierten Experiments beschrieben. Das Kapitel 5 behandelt das Gleichgewichtsphasenverhalten monodisperser geladener Sphären in einem engen Schlitz zwischen zwei parallelen geladenen Wänden. Das Kapitel 6 enthält eine Zusammenstellung verschiedener, im Rahmen von Vorversuchen sowie der eigentlichen Messungen beobachteter Effekte, welche interessante Fragestellungen aufwerfen sowie Perspektiven für weitere Experimente unter Verwendung des in Kapitel 4 beschriebenen Aufbaus eröffnen. Aufgrund ihres innovativen Charakters werden in Kapitel 7 metastabile Moiré-Rotationsmuster vorgestellt, die während der Kristallisation einer Doppellagenstruktur unter dem Einfluss von Sedimentation beobachtet wurden. Das Kapitel 8 befasst sich mit neuartigen Nichtgleichgewichtserscheinungen, welche sich in Ordnungsbildung und Partikeltransport manifestieren und von lokalen Elektrolytgradienten induziert werden. Das Kapitel 9 gibt ein Resümee dieser Arbeit. Der Anhang beinhaltet die Beschreibungen zu den auf der beiliegenden CD verfügbaren Videos, Konstruktionszeichnungen sowie eine Liste der aus dieser Arbeit hervorgegangenen Publikationen.

2 Grundlagen

2.1 Kolloidale Suspensionen

Die Partikel in kolloidalen Suspensionen sind vielfältigen Kräften unterworfen. Neben typischen, durch externe Felder induzierten Kräften wie beispielsweise der Gravitationskraft treten innere, interpartikuläre Wechselwirkungen sowie solche zwischen einem Partikel und dem umgebenden Medium auf. Von den Wechselwirkungen hängen das thermodynamische Verhalten und insbesondere die Stabilität einer Suspension bezüglich Koagulation und Ausflockung der Partikel ab. Dominante attraktive Kräfte führen zur Koagulation, während dominante repulsive Kräfte eine Stabilisierung bewirken. Beide Effekte sind für die Technik höchst relevant.

Hinsichtlich Stabilität und innerer Strukturierung werden kolloidale Suspensionen konventionell in drei Klassen, nämlich Dispersionskolloide, Assoziationskolloide sowie makromolekulare Kolloide, eingeteilt [15]. Bei Dispersionskolloiden handelt es sich um thermodynamisch instabile Systeme bestehend aus lyophoben (d. h. dem Lösemittel abgeneigten) Partikeln in einem Dispersionsmedium. Diese tendieren dazu, den Oberflächenüberschuss der freien Energie des Systems durch Koagulation abzubauen. Assoziationskolloide bestehen aus Anlagerungen (Mizellen) amphiphiler molekularer Bestandteile, die sich spontan im System formieren. Diese sind thermodynamisch stabil, ebenso wie die molekularen Kolloide, welche aus in Lösung befindlichen Makromolekülen bestehen.

Assoziationskolloide entstehen durch Selbstorganisation und molekulare Kolloide durch biologische Prozesse oder chemische Reaktionen in der Lösung. Zur Herstellung von Dispersionskolloiden gibt es grundsätzlich die Möglichkeit, makroskopische Objekte zu zerkleinern oder Partikel durch Kondensation molekularer Bestandteile aus der Lösung heraus wachsen zu lassen. Für die gezielte Synthese sphärischer Partikel hervorragender Monodispersität kann die Emulsionspolymerisation verwendet werden. Hierbei findet im Inneren von Mizellen eine durch Prozessparameter gesteuerte Polymerisation von Monomeren statt. Insbesondere die Größenverteilung sowie die chemischen Eigenschaften der Oberfläche der entstehenden Partikel lassen sich gezielt beeinflussen.

Eine effektive Stabilisierung von Dispersionskolloiden sieht die Überlagerung attraktiver Kräfte durch repulsive Kräfte hinreichender Stärke und Reichweite vor. Stabilität ist auf langen Zeitskalen gegeben, wenn zwei Partikel eine hohe Barriere $V_{max} \gg k_B T$ der Wechselwirkungsenergie gegenüber der Energie $V(r \rightarrow \infty) = 0$ bei unendlich großen Distanzen überwinden müssen, um koagulieren zu können (Abbildung 1). Im Falle zu kleiner Barrieren ($V_{max} \approx k_B T$) ermöglichen die thermischen Fluktuationen dagegen ein Überwinden der Barriere, woraufhin sich das System in den energetisch günstigsten Zustand mit $V(r_{min}) = V_{min} < 0$ einstellt. Beträgt die Tiefe des Energieminimums $|V_{min}| \gg k_B T$, so handelt es sich um eine irreversible Koagulation. Im Falle moderater Potentialtöpfe $|V_{min}| \approx k_B T$ handelt es sich dagegen um reversible Anlagerungen, die sich im Laufe der Zeit aufgrund thermischer Fluktuationen wieder auflösen.

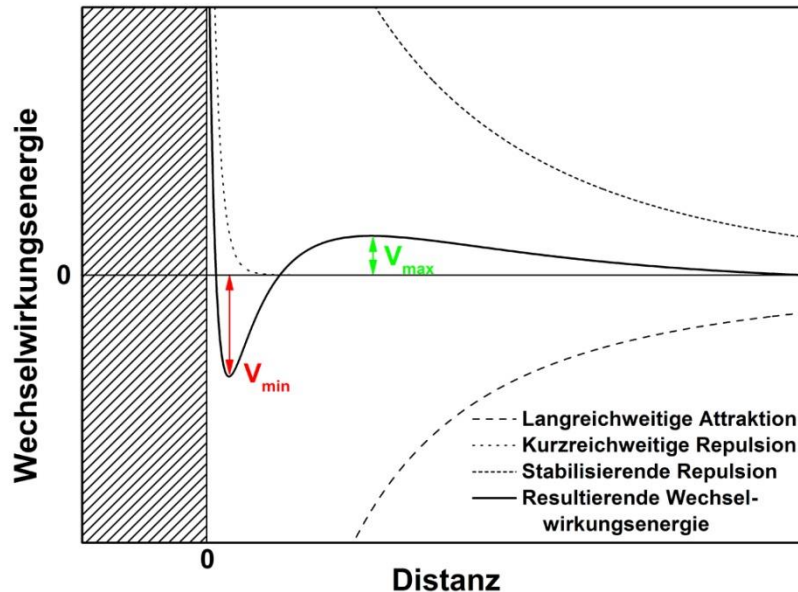


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Wechselwirkungsenergie (durchgezogene Linie) zweier kolloidaler Sphären, welche aus der Überlagerung einzelner Beiträge (gestrichelte Linien) resultieren; die Kurven sind aufgetragen über der Distanz zwischen den Partikeloberflächen.

Aufgrund der Instabilität kolloidaler Strukturen insbesondere gegenüber mechanischen Einflüssen wie Scherkräften werden kolloidale Suspensionen zur ‚weichen Materie‘ gezählt.

2.1.1 Wechselwirkungen

Die wesentliche, quasi omnipräsente Attraktion zwischen zwei Partikeln beruht auf den London-van der Waals-Kräften, welche durch die Attraktion fluktuierender Dipole auf molekularer Ebene bedingt ist. Die für einzelne Moleküle typische Abhängigkeit der zugehörigen Wechselwirkungsenergie $V(r) \sim -1/r^6$ von der Distanz r ändert sich geometrieabhängig für ausgedehnte Objekte. Unter der Annahme additiver Überlagerung der paarweisen Attraktion aller Moleküle beider Körper untereinander (Hamaker-Theorie, [16]) ergeben sich $V(r) \sim -A_H/r^2$ für zwei parallele ebenen Wände sowie $V(r) \sim -A_H a/r$ als führender Term für zwei Kugeln des Radius $a \gg r$ [3,17]. Hierin manifestiert sich eine deutlich größere Reichweite der Attraktion zwischen ausgedehnten Körpern gegenüber derjenigen zweier einzelner Moleküle. Die Hamaker-Konstante A_H ist eine stoffabhängige Größe. Die Abhängigkeit $A_H \sim (\epsilon_1 - \epsilon_2)^2$ [18] von den dielektrischen Permittivitäten ϵ_1 der Partikel und ϵ_2 des umgebenden Mediums erlaubt eine Anpassung der Stärke der Attraktion durch geeignet gewählte Materialien.

Die als Born-Abstoßung bezeichnete fundamentale Repulsion zwischen zwei Partikeln wirkt auf kürzesten Distanzen aufgrund der Tatsache, dass sich zwei feste Körper nicht gegenseitig durchdringen können. Diese Repulsion beruht auf dem quantenmechanischen Ausschließungsprinzip von Pauli, welches für den räumlichen Überlapp aufgefüllter Elektronenschalen zweier Atome die Besetzung antibindender Orbitale erzwingt, was einen starken Energieanstieg bei abnehmender Distanz zur Folge hat.

Die beiden genannten Wechselwirkungen treten in kolloidalen Suspensionen grundsätzlich auf. Andere Paarwechselwirkungen hängen dagegen von den spezifischen Eigenschaften des betrachteten Systems und insbesondere von denen der Partikeloberflächen in Kontakt mit dem Dispersionsmedium ab. Im Fall der thermodynamisch instabilen Dispersionskolloide tritt ohne eine stabilisierende Repulsion, welche die London-van der Waals-Attraktion hinsichtlich Stärke und Reichweite kompensiert, Koagulation auf.

Die zwei wesentlichen stabilisierenden Wechselwirkungen sind die elektrostatische sowie die sterische Repulsion. In ersterem Fall tragen die Partikeloberflächen gleichnamige elektrische Ladungen, welche den Partikeln langreichweitige, abgeschirmte Coulomb-Potentiale verleihen (vgl. Abschnitt 2.1.3). Solche Ladungen können generiert werden durch die ionische Dissoziation von Oberflächengruppen in geeigneten Lösemitteln sowie durch diverse weitere Adsorptions- und Substitutionsprozesse von Ionen in Kontakt mit geeigneten Medien. Polare Dispersionsmedien und insbesondere wässrige Systeme sind prädestiniert für elektrostatische Stabilisation, da diese ionische Dissoziation über Solvatisierungs- bzw. Hydratisierungsmechanismen massiv begünstigen. Eine additive Überlagerung der repulsiven elektrostatischen mit der attraktiven London-van der Waals-Wechselwirkung als wesentliche Wechselwirkungen ist der Grundgedanke der DLVO-Theorie (nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek), welche zur Beschreibung der Stabilität von Dispersionskolloiden entwickelt wurde [19,20].

Im Falle der sterischen Stabilisation sind die Oberflächen der Partikel behaftet mit lyophilen (d. h. Lösemittel-freundlichen) Makromolekülen, welche abgesehen von der einseitigen Verankerung beweglich sind und dadurch eine große Anzahl an Konfigurationsfreiheitsgraden besitzen. Im Falle eines Überlapps durchdringen sich die makromolekularen Hüllen zweier Teilchen gegenseitig, sodass für das Gesamtsystem Konfigurationsfreiheitsgrade verloren gehen. Damit sinkt die Entropie S , womit sich eine effektive Rückstellkraft in den thermodynamisch günstigeren Zustand wohlseparierter Partikel einstellt. Somit wirkt eine entropisch bedingte Repulsion. Die Dichte der Makromoleküle bestimmt die „Härte“, d. h. die Steilheit des Potentialverlaufs in Abhängigkeit von der Distanz zweier Partikel. Die Wechselwirkung fällt stets auf null ab, sobald die makromolekularen Hüllen keinen Überlapp mehr miteinander haben [21].

Weitere Paarwechselwirkungen können in komplexeren Systemen auftreten: So tritt im Falle einer Mischung aus kationischen und anionischen Partikeln Attraktion zwischen je zwei unterschiedlich geladenen Partikeln auf [22,23]. Im Falle von Partikeln mit einem magnetischen Kern treten magnetische Dipol-Dipol-Kräfte auf [24]. Durch Zugabe von freien Polymeren hinreichend geringer Größe zu einer Suspension von nur schwach wechselwirkenden, Hartkugel-artigen Partikeln kommt es zu einer entropisch bedingten Attraktion (engl. ‘depletion interaction’) [25,26].

Eine grundsätzlich vorhandene, von der Dynamik der Partikel abhängende, komplexe Kraftwirkung ist auf die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen sich bewegenden Partikeln zurückzuführen. Diese beruht auf der lokalen Ausbreitung von Strömungen und Schallwellen im flüssigen Dispersionsmedium, welche durch Partikelbewegung induziert werden und wiederum die Bewegung anderer Partikel beeinflussen. Insbesondere handelt es sich nicht um eine typische Paarwechselwirkung. Stattdessen spielen Mehrkörper-effekte eine wichtige Rolle. Aufgrund der Komplexität des Problems existiert hierzu zwar

keine geschlossene Theorie, jedoch eine Reihe verschiedener Ansätze zur approximativen Behandlung [27,28,29].

Bedingt durch die mikroskopischen Größen der Partikel sind Trägheitskräfte gegenüber den viskosen Kräften im flüssigen Dispersionsmedium zu vernachlässigen, was durch verschwindend geringe Reynolds-Zahlen beschrieben wird.

2.1.2 Harte Kugeln

Durch gezielte Überlagerung verschiedener Mechanismen lassen sich stabile Dispersionskolloide mit definierten interpartikulären Wechselwirkungen herstellen. Neben rein repulsiven oder reversibel attraktiven Systemen ist vor allem der Grenzfall einer Hartkugel-Wechselwirkung von wissenschaftlichem Interesse, da dieser das einfachste Modellsystem darstellt. *Per definitionem* wirken harte Kugeln in direktem Kontakt über ein unendlich hohes Potential repulsiv aufeinander. Ansonsten sind sie absolut wechselwirkungsfrei. Experimentell werden solche Systeme durch sterisch stabilisierte Polymerpartikel in organischen Lösungsmitteln [30] oder durch stark vernetzte und gequollene Mikrogel-Partikel [31,32] in guter Näherung realisiert.

Monodisperse harte Kugeln besitzen ein eindimensionales Phasendiagramm, d. h. der thermodynamische Zustand des Systems wird über eine einzige Zustandsgröße charakterisiert. Dabei handelt es sich um den Volumenbruch φ , den die Partikel bezogen auf das Gesamtvolumen des Systems einnehmen (Abbildung 2). Es gilt

$$\varphi = V_p n_p, \quad (2.1)$$

wobei n_p die Partikelanzahldichte im Volumen bezeichnet. Für sphärische Partikel des Radius a ist das Volumen derselben mit $V_p = 4\pi a^3/3$ zu identifizieren.

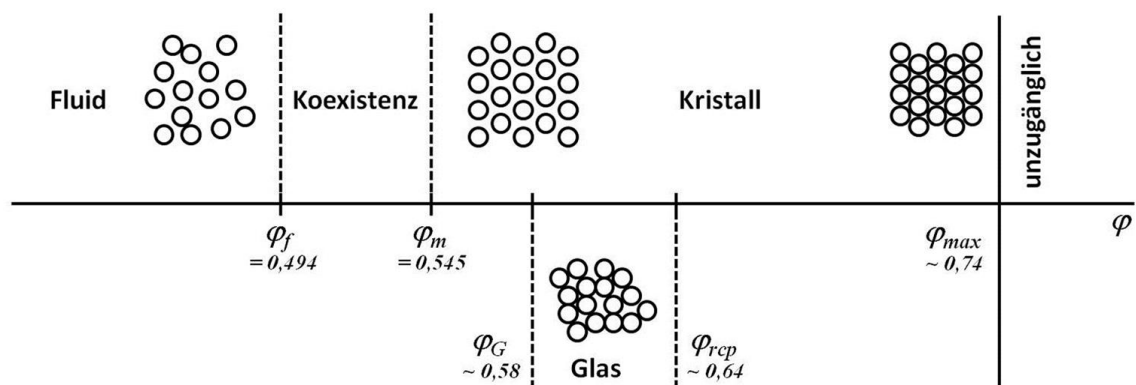


Abbildung 2: Phasendiagramm harter Kugeln (nach [33])

Das Phasendiagramm weist zwei thermodynamische Gleichgewichtsphasen auf: Der Bereich fluider Strukturen reicht von $\varphi = 0$ bis $\varphi_m = 0,545$. Zwischen $\varphi_f = 0,494$ und $\varphi_{max} = 0,741$ befindet sich der Bereich kristalliner Strukturen. Zwischen $\varphi_f = 0,494$ und $\varphi_m = 0,545$ befindet sich ein Koexistenzbereich beider Phasen. φ_f wird als Gefrierpunkt (engl. 'freezing') und φ_m als Schmelzpunkt (engl. 'melting') bezeichnet. Bei $\varphi_{max} \approx 0,74$ befinden sich die Partikel im Zustand der dichtest möglichen Kugelpackung. Da die

Kugeln sich nicht gegenseitig durchdringen können, ist der Bereich $\varphi > 0,74$ grundsätzlich unzugänglich.

Bei $\varphi_G \approx 0,58$ weisen Systeme harter Kugeln darüber hinaus einen Glasübergang auf [34]. Ab hier behindert die hohe Dichte bei einer fluid geordneten Struktur der Schmelze eine effektive Fortbewegung der Partikel durch Diffusion, sodass diese nur noch in kleinen Volumina innerhalb der durch die jeweils nächsten Nachbarn gebildeten Käfige fluktuieren können. Hierdurch wird ein Teil des Phasenraums unzugänglich, sodass die Ergodizität des Systems verletzt wird. Insbesondere divergieren die Zeitskalen, auf denen sich die thermodynamisch günstigeren Kristallstrukturen einstellen. Daher handelt es sich bei dem Glasbereich auch nicht um eine Gleichgewichtsphase im thermodynamischen Sinn. Bei $\varphi_{rep} \approx 0,64$ erstarrt die Dynamik vollständig aufgrund gegenseitiger Blockade der Partikel. Dieser Zustand wird als dichteste Zufallspackung (engl. ‘random close packing’) bezeichnet.

Die Tatsache, dass in diesem System, dessen Komponenten keinerlei attraktive Wechselwirkungskomponenten besitzen, Kristallisation auftritt, liegt in der Entropie S des Systems begründet [35,36,37]. Diese nimmt für $\varphi > \varphi_f$ durch die Kristallisation zu, wodurch sich die freie Energie

$$F = U - T \cdot S \quad (2.2)$$

des Systems erniedrigt, sodass der kristalline Zustand thermodynamisch bevorzugt ist. Die Entropiezunahme $\Delta S > 0$ bei Kristallisation resultiert aus einem starken Anstieg der Entropie des freien Volumens ΔS_{vol} gegenüber einer schwächeren Absenkung der Konfigurationsentropie $|\Delta S_{konf}| < \Delta S_{vol}$:

$$\Delta S = \Delta S_{vol} + \Delta S_{konf} > 0 \quad (2.3)$$

Erstere berücksichtigt die Entropie der *lokalen* Konfigurationsmöglichkeiten eines einzelnen Partikels. Diese nimmt tendenziell zu, sobald die Distanzen zu den nächsten Nachbar-Partikeln zunehmen, was auch für die Kristallisation aus einer Schmelze gilt bedingt durch die zunehmende Ordnung des Systems. Die Konfigurationsentropie berücksichtigt die *globalen* Konfigurationsmöglichkeiten aller Partikel im System. Diese nimmt mit zunehmender Ordnung des Systems ab.

2.1.3 Elektrostatisch stabilisierte kolloidale Suspensionen

Die Oberflächenladung elektrostatisch stabilisierter Polymerpartikel basiert auf der ionischen Dissoziation geeigneter Oberflächengruppen in Kontakt mit dem Dispersionsmedium. Im Falle von Polystyrol-Partikeln handelt es sich häufig um Sulfat- ($R-SO_4^-$ mit dem Polymer als Restgruppe R) oder Carboxyl-Gruppen ($R-CO_3^-$), welche in polaren Lösungsmitteln eine anionische Oberflächenladung hervorrufen. Die dissoziierten Kationen werden als Gegenionen bezeichnet und befinden sich in der umgebenden Lösung. Diese sind allerdings nicht kräftefrei; vielmehr sind sie stets dem attraktiven Potential der Partikelladung ausgesetzt und bilden daher eine charakteristische Ionenverteilung um die Partikel. Gleichzeitig wechselwirken auch Gegen- sowie Co-Ionen der Hintergrundionenkonzentration (z. B. aufgrund der Autoprotolyse von Wasser oder aufgrund von Salz-

kontamination) mit diesem Potential. Der lokale Überschuss von Gegenionen bewirkt eine elektrische Abschirmung der Oberflächenladung Z der Partikel, sodass Ionen oder andere Partikel in einer gewissen Entfernung eine im Allgemeinen geringere Effektivladung $Z^* < Z$ spüren.

Die Grenzfläche, welche die statische Oberflächenladung der Partikel trägt, wird zusammen mit der räumlichen Verteilung der Gegenionen als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet [38]. Die Gegenionenverteilung ist komplex strukturiert und ist Gegenstand aktueller Forschung. Gängige Modelle sehen eine Unterteilung in mehrere schalenartig angeordnete Bereiche vor (Abbildung 3): Zunächst findet sich die Stern-Schicht, welche selbst ungeladen ist und den schmalen Bereich zwischen der statischen Oberflächenladung und der ersten Lage hydratisierter Gegenionen umfasst. In Analogie zu einem Plattenkondensator fällt das elektrostatische Potential (Absolutbetrag) mit zunehmendem Abstand linear ab. Jenseits der Stern-Schicht befindet sich die Gouy-Chapman-Schicht, welche aufgrund der thermischen Bewegung der Gegenionen einen diffusen Charakter besitzt. Hier fällt das Potential gemäß einem abgeschirmten Coulomb-Potential ab.

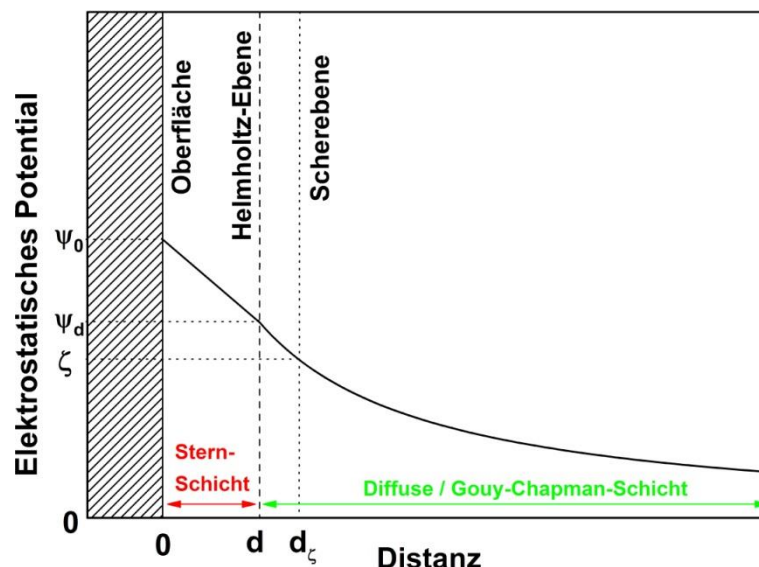


Abbildung 3: Schematische Darstellung des elektrostatischen Potentialverlaufs (Absolutbetrag) im Bereich der elektrochemischen Doppelschicht einer geladenen Oberfläche im Stern-Modell (nach [38])

In der diffusen Schicht gibt es eine weitere charakteristische Ebene, welche zwei Bereiche hinsichtlich ihrer hydrodynamischen Eigenschaften abgrenzt: Innerhalb der Scherebene liegt die stehende Schicht (engl. ‘stagnant layer’), in welcher keine hydrodynamischen Strömungen relativ zur Oberfläche auftreten. Am Ort der Scherebene herrscht das Zeta-Potential ζ , welches im Gegensatz zum unzugänglichen Oberflächenpotential ψ_0 experimentell über das elektrokinetische Verhalten bestimmbar ist [38]. Häufig wird die Position der Scherebene durch die der Helmholtz-Ebene oder durch den hydrodynamischen Radius des Partikels approximiert. Letzterer beeinflusst maßgeblich das Diffusionsverhalten und ist im Allgemeinen größer als der Radius des festen, homogenen Körpers des Partikels. Während sich die Stern-Schicht sowie die stehende Schicht nur

wenige molekulare Lagen weit von der Oberfläche in die Lösung erstrecken, erreicht die diffuse Schicht Ausdehnungen von wenigen bis hin zu einigen Hundert Nanometern.

Die mathematische Modellierung des elektrostatischen Potentialverlaufs im Bereich der diffusen Schicht erfolgt anhand des Poisson-Boltzmann-Ansatzes. Dieser kombiniert die Poisson-Gleichung

$$\Delta\psi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon_r \varepsilon_0}, \quad (2.4)$$

welche die Beziehung zwischen dem elektrostatischen Potential ψ und der Ladungsdichte ρ am Ort \vec{r} beschreibt, mit der Boltzmann-Verteilung

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \rho_{0,i} e^{-\frac{z_i e \psi(\vec{r})}{k_B T}}, \quad (2.5)$$

welcher die Ionen der Spezies i mit der jeweiligen vorzeichenbehafteten Ladungszahl z_i im Potential unterliegen. Mit ε_r und ε_0 werden die relative Permittivität sowie die des Vakuums bezeichnet. e ist die Elementarladung. Mit $\rho_{0,i}$ werden die nichtverschwindenden Bulk-Ionenkonzentrationen in großer Entfernung von der geladenen Oberfläche bezeichnet, wo *per definitionem* $\psi = 0$ herrscht. Die Ladungsdichte ρ_i der Ionensorte i steht mit der zugehörigen Anzahldichte n_i in Beziehung über

$$\rho_i(\vec{r}) = z_i e n_i(\vec{r}). \quad (2.6)$$

Die Poisson-Boltzmann-Gleichung lautet:

$$\Delta\psi(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sum_i \rho_{0,i} e^{-\frac{z_i e \psi(\vec{r})}{k_B T}}. \quad (2.7)$$

Für diese partielle Differentialgleichung sind nur für einfache Systeme sowie unter vereinfachenden Annahmen analytische Lösungen bekannt. Es handelt sich dabei um eine Beschreibung im Rahmen eines Mean-field-Modells, welches elektrostatische Korrelationen zwischen den Mikroionen vernachlässigt. Diese Annahme kann für monovalente Mikroionen (d. h. $|z_i| = 1$) im Allgemeinen als adäquat angesehen werden, nicht jedoch für polyvalente Ionen (d. h. $|z_i| > 1$) [39].

Für eine ebene geladene Wand in Kontakt mit einem symmetrischen Elektrolyten (d. h. für $z = z_+ = -z_-$ sowie $\rho_0 = \rho_{0,+} = -\rho_{0,-}$) handelt es sich um ein eindimensionales Problem:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2\rho_0}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \sinh\left(\frac{ze\psi(x)}{k_B T}\right). \quad (2.8)$$

Mit x wird die Distanz zur Oberfläche bezeichnet. Durch zweimalige Integration [17] ergibt sich die analytische Gouy-Chapman-Lösung:

$$\psi(x) = \frac{4k_B T}{ze} \operatorname{arctanh}\left(\tanh\left(\frac{ze\psi_d}{4k_B T}\right) e^{-\kappa(x-d)}\right), \quad (2.9)$$

worin d den Ort der Helmholtz-Ebene sowie ψ_d das zugehörige Potential bezeichnen. Die Größe

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum_i n_{0,i} z_i^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}} \quad (2.10)$$

wird als inverse Abschirmlänge bezeichnet. Der Kehrwert κ^{-1} entspricht derjenigen Distanz von $x = d$, bei welcher das Potential auf das e^{-1} -fache abgefallen ist, und stellt somit ein Maß für die Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht dar.

Für geladene sphärische Partikel des Radius a stellt die Poisson-Boltzmann-Gleichung (2.7) ein quasi eindimensionales Problem sphärischer Symmetrie dar. Eine analytische Lösung wird im Rahmen der Debye-Hückel-Näherung erzielt unter der Annahme eines schwachen Potentials ($|z_i e \psi| < k_B T$) bezogen auf die thermische Energie. Dann kann die rechte Seite von Gleichung (2.7) nach Potenzen von $z_i e \psi / k_B T$ in Reihen entwickelt werden, deren Terme ab der zweiten Ordnung vernachlässigt werden, während die nullte Ordnung aufgrund der Bedingung der Elektroneutralität in der Bulk-Lösung entfällt. Es ergibt sich die linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\Delta \psi(r) = \kappa^2 \psi(r), \quad (2.11)$$

wobei die radiale Distanz r vom Partikelmittelpunkt ($r = 0$) aus gemessen wird. Integration dieser Gleichung führt auf den allgemeinen Ausdruck

$$\psi(r) = A \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (2.12)$$

eines abgeschirmten Coulomb- bzw. eines Yukawa-Potentials mit einer zunächst unbestimmten Konstanten A . Einsetzen geeigneter Randbedingungen [19] führt auf den Ausdruck

$$\psi(r) = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (2.13)$$

In diesem sogenannten Debye-Hückel-Potential bezeichnet Z die Ladungszahl des Partikels. Für Punktladungen ($a \rightarrow 0$) reduziert sich Gleichung (2.13) zu

$$\psi(r) = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (2.14)$$

Die Annahme $|z_i e \psi| < k_B T$ kann für hinreichend große Abstände r als erfüllt gelten. Insbesondere für größere Partikel wird diese Annahme für einen gegebenen Abstand $r - a$ von der Partikeloberfläche besser erfüllt sein aufgrund des κa -Terms im Nenner von Gleichung (2.13).

Aus dem elektrostatischen Potential ψ eines einzelnen Partikels gemäß Gleichung (2.13) lässt sich eine effektive Wechselwirkungsenergie $V(r)$ zweier miteinander wechselwirkender Partikel, deren Zentren sich im Abstand r befinden, abschätzen [19]. Hierzu wird

der Effekt auf die Freie Energie betrachtet, wenn zwei geladene, sphärische Oberflächen sich im elektrostatischen Potential der jeweils anderen Oberfläche befinden. Es ergibt sich der Ausdruck

$$V(r) = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} \left(\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (2.15)$$

Diesem Ansatz liegt das Bild eines räumlichen Überlapps im Sinne einer Superposition der elektrochemischen Doppelschichten beider Partikel *ohne* gegenseitige Störung zugrunde. Neben Ladungsrenormierungseffekten in den Doppelschichten werden im Rahmen dieser Abschätzung auch andere Mehrkörpereffekte vernachlässigt, sodass Gleichung (2.15) für ein isoliertes Paar zweier Partikel gilt [40,41,42]. Konfigurationsabhängige Mehrkörpereffekte treten jedoch bereits bei Anwesenheit eines dritten Partikels auf [40,41]. Bei größeren Anzahldichten tragen insbesondere die Kolloidpartikel selbst zur Abschirmung langreichweitiger Wechselwirkungskomponenten bei (engl. ‘macro ion shielding’) [43].

Die beiden Vorfaktoren in Gleichung (2.15) charakterisieren die Stärke der Wechselwirkungsenergie und werden von der Partikelladung Z , dem Partikelradius a sowie dem Abschirmparameter κ (vgl. Gleichung (2.10)) bestimmt. Der exponentielle Abfall charakterisiert die Reichweite der Wechselwirkung und ist ausschließlich von κ bestimmt. Für die häufig untersuchten wässrigen Systeme monodisperser Kugeln in einem symmetrischen Elektrolyten lautet dieser:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \left(10^3 c_S N_A (z_+^2 + z_-^2) + 2 \cdot 10^3 N_A 10^{-7} \text{ mol/l} + n_p Z + n_p Z^2 \right)}. \quad (2.16)$$

Der erste Beitrag der Summe berücksichtigt die Salzkonzentration c_S , der zweite die Autoprotolyse des Wassers, der dritte die von der Partikeloberfläche dissoziierten Gegenionen und der letzte die geladenen Partikel selbst. Die Faktoren 10^3 sind durch die Einheit mol/l anstatt mol/m³ der Konzentrationsangaben begründet. Die Autoprotolyse des Wassers spielt nur bei verschwindend geringen Salzkonzentrationen eine Rolle ($c_S \sim 1 \mu\text{mol}$). Die geladenen Rumpfe dritter Partikel spielen für den quantitativen Verlauf von Potential und Paarwechselwirkungsenergie in der Näherung (2.15) per Annahme keine Rolle, sodass der letzte Term in (2.16) entfällt. Für den Fall monovalenter Elektrolyte (d. h. $z_+ = 1 = -z_-$) ergibt sich die häufig verwendete Formulierung:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} (2000 c_S N_A + n_p Z)}. \quad (2.17)$$

Demnach sind neben der Partikelladung Z auch die Teilchenanzahldichte n_p sowie die Salzkonzentration c_S wichtige experimentelle Stellparameter für die Wechselwirkung (Abbildung 4). Während abnehmende Ladungszahlen Z mit einem flacheren Verlauf von $V(r)$ einhergehen (A), bewirken abnehmende Teilchenanzahldichten n_p eine Vergrößerung der Reichweite von $V(r)$ bei relativ konstant bleibender Steilheit (B). Die Abhängigkeit von c_S ist gemäß Gleichung (2.17) derjenigen von n_p äquivalent, da beide Größen die

Konzentration der zur Abschirmung beitragenden Ionen beeinflussen. Abnehmende Radien a bewirken bei konstanter Flächenladungsdichte $\sigma = Z/4\pi a^2$ der Partikel zunächst eine Zunahme der Reichweite der Wechselwirkungsenergie (C, rote Kurve) und danach eine Abnahme derselben (grüne und blaue Kurve).

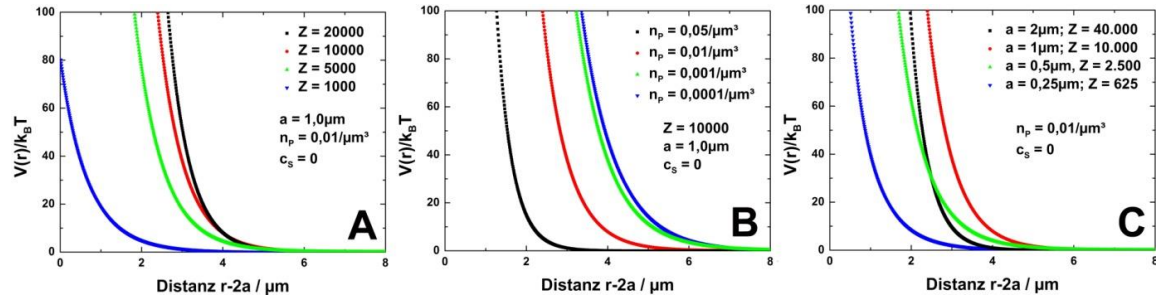


Abbildung 4: Normierte Paarwechselwirkungsenergie $V(r)/k_B T$ in Debye-Hückel-Näherung gemäß Gleichung (2.15) sowie (2.17) über der Oberflächen-Distanz $r-2a$ zweier isolierter Partikel in Abhängigkeit von den Parametern Z (A), n_p (B) sowie a bei konstanter Flächenladungsdichte $\sigma = Z/4\pi a^2$ (C).

2.1.4 Effektive Ladung

Die Anzahl der dissoziierten Oberflächengruppen eines Partikels entspricht der Ladungszahl Z . Falls alle Oberflächengruppen im dissoziierten Zustand vorliegen, ist Z mit der titrierbaren Ladung identisch, was insbesondere bei einer starken Tendenz zur Dissoziation (z. B. bei Sulfatgruppen) der Fall ist. Für hochgeladene Systeme ist die Annahme schwacher elektrostatischer Potentiale $|e\psi| < k_B T$, welche zur Herleitung des Wechselwirkungspotentials gemäß Gleichung (2.13) bzw. (2.15) in Debye-Hückel-Näherung erforderlich war, problematisch. Die numerische Lösung der vollständigen Poisson-Boltzmann-Gleichung im Rahmen des Poisson-Boltzmann-Cell-Modells (PBC) zeigt, dass der Debye-Hückel-Formalismus dennoch angewendet werden kann, sofern die Ladungszahl Z in den Gleichungen (2.13) - (2.17) durch eine effektive Ladung $Z^* \leq Z$ ersetzt wird [44,45,46,39,47]. Insbesondere Gleichung (2.15) behält ihre Form für beliebige κa bei hinreichend großen interpartikulären Distanzen $r \gg 2a$. Dem liegt die Anschauung zugrunde, dass ein beträchtlicher Teil der im chemischen Sinne dissoziierten Gegenionen elektrostatisch bedingt an der Oberfläche des Partikels akkumuliert ist, was als ‚Gegenionenakkumulation‘ bezeichnet wird [48].

Die Annahme $|e\psi| < k_B T$ ist stets erfüllt in hinreichend großer Entfernung von der Partikeloberfläche. Für dichte Systeme mit geringen interpartikulären Distanzen gilt dies im Bereich der Grenzen der Wigner-Seitz-Zellen. In PBC-Berechnungen wird der dortige Potentialverlauf durch Gleichung (2.13) angenähert, wobei Z^* einen Fitparameter darstellt. Die effektive Ladung Z^* sättigt mit zunehmender Ladung Z . Eine Abschätzung der Größenordnung ist anhand der Beziehungen

$$Z^* \sim f \cdot a / \lambda_D \quad (2.18)$$

für kleine $\kappa a \ll 1$ [44] sowie

$$Z^* \sim f \cdot a(1 + \kappa a) / \lambda_B \quad (2.19)$$

für größere $\kappa a \geq 1$ [49] möglich, worin λ_B die Bjerrum-Länge und f einen dimensionslosen Faktor der Größenordnung $f \sim 10$ bezeichnen. (λ_B bezeichnet diejenige Distanz, in welcher die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zweier monovalenter Ionen in Lösung gleich der thermischen Energie ist. Für Wasser bei Raumtemperatur gilt $\lambda_B \approx 0,7\text{nm}$.) Darüber hinaus ist Z^* von anderen Parametern abhängig. Beispielsweise sättigt Z^* mit zunehmender Salzkonzentration c_S bei höheren Werten [44].

Experimentell bestimmte Werte von Z^* sind abhängig von der gewählten Messmethode [50,51]. So bieten sich einerseits Leitfähigkeitsmessungen an, um über die Zahl freier beweglicher Gegenionen die effektiv transportierte Ladung Z_{σ}^* pro Partikel zu bestimmen [52]. Da die elastischen Konstanten eines Kristalls mit der Wechselwirkungsenergie seiner Konstituenten in Beziehung stehen, lässt sich aus dem Schermodul G von kolloidalen Kristallen unter Annahme von (2.15) und (2.17) ebenfalls eine effektive Ladung Z_G^* gewinnen, welche der am Ort der nächsten Nachbarn spürbaren Ladung entspricht [53]. Das gemessene Z_G^* ist abhängig von Struktur und Morphologie der Probe. Scherexperimente erhalten das Volumen der meist inkompressiblen Suspension und sind daher gegenüber Kompressionsexperimenten zu bevorzugen. Schermodulmessungen sind für hoch konzentrierte Systeme geeignet. Ein typisches Messverfahren stellt die Torsionsresonanzspektroskopie (TRS) dar, bei welcher stehende zylindersymmetrische Scherwellen in der Probe induziert werden [54,55]. Lokale periodische Änderungen der Gitterkonstanten aufgrund der Scherung werden über die zeitlichen Fluktuationen von Laser-Streulicht durch einen positionssensitiven Detektor erfasst. Das Resonanzverhalten steht in Beziehung zur interpartikulären Wechselwirkung.

Die Werte Z_{σ}^* und Z_G^* weichen systematisch um $Z_{\sigma}^* / Z_G^* \sim 1,4$ voneinander ab [50]. Während die Wechselwirkung mit anderen Partikeln für die Bestimmung von Z_{σ}^* irrelevant ist, beschreibt Z_G^* die für die Paarwechselwirkung relevante effektive Ladung. Konsequenterweise ergibt sich mit letzterer eine tendenziell bessere quantitative Übereinstimmung des experimentellen Phasenverhaltens stark wechselwirkender Systeme mit theoretischen Simulationen, welche ebenfalls auf paarweise additiven Yukawa-Potentialen beruhen [56,50]. Während optische Schermodulmessungen jedoch auf stark wechselwirkende, kristalline Systeme geeigneter Anzahldichte n_p beschränkt sind, sind Leitfähigkeitsmessungen auf Systeme beliebiger Wechselwirkung und Anzahldichte anwendbar. Typische effektive Ladungsdichten auf sphärischen Partikeln liegen in der Größenordnung $\sigma^* = Z^*/4\pi a^2 \sim 10^{-3}/\text{nm}^2 \sim 10^{-3}/\lambda_B^2$, während die Flächendichte aller dissoziierbaren Oberflächengruppen diese um bis zu zwei Größenordnungen übersteigen können [51].

Effektive Wechselwirkungsenergien lassen sich videomikroskopisch in optischen Tweezer-Experimenten bestimmen [57,58]. Diese werden aus den radialen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Partikelpaaren gewonnen. Ein ähnlicher, auf Statistik basierender Ansatz zur Messung von Ladungen stellt die Total-Internal-Reflection-Microscopy (TIRM) dar [59,60]: Ein innerhalb eines mit der Suspension in Kontakt stehenden Substrats geführter Laserstrahl, der an der Kontaktfläche totalreflektiert wird, erfährt Intensitätsverluste, wenn das evaneszente Feld mit einem nahe an der Wand befindlichen Kol-

loidpartikel wechselwirkt. Diese Verluste sind distanzabhängig und erlauben die Messung ebensolcher Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. In die auf physikalischen Modellen basierenden Fitkurven der damit verknüpften Wechselwirkungsenergie gehen die Partikelladung sowie die Oberflächenladungsdichte des Substrats als Parameter ein.

2.1.5 Gleichgewichtsphasendiagramm geladener Sphären im Bulk

Systeme geladener kolloidaler Sphären weisen ein komplexeres Phasenverhalten als harte Kugeln auf: Geladene monodisperse Partikel erfahren bei zunehmender Wechselwirkungsstärke einen Phasenübergang von fluiden zu kristallinen Strukturen (Abbildung 5) [61,56,62]. Im Gegensatz zu den harten Kugeln ist das Phasenverhalten nicht allein von der Entropie S bestimmt. Vielmehr wird es aufgrund der langreichweitigen Repulsion von der inneren Energie U dominiert. Die Auftragung nach Robbins, Kremer & Grest [56] (Abbildung 5B) ist für reine Yukawa-Systeme universell, da das Phasenverhalten durch die beiden gegeneinander aufgetragenen Größen vollständig beschrieben wird.

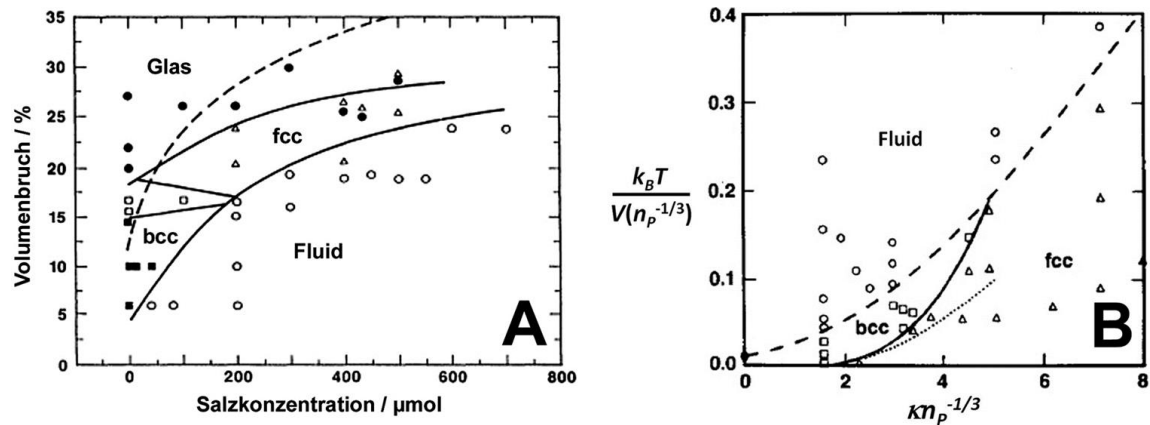


Abbildung 5: Bulk-Phasendiagramme monodisperser geladener Sphären in Abhängigkeit von Volumenbruch φ und Salzkonzentration $c_s(\text{HCl})$ (A; Experiment; entnommen aus [61]) sowie von einer dimensionslosen inversen Wechselwirkungsenergie und von einem dimensionslosen Abschirmparameter (B; Simulation; entnommen aus [56]); die Linien deuten die Position von Phasengrenzlinien an.

Die repulsive Natur der interpartikulären Wechselwirkung steht nicht im Widerspruch zu einer thermodynamisch getriebenen Kristallisation, da die Partikel im Experiment wie auch in der Simulation in einem konstanten, endlichen Volumen gefangen sind und sich daher nicht beliebig weit voneinander entfernen können. Kristalline Zustände bieten den Partikeln gegenüber fluid geordneten Zuständen bei gleicher Anzahldichte im Mittel größere Distanzen zu ihren Nachbarn, was die innere Energie U und damit die Freie Energie $F = U - T \cdot S$ des Gesamtsystems verringert. In Ermangelung einer attraktionsgetriebenen Kondensation existiert jedoch kein Flüssig-Gas-Phasenübergang.

Aufgrund der Isotropie der Paarwechselwirkung treten nur hochsymmetrische Kristallstrukturen auf. Die Partikel der kubisch-raumzentrierten Struktur (bcc) besitzen jeweils acht nächste Nachbarn (Koordinationszahl $K_{NN}(\text{bcc}) = 8$), während die der kubisch-flächenzentrierten Struktur (fcc) jeweils zwölf besitzen ($K_{NN}(\text{fcc}) = 12$). Daher tritt die bcc-Struktur bevorzugt bei langreichweitiger Repulsion auf, während fcc bei stärkerer

Abschirmung, d. h. bei größeren κ , beobachtet wird (Abbildung 5B). Das System nimmt dafür bei gegebener Teilchenanzahldichte n_P auch geringfügig kleinere Nächster-Nachbar-Distanzen für bcc ($d_{NN}(\text{bcc}) = \sqrt{3}/\sqrt[3]{2}^2 n_P^{-1/3} \approx 1,09n_P^{-1/3}$) als bei fcc ($d_{NN}(\text{fcc}) = \sqrt[6]{2} n_P^{-1/3} \approx 1,12n_P^{-1/3}$) in Kauf.

Obwohl die Umgebung nächster Nachbarn derjenigen der fcc-Struktur sehr ähnlich ist und die interpartikulären Abstände sogar identisch sind, wird im Bulk keine hexagonal dichte Kugelpackung (hcp) als Gleichgewichtsstruktur beobachtet. Dies ist einerseits mit der reduzierten Symmetrie der hcp-Struktur gegenüber der kubischen fcc-Struktur zu begründen. Es gibt beträchtliche Unterschiede in der Koordination und den Distanzen zu dritten und höheren nächsten Nachbarn, was einen Einfluss auf die Innere Energie U aufgrund langreichweitiger, nicht abgeschirmter Wechselwirkungskomponenten haben könnte. Für harte Kugeln, welche ebenfalls für $T = 0$ eine Bevorzugung der fcc-Struktur aufweisen, gibt es darüber hinaus auch subtile entropische Argumente [63] sowie mechanische Stabilitätsaspekte [64] zugunsten von fcc gegenüber hcp.

2.1.6 Kristallisation

Kristallisation einer kolloidalen Schmelze kann in Analogie zu molekularen Systemen erfolgen, wenn diese unterkühlt ist und geeignete Nuklei vorhanden sind. Da das Verhalten der meisten kolloidalen Modellsysteme im Bereich der Raumtemperatur keine wesentliche Abhängigkeit von der physikalischen Temperatur T hat, erfolgt die Quantifizierung der Unterkühlung anhand effektiver Temperaturen, welche mit der Stärke und der Reichweite der interpartikulären Wechselwirkungen sowie der Teilchenanzahldichte assoziiert sind [65]. In repulsiven kolloidalen Systemen handelt es sich bei der Kristallisation ebenfalls um einen Phasenübergang erster Ordnung. Dieser ist mit einem Dichtesprung zwischen der fluiden und der kristallinen Phase verknüpft, wodurch Koexistenzbereiche in den Phasendiagrammen bedingt sind. Die Überführung eines kristallinen Systems in eine unterkühlte Schmelze kann experimentell durch starke Scherung der Suspension erfolgen. Aufgrund vergleichbarer interpartikulärer Wechselwirkungsenergien sind die molaren Phasenübergangsenthalpien kolloidaler Suspensionen denen molekularer Systeme ebenfalls vergleichbar; dennoch sind latente Energien von Phasenübergängen kolloidaler Systeme praktisch vernachlässigbar aufgrund der sehr viel geringeren Teilchenanzahldichten sowie aufgrund des durch das Dispersionsmedium gegebenen Wärmebades [14].

Hinsichtlich der für die weitere Kristallisation erforderlichen Keime wird zwischen homogener und heterogener Nukleation unterschieden. Im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie entstehen homogene Nuklei in einer von Verunreinigungen freien unterkühlten Schmelze im Bulk allein aufgrund thermischer Fluktuationen. Dieser Prozess unterliegt zwei einander entgegen gerichteten energetischen Einflüssen. Die Formierung solcher kristalliner Keime ist aufgrund der chemischen Potentialdifferenz zwischen der Schmelze und dem Kristall einerseits mit einem Energiegewinn für das Gesamtsystem verknüpft. Andererseits jedoch ist mit der Formierung der Grenzfläche zwischen dem Kristall und dem Fluid auch eine Grenzflächenenergie verknüpft, welche

einem weiteren Wachstum des Nukleus entgegenwirkt und im Falle sehr kleiner Nuklei den Energiegewinn überkompensiert. Daher muss ein Nukleus eine kritische Größe erreichen, um die charakteristische Energiebarriere zu überschreiten und energetisch getrieben weiter wachsen zu können.

Im Falle der heterogenen Nukleation sorgen Keime aus einem geeigneten Fremdmaterial für eine effektive Absenkung der Energiebarriere, sodass es an diesen zu einer beschleunigten Entstehung kritischer Nuklei kommt [66,14]. In Erweiterung der klassischen Nukleationstheorie wird dies durch die Benetzung der Keimoberflächen durch die kristallisierenden Partikel beschrieben. Insbesondere harte ebene Wände (z. B. die des Probengefäßes) stellen Heterogenitäten dar, an welchen die Kristallisation von harten sowie repulsiven Partikeln sehr effizient unterstützt wird. Durch den osmotischen Druck in der Bulk-Suspension wird eine Anordnung der Partikel in parallelen Lagen an den Wänden erzwungen, was die Entstehung kristalliner Lagen fördert.

Der weitere Verlauf der Kristallisation erfolgt durch Wachstum der Kristallite sowie durch langsamere Reifungsprozesse von bereits existierendem kristallinem Material. Die Kristallisationskinetik, d. h. der zeitliche Verlauf der Umwandlung unterkühlter Schmelzen in Kristalle, kann klassisch im Rahmen des KJMA-Modells (nach Kolmogorov, Johnson, Mehl und Avrami [67,68,69,70]) phänomenologisch beschrieben werden, welches u. a. auf der Annahme von zufälligen Nukleationsereignissen mit konstanter Rate sowie von konstanten Wachstumsgeschwindigkeiten in der Schmelze basiert.

Die klassischen Theorien erlauben eine Parametrisierung der Kristallisationsprozesse in realen Systemen und damit die Abschätzung von Kenngrößen wie beispielsweise der Grenzflächenenergie. Eine mikroskopische Theorie, welche für ein gegebenes System quantitative Vorhersagen ermöglichte, existiert jedoch nicht, weshalb Kristallisation nach wie vor Gegenstand aktueller Forschung ist [14].

2.2 Optische Mikroskopie an kolloidalen Suspensionen

Optische Mikroskopie ist hervorragend geeignet für orts- und zeitaufgelöste Untersuchung von Struktur und Dynamik kolloidaler Systeme. Wesentliches Prinzip ist die Abbildung der in der Objektebene befindlichen Probe in eine Bildebene unter einem Abbildungsmaßstab $\gg 1$. In der Bildebene befindet sich in der Regel der hochauflösende Sensor einer digitalen Kamera, welche Einzelbilder oder schnelle Bildfolgen für eine spätere Computer-gestützte Analyse aufnimmt. Im Gegensatz zu Streuexperimenten sind mikroskopische Verfahren stets flächensensitiv. Die mikroskopische Untersuchung von Bulk-Proben erfordert Scan-Verfahren, in welchen die Fokalebene vertikal verschoben wird. Die erreichbare Tiefe innerhalb der Probe wird vom maximalen Arbeitsabstand des verwendeten Objektivs limitiert. Die Vielfalt und die Präzision der heute verfügbaren, optischen mikroskopischen Verfahren ermöglicht die Anwendung auf viele unterschiedliche Systeme und Fragestellungen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich klassische, auf optischer Abbildung im Sinne der Abbeschen Abbildungstheorie basierende mikroskopische Verfahren angewandt. Diesen Verfahren ist gemein, dass das gesamte Sichtfeld in der Probe (meist unter

Verwendung eines kontinuierlichen Beleuchtungsspektrums, d. h. weißen Lichts) homogen und kohärent beleuchtet wird und der Kontrast in der Bildebene durch Fraunhofer-Interferenz des Streulichts zustande kommt [71]. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um Hellfeld- und Phasenkontrastmikroskopie. Eine Sonderstellung nimmt die Fourier-Mikroskopie ein, welche unter Verwendung der Bertrand-Linse des Mikroskops das Streubild der Probe anstelle einer Realraumabbildung in die Bildebene abbildet.

Moderne optische mikroskopische Methoden, welche nicht auf der Abbeschen Bildentstehungstheorie beruhen, stellen die Fluoreszenzmikroskopie sowie die konfokale Mikroskopie dar. Erstere zeichnet sich dadurch aus, dass im Präparat unter Verwendung geeigneten Anregungslichts die Emission von Fluoreszenzlicht induziert wird. Da die Emission unterschiedlicher Photonen durch fluoreszierende Moleküle inkohärent erfolgt, kommt es nicht zur klassischen Bildentstehung. Der Kontrast in der Bildebene kommt vielmehr durch die Überlagerung von Intensität zustande. Die Bildqualität hängt daher stark von der räumlichen Verteilung der fluoreszierenden Moleküle in der Probe ab und kann durch Färbung des Präparats mit Fluoreszenzfarbstoffen beeinflusst werden. Bei der konfokalen Mikroskopie wird die Probe in der Fokalebene durch punktförmig fokussiertes Licht rasterförmig abgetastet, sodass das entstehende Bild ebenfalls rasterförmig sukzessive aufgebaut wird. Analog zur Fluoreszenzmikroskopie kommt es zu keiner klassischen Bildentstehung, da durch die nacheinander erfolgende Beleuchtung verschiedener Probenbereiche keine Interferenz des Streulichts erfolgen kann.

2.2.1 Strahlengang

Die Abbildung 6 zeigt schematisch den grundlegenden Strahlengang der Hellfeldmikroskopie (links) sowie der Fourier-Mikroskopie (rechts) im Transmissionsmodus. Jeder Punkt der Lichtquelle (Glühwendel) emittiert divergente Strahlenbündel, die durch das Zusammenspiel von Kollektor und Kondensor in Parallelstrahlenbündel zur homogenen und kohärenten Beleuchtung der Probe umgewandelt werden. Diese Art der Beleuchtung wird als Köhler-Beleuchtung bezeichnet. Die laterale Ausdehnung der Bündel und damit die Ausdehnung des in der Probe beleuchteten Bereichs kann anhand der Leuchtblende eingestellt werden. Die Apertur- oder Öffnungsblende definiert den maximalen Öffnungswinkel, unter welchem – bezogen auf die optische Achse – Strahlenbündel zur Beleuchtung der Probe beitragen.

Das Objektiv erfasst das Streulicht der Probe innerhalb eines kegelförmigen Bereichs, welcher durch den auf die optische Achse bezogenen maximalen Öffnungswinkel \mathcal{G}_{NA} begrenzt wird. Anhand dieses Winkels erfolgt die Definition

$$NA = n \sin \mathcal{G}_{NA} \quad (2.20)$$

der numerischen Apertur NA des Objektivs. Diese ist eine Kenngröße und charakterisiert neben dem Auflösungsvermögen auch die Lichtstärke eines Objektivs. Die Abhängigkeit vom Brechungsindex n des Mediums zwischen der Probe und dem Objektiv erlaubt die Anpassung von NA durch die Wahl geeigneter Immersionsmedien. Typischerweise wird

die beleuchtungsseitige Apertur des Kondensors, welche analog zu Gleichung (2.20) anhand des Öffnungswinkels definiert wird, geringer eingestellt als die des Objektivs.

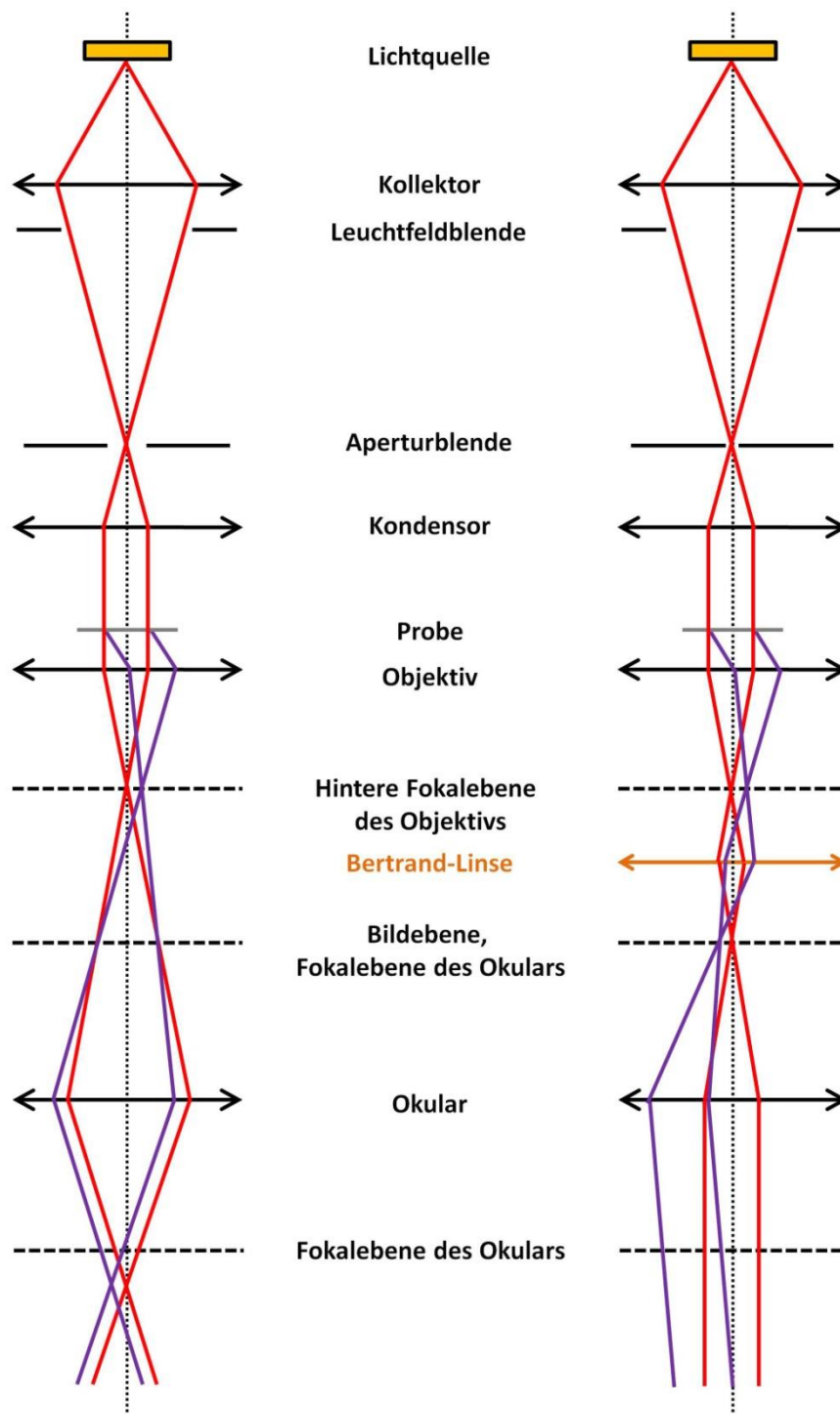


Abbildung 6: Schematischer Beleuchtungsstrahlengang der optischen Hellfeldmikroskopie (links) sowie der Fourier-Mikroskopie (rechts): Dargestellt sind ein zur optischen Achse (schwarz gepunktete vertikale Linien) symmetrisch verlaufendes Beleuchtungsstrahlenbündel (rot), welches sich nach der Probe in der nullten Beugungsordnung fortsetzt, sowie eine exemplarische höhere Beugungsordnung (violett). Die von der Probe gestreuten Strahlenbündel werden in der Bildebene wieder zur Deckung gebracht, sodass dort durch Interferenz das Bild entsteht (links). Im Falle der Fourier-Mikroskopie wird das Streubild aus der hinteren Fokalebene des Objektivs durch die Bertrand-Linse (orange) in die Bildebene projiziert (rechts).

Gemäß der Abbeschen Abbildungstheorie beinhaltet die hintere Brennebene der Objektivlinse die räumliche Fourier-Transformierte der Feldverteilung in der Objektebene. Im Falle der Hellfeldmikroskopie überlagern die Bündel des gestreuten Lichts in der Bildebene, in welcher sich ein Sensor zur Bilderfassung befindet. Alternativ kann das Bild dem menschlichen Auge durch ein Okular, welches die Funktion einer Lupe besitzt, im Sinne eines vergrößerten virtuellen Bildes direkt zugänglich gemacht werden.

Diejenigen Ebenen, welche im Strahlengang aufeinander abgebildet werden, werden als konjugierte Ebenen bezeichnet. Die zur hinteren Brennebene des Objektivs konjugierten Ebenen sind die der Lichtquelle sowie die der Aperturblende. Die zur Bildebene konjugierten Ebenen sind die Objektebene sowie die der Leuchtfeldblende. Zur Vermeidung optischer Aberrationen sowie für eine flexiblere Strahlführung wird nach dem Objektiv häufig das Strahlenbündel anhand einer weiteren Linse parallelisiert. Diese Korrektur auf eine unendliche Bildweite erlaubt beliebige Tubuslängen, welche die Distanz zwischen der hinteren Fokalebene des Objektivs und der objektseitigen Fokalebene des Okulars bezeichnet. Die anschließende Fokussierung für die Detektionsoptik erfolgt anhand der Tubuslinse.

Im Falle der Fourier-Mikroskopie wird das Streubild der Probe aus der hinteren Brennebene des Objektivs in die Bildebene projiziert. Dies erfolgt anhand der Bertrand-Linse, welche eigentlich für Justierzwecke sowie für konoskopische Untersuchungen von optisch anisotropen Materialien vorgesehen ist. Im Gegensatz zur Konoskopie, welche eine weite Öffnung der Aperturblende für eine konvergente Beleuchtung erfordert, wird die Aperturblende hier sehr eng gehalten, um anhand paraxialer Beleuchtung eine möglichst gute räumliche Kohärenz und damit eine möglichst gute Auflösung der Fourier-Komponenten zu erzielen. Das einfache Ein- und Ausschwenken der Bertrand-Linse ermöglicht daher komplementäre Untersuchungen von Probenstruktur und -dynamik im Realraum sowie im reziproken Raum [72].

2.2.2 Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen optisch abbildender Systeme skaliert mit der Wellenlänge λ des verwendeten Lichts. Das Rayleigh-Kriterium definiert das laterale Auflösungsvermögen anhand der optischen Abbildung zweier (inkohärenter) Punktlichtquellen. Die Abbildungen besitzen jeweils eine charakteristische ringförmige Intensitätsverteilung (Airy-Scheibe, ‚Punktverwaschungsfunktion‘, engl. ‚point spread function‘ – PSF), welche durch die Beugung des Lichts im Fraunhofer-Regime an der Blendenöffnung des abbildenden Systems zustande kommt. Demnach sind zwei Airy-Scheiben genau dann noch als getrennt wahrnehmbar, wenn die Hauptmaxima der Intensität in den ersten Minima des jeweils anderen Airy-Scheibchens liegen. Für eine Objektivlinse der objektseitigen Brennweite f und des Radius R wird die Auflösungsgrenze durch den Kehrwert der Größe

$$l \approx 1,22 \frac{f\lambda}{2R} \geq \frac{\lambda}{2} \quad (2.21)$$

beschrieben, welche der kleinsten noch auflösbaren Distanz zweier Punktquellen in der Objektebene entspricht [71]. Mit $R/f = \tan\alpha \sim \sin\alpha \sim NA$ kann l durch

$$l \approx 1,22 \frac{\lambda}{2NA} \quad (2.22)$$

anhand der numerischen Apertur NA des Objektivs ausgedrückt werden [73].

Diese laterale Auflösungsgrenze gilt gleichermaßen für die konfokale, die Fluoreszenzmikroskopie sowie die klassischen Mikroskopiemethoden, da die Beleuchtung der Blendenöffnung der Linse durch inkohärente Punktquellen im Fraunhofer-Limit einer Beleuchtung mit ebenen Wellen entspricht. Die Kombination von konfokaler mit Fluoreszenzmikroskopie erlaubt jedoch bei einer geeigneten Färbung des Präparats sowie unter Anwendung besonderer statistischer und photonischer Verfahren räumlich höchstauflösende Anwendungen, welche eine Unterschreitung der die konventionelle Mikroskopie limitierenden Beugungsgrenze ermöglicht (z. B. PALM, STORM oder STED [74,75]).

Neben der wellenoptisch bedingten Auflösungsgrenze gemäß Gleichung (2.21) bzw. (2.22) ist in der Praxis eine weitere, technische Auflösungsgrenze des verwendeten Detektors zu berücksichtigen: Es können grundsätzlich keine Strukturen aufgelöst werden, deren laterale Längenskalen in der Bildebene die Distanzen l_D der lichtempfindlichen Elemente des Detektors (Pixel des Chips oder Photorezeptoren der Netzhaut) unterschreiten.

Die Auflösung in der Tiefe entlang der optischen Achse wird von der Schärfentiefe D charakterisiert, welche denjenigen Bereich um die Objektebene bezeichnet, innerhalb dessen Objekte scharf abgebildet werden. Diese wird von zwei Beiträgen bestimmt [76]:

$$D = \frac{n\lambda}{2NA^2} + \frac{nl_D}{NA \cdot M} . \quad (2.23)$$

Hierin bezeichnet M den lateralen Abbildungsmaßstab des Objektivs. Der erste Beitrag in Gleichung (2.23) ist wellenoptisch bedingt und mit der Abbildungstiefe eines Objekts verknüpft. Demnach besitzt der Intensitätsverlauf des Bildes einer punktförmigen Lichtquelle längs der optischen Achse ein Maximum am Ort der Bildebene. Davor und dahinter jedoch fällt die Intensität ab. Die Abbildungstiefe wird konventionell als derjenige bildseitige Bereich D' angesehen, in welchem die Intensität um weniger als 20% abgefallen ist [76]. Das Objekt kann in einem entsprechenden objektseitigen (aber nicht notwendigerweise mit der Abbildungstiefe identischen) Schärfentiefenbereich um die Objektebene verschoben werden und wird dabei stets scharf abgebildet. Der zweite Beitrag in Gleichung (2.23) stellt einen geometrischen Beitrag zur Schärfentiefe dar, welcher aus der begrenzten lateralen Auflösung l_D des Detektors in der Bildebene resultiert: Falls die Verbreiterung der Abbildungen schwach defokussierter Objekte l_D unterschreitet, so wird diese Verbreiterung nicht wahrgenommen und die Objekte erscheinen immer noch scharf. Für hochauflösende Objektive dominiert der erste Term in Gleichung (2.23), während für schwache Objektive auch der zweite relevant ist. Unter Verwendung einer CMOS-Kamera mit Pixelgröße $l_D = 3,2\mu\text{m}$ ergeben sich anhand Gleichung (2.23) die exemplarischen Werte $D \approx 0,7\mu\text{m}$ für ein stärkeres ($M = 63$, $NA = 0,7$) sowie $D \approx 2,1\mu\text{m}$ für ein schwächeres Standardobjektiv ($M = 20$, $NA = 0,4$).

Die Tiefenauflösung ist für optische mikroskopische Methoden tendenziell schlechter als die laterale Auflösung. In den meisten Verfahren und insbesondere im Transmissionsmodus wird die Probe über die gesamte Ausdehnung längs der optischen Achse beleuchtet, sodass Streulicht von außerhalb der Fokalebene zur Bildentstehung beiträgt. Die durch Gleichung (2.23) gegebene Tiefenauflösung kann jedoch unterschritten werden unter Verwendung von Konfokalmikroskopie oder durch Dunkelfeldmikroskopie mit lichtbrettartiger Beleuchtung. In ersterem Fall vermeidet die punktförmige Fokussierung der Beleuchtung starke Lichtintensitäten außerhalb der Fokalebene, während in letzterem idealerweise *nur* die Fokalebene beleuchtet wird.

2.2.3 Kontrast

Neben der räumlichen Auflösung ist auch der Kontrast

$$K = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad (2.24)$$

der optischen Abbildung von entscheidender Bedeutung für deren Qualität. Dieser ist grundsätzlich eine wellenlängenabhängige Größe. Er ist ein Maß dafür, wie stark sich Bildbereiche hoher Intensität I_{\max} von der Hintergrundhelligkeit I_{\min} abheben. Für hell erscheinende Objekte ist $K = 1$, d. h. $I_{\min} = 0$, wünschenswert. Insbesondere im Falle der Hellfeldmikroskopie trägt das ungestreute Licht der Beleuchtung maßgeblich zu einem hellen Hintergrund $I_{\min} > 0$ bei. Es existieren daher verschiedene Verfahren zur Verstärkung des Kontrasts, deren Effizienz wesentlich von den Eigenschaften des Objekts abhängen.

Amplitudenobjekte schwächen die Amplitude der transmittierten Welle durch Absorption und Streuung. Diese können mittels Hellfeldmikroskopie tendenziell gut dargestellt werden, da sie dunkel vor dem hellen Hintergrund erscheinen. Falls jedoch die Helligkeit der abgebildeten Objekte aufgrund geringer Extinktion vergleichbar ist mit der Hintergrundintensität, z. B. aufgrund winziger Größen der streuenden Objekte, bietet sich die Dunkelfeldmikroskopie an. Diese sieht eine Beleuchtung der Probe (in der Regel in kegelförmiger Geometrie) unter Winkeln vor, welche außerhalb des Akzeptanzbereichs des Objektivs liegen. Daher erscheint der Hintergrund stets dunkel, während das an den Partikeln unter mit der numerischen Apertur vereinbaren Winkeln gestreute Licht zu Intensität führt.

Im Gegensatz zu Amplitudenobjekten werden unter Phasenobjekten solche verstanden, welche aufgrund eines vom umgebenden Medium (n_{Medium}) abweichenden Brechungsindex n_{Objekt} die räumliche Phasenverteilung der transmittierten Lichtwellen beeinflussen, während aufgrund hoher Transparenz die Amplitude quasi unverändert bleibt. Eine Erhöhung des optischen Kontrasts für Phasenobjekte erfordert eine Umwandlung der Phasenmodulation in eine Amplitudenmodulation.

Ein wichtiger Kontrastmechanismus ist in der Phasenkontrastmikroskopie implementiert: Das ungestreute Licht wird abgeschwächt und in seiner Phase derart verschoben, dass es zu einer effektiven Phasenverschiebung von π bzw. 0 zwischen dem gestreuten Licht und

dem direkten Strahl kommt. In ersterem Fall, welcher als positiver Phasenkontrast bezeichnet wird, erscheint das Objekt mit $n_{\text{Objekt}} > n_{\text{Medium}}$ aufgrund destruktiver Interferenz dunkel vor einem hellen Hintergrund, während es in letzterem Falle negativen Phasenkontrasts hell vor einem dunklen Hintergrund erscheint. Der Phasenkontrast erfordert spezielle Objektive, welche in der hinteren Brennebene einen Phasenring für die Phasenverschiebung enthalten. In der dazu konjugierten hinteren Brennebene des Kondensors befindet sich eine Ringblende, welche ein zum Phasenring passendes Lichtbündel zur Objektbeleuchtung selektiert.

Ein anderer Kontrastmechanismus ist der Differentielle Interferenzkontrast, welcher nicht die räumliche Verteilung der Phasenmodulation, sondern laterale Gradienten derselben in Form von Intensitätsunterschieden abbildet. Dazu wird der Beleuchtungsstrahl anhand eines Wollaston-Prismas in unterschiedliche parallele Teilstrahlen mit winzigem lateralem Versatz aufgespalten. Hinter dem Objektiv werden beide Strahlen, welche gegebenenfalls aufgrund eines lateralen Gradienten des Brechungsindex n_{Objekt} oder der Dicke des Objekts unterschiedliche Phasenverschiebungen erfahren haben, anhand eines äquivalenten Prismas zur Interferenz gebracht.

2.2.4 Abbildung kolloidaler Partikel

Die in Abschnitt 2.2.2 diskutierten Auflösungsgrenzen der optischen Mikroskopie fallen in den Bereich kolloidaler Größenordnungen. Einzelne kleine Partikel mit räumlichen Ausdehnungen $2a < l \approx \lambda/2 \approx 300\text{nm}$ werden wie Punktquellen abgebildet. Die Abbildung beinhaltet daher lediglich Information über die Position des Partikels, jedoch nicht über dessen Form. Aufgrund des mit abnehmenden Partikelgrößen ebenfalls abnehmenden Streuvermögens in Vorwärtsrichtung sind diese darüber hinaus sehr leuchtschwach, sodass Dunkelfeldmikroskopie gegenüber der Hellfeldmikroskopie zu bevorzugen ist [77]. (Dunkelfeldmikroskopie unter der Bedingung $2a < l$ wird auch als Ultramikroskopie bezeichnet.)

Die Abbildungen größerer Partikel mit $2a \geq 300\text{nm}$ beinhalten grundsätzlich mehr als nur die Ortsinformation. Diese sind jedoch noch immer stark von Beugung an der Objektivpupille beeinflusst, da die Größe der Partikel die Ausdehnung der mit Punktquellen assoziierten Airy-Muster *nicht wesentlich* übersteigt. Darüber hinaus ist die Streucharakteristik der Partikel nicht mehr isotrop wie im Fall von Rayleigh-Streuung, sondern weist eine starke Richtungsabhängigkeit auf (Mie-Streuung, [78]). Die Beleuchtung verschiedener Punkte des Partikels erfolgt, anders als in Abschnitt 2.2.2 angenommen, kohärent, sodass es zu komplexen Interferenzphänomenen kommt.

Die Abbildung 7B-M zeigt exemplarisch hellfeldmikroskopische Aufnahmen eines typischen, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten sphärischen Polymerpartikels des Durchmessers $2a = 5,2\mu\text{m}$ in Wasser bei unterschiedlicher Defokussierung unter Verwendung eines $20\times$ Objektivs mit $NA = 0,3$. Diese Partikel sind transparent und besitzen eine vernachlässigbare Rauheit der Oberflächen bezogen auf die Lichtwellenlänge λ , weshalb das optische Verhalten neben Beugung auch von Lichtbrechung und Reflexion geprägt ist

[78]. Obwohl diese Partikel im oberen Grenzbereich der kolloidalen Größenskala liegen, ist deren Abbildung stark von der Beugung an der Objektivpupille beeinflusst.

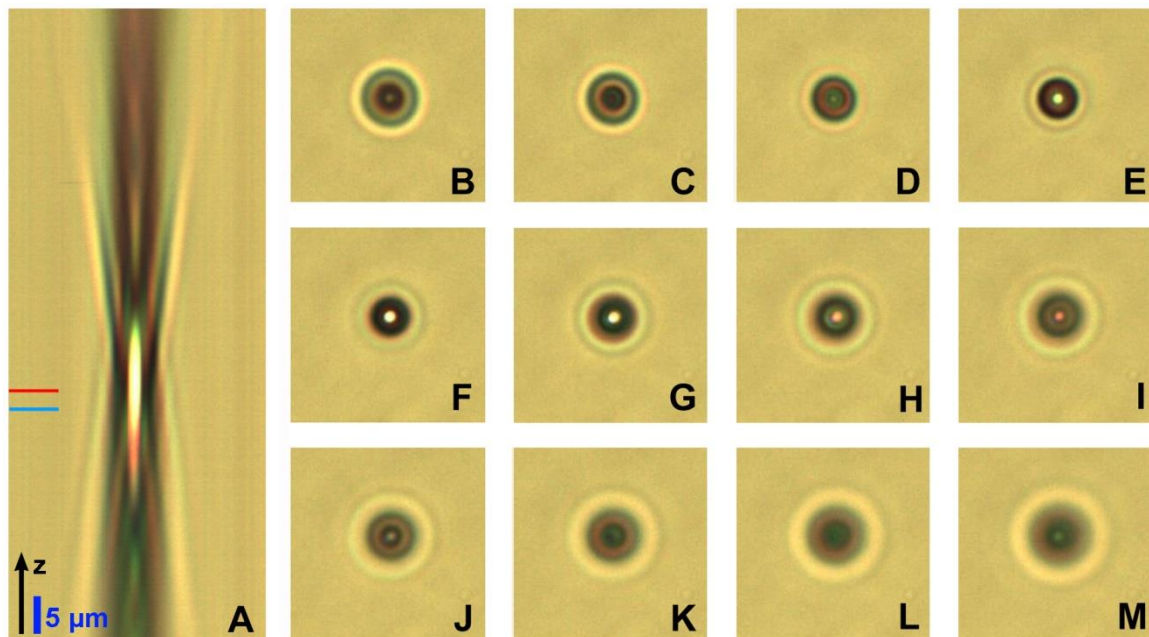


Abbildung 7: Hellfeld-mikroskopische Abbildungen einer PS 5,2µm-Sphäre in H₂O bei unterschiedlichen vertikalen Fokusslagen (z-Richtung) unter Verwendung eines 20x/NA 0,3-Objektivs bei Köhler-Beleuchtung: Aus Einzelaufnahmen mit Schrittweite 0,2µm wurde unter Verwendung je einer Pixelspalte ein virtuelles Höhenprofil (A; 37×90µm²) zusammengesetzt (analog zu Elliot & Poon [73]). In der rot gekennzeichneten Position ist das Partikel im Fokus (korrespondiert mit Einzelaufnahme F), in der hellblau gekennzeichneten die Substratoberfläche. Exemplarische Einzelaufnahmen mit Schrittweiten 4,0µm (B-M; 32×32µm²).

Der Kontrast der Abbildungen ist hervorragend, was auf den großen Unterschied der Brechungsindizes ($n_{\text{Polystyrol}} = 1,58$ und $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,33$) in Kombination mit dem komplexen Interferenzverhalten zurückzuführen ist. Da das Partikel auf der Oberfläche des ebenen Glassubstrats haftete, konnten durch Fokussieren anhand eines kalibrierten Objektivtriebs Höhen vermessen werden. Als Bezugspunkt diente dabei eine winzige Verunreinigung ($< 1\mu\text{m}$, in den gezeigten Bildausschnitten nicht sichtbar) auf der Glasoberfläche.

Der schärfste Kontrast und die höchste Intensität des zentralen Maximums ist erreicht, wenn sich das Partikel im Fokus befindet (Abbildung 7F). Das Höhenprofil der Intensität (Abbildung 7A) zeigt, dass das Maximum entlang der optischen Achse beschränkt wird durch Intensitätsminima, auf welche bei noch größeren Entfernungen weitere, jedoch deutlich schwächere als das im Fokus befindliche, Maxima folgen.

Da zur Beleuchtung weißes Licht verwendet wurde, entspricht die Intensitätsverteilung in Abbildung 7 der Überlagerung sämtlicher spektraler Komponenten. Wird ein Bereich einige µm oberhalb des Partikels fokussiert, so erscheint das zentrale Maximum grünlich, während es rötlich erscheint, falls ein Bereich unterhalb fokussiert wird. Diese Farbkodierung beinhaltet somit ebenso wie die Intensitätsverteilung an sich eine Höheninformation.

Die Abbildung 8 zeigt eine äquivalente Sequenz von Aufnahmen bei unterschiedlichen Höhen (B-M) sowie ein daraus erzeugtes Höhenprofil (A) im Phasenkontrast-Modus. Ähnlich wie in Abbildung 7 finden sich der stärkste Kontrast sowie die größte Intensität des zentralen Maximums bei Fokussierung des Partikels (G).

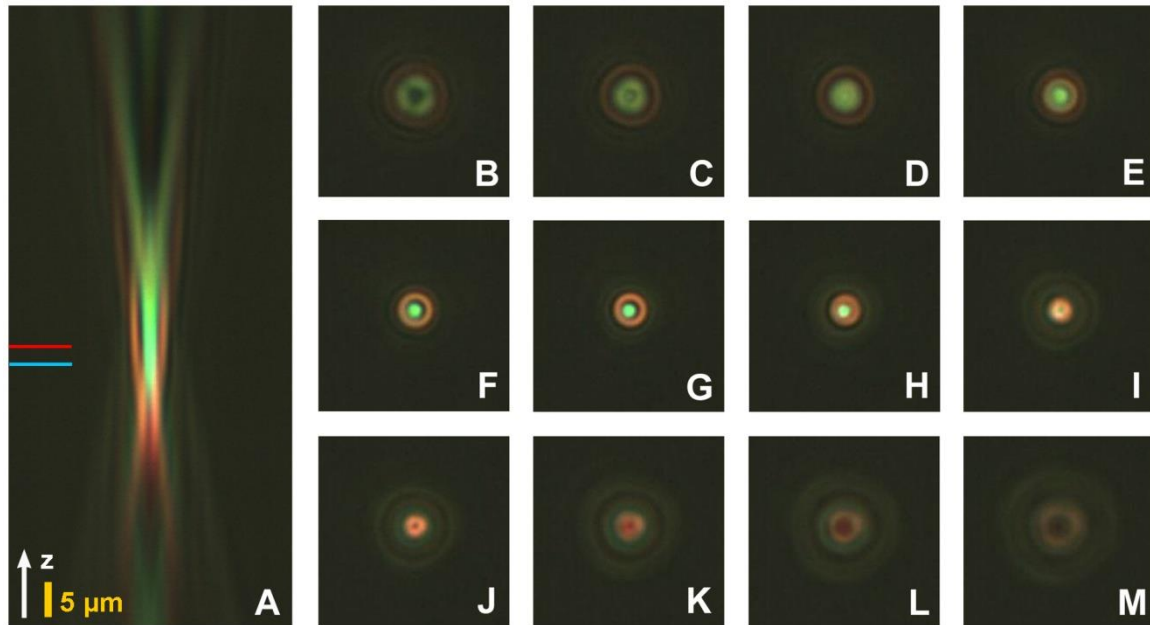


Abbildung 8: Phasenkontrast-mikroskopische Abbildungen einer PS $5,2\mu\text{m}$ -Sphäre in H_2O bei unterschiedlichen vertikalen Fokusslagen (z-Richtung) unter Verwendung eines $20\times/\text{NA } 0,3$ -Objektivs: Aus Einzelaufnahmen mit Schrittweite $0,2\mu\text{m}$ wurde unter Verwendung je einer Pixelspalte ein virtuelles Höhenprofil (A; $40\times 90\mu\text{m}^2$) zusammengesetzt (analog zu Elliot & Poon [73]). In der rot gekennzeichneten Position ist das Partikel im Fokus (korrespondiert mit Einzelaufnahme G), in der hellblau gekennzeichneten die Substratoberfläche. Exemplarische Einzelaufnahmen mit Schrittweiten $4,0\mu\text{m}$ (B-M; $32\times 32\mu\text{m}^2$); der schwache Bruch der zirkularen Symmetrie der Intensitätsverteilungen bei starker Defokussierung resultiert aus der Unterteilung der Kondensator-Ringblende in drei Segmente (B, C, J-M).

Die Abbildung 9 zeigt eine ähnliche Darstellung der Höhenabhängigkeit unter Verwendung eines stärkeren Objektivs ($63\times$, $\text{NA} = 0,7$). Aufgrund der größeren numerischen Apertur ist das Beugungsringsmuster enger strukturiert, sodass deutlich mehr Nebenmaxima erkennbar sind. Auch die Höhenverteilung erscheint schärfer als in Abbildung 7. Wieder stellen sich der stärkste Kontrast sowie die größte Intensität des zentralen Maximums ein im Falle der Fokussierung des Partikels (H).

In allen Fällen äußert sich die Anwesenheit eines Partikels selbst bei starker Defokussierung $\gg 2a$ noch durch deutliche Intensitätsunterschiede gegenüber dem Hintergrund. Dies ist problematisch für mehrlagige, dichte Systeme, sobald Partikel in unterschiedlichen Höhen einander visuell überlappen.

Die Ausdehnung und Struktur des ringförmigen Intensitätsmusters beinhaltet Information über die Vertikalposition eines einzelnen Partikels [79]. Interessanterweise befindet sich – im Gegensatz zu dem Fall kleinerer Partikel mit $2a \approx 1\mu\text{m}$ bei besserer Anpassung der Brechungsindizes von Partikeln und Dispersionsmedium [73] – im Fokus kein Umschlagpunkt der Intensität des zentralen Beugungsflecks von hell nach dunkel. Ein solcher begünstigt eine schnelle und quantitative Vermessung der Partikelposition durch

Fokussieren. In Übereinstimmung mit Abschnitt 2.2.2 betragen die Unsicherheiten der Vertikalposition eines Partikels für die hier gezeigten Beispiele $\Delta z > 1\mu\text{m}$ für das hochauflösende sowie $\Delta z > 2\mu\text{m}$ für das schwächer auflösende Objektiv.

Die Dominanz des zentralen Maximums ermöglicht jedoch im Falle nicht zu großer Anzahldichten eine klare Beobachtung und präzise laterale Positionsbestimmung der Partikel ohne Erfordernis einer weiteren Kontrastverstärkung.

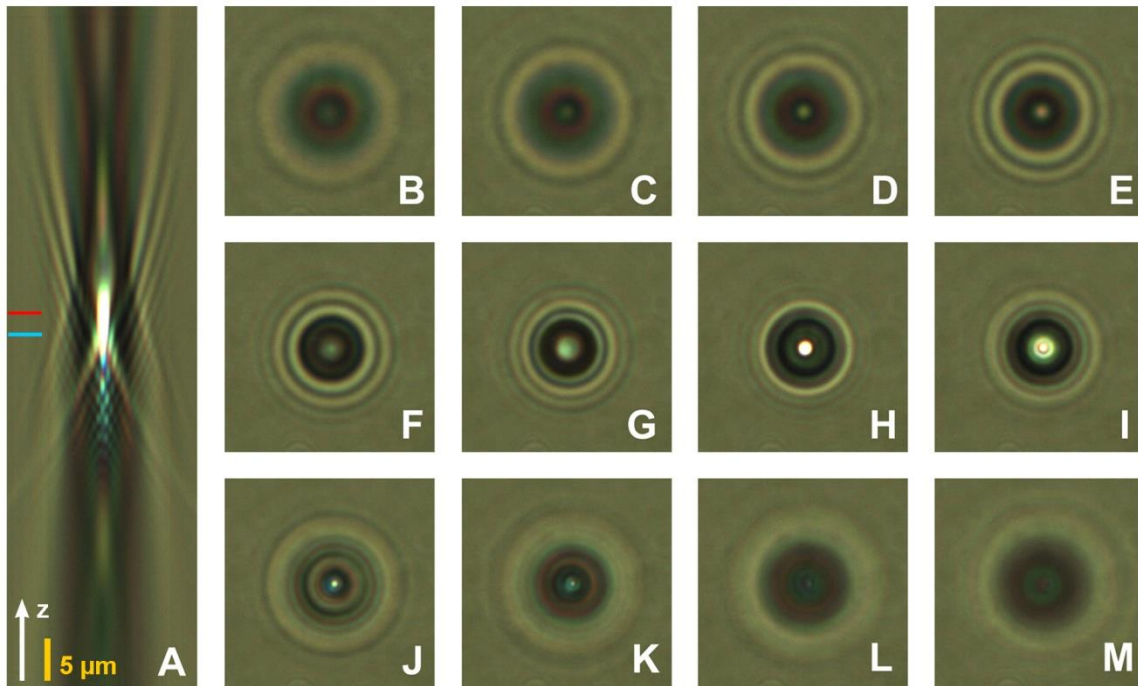


Abbildung 9: Hellfeld-mikroskopische Abbildungen einer PS 5,2µm-Sphäre in H₂O bei unterschiedlichen vertikalen Fokuslagen (z-Richtung) unter Verwendung eines 63x/NA 0,7-Objektivs bei Köhler-Beleuchtung: Aus Einzelaufnahmen mit Schrittweite 0,2µm wurde unter Verwendung je einer Pixelspalte ein virtuelles Höhenprofil (A; 22,5×80µm²) zusammengesetzt (analog zu Elliot & Poon [73]). In der rot gekennzeichneten Position ist das Partikel im Fokus (korrespondiert mit Einzelaufnahme H), in der hellblau gekennzeichneten die Substratoberfläche. Exemplarische Einzelaufnahmen mit Schrittweiten 4,0µm (B-M; 22,5×22,5µm²).

2.2.5 Fourier-Mikroskopie

Die durch Fourier-Mikroskopie abgebildete Intensitätsverteilung in der hinteren Fokalebene des Objektivs resultiert aus der Streuung des beleuchtenden Lichts an der Probe.

Der einem elastischen Streuprozess zugeordnete Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ ist definiert als Differenz des einfallenden \vec{k}_i und des elastisch gestreuten Wellenvektors \vec{k}_f mit

$|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = 2\pi n / \lambda$. Es gilt

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}, \quad (2.25)$$

worin ϑ den Streuwinkel, λ die Wellenlänge im Vakuum sowie n den Brechungsindex in der Probe bezeichnen. Für identisch streuende Kugeln unter kohärenter, monochromatischer Beleuchtung faktorisiert die streuende Intensität gemäß

$$I(\vec{q}) = CNb^2(0)P(\vec{q})S(\vec{q}). \quad (2.26)$$

Der Vorfaktor

$$C = I_0 \frac{\vec{k}_i^4}{(4\pi R)^2} (\vec{n}_i \cdot \vec{n}_f)^2 \quad (2.27)$$

beinhaltet die Intensität I_0 des einfallenden Lichts, den Abstand R zwischen dem Streuvolumen und dem Detektor sowie das Skalarprodukt der Polarisationsvektoren \vec{n}_i und \vec{n}_f des einfallenden und gestreuten Lichts.

N bezeichnet die Anzahl der im Streuvolumen befindlichen Partikel. $b(0) = (4\pi/3)a^3(\varepsilon_P - \varepsilon_M)/\varepsilon_M$ bezeichnet das Vorwärtstreuvermögen eines einzelnen Partikels mit Radius a und dielektrischer Permittivität ε_P in einem Medium der Permittivität ε_M [80,81]. Der Partikelformfaktor $P(\vec{q}) = b^2(\vec{q})/b^2(0)$ beschreibt die Interferenz des Streulichts aufgrund der Form einzelner Partikel, während der Strukturfaktor $S(\vec{q})$ die Interferenz aufgrund räumlicher Korrelationen mehrerer Partikel beschreibt. Unter der Bedingung $|\Delta n| \cdot 4\pi a/\lambda \ll 1$ [80] – wobei Δn die Differenz der Brechungsindizes des Partikels und des Mediums bezeichnet – lässt sich der Formfaktor im Rahmen der Rayleigh-Debye-Gans-Näherung analytisch mit

$$P(\vec{q}) = \left(3 \frac{\sin(qa) - qa \cdot \cos(qa)}{(qa)^3} \right)^2 \quad (2.28)$$

angeben. Gleichung (2.28) gilt somit insbesondere für kleine Partikel mit $2a \ll \lambda$. Für größere Partikel muss die Berechnung numerisch im Rahmen der Mie-Theorie erfolgen [78]. Für den Strukturfaktor gilt

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N e^{i\vec{q}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)}. \quad (2.29)$$

Im Falle kristalliner Strukturen ist gemäß der von Laue-Bedingung Streuintensität zu erwarten, falls der Streuvektor \vec{q} des elastischen Streuprozesses mit einem reziproken Gittervektor \vec{G} der Struktur übereinstimmt ($\vec{q} = \vec{G}$). Während die reziproken Gitter von dreidimensionalen Kristallen ebenfalls kristalline Gitter mit Translationssymmetrie in drei Raumrichtungen darstellen, so ist die Translationssymmetrie im Falle zweidimensionaler Kristalle in der dritten Dimension gebrochen. In diesem Fall überträgt sich die Gittersymmetrie in ein zweidimensionales reziprokes Gitter. Die reziproken Gitterpunkte können jedoch als in der dritten Dimension unendlich ausgedehnt aufgefasst werden, weshalb diese als ‚Bragg-Stäbchen‘ (engl. ‘Bragg-rods’) bezeichnet werden. Damit lässt

sich die Ewald-Konstruktion auch für Streuexperimente an 2D-Kristallen anwenden (Abbildung 10A). Abhängig von Struktur, Anzahl und Stapelfolge der Lagen müssen die Bragg-Stäbchen als der Länge nach moduliert aufgefasst werden, was Intensitätsvariationen zur Folge hat [82].

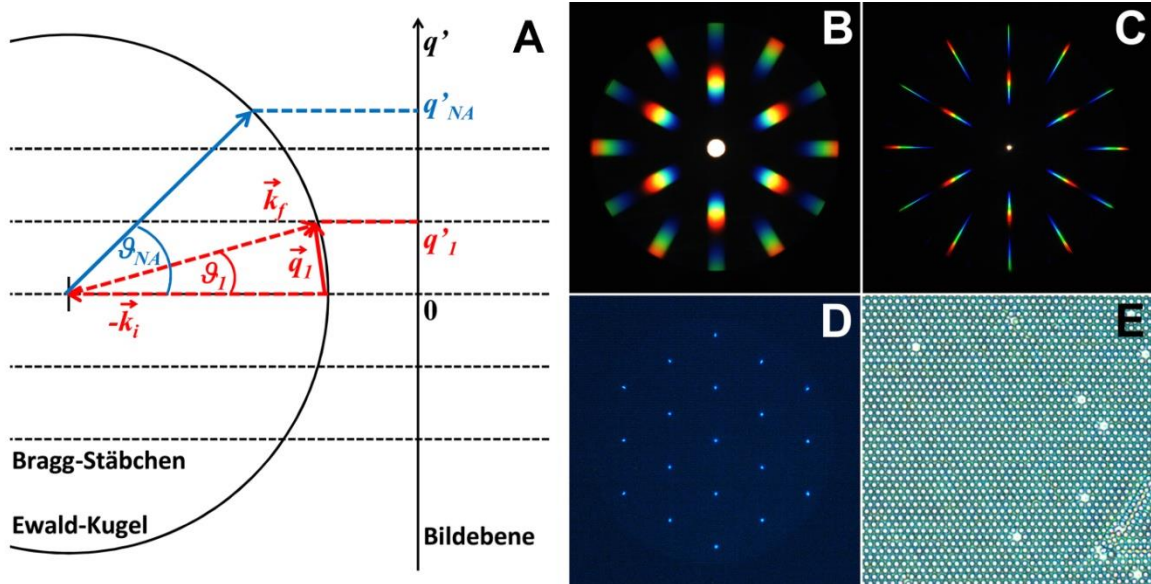


Abbildung 10: Fourier-Mikroskopie: Das in der Bildebene sichtbare Streubild kommt prinzipiell durch eine geometrische Projektion der durch die Ewald-Konstruktion gegebenen Streuvektoren zustande (A). Schematisch dargestellt sind die Bragg-Stäbchen einer 2D-Struktur (gestrichelte schwarze Linien), die zur Wellenzahl k gehörige Ewald-Kugel (Kreisbogen), ein exemplarischer Streuprozess (rot), welcher mit dem Strukturformfaktor erster Ordnung korrespondiert, sowie ein unter dem maximal möglichen, mit der numerischen Apertur des Objektivs verträglichen Winkel erfolgendes Streueignis (blau). Die Streuwinkel sind mit ϑ_I bzw. mit ϑ_{NA} und die Projektionen in der Bildebene mit q'_I bzw. mit q'_{NA} bezeichnet. Die exemplarischen Streubilder (B-D) einer triangulär geordneten kolloidalen Monolage (E; Realraumabbildung; PS $1,7\mu\text{m}$; $100\times 100\mu\text{m}^2$) wurden unter Köhler-Beleuchtung anhand eines $63\times$ Objektivs ($NA = 0,7$) aufgenommen. Die Beleuchtung erfolgte mit weißem Licht in einem eng begrenzten (ca. $50\mu\text{m}$, B) und in einem weiten Bereich (C) der Probe, sowie unter monochromatischer Beleuchtung (C; $\lambda = 488\text{nm}$; die scheinbare Hintergrundintensität ist auf die nachträgliche Intensitätserhöhung des Bildes zurückzuführen.).

Fourier-mikroskopische Streubilder können quantitativ vermessen werden anhand der Gleichung

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{q'}{q'_{NA}} \frac{NA}{\cos\left(\frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{NA}{n} \frac{q'}{q'_{NA}}\right)\right)}, \quad (2.30)$$

die der in der Bildebene gemessenen Projektion

$$q' = q \cdot \cos(\vartheta/2) \quad (2.31)$$

den Betrag $q = |\vec{q}|$ des physikalischen Streuvektors zuordnet. Für den zugehörigen Streuwinkel gilt

$$\vartheta = \arcsin\left(\frac{q'\lambda}{2\pi n}\right). \quad (2.32)$$

Die Größe q'_{NA} stellt die Projektion des dem maximalen Streuwinkel ϑ_{NA} entsprechenden Streuvektors dar und entspricht dem Radius des schwarzen Rings, welcher das Streubild begrenzt (Abbildung 10B). Aufgrund von

$$\arcsin\left(\frac{NA}{n}\right) = \vartheta_{NA} = \arcsin\left(\frac{q'_{NA}\lambda}{2\pi n}\right) \quad (2.33)$$

gilt

$$NA = \frac{q'_{NA}\lambda}{2\pi}. \quad (2.34)$$

Da q gemäß Gleichung (2.30) nur vom Verhältnis q'/q'_{NA} sowie den als bekannt vorausgesetzten Parametern n , λ sowie NA abhängt, ist eine vorherige Kalibration zur Bestimmung der Einheit von q' nicht erforderlich.

Die in Abbildung 10B-D gezeigten Beispiele für Fourier-mikroskopische Aufnahmen stammen von einem kolloidalen Monolagenkristall mit triangulärer Symmetrie (E). Die Streubilder besitzen in Übereinstimmung mit der räumlichen Fourier-Transformierten eines triangulären Gitters in 2D ebenfalls eine trianguläre Symmetrie und erscheinen um 90° bezüglich der Flächennormalen gedreht. Bei Beleuchtung mit weißem Licht manifestiert sich die Wellenlängenabhängigkeit der Streuung in regenbogenartigen Farbverteilungen der höheren Beugungsordnungen, während die nullte Ordnung weiß erscheint (Bildzentren B,C).

Die laterale Ausdehnung des im Realraum beleuchteten Bereichs beeinflusst die Ausdehnung der Intensitätsmaxima im reziproken Raum: Während Abbildung 10B unter Verwendung einer engen Lochblende ($50\mu\text{m}$) im Beleuchtungsstrahlengang aufgenommen wurde, wurde für C ein sehr viel größerer Bereich der Ausdehnung von einigen $100\mu\text{m}$ beleuchtet. Der inverse Zusammenhang zwischen den lateralen Ausdehnungen der streuenden Bereiche in der Probe und der Streuintensitätsmaxima in der Bildebene lässt sich grundsätzlich für morphologische Analysen wie beispielsweise zur Bestimmung von Kristallitgrößen verwenden.

2.2.6 Schwach auflösende Mikroskopie an dünnen kolloidalen Kristallen

Im Falle schwacher mikroskopischer Auflösung ist der vom Objektiv erfasste, durch die numerische Apertur NA festgelegte Bereich von Streuwinkeln ϑ stark beschränkt. Aufgrund der komplexen Wellenlängenabhängigkeit der in diesen Bereich gestreuten Intensitäten (Abbildung 11A) zeichnen sich unterschiedliche kolloidale Kristallstrukturen in gering aufgelösten mikroskopischen Aufnahmen bei Beleuchtung mit weißem Licht durch starke Helligkeits- und Farbkontraste aus [83].

Im Extremfall werden alle höheren, mit den strukturellen Längenskalen der Probe korrespondierenden Streuordnungen $m \geq 1$ des Strukturfaktors abgeschnitten, sodass die Ortsinformation der Partikel verloren geht (Abbildung 11B). Punktförmige Strukturdefekte

sowie Korngrenzen werden hierdurch jedoch sehr deutlich abgebildet, da ihre räumlichen Positionen als unkorreliert anzusehen sind und damit die Streuintensitätsverteilung allein durch den jeweiligen Formfaktor bedingt ist (Abbildung 12). Gering auflösende Mikroskopie ermöglicht daher eine schnelle Kontrolle von Struktur, Morphologie und Qualität dünner kolloidalen Kristalle über große laterale Ausdehnungen hinweg [83].

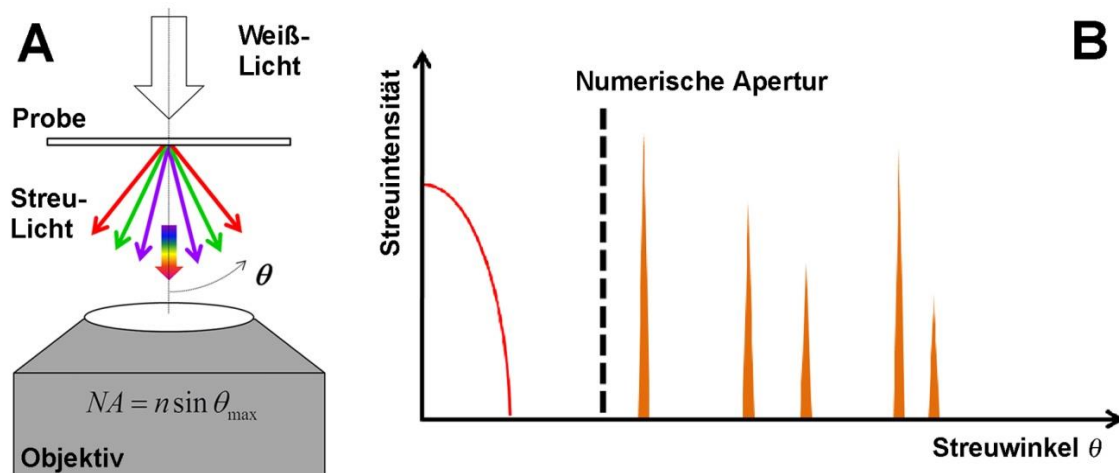


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Wellenlängenabhängigkeit der Lichtstreuung an einer kristallinen kolloidalen Probe (A): Die numerische Apertur NA des Objektivs begrenzt den Bereich der erfassten Streuwinkel θ . Dargestellt sind die nullte (polychromatischer Pfeil, $\theta = 0$) sowie die erste Beugungsordnung verschiedener Wellenlängen (einfarbige Pfeile, $\theta > 0$). Schematische Darstellung der Winkelverteilung des an einem kolloidalen Kristall gestreuten Lichts (B): Die Begrenzung des erfassten Winkelbereichs durch die numerische Apertur (schwarz gestrichelte Linie) eines schwach auflösenden Objektivs führt zu einem Verlust aller Beugungsordnungen (orangefarbene Intensitätsverteilung), während das unter kleinen Winkeln an Defekten gestreute Licht (rote Intensitätsverteilung) erfasst wird und zur Bildentstehung beiträgt.

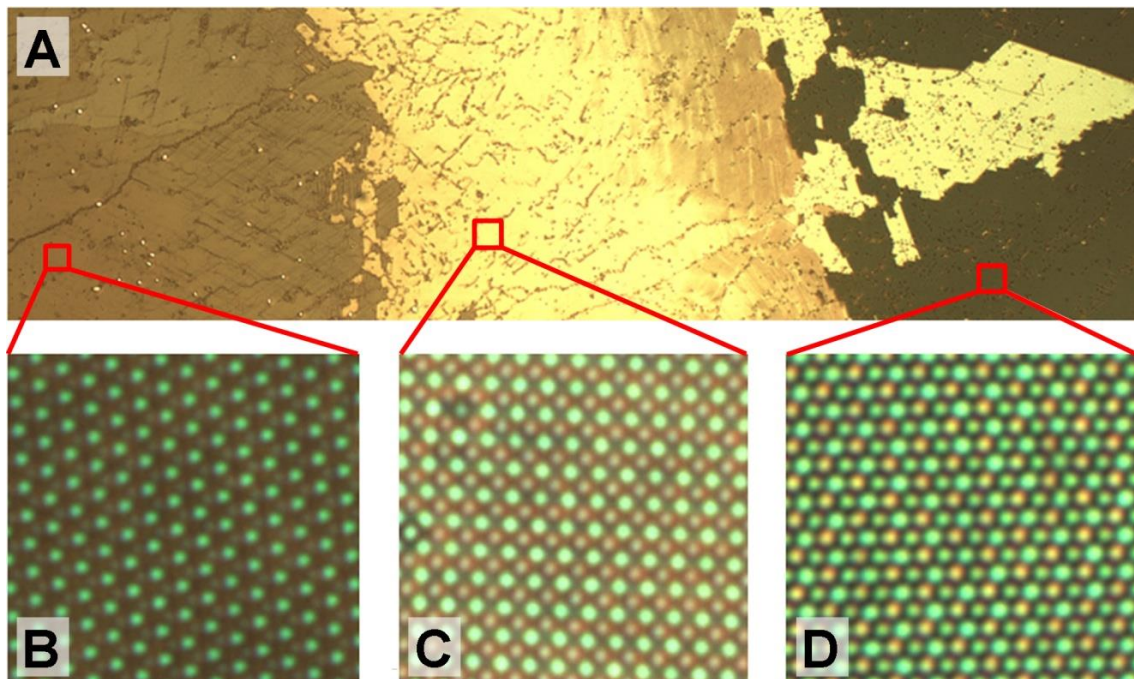


Abbildung 12: Gering aufgelöste Struktursequenz (A, 10× Objektiv, $NA = 0,25$) dünner kolloidalen Kristalle sphärischer Polystyrolpartikel (Durchmesser $2a = 1,1\mu\text{m}$) in Keilgeometrie (eigene Vorexperimente, vgl. Abschnitt 3.4) sowie zugehörige, exemplarische Strukturen in hoher Auflösung (63× Objektiv, $NA = 0,7$):

Trianguläre Doppellage (B, fcc(111), 2Δ), quadratische Dreifachlage (C, fcc(100), $3\Box$) und trianguläre Dreifachlage (D, fcc(111), 3Δ). Letztere Struktur erscheint in A grünlich dunkel, während die koexistente hcp(001)-Modifikation hellgrün erscheint. (Maßstab: $1150 \times 300 \mu\text{m}^2$ bzw. $15 \times 15 \mu\text{m}^2$)

3 Stand der Forschung: Kolloidale Suspensionen unter räumlich beschränkter Geometrie

In diesem Kapitel wird ein zusammenfassender Überblick über das Verhalten kolloidaler Suspensionen unter räumlich beschränkter Geometrie gegeben. Um den Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen, erfolgt dies in knapper Form unter ausgiebiger Bezugnahme auf die aktuelle Literatur.

Das Verhalten kolloidaler Suspensionen unter räumlich beschränkter Geometrie unterliegt starken Veränderungen gegenüber dem homogener Volumensysteme. Die Anwesenheit ausgedehnter Grenzflächen beeinflusst Struktur und Dynamik auf den typischen Längenskalen der Wechselwirkungen sowie der interpartikulären Positionskorrelationen [13,14]. Der Einfluss der Grenzflächen wirkt sich auf verschiedenen Stufen der Komplexität zwischen dem Verhalten einzelner Partikel und dem kollektiven Verhalten der Suspension aus und hängt stark von der räumlichen Dimension des Systems ab. Diese Arbeit konzentriert sich auf den Übergangsbereich räumlicher Beschränkung zwischen zwei und drei Dimensionen, in welchem das Suspensionsvolumen zwischen zwei starren, ebenen Wänden mit einstellbarem Abstand d begrenzt wird.

3.1 Partikeldynamik und Wechselwirkungen

Grenzflächen beeinflussen die Dynamik einzelner Partikel über distanzabhängige Wechselwirkungen. In Systemen stark abgeschirmter elektrostatischer Wechselwirkungen dominiert die hydrodynamische Kopplung einer kolloidalen Sphäre mit einer starren Wand und bewirkt eine mit abnehmender Distanz zunehmende Unterdrückung sowie Anisotropie der Diffusion [79].

Eine zunehmende elektrostatische Repulsion zwischen einem geladenen Partikel und einer geladenen Wand sorgt für abnehmende Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in unmittelbarer Nähe der Wand. Die Wechselwirkungsenergie besitzt in Übereinstimmung mit der Poisson-Boltzmann-Theorie eine exponentiell abfallende Distanzabhängigkeit, welche von den Oberflächenladungsdichten beider Körper abhängt [60]. Spiegelladungseffekte spielen im Falle typischer Wandladungsdichten $\sigma_w \sim 5 \cdot 10^{-3} / \text{nm}^2$ von Quarz eine vernachlässigbare Rolle, können jedoch für schwach geladene Wände nicht grundsätzlich vernachlässigt werden [60]. Insbesondere ein in einem engen Schlitz von wenigen Partikeldurchmessern $2a$ zwischen zwei planparallelen, geladenen Wänden gefangenes Partikel unterliegt einem in erster Näherung harmonischen, um die Symmetrieebene zentrierten Potential [84].

Grenzflächen modifizieren auch interpartikuläre Wechselwirkungen. Die Kopplung mit ungeladenen Wänden schwächt die hydrodynamische Fernwechselwirkung zweier harter Kugeln miteinander im Sinne eines steileren Abfalls der Korrelationen in der Partikelbewegung ($\sim 1/r^3$ an einer einzelnen Wand bzw. $\sim 1/r^2$ im engen Schlitz zwischen zwei Wänden [85]) gegenüber dem Bulk ($\sim 1/r$ mit dem interpartikulären Abstand r).

Diese Korrelationen erstrecken sich jeweils über Distanzen von mehreren Partikeldurchmessern.

Grenzflächen brechen ebenso die sphärische Symmetrie des elektrostatischen Paarwechselwirkungspotentials, was mit einer asymmetrischen Gegenionenverteilung um ein einzelnes Partikel herum assoziiert werden kann. Diese induziert eine repulsive laterale Wechselwirkungskomponente mit dipolarem Charakter, welche gemäß theoretischen Betrachtungen jedoch nur bei kleinsten Abständen zur Wand ($< \kappa^{-1}$) gegenüber der isotropen, Yukawa-artigen interpartikulären Wechselwirkung einen nennenswerten Einfluss haben sollte [86].

In mehreren experimentellen Studien wurde eine attraktive laterale Wechselwirkungskomponente zwischen gleichnamig geladenen Sphären (engl. ‘like charge attraction’) in der Nähe einer geladenen Wand in verdünnten Suspensionen beobachtet [87,88]. Obwohl auch intrinsische physikalische Mechanismen zur Erklärung vorgeschlagen wurden, beispielsweise anhand eines hydrodynamischen Arguments [89], konnte der Befund teilweise auf experimentelle Artefakte zurückgeführt werden: Neben einem systematischen Fehler bei der videomikroskopischen Positionsbestimmung einzelner, nahe benachbarter Partikel aufgrund des visuellen Überlapps der Beugungsringe schwächen die Gegenionen der Wände aufgrund ihres Beitrags zur elektrostatischen Abschirmung die interpartikuläre Wechselwirkung, was beides im Sinne einer Attraktion interpretiert worden war [90].

Jüngere experimentelle Resultate legen allerdings auch nach Korrektur aller bekannten Fehlerquellen eine attraktive laterale Wechselwirkungskomponente zwischen repulsiven Partikeln an geladenen, nichtleitenden Oberflächen nahe, deren Ursache nicht abschließend geklärt ist [91]. Ein weiteres Indiz für wandinduzierte Attraktion ergibt sich nach Larsen & Grier [92,93] aus der Beobachtung einer außergewöhnlich langen Persistenz von metastabilen kristallinen Lagen, welche unter dem Einfluss lateraler, anhand äußerer elektrischer Wechselfelder induzierter Strömungen an der geladenen Zellenwand in thermodynamisch stabilen Fluiden entstanden waren. Deren Lebensdauern zeigten eine deutliche Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration in der Suspension und verkürzten sich insbesondere mit einer Zunahme der letzteren.

3.2 Struktur und Phasenverhalten

Von besonderem wissenschaftlichem Interesse ist das Phasenverhalten von kolloidalen Suspensionen unter räumlich beschränkter Geometrie, welches neben den strukturellen Eigenschaften der Gleichgewichtsphasen auch die Natur der Phasenübergänge umfasst.

Es ist allgemein anerkannt, dass Systeme von paarweise wechselwirkenden Objekten, welche in zwei oder einer Raumdimension beschränkt sind, keine echte kristalline Ordnung im Sinne von langreichweitigen Positionskorrelationen aufweisen können aufgrund der Instabilität gegenüber thermischen Fluktuationen (Mermin-Wagner-Theorem) [94,95]. (Für harte Kugeln gilt die Argumentation jedoch nicht zwingend! [94]) Vielmehr kann die bei hohen Dichten beobachtete Ordnung nur quasi-langreichweitig kristallin im Sinne algebraisch abfallender Positionskorrelationsfunktionen sein.

Die KTHNY-Theorie (nach Kosterlitz, Thouless, Halperin, Nelson und Young) sieht für den Übergang eines 2D-Systems zwischen der kristallinen und der fluiden Phase zwei Phasenübergänge zweiter Ordnung über eine intermediäre ‚hexatische‘ Phase vor anstelle eines Phasenübergangs erster Ordnung, wie er in 3D-Systemen stets gegeben ist [96]. Die hexatische Phase zeichnet sich durch eine quasi-langreichweitige Orientierungskorrelation der Verbindungslinien zwischen nächsten Nachbarn bei kurzreichweitiger, exponentiell abfallender Positionskorrelation der Partikel aus. Die jeweiligen Phasenübergänge sind vom Dissoziationsverhalten besonderer topologischer Defekte geprägt. Im Schmelzübergang wurde dieses Verhalten beobachtet [24], wobei jedoch experimentelle Randbedingungen und insbesondere durch Korngrenzen verursachte Effekte den KTHNY-Mechanismus überdecken können [95]. Eine eindeutige experimentelle Verifikation des KTHNY-Mechanismus für den Kristallisationsübergang steht hingegen noch aus [14].

Experimentelle Systeme weisen stets Abweichungen von einer perfekten zweidimensionalen Geometrie aufgrund experimenteller Randbedingungen auf und werden daher als quasi-2D-Systeme bezeichnet. Insbesondere haben die Partikel einen Bewegungsspielraum in die dritte Raumdimension. Inwieweit sich solche Systeme als echte 2D-Systeme beschreiben lassen, stellt eine nichttriviale Fragestellung dar. Simulationen von Systemen sphärischer Partikeln, welche über ein Lennard-Jones-Paarpotential miteinander wechselwirken, ergeben für den KTHNY-Mechanismus beispielsweise eine obere Grenze der zulässigen Vertikalauslenkung von etwa 0,15 Partikeldurchmessern [97].

In dichten Suspensionen größerer vertikaler Ausdehnungen, welche fluide Bulk-Strukturen aufweisen, wird an angrenzenden starren Wänden eine ausgeprägte Lagenbildung beobachtet [98,99,100]. Diese manifestiert sich in oszillatorischen Vertikalprofilen der Teilchenzahldichte n_P , welche mit einem analogen oszillatorischen Verhalten des osmotischen Drucks korrespondieren [101]. Zahlreiche Befunde weisen darauf hin, dass der Gefrierpunkt im Sinne von n_P in dünnen Schichten gegenüber Bulk-Suspensionen deutlich erniedrigt ist (engl. ‚precrystallization‘ oder ‚capillary freezing‘) [102,101,103]. Das repulsive Wandpotential scheint dabei von entscheidender Bedeutung zu sein [104]. Diese Effekte stehen im Einklang mit der an Gefäßwänden häufig beobachteten heterogenen Nukleation kolloidaler Schmelzen [105,106].

Die Variation des Abstands d zweier starrer, planparalleler Wände gibt im Falle kristalliner Suspensionen Anlass zu vielfältigen strukturellen Übergängen sowie Instabilitäten. Insbesondere Systeme kurzreichweitig wechselwirkender monodisperser Sphären, welche unter sehr hohen Volumenbrüchen $\varphi \gg 10\%$ kristallisieren, sind empfindlich gegen Höhenänderungen, welche mit der erforderlichen Schichtdicke für eine zusätzliche kristalline Lage inkommensurabel sind (Abbildung 13).

Sowohl im Experiment [107,108,109] als auch in Simulationen [110,111,112] wird daher mit zunehmendem d eine Sequenz kristalliner Strukturen beobachtet. Diese besteht aus einer Abfolge zweier mit zunehmender Lagenanzahl n alternierender Basisstrukturtypen $n\Delta$ sowie $n\Box$. $n\Delta$ bezeichnet dabei Kristalle mit triangulärer Symmetrie, welche parallel zum Substrat orientierten fcc(111)- sowie hcp(001)-Ebenen entsprechen, während die

fcc(100)-Ebene eine quadratische Symmetrie besitzt und daher mit $n\Box$ bezeichnet wird (vgl. Abbildung 12, S. 36) [109]. Beginnend mit 1Δ lautet die Grundsequenz:

$$\dots \rightarrow n-1\Delta \rightarrow n\Box \rightarrow n\Delta \rightarrow n+1\Box \rightarrow \dots \quad (3.1)$$

Diese wird von unterschiedlichen Übergangsstrukturen dekoriert, welche durch Symmetriebrechung aus den Basisstrukturen über kontinuierliche oder diskontinuierliche Übergänge hervorgehen. Dabei handelt es sich um Buckling-Strukturen B [113], rhombische Verzerrungen nR der $n\Box$ -Strukturen [114] sowie um Höhenmodulationen durch Aufspaltung der flächigen Kristalle in längliche prismatische Blöcke (nP_{\Box} , nP_{Δ}) [115,116]. Kompliziertere Transformationen führen zu einer Klasse von Übergangsstrukturen, welche aus hcp- und fcc-Kristallen bestehen, deren hochsymmetrische Schnittflächen nicht mehr parallel zum Substrat stehen, sondern mit diesem nichtverschwindende, diskrete Winkel einschließen [117,108]. Hierzu zählen insbesondere die nhcp \perp -Strukturen, welche parallel zum Substrat orientierten hcp(100)-Ebenen entsprechen [118,119]. Zur Erklärung gelegentlich beobachteter langreichweitiger Modulationen mit triangulärer Symmetrie wurden besondere Parkettierungsmuster (engl. ‘tiling’) vorgeschlagen [120], welche jedoch bislang nicht eindeutig belegt werden konnten.

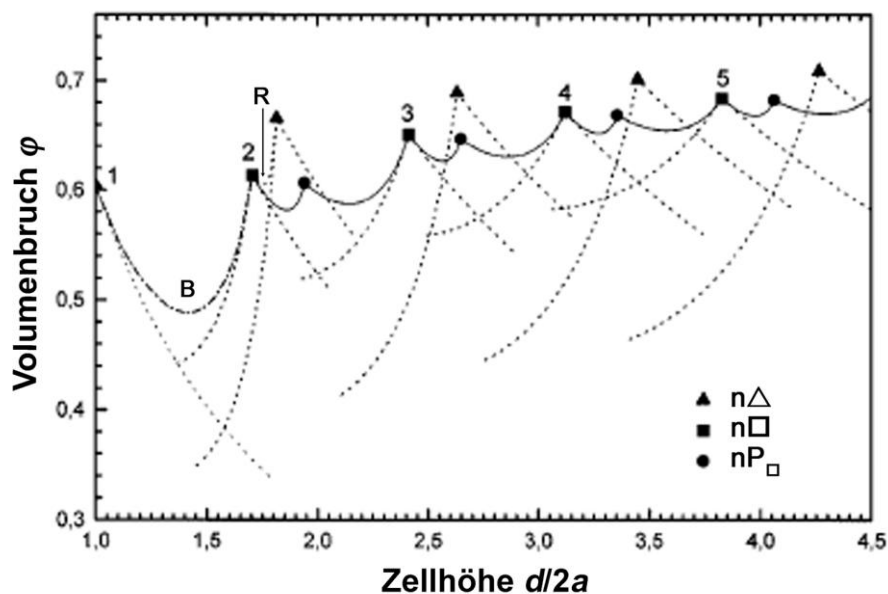


Abbildung 13: Harte Kugeln in Schlitzgeometrie – Verlauf des Volumenbruchs φ unterschiedlicher Kristallstrukturen im Limes maximaler Packungsdichte über der Zellhöhe d . (Entnommen aus [115])

Ähnliche Struktursequenzen werden auch in Systemen langreichweitig elektrostatisch wechselwirkender, monodisperser Sphären beobachtet. Da die experimentelle Präparation solcher Systeme unter Bedingungen minimaler Abschirmung sehr aufwendig ist, wurden systematische Untersuchungen bislang nur selten durchgeführt [121]. Diese bestätigen im Wesentlichen die obige Grundsequenz (3.1). Theoretische Betrachtungen legen jedoch das Fehlen verschiedener Übergangsstrukturen (insbesondere der prismatischen Strukturen nP_{\Box} , nP_{Δ}) sowie das Auftreten von experimentell bislang noch nicht belegten Strukturen im Regime schwacher Abschirmung nahe [122,123].

Das Phasenverhalten bidisperser kolloidaler Sphären zeichnet sich durch zusätzliche Freiheitsgrade gegenüber monodispersen Systemen aus. Die Beschreibung Hartkugelartiger Systeme erfolgt anhand des Größenverhältnisses a_1/a_2 sowie des Mischungsverhältnisses $n_{p,1}/n_{p,2}$ beider Komponenten 1 und 2, während in ladungsstabilisierten Systemen zusätzlich das Ladungsverhältnis Z_1/Z_2 relevant ist. Neben homogenen fluiden Phasen können im Falle sehr ähnlicher Partikel substitutionelle Mischkristalle und im Falle deutlich unterschiedlicher Partikel zusammengesetzte Kristallstrukturen (engl. ‘compound’) auftreten [124,125]. Die translationsinvarianten Basen letzterer beinhalten dabei jeweils mindestens ein Partikel jeder Sorte. Weite Bereiche der Phasendiagramme zeichnen sich durch entmischte Gleichgewichtszustände aus, in welchen die Suspension als heterogenes Gemisch mehrerer koexistenter Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegt [124,125]. Insbesondere im Fall elektrostatisch stabilisierter, voluminöser Systeme wurden spindelförmige Mischungslücken, Azeotrope sowie eutektische Mischungen identifiziert [126].

Bezüglich des Phasenverhaltens binärer Systeme unter räumlich beschränkter Geometrie liegen nur wenige Untersuchungen vor, welche sich überdies auf Monolagensysteme mit unterschiedlichen Wechselwirkungen beschränken. Die theoretische Betrachtung dicht gepackter Systeme von binären harten Kreisscheiben in 2D zeigte für Radienverhältnisse $0 < a_1/a_2 < 0,5$ eine Vielfalt unterschiedlicher zusammengesetzter Kristallstrukturen, während für $a_1/a_2 > 0,5$ im Wesentlichen eine Entmischung in die reinen Komponenten gefunden wurde [127]. Eine ähnliche Phänomenologie zeigt sich in Grundzustandsrechnungen an Monolagensystemen Yukawa-artig wechselwirkender Punktteilchen: Für geringe Ladungsasymmetrien ($Z_1/Z_2 > 0,5$) tritt ausgeprägte Entmischung auf [128], während nur für stärkere Ladungsasymmetrien ($Z_1/Z_2 < 0,5$) zusammengesetzte Mischkristalle zu erwarten sind. Auch für langreichweitig-dipolar wechselwirkende Systeme sagen Grundzustandsrechnungen eine Vielzahl unterschiedlicher, zusammengesetzter Kristallstrukturen voraus [129], von denen bisher jedoch nur die AB_2 -Struktur experimentell klar nachgewiesen werden konnte [130]. Für ungünstige Mischungsverhältnisse werden auch stabile glasartige Zustände anstelle von Entmischung vorhergesagt [131].

Falls die Substrate Strukturierungen auf der kolloidalen Längenskala aufweisen, treten in räumlich beschränkten kolloidalen Suspensionen weitere interessante Phänomene auf. Strukturierungen können topographischer Natur sein oder durch Modulationen der Oberflächenchemie bedingt sein. Während ungeordnete Strukturierung zur Unterbindung heterogener Nukleation an der Grenzfläche verwendet werden, können geordnete kolloidale Strukturen ungewöhnlicher Symmetrien und Orientierungen anhand regelmäßiger Strukturierungen erzeugt werden. Hierzu ist eine Abweichung der Symmetrie letzterer von der Gleichgewichtsstruktur des ungestörten kolloidalen Systems erforderlich. Beispielsweise konnten in Systemen harter Kugeln, welche die fcc-Struktur bevorzugen, durch sedimentationsgetriebenes epitaktisches Wachstum auf lithografisch strukturierten Substraten hcp-Kristalle unterschiedlicher Modifikationen sowie andere Strukturen erzeugt werden [132]. In ähnlichen Experimenten konnten für langreichweitig repulsive Partikel neben der im Volumen bevorzugten bcc-Struktur auch fcc-Kristalle erzeugt

werden [133]. Die induzierten Strukturen besaßen vertikale Ausdehnungen von teilweise mehr als zehn Lagen.

Eine flexible Variante, Strukturierungen ohne eine dauerhafte Modifikation der Substratoberflächen vorzugeben, besteht in der Verwendung von Lichtfeldern [134]. Neben kristallinen und fluiden Monolagenstrukturen [135] konnten auf diese Weise auch spektakuläre quasikristalline Strukturen induziert werden [136].

3.3 Verhalten unter Nichtgleichgewichtsbedingungen

Der Übergang von statischen zu lateral bewegten Wänden erlaubt die Untersuchung von Schereinflüssen in Schlitzgeometrie [77]. Neben der räumlichen Beschränkung, der interpartikulären Wechselwirkung sowie thermischen Fluktuationen unterliegen die Partikel auch dem scherinduzierten Strömungsfeld des Dispersionsmediums. Aufgrund der geringen Scherbeständigkeit kann bereits durch Einwirkung schwacher Scherspannungen der Größenordnung $\sim 1\text{Pa}$ [137] die Elastizitätsgrenze kolloidaler Strukturen überschritten werden, sodass mit vielfältigen Transformationen und Instabilitäten zu rechnen ist [7,138]. Es werden typischerweise oszillatorische, zeitlich konstante sowie abrupt endende Scherkräfte verwendet, um viskoelastische und strukturelle Eigenschaften sowie das Relaxationsverhalten gescherter Suspensionen zu untersuchen. Sowohl Hartkugel-artige [139] als auch langreichweitig repulsiv wechselwirkende Systeme werden für Experimente hinsichtlich der Struktur und der Transformationsmechanismen gescherter Suspensionen verwendet [140,77].

Experimentell wie auch in Simulationen zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Mikrostruktur der Suspension von der Scherrate, welche den normal zur Scherebene gemessenen Gradienten der Strömungsgeschwindigkeit bezeichnet. Während geringe Scherraten kristalline Ordnung in einem System mit fluiden Gleichgewichtsstruktur induzieren können, kann bestehende Ordnung durch größere Scherraten modifiziert [141,142] oder gar zerstört werden [77,143]. Durch Scherkräfte mittlerer Stärke können insbesondere Stapelfolgen von parallel zu den Wänden orientierten, kristallinen triangulären Lagen modifiziert werden [139]. Die laterale Verlagerung der Partikel folgt dabei scherratenabhängigen Pfaden. Bei hohen Scherraten gleiten kristalline Ebenen relativ frei übereinander hinweg, während im Falle geringerer Scherraten Zickzack-förmige Bewegungsmuster beobachtet werden [139,77,143], welche mit den durch die jeweils benachbarten kristallinen Lagen gegebenen Potentiallandschaften korrespondieren. Die beobachteten strukturellen Transformationen haben meist einen scherverdünnenden Charakter, was sich in einer scherratenabhängigen Verringerung der Viskosität äußert [77].

Darüber hinaus beeinflussen Scherspannungen das Kristallisationsverhalten kolloidaler Schmelzen [144,145] und können sogar die Entstehung metastabiler Kristallstrukturen induzieren [77,105]. Unter Scherung treten Instabilitäten, wie beispielsweise die scherratenabhängige Bildung von Scherbändern in Form länglicher geschmolzener Bereiche inmitten kristalliner Strukturen (engl. ‘shear banding’), auf, welche analog zu einem Koexistenzbereich eines Gleichgewichtsphasenübergangs zwischen verschiedenen Konfigurationen vermitteln [7]. Für die theoretische Modellierung und Simulation stellt

insbesondere die adäquate Berücksichtigung hydrodynamischer Effekte in gescherten Suspensionen eine Herausforderung dar [7,8].

Elektrische Felder bieten eine weitere Option, kolloidale Suspensionen zu beeinflussen [7,146]. Die induzierten *elektrokinetischen* Prozesse, welche unter wesentlicher Beteiligung der elektrochemischen Doppelschichten der Partikel bzw. der Wände ablaufen, sind Gegenstand aktueller Forschung und bieten eine reichhaltige Phänomenologie sowie Anwendungsmöglichkeiten zur Mikromanipulation von kolloidalen Systemen [146].

Hochfrequente Wechselfelder induzieren oszillierende, dipolare Ladungsverteilungen in der elektrochemischen Doppelschicht geladener Partikel, was zu dipolaren Wechselwirkungen der Partikel untereinander, aber auch zu Kräften auf ein einzelnes Partikel durch Gradienten der Feldstärke führt. Die in letzterem Fall resultierende Bewegung wird als *Dielektrophorese* bezeichnet [146].

In niederfrequenten sowie zeitlich konstanten elektrischen Feldern unterliegen geladene Partikel stets einer *elektrophoretischen* Bewegung, d. h. einer ladungsabhängigen Migration entlang der Feldlinien [147,148,149]. Die Anwesenheit geladener makroskopischer Grenzflächen führt zu einer Überlagerung durch makroskopische *elektroosmotische* Strömungen des Dispersionsmediums. In beiden Fällen werden die in Lösung befindlichen Gegenionen durch die tangential zur geladenen Oberfläche verlaufenden elektrischen Felder beschleunigt und bewirken aufgrund ihrer Kopplung zu den Molekülen des elektrisch neutralen Lösungsmittels eine tangentielle Strömung.

Ähnliche Transportprozesse, welche unter dem Oberbegriff *Diffusiophorese* firmieren, lassen sich durch chemische Gradienten induzieren [150,151]: Während elektrisch neutrale, gelöste Substanzen eine *chemiphoretische* Migration aufgrund der Interaktion des Gradienten mit der Adsorptionsschicht der Partikel (oder im Falle nicht-adsorbierender Substanzen eine *osmotische* Bewegung) induzieren können, können Elektrolytgradienten einen zusätzlichen *elektrophoretischen* Beitrag bewirken. Letzterer kommt zustande durch eine lokale Verletzung der Ladungsneutralität aufgrund unterschiedlich starker Diffusion der beteiligten Kationen und Anionen [152].

Der diffusiophoretische Partikeltransport findet seine Entsprechung in Gradienten-induzierten Strömungen entlang makroskopisch ausgedehnter Grenzflächen [153]. Ein interessantes Forschungsgebiet eröffnet sich aus der experimentellen Beobachtung von intrinsisch getriebenem Partikeltransport längs geladener Oberflächen sowie von autonomer Fortbewegung mikroskopischer Objekte aufgrund von selbsterzeugten Elektrolytgradienten durch Ibele et al. [154].

3.4 Räumliche Beschränkung in Keilgeometrie

Ein einfacher experimenteller Ansatz zur Untersuchung kolloidaler Systeme in räumlicher Beschränkung zwischen zwei und drei Dimensionen besteht in der Verwendung von Glassubstraten (wie beispielsweise handelsüblichen Objektträgern mit Abmessung $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$), welche anhand eines einseitig angebrachten Abstandshalters (wie beispielsweise einem Stück PET-Folie, Polyethylenterephthalat, Goodfellow GmbH) von etwa $50 \mu\text{m}$ Dicke zu Keilzellen verklebt werden. Die Verwendung einer Keilgeo-

metrie stellt einen naheliegenden wie auch experimentell leicht durchzuführenden Ansatz dar, um das Verhalten der Suspension für *verschiedene* d in derselben Probe *simultan* zu untersuchen [155,109]. Kleine Winkel $\alpha < 1\text{mrad}$ garantieren *lokal* konstante Zelhöhen d . Die Klebefixierung gewährleistet mechanische Stabilität. Es handelt sich dabei um Einweg-Präparate. Um vorzeitiges Austrocknen sowie unerwünschte Strömungen aufgrund von Evaporation zu vermeiden, müssen die Zellen nach dem Füllen versiegelt werden (z. B. durch Vakuum-Dichtfett).

Diese Art der Präparation erlaubt grundsätzlich keine Kontrolle und Manipulation von wichtigen Systemparametern nach dem Füllen der Zelle. Insbesondere ist die Salzkonzentration c_s unzugänglich, welche die elektrostatische Wechselwirkung geladener Partikel gemäß Gleichung (2.17) maßgeblich beeinflusst. Sofern keine anderen ionischen Verunreinigungen vorliegen, ist stets von einer Kontamination mit Hydrogencarbonat auszugehen, welche mit dem CO_2 -Gehalt der Umgebungsluft im Gleichgewicht steht ($c(\text{HCO}_3^-) \geq 1\mu\text{mol/l}$). Darüber hinaus konzentrieren sich die Gegenionen der Partikel sowie der anionischen Wände in der schmalen Flüssigkeitsschicht und tragen zur Abschirmung bei. In früheren Studien sowie in Vorexperimenten im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich, dass sich die Partikel nach dem Füllen der Zelle auch im Falle vorhergehender sorgfältiger Entsalzung der Suspension eher wie harte Kugeln verhalten, deren Oberflächen sich einander bis auf weniger als 10% des Partikeldurchmessers annäherten.

In solchen Zellen wurde ein interessantes, reproduzierbares Transportphänomen beobachtet: Die Partikel akkumulieren langsam auf Zeitskalen von Tagen bis Wochen in der Spitze des Keils [156]. Hierdurch kommt es zu einer massiven Verdichtung, was typischerweise mit der Entstehung von kristallinen Strukturen bei maximalen Packungsdichten einhergeht. Die Abbildung 14A zeigt eine Keilzelle mit anionischen Polystyrol-Partikeln mit Durchmesser $2a = 1,1\mu\text{m}$ in einem fortgeschrittenen Stadium. Die Abbildung 14B-D verbildlicht schematisch den Akkumulationseffekt.

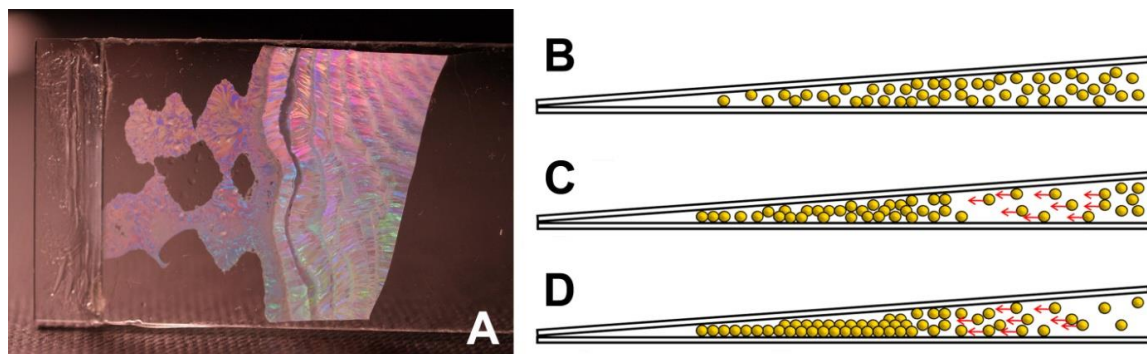


Abbildung 14: Keilzelle mit ausgeprägtem Streifenmuster irisierender, kristalliner Bereiche (A, PS $1,1\mu\text{m}$, eigene Vorexperimente): Mit dem Wandabstand nimmt die Anzahl der kristallinen Lagen von links nach rechts zu. Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung einer Keilzelle (B-D): Ausgehend vom homogenen Zustand (B) erfolgt eine zunehmende Partikelakkumulation in der Spitze der Zelle (C) aufgrund des Keileffekts [156], wodurch Kristallisation unter Optimierung der Packungsdichte erfolgt (D). Rote Pfeile deuten die effektive Bewegungsrichtung der Partikeln an.

Während Sedimentation, Evaporation sowie laterale Salzgradienten als treibende Ursache experimentell ausgeschlossen werden konnten, zeigte eine einfache theoretische Modellierung eine elektrostatische Ursache bedingt durch die Ladungsverteilung des Systems

auf. Die typische Reichweite der Attraktion ist äußerst gering und liegt im Bereich der Abschirmlänge κ^{-1} , was die geringe Geschwindigkeit der Akkumulation erklärt, da hierdurch der Nachschub an Partikeln an der Kristallisationsfront rein diffusiv erfolgen kann. Die fluide Phase verarmt fortlaufend an Partikeln [156].

Die langsam fortschreitende Kristallisationsfront besitzt eine typische Ausdehnung von wenigen Partikeldurchmessern. Bisweilen wird zwischen dieser und der finalen Kristallstruktur eine intermediäre kristalline Struktur geringerer Packungsdichte beobachtet, welche zeitlich verzögert in die finale Struktur transformiert (Abbildung 15A-C) [107]. Insbesondere bei hohen Teilchenzahldichten im Fluid erscheint das Kristallwachstum reaktionslimitiert zu erfolgen. Bei sehr geringen Dichten ist die Breite der Front hingegen vernachlässigbar und das Wachstum ist klar vom diffusiven Nachschub an Partikeln limitiert. (Abbildung 15D). Typische Wachstumsgeschwindigkeiten liegen im Bereich von einigen Mikrometern pro Stunde.

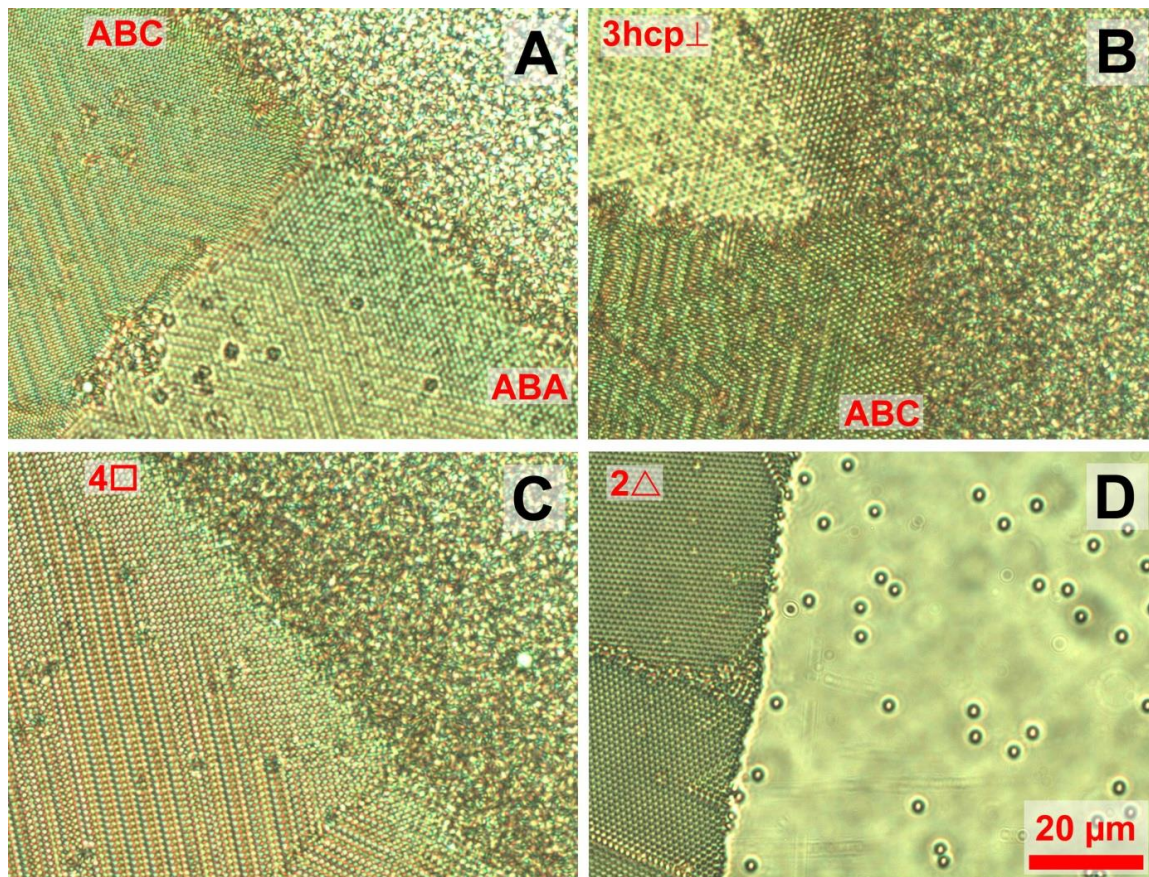


Abbildung 15: Kristallisationsfronten von PS 1,1µm-Partikeln in Wasser in einer Keilzelle (eigene Vorexperimente): Aus der fluiden Phase (ungeordneter Bereich in der jeweils rechten Bildhälfte) treten die Partikel in flächendeckende, stabile Kristallstrukturen über (regelmäßig strukturierte Bereiche in der jeweils linken Bildhälfte). Bei großen Teilchenzahldichten besitzt die Kristallisationsfront eine endliche Breite (A-C) und umfasst einen verdichteten fluiden Bereich sowie intermediäre kristalline Strukturen. (100×75µm²)

In den gezeigten Fällen handelt es sich um trianguläre Dreifachlagen mit ABA- bzw. ABC-Stapelfolge, welche eine prismenartige Höhenmodulation zur Optimierung der Packungsdichte erfahren (A, B), sowie um eine trianguläre Dreifachlage, welche in eine

Struktur vertikaler triangulärer Lagen ($3\text{hcp}\perp$) transformiert [118]. Prismenartige Höhenmodulationen können auch aus Strukturen mit quadratischer Symmetrie hervorgehen ($4\Box$, C) [115,116].

Keilzellenexperimente erlauben somit die Untersuchung des Gleichgewichtsphasendiagramms effektiv harter Kugeln unter optimierten Packungsdichten. Wesentliches Merkmal dieses Phasenverhaltens ist eine Sequenz von Strukturen mit zunehmender Zellhöhe d (vgl. Abbildung 13, S. 41) welche auch von theoretischer Seite in wesentlichen Punkten bestätigt wurde [110,111,123,122].

Eigene Vorexperimente anhand von Keilzellen bestätigten die Sequenz (3.1) von Grundstrukturen sowie die Existenz verschiedener Übergangsstrukturen im Limes hoher Packungsdichten. Eine Beispielsequenz ist in Abbildung 16 gezeigt. Neben den gekennzeichneten, dominanten Strukturen $n\Box$ und $n\Delta$ treten lokal weitere, zum Teil noch nicht identifizierte Strukturen auf. Insbesondere im Bereich von $n\Box$ mit $n \geq 4$ tritt eine Vielzahl verschiedener prismatisch modulierter Strukturen in dichter Abfolge auf. Die Struktur $5\Box$ (in Abbildung 16 nicht vorhanden) war nur noch lokal im Bereich der 5Δ -Struktur in Form kleiner Inklusionen feststellbar. Die starken Helligkeits- und Farbkontraste zwischen unterschiedlichen Strukturen sowie der Verlust an Ortsinformation der einzelnen Partikel sind charakteristisch für gering auflösende optische Mikroskopie an dünnen kolloidalen Kristallen (vgl. Abschnitt 2.2.6) [83].

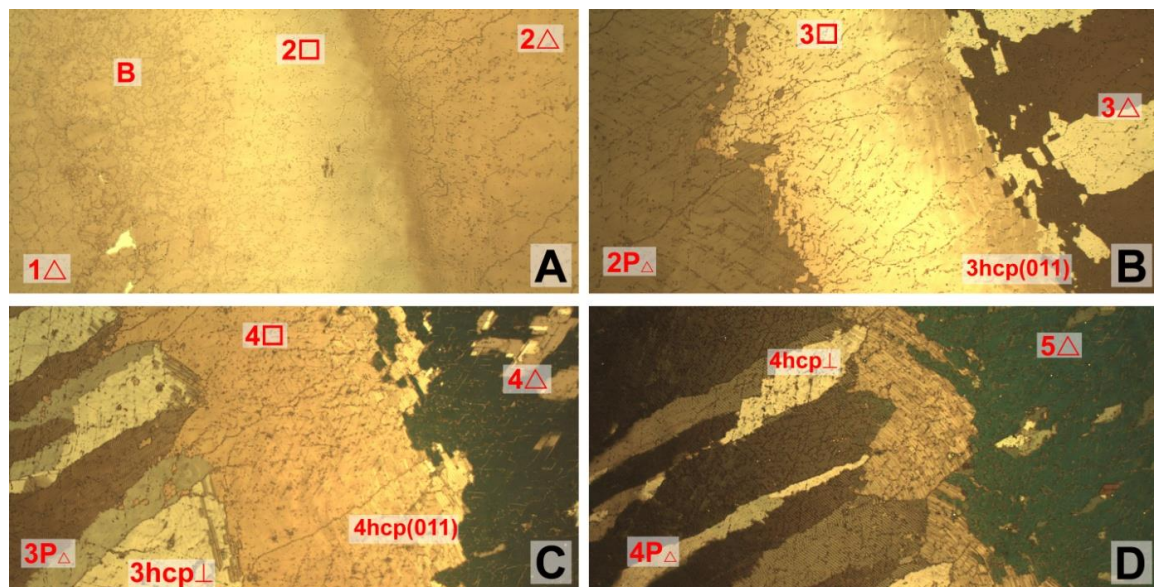


Abbildung 16: Übersicht über eine experimentelle Struktursequenz von dicht gepackten PS 1,1µm-Partikeln in Keilgeometrie in niedriger Auflösung (eigene Vorexperimente). Der Wandabstand nimmt jeweils von links nach rechts zu. Gekennzeichnet sind eindeutig identifizierte, großflächig auftretende Strukturen. ($1150 \times 575 \mu\text{m}^2$)

3.5 Fortgeschrittene experimentelle Zugänge

Kontrolle und gezielte Variation wichtiger Systemparameter während der Messungen sowie Beeinflussung der Suspension durch zusätzliche externe Felder erfordern

gegenüber dem Konzept der Keilzellen fortgeschrittene experimentelle Techniken. Im Folgenden werden mehrere, in der Literatur beschriebene, auf unterschiedliche Fragestellungen abzielende Experimente zur optisch mikroskopischen Untersuchung von räumlich beschränkten kolloidalen Suspensionen vorgestellt.

Ein leistungsfähiger experimenteller Zugang zu Monolagensystemen besteht in der Sedimentation von Partikeln auf eine ebene Grenzfläche. Dieses Konzept wird insbesondere im Zusammenhang mit dem KTHNY-Szenario (vgl. Abschnitt 3.2) zur videomikroskopischen Untersuchung von dipolar wechselwirkenden Systemen paramagnetischer Sphären verwendet, welche aufgrund ihrer hohen Massendichte auf die Wasser-Luft-Grenzfläche eines hängenden Tropfens sedimentiert sind [157]. Die Stärke der interpartikulären Wechselwirkung kann dabei durch ein homogenes äußeres Magnetfeld variiert werden.

Eine starke dipolare, elektrostatische Wechselwirkungskomponente kann auch intrinsisch bedingt sein, wenn geladene Partikel aufgrund partieller Benetzung in einer Grenzfläche zwischen einem polaren und einem unpolaren Medium (z. B. einer Wasser-Öl-Grenzfläche) gefangen sind [158]. Die partielle Benetzung stabilisiert darüber hinaus die Vertikalposition der Partikel. Eine experimentelle Herausforderung besteht in allen Fällen in der Stabilisierung der ebenen, horizontalen Grenzfläche zur Vermeidung von Drift-effekten.

Eine *symmetrische* räumliche Beschränkung erfolgt typischerweise zwischen zwei gleichartigen, starren und ebenen Substraten. Bei geeigneter Justierung kann die Höhe der Flüssigkeitsschicht flexibel eingestellt werden, sodass der Übergangsbereich zwischen einer reinen Monolage in 2D und einem Multilagensystem in 3D untersucht werden kann. Eine ältere Arbeit von van Winkle & Murray [121] befasst sich mit dem Gleichgewichtsphasenverhalten langreichweitig wechselwirkender, elektrostatisch stabilisierter Sphären in dünnen Schichten von wenigen Partikellagen. Hierzu wurde eine Zelle mit geschlossenem Probenvolumen konstruiert, welche neben den Quarzsubstraten zur mikroskopischen Beobachtung auch Ionentauscherharze zur Entsalzung sowie eine Leitfähigkeitsmesszelle zur Überwachung der Ionenkonzentration im Dispersionsmedium enthält.

Diese Präparation entspricht einer aufwendigeren Standpräparation (siehe z. B. [126]), im Rahmen derer die Suspension zusammen mit dem Ionentauscher in ein und demselben geschlossenen Gefäß präpariert wird, welches gleichzeitig das Probenvolumen für die spätere Messung beinhaltet. Neben den langen, für die Entsalzung erforderlichen Zeiträumen von einigen Tagen bis Wochen [159] stellen auch Wechselwirkungen geladener Kolloidpartikel mit Ionentauscher ein experimentelles Problem für Messungen unter Gleichgewichtsbedingungen dar [160,161]. Da der Ionentauscher nicht wie bei der Präparation im Pumpkreislauf abgeklemmt werden kann, stellt die Salzkonzentration im Dispersionsmedium keinen beliebig variierbaren experimentellen Parameter dar.

Während es sich bei dem oberen Substrat um eine mehrere Millimeter dicke Planoptik handelt, handelt es sich bei dem unteren Substrat um ein Deckglas, welches hochauflösende mikroskopische Untersuchungen erlaubt. Die geringe Dicke von etwa 150µm macht dieses jedoch anfällig gegen Verbiegung. Der mikroskopisch zugängliche Bereich

durchmisst lateral etwa 2cm. Anhand von Mikrometerschrauben können die Substrate relativ zueinander orientiert werden, und die Spaltweite kann in einem Bereich zwischen 0 und 3mm angepasst werden.

Biehl [77,72] befasste sich mit langreichweitig elektrostatisch wechselwirkenden Suspensionen unter zeitlich konstanten Schereinflüssen. Bei der Zelle handelt es sich um ein aus zylindrischen, planoptischen Quarzplatten bestehendes Platte-Platte-Rheometer, welches auf inversen Forschungsmikroskopen montiert werden kann. Die Substrate bilden einen Schlitz konstanter Höhe von wenigen Mikrometern. Differentialmikrometerschrauben erlauben das Austaumen der Substrate relativ zueinander sowie die Variation der Zellhöhe. Die Gleitlagerung des oberen, dickeren Substrats ermöglicht die Rotation dessen um die Flächennormale. Diese wird anhand eines Elektromotors über einen Zahnriemen angetrieben und kann über beliebig lange Zeitintervalle mit konstanter Geschwindigkeit erfolgen.

Die Platte-Platte-Geometrie des Rheometers erlaubt im Gegensatz zu einer Kegel-Platte-Geometrie keine räumlich konstante Scherrate; eine solche sowie eine hinreichend geringe Richtungsvariation aufgrund der Rotationsbewegung kann jedoch lokal im Randbereich des 32mm durchmessenden zugänglichen Zellbereichs als gegeben angesehen werden. Optische Mikroskopie am Probenvolumen erfordert eine hinreichend geringe Dicke des unteren Substrats, welche mit 1mm gegeben ist. Die Zelle kann über geeignete Schlauchanschlüsse an einen Pumpkreislauf zur Präparation der Suspension unter minimalen Salzkonzentrationen angeschlossen werden. Die Wahl der Materialien sowie geeignete Abdichtungen gewährleisten einen minimalen Ioneneintrag in das Probenvolumen.

Die für konfokalmikroskopische Untersuchungen an oszillatorisch gescherten kolloidalen Suspensionen unter starker räumlicher Beschränkung ausgelegte Zelle von Wu et al. [162] besteht aus planparallelen Substraten, welche unabhängig voneinander, horizontal linear bewegt werden können. Diese Konstruktion ermöglicht insbesondere die Höhenvariation derjenigen parallelen Ebene im Probenvolumen, in welcher keine Relativbewegung zum Laborsystem erfolgt. Dies ist beispielsweise für höhenabhängige mikroskopische Untersuchung von mehrlagigen Systemen von Vorteil, da das verwendete Objektiv lateral ortsfest ist. Die lineare Bewegung über maximale Stellwege von 10mm wird über Piezo-Schrittmotoren erzeugt. Die Zellhöhe ist in einem Bereich zwischen 20µm und 200µm einstellbar. Das Probenvolumen ist nicht gegen Kontakt mit Raumluft abgedichtet. Die Suspension wird vor der Messung in die Zelle injiziert; die Möglichkeit zum Anschluss eines Präparationskreislaufs besteht nicht.

4 Das Flachzellenexperiment

Aus dem vorangegangenen Kapitel 3 ergibt sich, dass kolloidale Modellsysteme unter räumlicher Beschränkung ein facettenreiches Forschungsgebiet darstellen und selbst die einfacheren Systeme noch immer Fragen aufwerfen. Insbesondere langreichweitig wechselwirkende, elektrostatisch stabilisierte Systeme sind bei quantitativer Kontrolle wichtiger Systemparameter experimentell schwer zugänglich. Es besteht daher der Bedarf nach einem experimentellen Aufbau, welcher sowohl die Präparation als auch auf verschiedene Fragestellungen abzielende lichtmikroskopische Untersuchungen unter definierten Bedingungen ermöglicht.

Die langreichweitige Wechselwirkung stellt gegenüber hartkugelartigen Systemen eine überschaubare Komplexitätssteigerung dar, sodass neben gewissen Übereinstimmungen im Verhalten auch eine eigenständige Phänomenologie zu erwarten ist. Ausgangspunkt für die experimentellen Untersuchungen stellt die Frage nach dem Phasenverhalten monodisperser geladener Sphären in dünnen Schichten unter Gleichgewichtsbedingungen dar (vgl. Kapitel 5).

Zentraler Bestandteil des hier zu realisierenden experimentellen Aufbaus ist eine Beobachtungszelle, welche eine gut definierte beschränkende Geometrie zwischen planparallelen Wänden bieten soll. Idealerweise sollte die Geometrie auch während eines Experimentes zügig und kontrolliert verändert werden können, ohne die übrigen experimentellen Parameter ungünstig zu beeinflussen. Die Zelle soll in Kombination mit Standardforschungsmikroskopen verwendet werden. Die Zelle soll insbesondere in bestehende Konzepte zur effizienten Präparation wässriger Suspensionen von elektrostatisch stabilisierten Partikeln unter stark entsalzten Bedingungen anhand eines Pumpkreislaufs integriert werden können [159]. In den folgenden Abschnitten werden der experimentelle Aufbau, seine Charakterisierung sowie erste Experimente beschrieben.

4.1 Der experimentelle Aufbau

Der gesamte experimentelle Aufbau (Abbildung 17) gliedert sich modular in das Mikroskop, die Beobachtungszelle, den Pumpkreislauf für die Präparation der Suspension sowie weitere Geräten zur Steuerung und Datenerfassung. Der ganze Aufbau wird auf einem schwingungsgedämpften Tisch in einem klimatisierten Labor positioniert. Optional kann der Aufbau zur Reduktion der Kontamination mit CO₂ aus der Raumluft einer Inertgasatmosphäre (z. B. N₂) ausgesetzt werden unter Verwendung eines großen Kunststoffbeutels. Die für die Gerätesteuerung erforderliche Software ist auf einem Dell Optiplex GX 620 PC mit Microsoft® Windows® XP Professional 2002 SP3 installiert.

4.1.1 Mikroskop und Bilderfassung

Bei dem hier verwendeten Mikroskop handelt es sich um ein inverses optisches Forschungsmikroskop von Leica (DM-IRBE, Leica GmbH, Deutschland), welches mit einem motorisierten Mikroskoptisch (SCAN IM 120x100 von Märzhäuser Wetzlar

GmbH & Co. KG, Deutschland) ausgestattet ist. Dieser ermöglicht laterale Positionierungen über einen Stellbereich von $120 \times 100 \text{ mm}^2$ mit einer Genauigkeit von besser als $\pm 3 \mu\text{m}$ und unterstützt Computer-gestützte Scan-Anwendungen. Ein Piezo-Objektivantrieb (P-721.17 von Physik Instrumente GmbH & Co. KG, Deutschland) erlaubt eine vertikale Positionierung des Objektivs über einen maximalen Stellweg von $100 \mu\text{m}$ mit einer nominellen Auflösung von $0,1 \mu\text{m}$. Es stehen Standardobjektive verschiedener Stärken von geringauflösenden $5\times$ bis zu hochauflösenden $100\times$ Objektiven zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde meist ein $10\times$ Objektiv (N PLAN; $NA = 0,25$), ein $20\times$ Objektiv (N PLAN L; $NA = 0,40$; Phasenkontrast 1) oder ein $63\times$ Objektiv (PL FLUOTAR L; $NA = 0,7$; Phasenkontrast 2) verwendet. Eine zusätzliche Linse im Strahlengang erlaubt eine optionale Nachvergrößerung um den Faktor 1,6. Das Vorhandensein geeigneter Objektive sowie von entsprechenden Kondensor-Ringblenden erlaubt ein leichtes Wechseln auf den Phasenkontrastmodus.

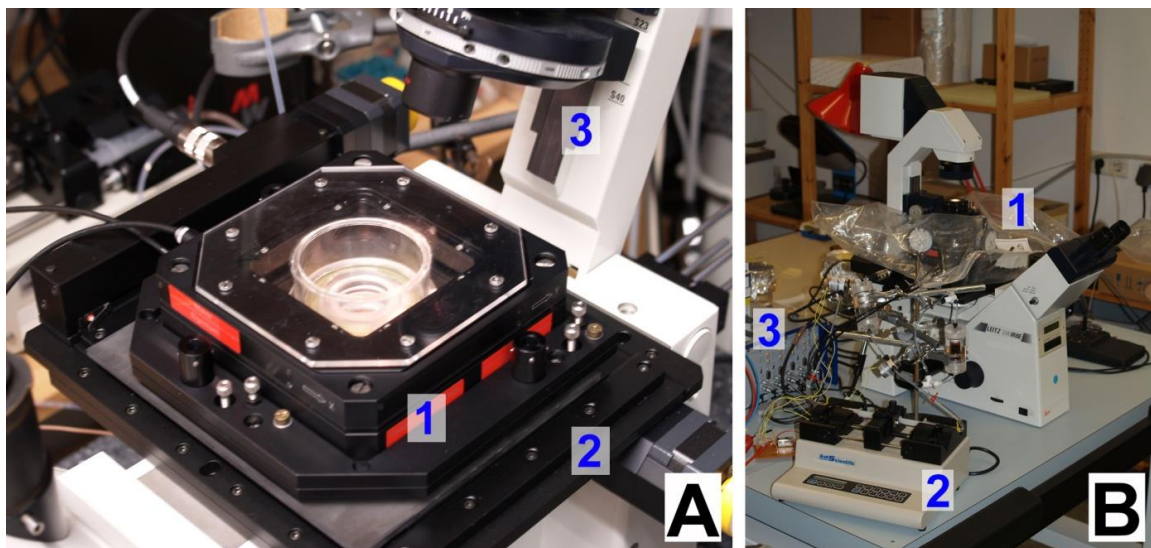


Abbildung 17: Schrägaufsicht auf den Beobachtungszellaufbau (A): Erkennbar sind diverse Montageteile und die Piezo-Ringelemente (1, schwarz), in deren Zentrum sich die Beobachtungszelle befindet (hell, Bildmitte), der motorbetriebene Mikroskopoptisch (2) sowie der Durchlichtbeleuchtungsträger des Mikroskops (3), welcher den Kondensor trägt. Gesamtansicht des experimentellen Aufbaus (B): Die Beobachtungszelle befindet sich auf dem Mikroskopoptisch innerhalb des Kunststoffbeutels, welcher eine Inertgasatmosphäre bereitstellt (1). Erkennbar sind außerdem die Spritzenpumpe (2) des Pumpkreislaufs sowie der Piezo-Controller (3). Der Pumpkreislauf befindet sich auf einer Stativkonstruktion zwischen dem Mikroskop und der Spritzenpumpe.

Für die Beleuchtung unter Köhler-Bedingungen wird eine Standard-100W-Halogenlampe verwendet. Das Mikroskop wird gewöhnlich im Durchlichtmodus betrieben, erlaubt jedoch auch den Betrieb im Auflichtmodus. Es besitzt insgesamt drei Kameraausgänge. Für die Dokumentation der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Effekte wurde eine einfache 3 Megapixel CMOS USB Kamera (SMX-M73 von EHD imaging GmbH, Deutschland) verwendet. Diese wurde unter Verwendung der vom Hersteller bereitgestellten Software betrieben (SMX-M7x Camera Application Program, Version 1.8), welche die flexible Einstellung verschiedener Bild- und Aufnahmeparameter sowohl für

Einzelbilder wie auch für Bildserien ermöglicht (insbesondere Helligkeit, Kontrast, Farbbalance, Belichtungszeit sowie Bildrate).

Eine optionale Bearbeitung der Bilder sowie die Bildauswertung erfolgten softwaregestützt. Stapelverarbeitungen (wie z. B. Zuschneiden, Umbenennen, Konversion des Bildformats) erfolgten anhand des Programms ‚XnView‘ (Version 1.96; Freeware verfügbar unter: <http://www.xnview.com>). Bildserien konnten später zu Filmdateien konvertiert werden z. B. anhand von ‚Nero 8‘. Nachbearbeitung einzelner Aufnahmen sowie einfache Analyseanwendungen (wie z. B. Vermessung von Distanzen und Winkeln) erfolgten anhand von Adobe® Photoshop® 7.0. Für anspruchsvollere Analysen (z. B. für Objekterkennung und Objektzählung) wurde ‚ImageJ‘ (Freeware verfügbar unter: <http://rsbweb.nih.gov/ij/>) verwendet. Für automatisierte Bildanalysen, welche numerische Berechnungen nach sich zogen (z. B. Trajektorienanalysen), wurde ‚IDL‘ (Version 8.0) verwendet.

4.1.2 Die Beobachtungszelle

Das Grundkonzept der Beobachtungszelle sieht Piezo-Elemente zur flexiblen Positionierung der Substrate vor. Die Dimensionierung der Zelle ergibt sich aus der Forderung nach Kompatibilität mit dem vorhandenen Lichtmikroskop. Insbesondere der geringe Abstand zwischen Objektivlinse und Kondensorlinse von etwa 2,5cm unter Köhler-Beleuchtung erfordert ein flaches Design. Die Abbildung 18 zeigt Prinzipskizzen der Zelle im Querschnitt und in Aufsicht. Die Abbildung 19 zeigt verschiedene Schrägaufsichten der zusammengebauten Zelle.

Zentraler Bestandteil ist der enge Schlitz zwischen den zwei zylindrischen, optisch planen Quarzplatten, welche bezüglich der optischen Achse des Mikroskops zentriert angeordnet sind. Der Schlitz dient der Präparation und der mikroskopischen Untersuchung der kolloidalen Suspension. Der räumlich beschränkte Bereich steht in Kontakt mit dem umgebenden Bulk-Volumen, was eine besondere experimentelle Randbedingung darstellt, die jedoch bei Verwendung inkompressibler Dispersionsmedien und bei Erfüllung der Anforderung einer flexibel einstellbaren Zellgeometrie einen notwendigen Kompromiss darstellt. Die Bulk-Suspension steht außerdem in Kontakt mit einem Gasvolumen. Dieses Volumen erlaubt Füllstandschwankungen der Suspension, welche bei Zellhöhenveränderungen auftreten.

Die Substrate besitzen einen Durchmesser von 25mm. Von diesem gesamten Durchmesser des räumlich beschränkten Bereichs sind konstruktionsbedingt ca. 20mm mikroskopisch zugänglich. Die laterale Ausdehnung des unteren Substrats sowie dessen Fixierung ist an die Abmessungen der Objektive angepasst, welche eine sehr flache Fassung der Objektivlinse sowie einen maximalen Durchmesser von 32mm aufweisen (N PLAN L 20×/0,40). Die Dicke der Substrate beträgt je $2(\pm 0,1)$ mm, um signifikante Verbiegung aufgrund der Fixierung zu vermeiden. Dies schränkt die Auswahl möglicher Objektive und mikroskopischer Verfahren ein. Mit diesen Substraten können lediglich Objektive mit hinreichend großen Arbeitsabständen > 2 mm sinnvoll verwendet werden, was z. B. höchstauflösende Immersionsobjektive und damit verbundene Techniken wie Konfokalmikroskopie ausschließt.

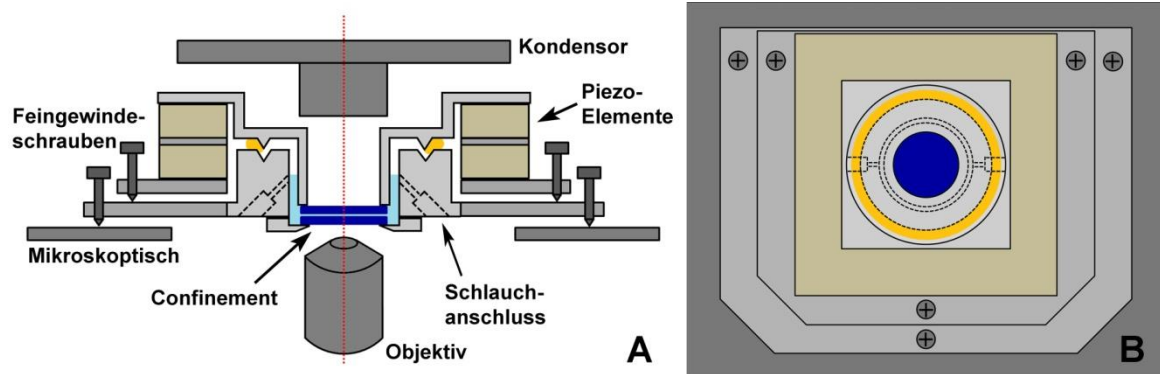


Abbildung 18: Prinzipskizze (nicht maßstabsgetreu) der Beobachtungszelle im Querschnitt (A) sowie in Aufsicht (B) bestehend aus den Substraten (dunkelblau), Piezo-Ringelementen (oliv) sowie weiteren Montageteilen und Komponenten zur Justierung (grau). Die optische Achse (rot gestrichelte Linie) ist durch die optischen Komponenten des Mikroskops (dunkelgrau) vorgegeben. Der Füllstand der Suspension (hellblau) ist angedeutet. Optional kann Dichtfett (gelb) zum Luftabschluss des Zellvolumens verwendet werden.

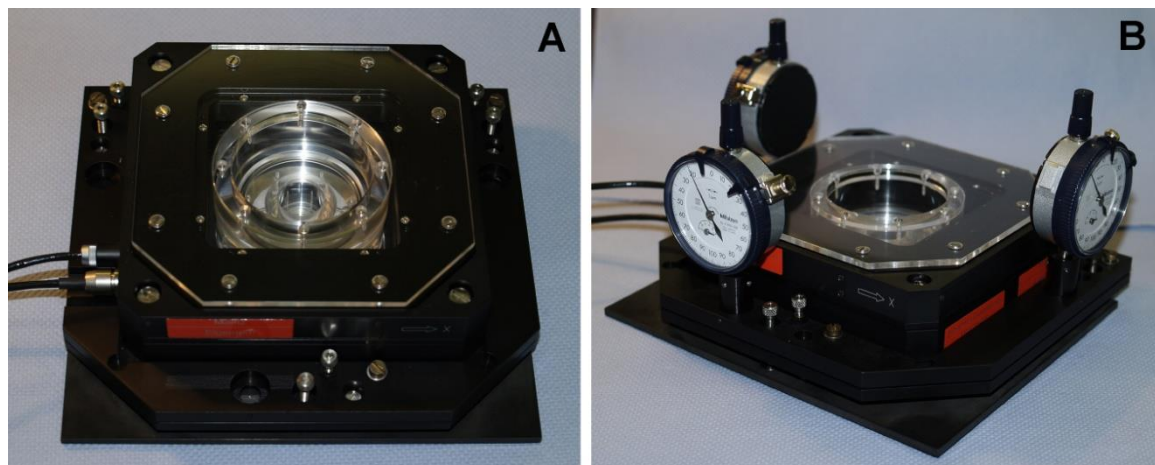


Abbildung 19: Schrägaufsicht der Beobachtungszelle ohne (A) und mit Präzisionsmessuhren (B).

Die aus Q1-Quarzglas bestehenden Substrate (von Hellma Optik GmbH, Deutschland) zeichnen sich einerseits durch gute optische Eigenschaften und andererseits durch eine hohe chemische Reinheit aus. Das Material weist eine für optische Anwendungen geeignete innere Homogenität auf. Beide Oberflächen sind poliert und weisen eine Ebenheit von weniger als 0,2 Newton-Ringen über die gesamte Fläche auf. Die chemische Inertheit ist insbesondere erforderlich, um in Kontakt mit wässrigen Suspensionen ionische Kontaminationen zu vermeiden.

Die Substrate sind an Trägerelementen aus Plexiglas fixiert, welche von der instituts-eigenen Werkstatt hergestellt wurden. Plexiglas ist einerseits in Kontakt mit der Suspension ionisch inert, und andererseits erlaubt es aufgrund seiner Transparenz eine grobe Sichtüberprüfung der Zelle. Das obere Substrat wird direkt am oberen Trägerelement (vgl. Anhang B: Bauteil D) mit einem Klebstoff (Cyanolit, von Panacol-Elosol GmbH, Deutschland) fixiert. Das untere Substrat wird in einen Ring aus Edelstahl (vgl. Anhang B: Bauteil B) eingeklebt, welcher mit dem unteren Trägerelement (vgl. Anhang B: Bauteil A) verschraubt wird. Die Abdichtung erfolgt durch eine Teflon-Folie über den Anpressdruck. Der Stahlring soll dem unteren Substrat zusätzliche mechanische Stabilität

gegen Verbiegung verleihen und auch eine Sicherung gegen ein eventuelles Herausfallen des Substrates bei Fehlbelastung bieten.

Das untere Plexiglas-Trägerteil (vgl. Anhang B: Bauteil A) besitzt zwei Schlauchanschlüsse in Form dünner Kanäle mit UNF $\frac{1}{4}$ '' \times 28G-Innengewinden für eine Verbindung zu einem Pumpkreislauf. Die Schläuche werden der Zelle von unten zugeführt. Konstruktionsbedingt ist der Füllstand der Suspension in der Zelle im Wesentlichen durch die Höhe der Kanalmündungen vorgegeben. Falls die Zelle nicht einer staubfreien Inertgasatmosphäre ausgesetzt ist, kann eine Isolierung des Zellvolumens gegen Staub- und CO₂-Kontamination anhand eines Dichtfetts erreicht werden (z. B. Glisseal Hochvakuum-Laborfett von Borer Chemie, Schweiz). Zur Fixierung des Fetts sind eine kreisförmige Nut (Montageteil A) und ein dazu komplementärer Grat (Montageteil D) vorgesehen. Der Einsatz von Dichtfett verschlechtert jedoch die Präzision der Einstellung der Zellgeometrie aufgrund dessen Zähflüssigkeit (vgl. Abschnitt 4.2.3) und verhindert den Ausgleich von Druckdifferenzen, welche bei Änderungen der Zellhöhe induziert werden.

Weitere Montageplatten aus Metall vermitteln eine mechanische Verbindung zwischen der Zelle, den ringförmigen Piezo-Elementen und dem Mikroskoptisch. Diese Montageteile wurden ebenfalls von der institutseigenen Werkstatt hergestellt. Materialdicken von mindestens 3mm sollen eine hinreichende Stabilität gegen Verformung gewährleisten. Die Montageplatten I und II (vgl. Anhang B) sind aus Aluminium gefertigt und nehmen das Bauteil A bzw. die Piezo-Ringelemente auf. Die ganze Konstruktion ist auf einem Messingeinsatz (vgl. Anhang B) für den Märzhäuser Mikroskoptisch gelagert.

Eine Dreiecksanordnung von Feingewindeschrauben (FGS 6-15.5 von OWIS GmbH, Deutschland) erlaubt zunächst die Justierung der Montageplatte I zusammen mit dem unteren Substrat sowie dem gesamten darüber befindlichen Aufbau relativ zur optischen Achse. Ein weiteres Tripel von Feingewindeschrauben (FGS 6-7.5 von OWIS GmbH, Deutschland) erlaubt zusammen mit Präzisionsmessuhren (2109S-10 von Mitutoyo, Japan; s. Abbildung 19B, nicht in Abbildung 18 abgebildet) die Justierung des oberen Substrats relativ zum unteren Substrat. Die Messuhren haben eine nominelle Distanzauflösung von 1 μ m bei einer zertifizierten Stellgenauigkeit von 2 μ m. Diese werden anhand von Hülsen (Anhang B) auf der Montageplatte II fixiert. Konterschrauben (nicht in Abbildung 18 abgebildet) erlauben die Fixierung der Feingewindeschrauben. Damit sich die Feingewindeschrauben mit der Zeit nicht an den Berührungspunkten in den Messingeinsatz sowie die Montageplatte I hineindrücken, sind dort Fassungen für Edelstahlunterlegscheiben vorhanden.

Die ringförmigen Piezo-Elemente ermöglichen Manipulationen der Zellgeometrie auch während des Experiments. Beide Elemente besitzen eine große, 8cm messende quadratische Apertur für mikroskopische Anwendungen. Eines der Elemente (P-541.TSL von Physik Instrumente GmbH & Co. KG, Deutschland) erlaubt vertikale Positionsänderungen des oberen Substrats sowie Verkippung desselben um zwei orthogonale horizontale Achsen. Die nominellen Stellwege betragen 100 μ m bzw. 0,4mrad bei nominellen Stellgenauigkeiten von besser als 10nm bzw. 0,25 μ rad. Das zweite Piezo-Element (P-541.2SL von Physik Instrumente GmbH & Co. KG, Deutschland) ermöglicht horizontale Positionsänderungen mit maximalen Stellwegen von jeweils 100 μ m entlang jeder der beiden orthogonalen Achsen bei Stellgenauigkeiten von besser als 10nm. Letzteres

Element ermöglicht Experimente an Suspensionen unter Scherung. Beide Piezo-Elemente werden von externen Controllern (E-621.SR) gesteuert, welche ihrerseits eine Schnittstelle für Computer-gesteuerte Anwendungen besitzen, aber auch analog angesteuert werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Piezo-Elemente anhand einer vom Hersteller bereitgestellten Software (PIMikroMove® 2.4.0.6) im Design eines virtuellen Bedienfelds betrieben. Die Elemente können geregelt oder ungeregelt betrieben werden. Die optionale Regelung erfolgt unter Verwendung von im Aktuator integrierten Positionssensoren und vermeidet die im unregelmäßigen Betrieb auftretende Hysterese, erfordert jedoch gewisse Anpassungen der Elektronik-Hardware an die tatsächliche mechanische Belastung, um gefährlichen Resonanzen vorzubeugen.

Beide Piezo-Elemente werden anhand einer Adapterplatte (vgl. Anhang B) vertikal übereinander montiert. Diese Stapelung wird von einer Plexiglasplatte (vgl. Anhang B: Bauteil C) abgeschlossen, welche die mechanische Verbindung zum Bauteil D herstellt. Die große Apertur der Piezo-Elemente erlaubt das partielle Versenken des Kondensors des Mikroskops, was die effektive Höhe der Zelle im Bereich des Strahlengangs auf minimal 2,8cm zwischen Objektiv- und Kondensorlinse reduziert. Für die Köhlerbeleuchtung ist diese effektive Höhe allerdings noch um 0,3cm zu groß, was anhand einer zusätzlichen, auf dem Kondensor angebrachten Sammellinse (z. B. mit Brennweite $f = 16\text{mm}$) behoben werden kann. Dies ermöglicht akzeptable Beleuchtungsbedingungen für mikroskopische Untersuchungen.

4.1.3 Der Spritzenpumpenkreislauf

Die Abbildung 20 zeigt die Prinzipskizze eines im Rahmen dieser Arbeit typischerweise verwendeten Pumpkreislaufs. Dieser besteht im Wesentlichen aus einer Pumpe, einer Ionentauschersäule, der Beobachtungszelle, einer Leitfähigkeitsmesszelle, einem Reservoir sowie den erforderlichen Schlauchverbindungen. Ionische Reinheit in Kontakt mit wässrigen Lösungen sowie eine hervorragende Dichtigkeit gegenüber Kontamination mit CO_2 aus der Raumluft sind zentrale Anforderungen an die Wahl der Materialien und die Konstruktion des Kreislaufs.

Hier wird eine Spritzenpumpe anstelle einer üblicherweise in der Arbeitsgruppe verwendeten Peristaltikpumpe [159] verwendet. Letztere lassen sich problemlos in Verbindung mit Suspensionen mit Partikelgrößen im Bereich von 100nm verwenden. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Partikel liegen jedoch im Größenbereich 1-10 μm . In solchen Suspensionen führt die Verwendung einer Peristaltikpumpe erfahrungsgemäß zu verstärkter Koagulatbildung [155], was vermutlich in der Quetschung des Pumpschlauchs und der darin befindlichen Partikel begründet liegt. Die hier verwendete Spritzenpumpe (KDS-270-CE von KD Scientific Inc., Holliston, MA, USA) erlaubt einen periodischen und gegenphasigen Betrieb von gleichzeitig bis zu vier Spritzen. Das Pumpvolumen sowie die Pumpgeschwindigkeit sind einstellbar. Hier werden zwei handelsübliche Einweg-Kunststoffspritzen (z. B. 20ml Norm-Ject Luer von Henke Sass Wolf, Deutschland) gegenphasig betrieben. Um nicht ein Hin- und Herfließen der Suspension, sondern eine einheitliche Flussrichtung (in Abbildung 20 gemäß Pfeilrichtung) zu bewirken, werden die Spritzen nahe der Pumpe über einen Schlauch und Dreiwegehähne quasi kurzge-

geschlossen. Bei einem davon handelt es sich um einen elektrisch betriebenen Dreiwegehahn (225T031 von NResearch Inc., W. Caldwell, NJ, USA), welcher nach je einem halben Pumpzyklus synchron mit der Pumprichtung geschaltet wird. Zur Ansteuerung dient ein TTL-Ausgangssignal der Pumpe, welches über eine Relais-Schaltung verstärkt wird (vgl. Anhang B: Relais-Schaltung). So fließt die Suspension während eines Halbzyklus durch den Kurzschluss von der linken in die rechte Spritze, und während des anderen Halbzyklus durch den Ionentauscher, die Messzellen und das Reservoir von der rechten zurück in die linke Spritze.

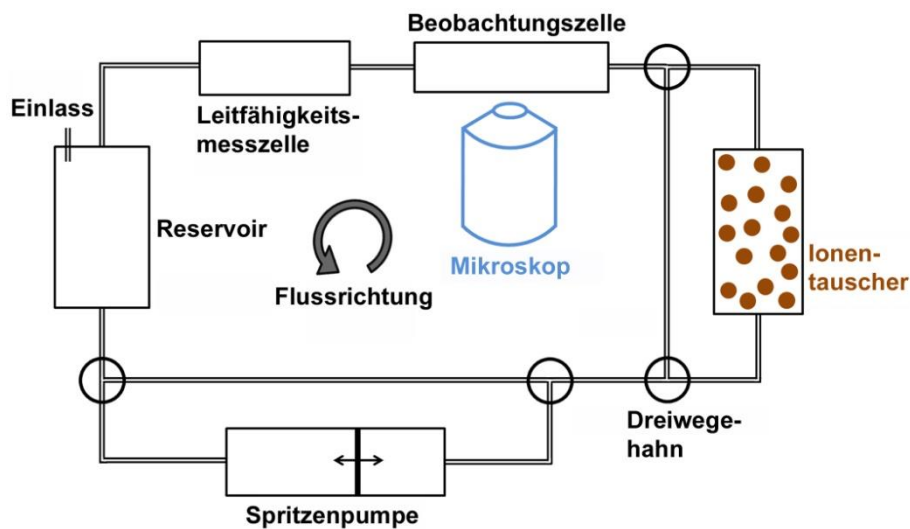


Abbildung 20: Prinzipskizze eines im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Pumpkreislaufs

Bei den anderen Gefäßen, welche den Ionentauscher, die Leitfähigkeitsmesszelle sowie das Reservoir beinhalten, handelt es sich um Plexiglasgefäße, welche von der instituts-eigenen Werkstatt hergestellt wurden. Bei dem verwendeten Ionentauscher handelt es sich um einen Mischbettionentauscher (Amberlite® K306, Roth GmbH, Deutschland), welcher aus zwei unterschiedlichen Sorten funktionalisierter Polymerharzkügelchen besteht. Diese werden im Gefäß von feinmaschigem Polyester-Siebewebe (z. B. mit 20µm Maschenweite) zurückgehalten, welches jedoch die Kolloidpartikel passieren lässt. Das Ionentauschergefäß kann über einen Bypass umgangen werden. Dies ist beispielsweise im Falle von salzkonzentrationsabhängigen Messungen erforderlich, um die Suspension im Kreislauf zu homogenisieren, ohne dabei die Salzkonzentration weiter zu reduzieren. Die in der Suspension herrschende Salzkonzentration c_s wird über Messungen der elektrischen Leitfähigkeit σ bestimmt. Die hier verwendete Leitfähigkeitsmesszelle (LR 325/01 mit Messgerät LF 538 von WTW, Deutschland) ist für Reinstwasser im Bereich $\sigma \leq 200\mu\text{S}/\text{cm}$ bei einer Auflösung von $0,01\mu\text{S}/\text{cm}$ spezifiziert. Eine automatische Temperaturkorrektur erfolgt optional. Die gewählte Anordnung, dass das Ionentauschergefäß in Pumprichtung vor, die Leitfähigkeitsmesszelle jedoch hinter der Beobachtungszelle für mikroskopische Anwendungen liegt, bietet den Vorteil, dass während des Pumpens die gemessenen Leitfähigkeiten als eine obere Grenze für die tatsächlich in der Beobachtungszelle herrschenden Werte angesehen werden können. Das Reservoir bietet verschließbare Zugänge zum System, um über Kanülen Suspension zu entnehmen, um

chemische Substanzen zuzusetzen oder um die Suspension mit Gasen in Kontakt zu bringen.

Im Kreislauf werden typischerweise Teflon-Schläuche mit 1/16“ Innen- sowie 1/8“ Außendurchmesser (BOLA S1810-26 von Bohlender GmbH, Deutschland) verwendet, welche an den Enden gebördelt und mit einer UNF 1/4“×28G Polypropylen-Hohlschraube (BOLA) versehen sind. Die Schlauchanschlüsse der Gefäße bestehen komplementär dazu aus einer Bohrung mit einem entsprechenden Innengewinde und einem für Dichtungszwecke möglichst ebenen Gewindeende. Lediglich die Spritzen an der Pumpe werden derzeit über je ein kurzes Stück Tygon-Schlauch mit 1/8“ Innen- sowie 1/4“ Außendurchmesser (von Saint-Gobain Performance Plastics, Frankreich), welcher aufgrund seines größeren Innendurchmessers gut über die Spritzendüse und den Teflon-Schlauch gestülpt werden kann, mit dem Kreislauf verbunden. Die mechanische Fixierung und Abdichtung erfolgt mit kurzen steifen Drähten, welche um den Schlauch gelegt und deren Enden anhand einer Zange fest verdrillt werden.

4.1.4 Zubehör für interferometrische Zellhöhenmessungen

Eine optionale Ausstattung des experimentellen Aufbaus ist ein Spektrometer (Avantes AvaSpec-2048-USB2, bezogen von Optoprim GmbH, Deutschland), welches über eine optische Multimoden-Faser und einen Strahlteiler (hier über den Auflicht-Beleuchtungseingang) in den Strahlengang des Mikroskops eingebunden werden kann. Dieses wird unter Verwendung der vom Hersteller zur Verfügung gestellten Software („AvaSoft“, Version 7.5.1) betrieben.

Das Spektrometer dient der interferometrischen Messung des lokalen Abstands d der Substrate in der Beobachtungszelle unter Verwendung des Weißlichtspektrums der Mikroskopbeleuchtung. Dabei wird die Eigenschaft eines Fabry-Pérot-Resonators ausgenutzt, die transmittierte (bzw. reflektierte) Lichtintensität aufgrund konstruktiver und destruktiver Interferenz wellenlängenabhängig zu modulieren. Aus der charakteristischen Abfolge von Interferenzmaxima und -minima eines Transmissionsspektrums (Abbildung 21A, C) kann über den gemessenen freien Spektralbereich

$$\Delta f = c/(2nd) \quad (4.1)$$

bei gegebenem Brechungsindex n der Suspension und mit der Lichtgeschwindigkeit c der Abstand d der beiden Substratoberflächen berechnet werden. Konkret erfolgt die Berechnung von d gemäß der Formel

$$d = \frac{1}{2n} \frac{1}{1/\lambda_i - 1/\lambda_{i+1}} \quad (4.2)$$

anhand der Wellenlängen λ_i und λ_{i+1} zweier aufeinanderfolgender Intensitätsmaxima i und $i+1$.

Dieses Verfahren findet Anwendung im Bereich der industriellen Schichtdickenmessung und erlaubt sogar die Analyse von Mehrschichtsystemen. Die Verwendung eines Weißlichtspektrums bietet gegenüber monochromatischer Beleuchtung den Vorteil, dass der Wert d eindeutig und nicht nur bis auf ganzzahlige Vielfache der Wellenlänge genau

bestimmt werden kann. Durch die Mitbenützung der Mikroskopbeleuchtung ist keine weitere Beleuchtungseinrichtung für die interferometrische Zellhöhenmessung erforderlich. Über die Öffnung der Leuchtfeldblende lassen sich die Größe des in der Probe beleuchteten Bereichs (mit lateralen Ausdehnungen von typischerweise einigen $10\mu\text{m}$ bis einigen $100\mu\text{m}$) und damit die laterale Ortsauflösung der Messungen variieren. Bei dem hier implementierten Verfahren handelt es sich derzeit nicht um online-Messungen, d. h. die gewonnenen Spektren müssen nachträglich computergestützt ausgewertet werden (z. B. anhand von Origin®). Eine quasi-simultane, automatisierte Auswertung ist jedoch grundsätzlich machbar.

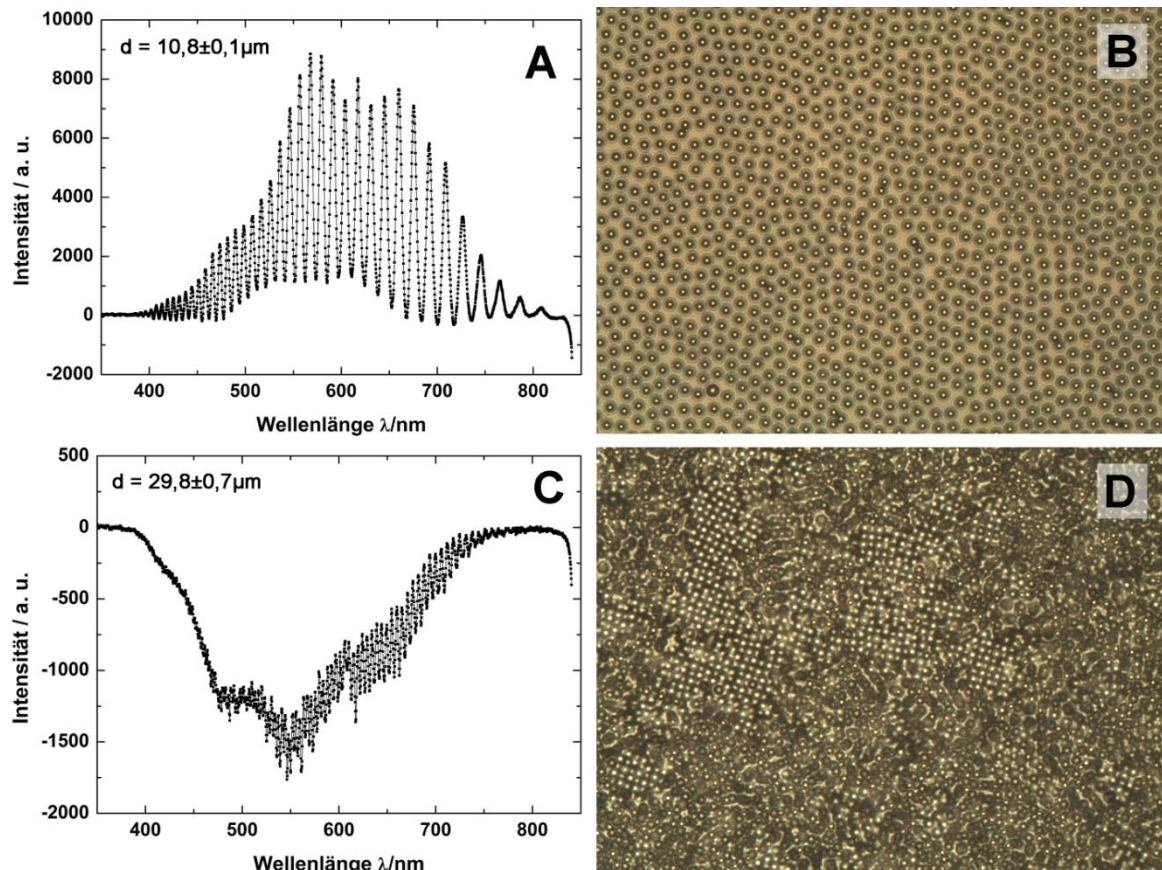


Abbildung 21: Exemplarische Transmissionsspektren (A, C) für goldbeschichtete Substrate bei verschiedenen Zellhöhen in Anwesenheit kolloidalen PS $5,2\mu\text{m}$ -Partikel; negative Intensitätswerte resultieren aus der Subtraktion eines Spektrums der Hintergrundintensität. Der Hintergrund in den dazugehörigen Mikroskopaufnahmen (B, D, $350 \times 265 \mu\text{m}^2$) erscheint hell. Die Zellhöhen betragen $d = (10,8 \pm 0,1) \mu\text{m}$ im Falle der Monolagenstruktur (A, B) sowie $d = (29,8 \pm 0,7) \mu\text{m}$ im Falle der Mehrlagenstruktur mit 4-K -Kristallen quadratischer Symmetrie (C, D). Der Fehler ergibt sich aus der Statistik über alle Paare von benachbarten Interferenzpeaks. Während im ersten Beispiel (A, B) fast das gesamte Spektrum verwendet werden kann, ist im zweiten Fall (C, D) nur der Ausschnitt zwischen ca. 550nm und 750nm für eine Auswertung verwendbar aufgrund des schlechteren Signal-Rausch-Verhältnisses, welches durch die hohe Belegungsichte an Partikeln bedingt ist.

Effiziente Messungen erfordern einen hinreichend hohen optischen Kontrast der aneinandergrenzenden Schichten. Der Reflexionsgrad der Quarzoberflächen in Kontakt mit Wasser erweist sich hier jedoch als zu gering, weshalb eine Erhöhung desselben erforderlich ist. Da dieser über das gesamte sichtbare Lichtspektrum möglichst gleichmäßig sein

soll, kommen nur metallische Strahlteilerbeschichtungen der Substrate in Frage, welche aufgrund der gewünschten chemischen Beständigkeit wiederum nur aus Edelmetallen bestehen dürfen. Zu diesem Zweck wurden einige der Substrate durch Sputtern vermittels einer 2nm Chrom-Zwischenschicht mit etwa 10nm Gold beschichtet¹. Dies verleiht den Substraten einen relativ gleichmäßigen Reflexionsgrad von ca. 50%, ohne die Anwendbarkeit optischer Mikroskopie zu beeinträchtigen. Anschließend wurden die Substrate in zwei weiteren Schritten per Tauchverfahren zuerst mit Cysteamin (Cysteamin-Hydrochlorid von Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deutschland; 3-millimolar in Ethanol) und anschließend mit Natrium-Polystyrol-Sulfonat (NaPSS, Poly-(Natrium-4-Styrenesulfonat) von Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deutschland; 0,3g/l in wässriger 0,1-molarer Azetat-lösung) beschichtet, um eine negative Oberflächenladung zu erzeugen [163]. Das kationische Cysteamin bindet vermittels einer Thiol-Gruppe direkt an das Gold, während es sich bei NaPSS um einen anionischen Polyelektrolyten handelt, welcher elektrostatisch an die Cysteamin-Schicht bindet.

Aufgrund der Auflösung des Spektrometers von $\Delta\lambda = 1,2\text{nm}$ bei einem nominell zugänglichen Spektralbereich zwischen 288nm und 840nm sind theoretisch bei Verwendung von H_2O ($n(\text{H}_2\text{O}) = 1,33$) Schichtdickenmessungen in einem Bereich $0,2\mu\text{m} \leq d \leq 100\mu\text{m}$ möglich. Der effektive Anwendungsbereich dieses Verfahrens ist jedoch tendenziell kleiner bedingt durch die optischen Eigenschaften der Systemkomponenten und der Suspension. Erfahrungsgemäß hängt die Qualität der Spektren wesentlich von dem mit Partikeln belegten Flächenanteil des mikroskopischen Sichtfeldes ab, da nur das ungestreute Licht die für einen Fabry-Pérot-Resonator typische Vielfachinterferenz durch die Lücken in der Partikelbelegung erfährt (vgl. Abbildung 21). Das Signal-Rausch-Verhältnis der Spektren nimmt mit zunehmender Flächenanzahldichte im Sichtfeld ab. Erfahrungsgemäß können auswertbare Spektren noch erhalten werden, wenn mehr als 90% des ausgeleuchteten Bereichs mit Projektionen von Partikelquerschnitten bedeckt sind (Abbildung 21C, D).

Der Messfehler dieser Methode skaliert im Wesentlichen mit dem Fehler der Positionsbestimmung der Interferenzpeaks im Spektrum. Die statistische Komponente dieses Fehlers kann reduziert werden durch Berücksichtigung möglichst vieler verschiedener Peaks desselben Spektrums. Im Bereich $d \geq 5\mu\text{m}$ weisen die Spektren der hier untersuchten Systeme jeweils deutlich mehr als zehn auszuwertende Peaks auf (Abbildung 21A, C). Die Standardabweichung der Messwerte bezogen auf den jeweiligen Mittelwert liegt für reines Wasser bei $\sim 3\%$ und für nichtverschwindende Teilchenanzahldichten im Bereich zwischen 5% und 10%. Der resultierende statistische relative Fehler beträgt typischerweise $\Delta d/d < \pm 5\%$.

Ein zusätzlicher systematischer Fehler kann z. B. aus einer stark ungleichmäßig spektral verteilten Hintergrundintensität hervorgehen, weshalb die Subtraktion eines zuvor aufgenommenen Hintergrundspektrums *ohne* interferenzbedingte Intensitätsmodulation (d. h. für große Zellhöhen d) empfehlenswert ist. Da im Falle von Streuung durch vorhandene

¹ Durchgeführt von Dipl.-Ing. Gabi Herrmann am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, Deutschland; mit freundlicher Unterstützung von Dr. G. Auernhammer

Partikel die transmittierte Intensität abnimmt, ist gegebenenfalls eine Skalierung des Hintergrundspektrums erforderlich.

4.2 Charakterisierung des experimentellen Aufbaus

Die Charakterisierung des experimentellen Aufbaus erfolgt zunächst hinsichtlich der Planparallelität der Zellgeometrie sowie des Verhaltens derselben bei Änderung der Zellhöhe. Anschließend wird die Dichtigkeit der Zellkonstruktion gegenüber ionischen Verunreinigungen sowie die Effizienz der Entsalzung wässriger Medien anhand des Spritzenpumpenkreislaufs charakterisiert.

4.2.1 Zellgeometrie

Die gewünschte Präzision der Zellgeometrie liegt im Bereich der strukturellen Längenskalen der kolloidalen Suspensionen ($\sim 1\mu\text{m}$) und unterschreitet damit deutlich die Präzision feinmechanischer Fertigung ($\sim 50\mu\text{m}$). Geringfügige Verbiegungen und Verkipungen sowohl der Montageteile als auch der Substrate können nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Daher kann die Zellgeometrie anhand äußerer Justierungsparameter nicht *a priori* vorgegeben werden, sondern muss durch rasterförmige Vermessung der lokalen Zellhöhen d charakterisiert werden.

Die Geometrie des Spalts zwischen den Substraten kann bereits während der Montage qualitativ beurteilt werden anhand der auftretenden Newtonschen Interferenzmuster (Abbildung 22). Diese sind auch für blanke Quarzoberflächen mit einem dazwischen befindlichen Luftspalt erkennbar. Ein Streifen entspricht einem Höhenunterschied von einer optischen Wellenlänge ($\sim 500\text{nm}$).

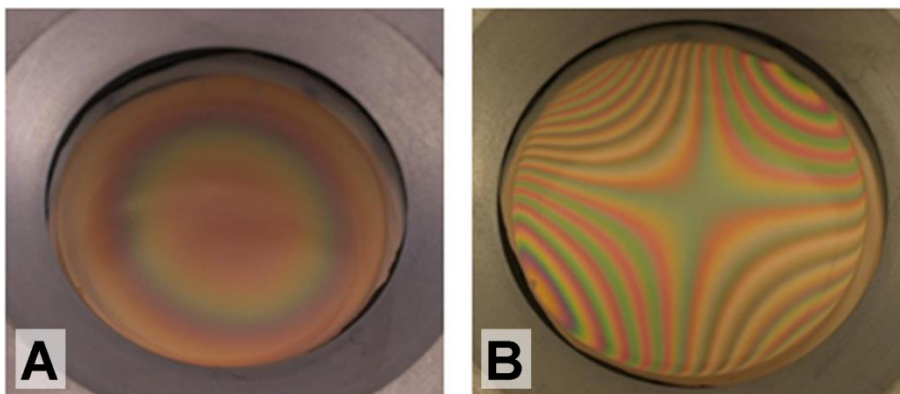


Abbildung 22: Newtonsche Interferenzmuster zweier fixierter, im entspannten Zustand optisch planer Substrate: Während Fixierung anhand einer einseitigen ringförmigen Verklebung zu einer leichten Aufwölbung des Substrats führt (A, bei verklebtem oberem und entspanntem unterem Substrat), führt die Fixierung durch mechanischen Druck anhand eines Pressrings zu einer starken Verzerrung der Zellgeometrie mit Satteltopologie (B, bei verklebtem oberen und angepresstem unterem Substrat), weshalb später die Fixierung anhand eines Klebstoffs verwendet wurde.

Bei starker mechanischer Belastung der Substrate treten deutliche Verbiegungen auf. Die anfangs verwendete Technik, das untere Substrat über einen Aluminiumring direkt an den

Plexiglasträger zu pressen, führte zu starken Deformationen mit einer Sattel-Topologie (Abbildung 22B), weshalb später dieses Substrat ohne mechanischen Anpressdruck, sondern mit Klebstoff fixiert wurde. Damit wurden bessere Resultate erzielt. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass auch die Verklebung selbst sowie die mechanische Belastung der verklebten Montageteile zu gewissen Verbiegungen der Substrate führen. Ebenso führt mechanische Belastung der Trägerteile zu einem zeitlichen Relaxationsverhalten der Zellgeometrie. Hieraus ergibt sich unmittelbar die Frage nach einer Quantifizierung.

4.2.2 Optische Zellhöhenmessung

Für die Vermessung eignen sich optische Verfahren, da es sich um ein transparentes System handelt. Die Zellhöhe kann beispielsweise mikroskopisch durch Fokussierung beider Substratoberflächen anhand eines kalibrierten Piezo-Objektivtriebs überprüft werden. Gemäß der Konstruktion in Abbildung 23 sind der geometrische Vertikalstellweg des Objektivs d_0 und der effektive Vertikalstellweg d der Fokalebene in einer optisch homogenen Schicht der Probe über

$$d = d_0 \frac{\tan(\arcsin(NA/n_0))}{\tan(\arcsin(NA/n))} \quad (4.3)$$

miteinander verknüpft, wobei n den Brechungsindex der Probenschicht, n_0 den des zwischen der Probe und dem Objektiv befindlichen Immersionsmediums sowie NA die numerische Apertur des Objektivs bezeichnen. Nur für schwache Objektive ($NA < 0,3$) entspricht $d \approx d_0 \cdot n$ der optischen Weglänge der zu vermessenden Schicht.

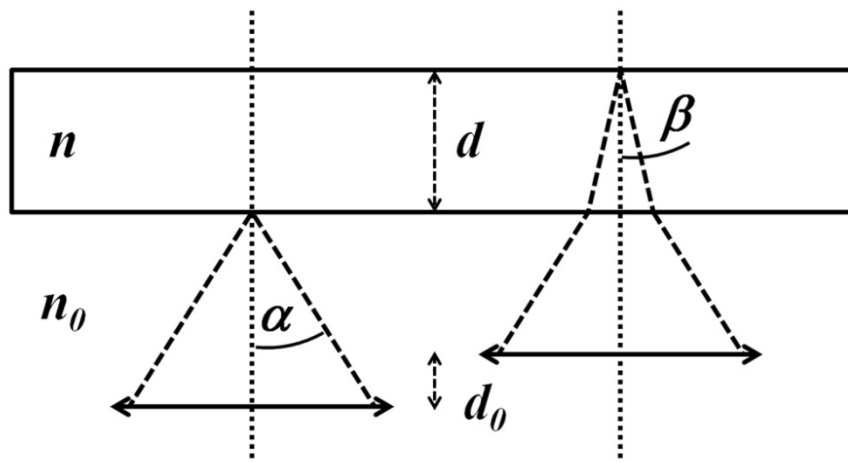


Abbildung 23: Geometrische Konstruktion zur mikroskopischen Dickenmessung durch sukzessive Fokussierung der unteren (links) sowie der oberen Grenzfläche (rechts) der zu vermessenden, optisch homogenen Schicht (Kasten). Die horizontalen Pfeile symbolisieren jeweils die Objektivlinse, die vertikalen gepunkteten Linien die optische Achse sowie die gestrichelten Linien die unter dem maximalen, mit der numerischen Apertur NA verträglichen Winkel α vom Objektiv erfassten Strahlen. Das Snelliussche Brechungsgesetz $NA = n_0 \sin(\alpha) = n \sin(\beta)$ impliziert die Gültigkeit der Gleichung (4.3) auch bei Vorhandensein weiterer Zwischenschichten (wie z. B. einem Glassubstrat).

Für einen hinreichenden optischen Kontrast ist das Vorhandensein winziger Streuobjekte als Marker erforderlich, was dem Ideal einer homogenen Wand zuwiderläuft. Darüber hinaus ist die Fokussierungsmethode zeitintensiv und grundsätzlich der subjektiven Wahrnehmung unterworfen. Der Fehler Δd liegt im Bereich der endlichen Schärfentiefe D (Gleichung 2.23) und beträgt damit mindestens einige 100nm für jedes der beiden Substrate. Er ist im Wesentlichen unabhängig von der Zelhöhe d . Auch im Falle winziger sphärischer Partikel als Marker, welche im Fokus einen charakteristischen Helligkeitsumschlag haben [73], besitzt der Umschlagsbereich selbst unter Verwendung von höchstauflösenden Objektiven ($NA > 1$) noch eine Ausdehnung von $\geq 300\text{nm}$ längs der optischen Achse. Eher vernachlässigbare Fehlerquellen stellen die Positionsgenauigkeit des Piezo-Triebs sowie die Unsicherheit des Brechungsindex n der Flüssigkeitsschicht dar. Letzterer lässt sich durch Refraktometrie präzise mit mindestens $\Delta n/n \pm 1\%$ relativer Genauigkeit bestimmen.

Eine geeignete Alternative für kleinste Abstände stellt die in Abschnitt 4.1.4 beschriebene interferometrische Schichtdickenmessungen unter Verwendung von weißem Licht dar. Diese bietet im Bereich $d \leq 20\mu\text{m}$ gegenüber der Fokussierungsmethode hinsichtlich Geschwindigkeit und Messgenauigkeit deutliche Vorteile. Jedoch schränkt diese auch die Auswahl möglicher Substrate auf solche mit einem hohen optischen Reflexionsvermögen in Kontakt mit Suspension ein. Im Bereich größerer d bietet die Fokussierungsmethode eine bessere Messgenauigkeit unter der Voraussetzung eines gut kalibrierten Piezo-Objektivtriebs.

4.2.3 Statisches und dynamisches Verhalten der Zellgeometrie

Die Abbildung 24 zeigt repräsentative, interferometrisch gemessene, laterale Höhenprofile d der Zelle entlang zweier senkrecht zueinander gerichteten Durchmessern bei unterschiedlichen vertikalen Piezo-Positionen z_P für das Beispiel einer schwachen zylinderförmigen Aufwölbung.

Die Zelle beinhaltete Reinstwasser ($n = 1,33$). Zunächst wurde die Zellgeometrie anhand der Feingewindeschrauben bei minimalem Plattenabstand (schwarze Kurven, $z_P = 0$) fixiert. Anschließend wurde die Piezo-Position schrittweise erhöht (rote Kurven: $z_P = 25\mu\text{m}$; grüne Kurven: $z_P = 35\mu\text{m}$; blaue Kurven: $z_P = 45\mu\text{m}$). Das mit bloßem Auge erkennbare Newtonringmuster wies wenige, im Wesentlichen in y -Richtung orientierte Streifen auf, deren Anordnung im Laufe der Messreihe geringen Änderungen unterlag.

Die Zelle zeigt in x -Richtung eine stärkere Wölbung als in y -Richtung mit maximalen Höhendifferenzen von etwa $2\mu\text{m}$. Die Richtung der Wölbung koinzidiert mit der Anordnung der kreisförmigen Aussparungen des Bauteils B (vgl. Anhang B) für die Schlauchanschlüsse. Aus den lokal gemessenen Zelhöhen d lässt sich jedoch nicht eindeutig auf die individuelle Verbiegung beider Substrate schließen.

Die Randbereiche des Schlitzes sind mikroskopisch nicht zugänglich. Es ist jedoch zu vermuten, dass die Substrate im Falle $z_P = 0$ (schwarz) und möglicherweise auch $z_P = 25\mu\text{m}$ (rot) am Rand in direktem mechanischen Kontakt standen. Nachdem die Piezo-Position z_P um $25\mu\text{m}$ erhöht worden war, erhöhte sich die mittige Zelhöhe um lediglich

1 μm (möglicherweise durch zunehmende Aufwölbung der Substrate). Die übrigen 24 μm Höhendifferenz dürften durch Deformation der Montageteile kompensiert worden sein. Für höhere Piezo-Positionen nahm die Wölbung der Substrate nur unbedeutend weiter zu. Insbesondere zwischen $z_P = 35 \mu\text{m}$ (grün) und $z_P = 45 \mu\text{m}$ (blau) entspricht die tatsächliche Änderung der Zellhöhe um etwa 10 μm dem nominellen Stellweg der Piezo-Aktuatoren, sodass davon auszugehen ist, dass hier alle elastischen Deformationen der Montageteile relaxiert waren.

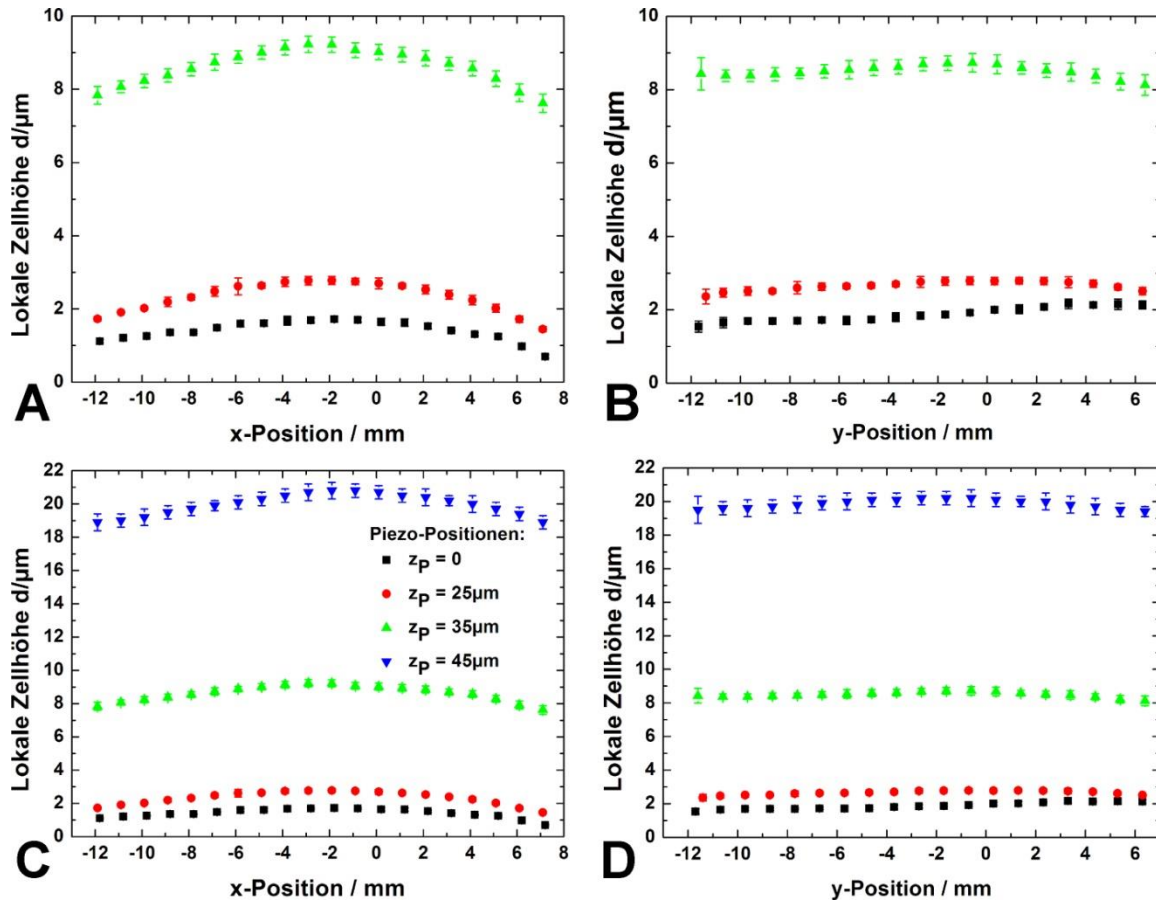


Abbildung 24: Exemplarische, interferometrisch gemessene laterale Höhenprofile der mit Wasser gefüllten Zelle in unterschiedlichen Richtungen bei zunehmenden vertikalen Piezo-Positionen; die Diagramme in A und B stellen Ausschnitte von C bzw. D dar. Von dem 25mm durchmessenden Spalt sind etwa 20mm mikroskopisch zugänglich. Die Nullposition ist willkürlich gewählt und bezieht sich nicht auf die Mitte der Zelle. Die Fehlerbalken resultieren aus dem statistischen Fehler bei der Auswertung mehrerer Interferenzpeaks. Die Profile in x-Richtung deuten in diesem Beispiel eine Wölbung mit maximalen Höhenunterschieden von etwa 2 μm an, während die Profile in y-Richtung flacher erscheinen. Die Abweichungen von einer idealen planparallelen Geometrie nehmen mit zunehmender Piezo-Position z_P geringfügig zu (schwarz: $z_P = 0 \mu\text{m}$; rot: $z_P = 25 \mu\text{m}$; grün: $z_P = 35 \mu\text{m}$; blau: $z_P = 45 \mu\text{m}$), was wahrscheinlich durch mechanische Relaxation von Zellkomponenten bedingt ist.

Dieses Verhalten wird verdeutlicht in Abbildung 25A, welche den Zusammenhang zwischen der tatsächlichen Zellhöhe d an einer mittigen Position in der mit Wasser gefüllten Zelle und der Piezo-Position z_P exemplarisch darstellt. Es ist ein Zyklus dargestellt, in welchem d schrittweise zunächst vergrößert (schwarz) und anschließend wieder verringert wurde (rot). Ausgehend von minimalen Distanzen $d \sim 2 \mu\text{m}$ ändert sich d für zuneh-

mende z_P zunächst nur geringfügig. Ab einem Knick bei etwa $z_P \sim 25\mu\text{m}$ nimmt d linear mit der Steigung $dd/dz_P = (1,04 \pm 0,01)$ zu. Bei dem darauffolgenden Zurückfahren der Piezo-Position z_P nimmt d mit einer etwas geringeren Steigung $dd/dz_P = (1,00 \pm 0,01)$ linear ab, bis ab $z_P \sim 25\mu\text{m}$ keine deutliche Veränderung von d mehr erfolgt. Die gezeigte Hysterese wurde über einen Zeitraum von insgesamt 30 Minuten aufgenommen.

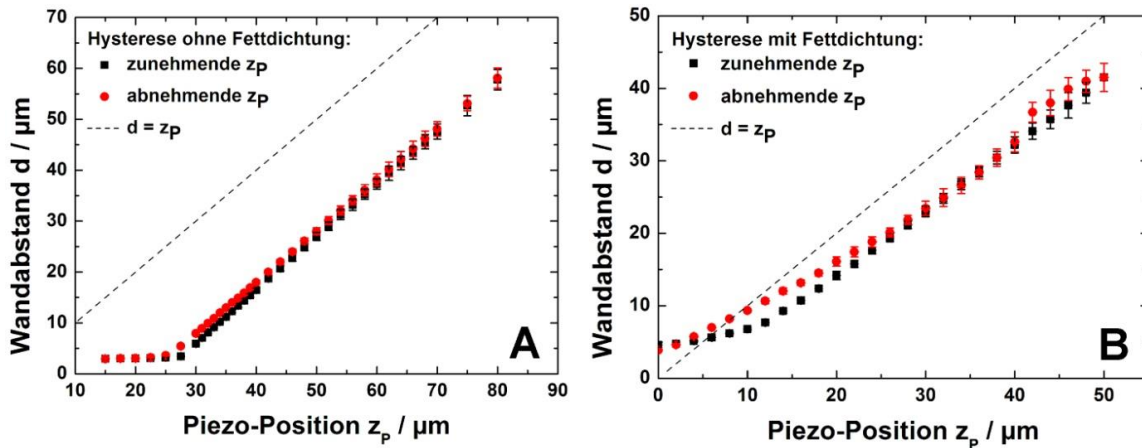


Abbildung 25: Hysterese-Zyklen der Zellhöhe d an einer festen, mittig gelegenen lateralen Position bei schrittweisem Auseinanderfahren (schwarz) und anschließendem Zusammenfahren (rot) der Substrate ohne (A) bzw. mit einer Fettdichtung (B); die Messungen von d erfolgten interferometrisch. Die Fehlerbalken resultieren aus dem statistischen Fehler bei der Auswertung mehrerer Interferenzpeaks.

Die Position des Knicks lässt sich durch Einstellung der Feingewindeschrauben entlang der z_P -Achse verschieben. Die hier gezeigte Justierung ist für Einstellungen $z_P < 25\mu\text{m}$ mit mechanischen Belastungen der Piezo-Elemente verbunden und sollte tendenziell vermieden werden. Ein schonender Betrieb ist möglich entlang der Linie $d = z_P$.

Beide Äste der Kurven in Abbildung 25A verlaufen im Bereich $d \geq 5\mu\text{m}$ linear, sobald die Substrate nicht mehr in direktem mechanischen Kontakt stehen. Deutliche Abweichungen von einem linearen Verlauf werden hingegen beobachtet unter Verwendung von Vakuummfett (Abbildung 25B) zur gasdichten Abdichtung der Zelle. Die Kurven verlaufen tendenziell flacher als die Linie $d = z_P$. Diese Abweichungen dürften auf die Zähigkeit des Fetts zurückzuführen sein, welches bei einer Veränderung der relativen Position beider Substrate zueinander selbst Deformationen ausgesetzt ist und möglicherweise Deformationen der Montageteile vermittelt.

Die Hysterese-artigen Kurvenverläufe zeigen jeweils Abweichungen beider Äste voneinander um teilweise mehrere Mikrometer. Die Abweichungen sind gegen Ende der Zyklen maximal (z. B. bei $z_P \sim 30\mu\text{m}$ im Fall von Abbildung 25A). Somit lässt die an die Piezo-Elemente angelegte Spannung in dem für diese Arbeit relevanten Bereich kleiner Zellhöhen $d \ll 100\mu\text{m}$ keine eindeutige, quantitativ verwertbare Aussage im Rahmen der gewünschten Genauigkeit über d zu. Dies impliziert die Notwendigkeit einer *In-situ*-Zellhöhenmessung während der Experimente. Ursachen für diese Abweichungen sind vermutlich durch sehr langsame mechanische Relaxationen von verspannten Montageteilen zu begründen.

Die Abbildung 26 demonstriert das zeitliche Relaxationsverhalten der Zellhöhe. Dargestellt sind die Sprungantworten von d nach spontanen Änderungen von z_P . Ohne Verwen-

dung von Dichtfett (A) erreicht die Zellhöhe im Bereich $d \geq 10\mu\text{m}$ einen stabilen Zielwert quasi instantan innerhalb von ca. 5s. Im Bereich $d < 10\mu\text{m}$ hingegen erfolgt die Zellhöhenänderung zeitlich deutlich verzögert; auf Zeitskalen von Minuten waren geringfügige Änderungen um wenige 100nm feststellbar.

Dieses Verhalten wird damit erklärt, dass bei spontanen Zellhöhenänderungen in inkompressiblen Medien Ausgleichsströmungen erzwungen werden, welche dem System geometrisch bedingt eine mit abnehmender Zellhöhe zunehmende Trägheit verleihen. Geringere Zellhöhen lassen aufgrund der inneren Reibung des Wassers geringere Strömungsgeschwindigkeiten zu, während das zu verlagernde Flüssigkeitsvolumen nur von der Schrittweite, nicht jedoch von d abhängt. Im Falle der schwarzen und hellblauen Kurven (A) wurde darüber hinaus der jeweils über die Piezo-Spannung vorgegebene Zielwert nicht erreicht, was wiederum mit direktem mechanischem Kontakt der Substrate und hierdurch induzierter Deformation von Montageteilen erklärt werden kann.

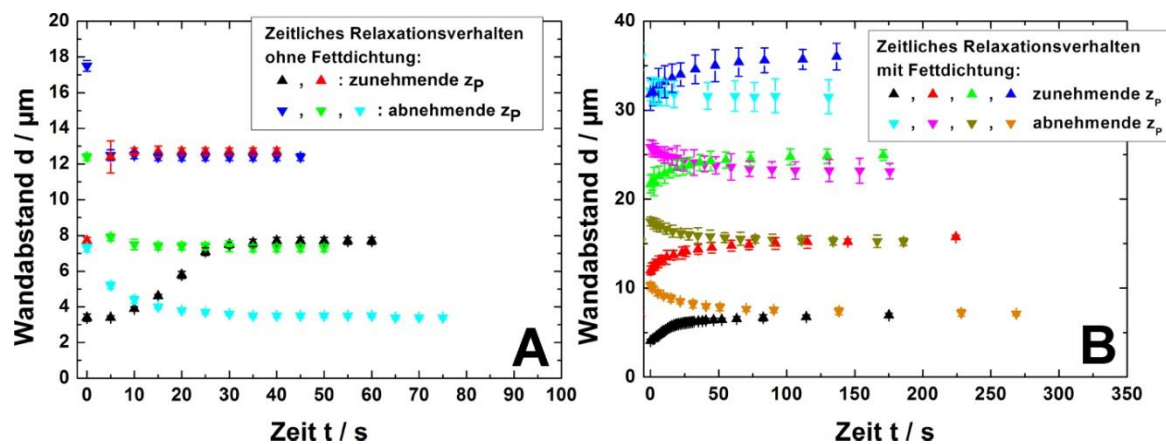


Abbildung 26: Zeitliches Relaxationsverhalten der mit Wasser gefüllten Zelle bei sprunghafter Änderung der Piezo-Position z_p ohne (A) bzw. mit einer Fettdichtung (B); die Schrittweiten in z_p betragen $5\mu\text{m}$ (A) bzw. $10\mu\text{m}$ (B). Die Messungen von d erfolgten interferometrisch. Die Fehlerbalken resultieren aus dem statistischen Fehler bei der Auswertung mehrerer Interferenzpeaks.

Ein deutlich langfristigeres Relaxationsverhalten zeigt sich bei Verwendung von Dichtfett (Abbildung 26B). Unabhängig von d liegen typische Zeitskalen im Bereich von Minuten und die Annäherung an einen stabilen Wert erfolgt asymptotisch (für den gezeigten Fall näherungsweise in Form einer exponentiellen Sättigung $d(t) \sim e^{-t/\tau}$ mit Zeitkonstante $\tau \sim 100\text{s}$). Der über die Piezo-Spannung vorgegebene Zielwert wird in der Regel nicht erreicht (vgl. Abbildung 25B).

Zusammenfassend ergibt sich, dass die minimal erreichbaren Zellhöhen d durch die Topologie der Substratdeformation bestimmt sind und im Bereich $d \leq 2\mu\text{m}$ liegen. Dies ist hinreichend, um auch großflächige kolloidale Monolagensysteme zu untersuchen, sofern die mittleren Partikeldistanzen in demselben Größenbereich liegen. Die Substratdeformationen sind durch die Fixierung bedingt, wobei Klebefixierung geringere Verbiegung verursacht als Fixierung über Anpressdruck. Es zeigt sich ein deutlich besseres dynamisches Verhalten der Zelle ohne Verwendung von Dichtfett, weshalb sich grundsätzlich die Präparation unter einer staubfreien Schutzgasatmosphäre empfiehlt. Die Hysterese zeigt jedoch, dass im System auch ohne Fettdichtung Diskrepanzen von

wenigen Mikrometern auftreten, was wahrscheinlich auf remanente Deformation von Montageteilen sowie deren Relaxation zurückzuführen ist. Aufgrund der hier beschriebenen statischen und dynamischen Eigenschaften wird im Folgenden, falls erforderlich, der tatsächliche Plattenabstand interferometrisch mit einer Genauigkeit von $\Delta d/d < \pm 5\%$ bestimmt.

4.2.4 Der Pumpkreislauf

Die Qualität eines Pumpkreislaufs zur Präparation von wässrigen Suspensionen unter stark entsalzten Bedingungen wird anhand von zeitabhängigen Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert. Wesentliches Qualitätsmerkmal ist dabei die zeitabhängige Kontamination mit Salz, welche möglichst gering ausfallen sollte. Diese kann resultieren aus der ionischen Dissoziation von in der Suspension befindlichen Substanzen, aus der Abgabe von ionischen Substanzen durch die Materialien der Kreislaufkomponenten sowie durch Kontakt mit der umgebenden Raumluft durch Lecks.

Eine sorgfältige Vorbereitung des Experiments sieht daher einerseits einen mehrwöchigen Kontakt der Stammsuspension mit Ionentauscher im Vorfeld der Messungen vor, u. a. um sämtliche ionischen Verunreinigungen daraus zu entfernen. Andererseits wird der Kreislauf anfangs über mehrere Tage mit reinem Wasser betrieben, um anhand des Kontaminationsverhaltens die Dichtigkeit zu überprüfen und um diesen von jeglichen ionischen Verunreinigungen zu reinigen.

Die verbleibende Kontamination resultiert vor allem aus dem Vorhandensein von Kohlenstoffdioxid (CO_2) im System. Auch wenn Kontamination durch direkten Kontakt mit der umgebenden Raumluft unterbunden ist, wird CO_2 über die Komponenten des Kreislaufs an die Suspension abgegeben [77]. In Kontakt mit H_2O bildet sich Kohlensäure (H_2CO_3). Da es sich um eine mittelstarke Säure handelt ($\text{pK}_s = 6,5$), liegt im Falle von Reinstwässern als Lösemittel (mit $\text{pH} \sim 5-7$) nur ein Anteil davon dissoziiert vor. Der Rest liegt in Form von undissoziiertem H_2CO_3 vor. Außerdem existiert auch molekular gelöstes CO_2 . Nur der dissoziierte Anteil wird vom Ionentauscher aus der Lösung entfernt, sodass bei Vorhandensein weiteren Kohlenstoffdioxids innerhalb kürzester Zeit nach dem Ionentauscherkontakt erneute Dissoziation auftritt. Dies ist insbesondere an kommerziellen Reinstwasseranlagen auf Basis von Ionentauscherharzen bei Speisung mit CO_2 -reichem Wasser (z. B. Leitungswasser) zu beobachten: Die Leitfähigkeit des entnommenen Wassers nimmt vom Minimalwert aus innerhalb von Sekunden zügig zu, bis eine Sättigung erreicht wird. Der geringste erreichbare Wert beträgt dabei $\sigma_B = 0,056 \mu\text{S}/\text{cm}$ bei $T = 25^\circ\text{C}$ bedingt durch die minimale vorhandene Ionenkonzentration aufgrund der Autoprotolyse des Wassers. Der Gleichgewichtswert bei Kontakt mit Umgebungsluft liegt erfahrungsgemäß im Bereich $\sigma \geq 1 \mu\text{S}/\text{cm}$, was einer Konzentration von etwa $c(\text{HCO}_3^-) \geq 2,5 \mu\text{mol}/\text{l}$ an Hydrogencarbonat entspricht. Die Entfernung sämtlichen nicht-dissoziierten Kohlenstoffdioxids aus dem System, welches außer dem Suspensionsvolumen auch im Kreislauf befindliche Luftvolumina umfasst, erfordert daher eine längere Periode des Entsalzens, die hier erfahrungsgemäß mindestens 10 Stunden Pumpbetrieb erfordert. Bei schwacher weiterer Kontamination kann der daraus resultierende CO_2 -Level für mehrere

Tage niedrig gehalten werden, was jeweils nur relativ kurze weitere Entsalzungsperioden von weniger als 60 Minuten unmittelbar vor den Messungen erfordert.

Der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit σ und der Salzkonzentration c_S der Suspension lautet gemäß dem Modell von Hessinger et al. [52]

$$\sigma = n_p e Z_{\sigma}^* (\mu_p + \bar{\mu}_+) + 1000 N_A e c_S (\bar{\mu}_+ + \bar{\mu}_-) + \sigma_B, \quad (4.4)$$

worin μ_p die elektrophoretische Mobilität der Partikel sowie $\bar{\mu}_+$, $\bar{\mu}_-$ die arithmetisch über alle jeweils vorhandenen Ionenspezies gemittelten Mobilitäten der Kationen und Anionen bezeichnen. Der erste Term beschreibt den Beitrag der Partikel mit Leitfähigkeits-effektivladung Z_{σ}^* und Teilchenzahldichte n_p sowie deren Gegenionen, während der zweite Term die Salzkontamination berücksichtigt. Die Additivität der Beiträge resultiert aus der Annahme von ungestörter Überlagerung der Migration aller zur Leitfähigkeit beitragenden Spezies. Dieses Modell konnte für stark elektrostatisch wechselwirkende Suspensionen über einen weiten Parameterbereich unabhängig vom Phasenverhalten experimentell validiert werden [52]. Für reine CO₂-Kontamination einer wässrigen Suspension von anionischen Partikeln sowie für ausschließliches Vorhandensein von H⁺-Gegenionen vereinfacht sich Gleichung (4.4) mit $\bar{\mu}_+ = \mu_{H^+}$ ($= 36.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ in reinem Wasser bei 25° C) sowie $\bar{\mu}_- = \mu_{HCO_3^-}$ ($= 4,6 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ bei 25° C) zu

$$\sigma = n_p e Z_{\sigma}^* (\mu_p + \mu_{H^+}) + 1000 N_A e c_S (\mu_{H^+} + \mu_{HCO_3^-}) + \sigma_B. \quad (4.5)$$

Die Abbildung 27A zeigt eine sehr gute Performance, welche unter einer N₂-Inertgasatmosphäre unter Verwendung von reinem Wasser (d. h. $n_p = 0$) erreicht wurde. Die Entsalzung (schwarze Kurve) erfolgt steil abfallend innerhalb von ca. 50 Minuten auf das Leitfähigkeitsminimum $\sigma_B = 0,06 \pm 0,01 \mu\text{S}/\text{cm}$. (Der statistische Fehler entspricht der Auflösung $0,01 \mu\text{S}/\text{cm}$ des Messgeräts. Ein geringfügiger systematischer Fehler der Größenordnung $0,01 \mu\text{S}/\text{cm}$ aufgrund eines Offsets kann jedoch im Rahmen der Kalibrierung nicht ausgeschlossen werden, da eine solche für derart niedrige Leitfähigkeitsbereiche kaum möglich ist aufgrund der Instabilität von Kalibrierlösungen gegen Ioneneintrag.)

Die sukzessive Zunahme der Leitfähigkeit bei abgeklemmtem Ionentauschergefäß wird sowohl bei laufender Pumpe (grüne Kurve) als auch bei stehender Pumpe (rote Kurve) gemessen. Erstere Kurve zeigt den über den gesamten Kreislauf gemittelten Ioneneintrag an, da die laufende Pumpe die Suspension permanent homogenisiert. Letztere Kurve zeigt indes nur den lokal im Bereich der Leitfähigkeitsmesszelle auftretenden Anstieg der Ionenkonzentration an. Unter der Annahme keiner weiteren lokalen Ionenquelle eignet sich dieser als Indikator für den Restgehalt von undissoziiertem Kohlenstoffdioxid in der Lösung. Typischerweise verläuft die Kurve im Falle der stehenden Pumpe deutlich flacher, da dann die Verbreitung von Ionen aus entfernten lokalen Quellen nur diffusiv erfolgen kann. Als lokale Quellen kommen spezielle Verunreinigungen, z. B. Fremdkörper, ionisch wenig inerte Materialien oder auch größere Lecks, welche einen starken CO₂-Eintrag erlauben, in Frage.

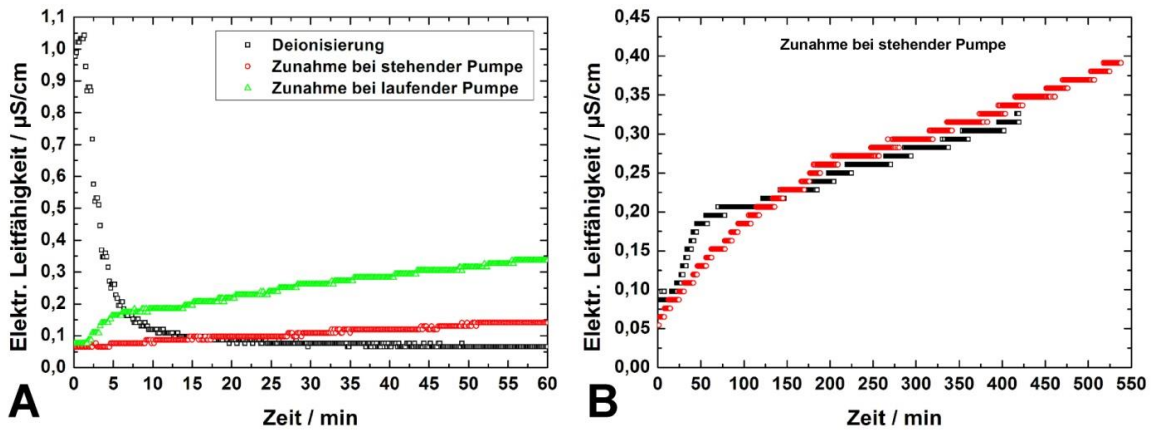


Abbildung 27: Zeitliche Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit von reinem Wasser zur Charakterisierung der Kontamination des Kreislaufs mit Salz (A): Abnahme während des Entsalzens (schwarz); Zunahme bei laufender Pumpe (grün); Zunahme bei stehender Pumpe (rot). Zunahme der Leitfähigkeit bei stehender Pumpe (B) mit verbliebener Kontamination an nachträglich dissozzierendem Salz (schwarz) sowie ohne verbliebene Kontamination (rot).

Die in Abbildung 27A gezeigten Kurven steigen gemittelt über die ersten 60 Minuten mit $\Delta\sigma/\Delta t = 1,33\text{nScm}^{-1}/\text{min}$ (rot) bzw. mit $\Delta\sigma/\Delta t = 4,0\text{nScm}^{-1}/\text{min}$ (grün) an, was Zuwachsraten der Salzkonzentration von $\Delta c_s/\Delta t = 3,3\text{nmol l}^{-1}/\text{min}$ bzw. $\Delta c_s/\Delta t = 10\text{nmol l}^{-1}/\text{min}$ unter Annahme von ausschließlich CO_2 -Kontamination entspricht. Diese Werte sind nur unwesentlich schlechter als beispielsweise diejenigen von R. Biehl [77], [164] und belegen damit, dass ein zufriedenstellendes Verhalten des Kreislaufsystems hinsichtlich der Kontamination mit Salzionen anhand des hier realisierten Aufbaus grundsätzlich realisierbar ist. Die Zeitspanne $\Delta t \approx 20\text{min}$, während der der Salzgehalt um $\Delta c_s = 2 \times 10^{-7}\text{mol/l}$ ansteigt, kann als Zeitspanne für Messungen unter annähernd konstanter Salzkonzentration angesehen werden. Ein vergleichbares Verhalten konnte auch unter Verwendung einer Fettdichtung der Zelle gegen Luftkontakt erzielt werden.

Der steilere Verlauf der grünen Kurve im Zeitbereich zwischen $t = 2\text{min}$ und $t = 5\text{min}$ dürfte auf die Kontamination des Flüssigkeitsvolumens im Bypass zurückzuführen sein, welche beim Öffnen desselben zur Umgehung des Ionentauschers freigesetzt wurde. Dieser Effekt ließe sich gegebenenfalls mit einer Bypass-Konstruktion nach [77], [164] weiter reduzieren.

Die Abbildung 27B zeigt zwei Beispiele im zeitlichen Abstand von vier Tagen für den langfristigen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit nach Abschalten der Pumpe unter identischen äußeren experimentellen Bedingungen. Die früher aufgenommene schwarze Kurve zeichnet sich durch einen anfangs deutlich steileren Anstieg aus, welcher nach ca. 50 Minuten abflacht. Dieses Verhalten ist nicht mit einem erhöhten, zeitlich andauernden Ioneneintrag (z. B. aufgrund eines Lecks) zu erklären, da dies nicht im Einklang mit der beobachteten Abflachung im weiteren Kurvenverlauf stünde. Der Kurvenverlauf deutet eher auf eine noch in geringen Mengen vorhandene, verzögert dissozzierende Substanz hin.

Neben der Entsalzung lässt sich die Salzkonzentration c_s auch durch gezielte Versalzung manipulieren. Eine Versalzung kann erfolgen durch den Kontakt der Suspension mit CO_2 -haltigem Gas oder durch Zugabe geringer Mengen einer Elektrolytlösung. In letzterem

Fall muss die Änderung der Flüssigkeitsmenge berücksichtigt werden. Für beide Möglichkeiten sind zusätzliche Öffnungen im Reservoir vorgesehen. Durch Pumpen bei abgeklemmtem Ionentauscher unter Verwendung des Bypass wird die Suspension zunächst homogenisiert. Bei Bedarf kann weiteres Salz zugefügt oder durch Zuschalten des Ionentauschers wieder entfernt werden, bis der angestrebte Wert $c_S > 0$ erreicht ist. In der Regel empfiehlt sich eine Versalzung mit CO_2 , da es sich bei den bei der Dissoziation der Kohlensäure freigesetzten Kationen ebenfalls um H^+ handelt, sodass lediglich eine einzige Sorte von Kationen sowie im Wesentlichen eine einzige Sorte von Anionen (HCO_3^-) in der Lösung vorliegt und somit die einfachere Gleichung (4.5) anstelle von (4.4) angewendet werden kann.

4.3 Durchgeführte Versuchsreihen

Vorbereitung und Aufbau eines Experiments zusammen mit der Charakterisierung des Kreislaufs hinsichtlich Salzkontamination dauert erfahrungsgemäß bis zu zwei Wochen. Anschließend bietet das Experiment jedoch mehrere Wochen lang relativ stabile Bedingungen für Messungen, bis der Ionentauscher erneuert werden muss und Koagulate in der Suspension nicht mehr zu vernachlässigen sind. Nach einigen Wochen Pumpbetrieb tauchen außerdem kleine Fragmente der Ionentauscherharze auf, welche vom verwendeten Siebgewebe nicht in der Ionentauschersäule gehalten werden können. Diese Fragmente führen lokal unter Vermittlung der Wände zu ausgeprägten Wechselwirkungen mit den Kolloidpartikeln (vgl. Kapitel 8) [165].

Ausgangspunkt für die unter Verwendung des in diesem Kapitel 4 beschriebenen Aufbaus durchgeführten Experimente war die Frage nach dem Gleichgewichtsphasendiagramm von monodispersen, langreichweitig wechselwirkenden geladenen Sphären in Schlitzgeometrie unter stark entsalzten Bedingungen. In insgesamt sechs Versuchsreihen wurden sukzessive technische Verbesserungen umgesetzt, erfolgreiche Messreihen bezüglich des Phasenverhaltens durchgeführt (vgl. Kapitel 5) sowie weitere interessante Effekte beobachtet (vgl. Kapitel 6). Die folgende Tabelle 2 gibt einen Überblick über die wesentlichen Details der durchgeführten Versuchsreihen:

Versuchsreihe	Partikelsorte	Dispersionsmedium	Substrate	Aufbau	Abbau
1	PS 1,1 μm	H_2O	Quarz	04.09.2009	18.09.2009
2	PS 5,2 μm	H_2O	Quarz	15.10.2009	25.11.2009
3	PS 5,2 μm	$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$	Quarz	29.12.2009	22.01.2010
4	PS 5,2 μm	$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$	Au/Quarz	04.05.2010	21.06.2010
5	PS 5,2 μm	$\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}$	NaPSS/Au/Quarz	13.10.2010	18.01.2011
6	PS 2,6 μm	$\text{H}_2\text{O}/\text{Glycerin}$	NaPSS/Au/Quarz	31.01.2011	02.08.2011

Tabelle 2: Wesentliche Daten der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten sechs Versuchsreihen.

4.3.1 Verwendete Suspensionen

Es wurden im Wesentlichen zwei verschiedene kolloidale Systeme von sphärischen Polystyrol-Partikeln mit $(5,19 \pm 0,08) \mu\text{m}$ bzw. $(2,59 \pm 0,04) \mu\text{m}$ Durchmesser (im Folgenden kurz mit PS $5,2 \mu\text{m}$ bzw. PS $2,6 \mu\text{m}$ bezeichnet) in wässriger Suspension verwendet. Die Partikel wurden kommerziell über Microparticles Berlin GmbH, Deutschland, bezogen (Chargen PS/Q-F-B1036 bzw. PS-F-B233). Die Partikelgrößen-Variationskoeffizienten (= Standardabweichung des Partikeldurchmessers/Mittelwert des Durchmessers) betragen für beide Partikelsorten $CV \approx 1,6\%$, d. h. sie zeichnen sich durch eine hervorragende Monodispersität aus. Die Partikel sind aufgrund von an den Oberflächen vorhandenen Sulfatgruppen negativ geladen. Gemäß Herstellerangaben liegen die Zeta-Potentiale der Partikel in Bereichen um $\zeta_{\text{PS } 5,2 \mu\text{m}} \sim -10 \dots -20 \text{mV}$ sowie $\zeta_{\text{PS } 2,6 \mu\text{m}} \sim -50 \text{mV}$. Die PS $5,2 \mu\text{m}$ Partikel sind mit Polyvinylalkoholketten zusätzlich sterisch stabilisiert. Lediglich im ersten Testlauf wurden Altbestände von kommerziell von Interfacial Dynamics Corporation, USA, bezogenen, negativ geladenen Polystyrol-Partikeln (PS $1,1 \mu\text{m}$) des Durchmessers $1,1 \mu\text{m}$ ($CV = 2,1\%$) verwendet.

Die beschriebenen Partikel wurden für die ersten Experimente ausgewählt, da diese in wässrigen Suspensionen unter vollentsalzten Bedingungen offene Kristallstrukturen mit großen Gitterkonstanten bilden. Die Gitterkonstanten liegen im Bereich von $d_{NN}(\text{PS } 5,2 \mu\text{m}) \sim 8 \mu\text{m}$ sowie $d_{NN}(\text{PS } 2,6 \mu\text{m}) \sim 6 \mu\text{m}$, was dem dreifachen bzw. 3,5-fachen Partikelradius entspricht. Dies ergab sich aus Beobachtungen von kristallinen Lagen sedimentierter Partikel, welche zusammen mit Ionentauscher in Quarzküvetten im Rahmen einer Standpräparation unter salzfreien Bedingungen präpariert worden waren. Damit sollten sich die in Abschnitt 4.2.3 evaluierten, absoluten Abweichungen in der Größenordnung $\sim 2 \mu\text{m}$ vom Ideal einer planparallelen Zellengeometrie weniger stark auswirken als in Systemen mit kleineren charakteristischen Längenskalen. Aufgrund des vergleichsweise großen Durchmessers unterliegen diese Partikel außerdem einer langsamen diffusiven Dynamik und sind mikroskopisch leicht aufzulösen. Die mikroskopische Erscheinung der größeren PS $5,2 \mu\text{m}$ -Partikel wurde bereits in Abschnitt 2.2.4 in den Abbildung 7-9 vorgestellt.

4.3.2 Wahl des Dispersionsmediums zur Anpassung der Massendichte

In reinem Wasser unterliegen diese Partikel ausgeprägter Sedimentation, weshalb ab dem dritten Experiment wässrige Stoffgemische als Dispersionsmedium verwendet wurden, um die Massendichte des letzteren an die der Partikel $\rho_{\text{PS}} = 1,05 \text{g/cm}^3$ anzupassen. Hiermit soll der Einfluss der Gravitation eliminiert werden, um ein idealerweise symmetrisches, allein durch elektrostatische Repulsion bedingtes Potential zwischen beiden Wänden zu realisieren. Hierzu wurde zunächst eine Mischung aus ca. 55% vol. D_2O ($\rho_{\text{D}_2\text{O}} \approx 1,11 \text{g/cm}^3$) in H_2O ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1,00 \text{g/cm}^3$) verwendet. Es zeigte sich jedoch, dass trotz rechnerisch massiv überschüssiger D_2O -Konzentration im Kreislauf die Partikel noch immer sedimentierten, was auf eine tatsächlich zu geringe Konzentration an D_2O schließen ließ. In Testproben ohne Ionentauscher schwammen die Partikel jedoch bei überschüssiger D_2O -Konzentration auf. Als Erklärung hierfür erscheint vor allem eine

Konzentrationsreduktion durch den Ionentauscher plausibel: Die funktionellen Gruppen desselben setzen H^+ bzw. OH^- im Tausch gegen ein schwereres Kation bzw. Anion frei. Dieser Prozess wird auch bei Anwesenheit von D^+ und OD^- auftreten, solange bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Dieses Verhalten konnte jedoch vom Hersteller der Ionentauscher-Harze (DOW Chemical, USA) mangels experimenteller Untersuchungen nicht definitiv bestätigt werden.

Um diese Problematik zu umgehen, wurde ab dem 5. Experiment eine Mischung aus ca. 20% vol. Glycerin ($\rho_{\text{Glycerin}} \approx 1,26\text{g/cm}^3$) in H_2O verwendet. Damit ließen sich deutlich stabilere Bedingungen realisieren, da es nicht ionisch dissoziiert und damit auch nicht vom Ionentauscher beeinflusst wird. Die hohe Viskosität des Glycerins verlangsamt darüber hinaus die Partikeldynamik, was einer evtl. erforderlichen Zeitauflösung förderlich ist. Hinsichtlich der quantitativen Auswertung gemessener Leitfähigkeiten muss jedoch der Einfluss des Glycerins auf die elektrophoretischen Mobilitäten der Ionen sowie der Partikel in Betracht gezogen werden (vgl. Abschnitt 5.1).

Die Dichteanpassung lässt sich aus dem über lange Zeiträume (d. h. mehrere Stunden) beobachteten Sedimentationsverhalten in den Kreislaufgefäßen bestimmen. Unter der Annahme, dass die auf ein Partikel wirkende Gravitationskraft (unter Berücksichtigung des hydrostatischen Auftriebs) von der Stokes-Reibung kompensiert wird, lässt sich die Sedimentationslänge

$$l_s = \frac{k_B T}{6\pi\eta a v} \quad (4.6)$$

anhand der makroskopisch beobachteten Sedimentationsgeschwindigkeit v (unter Vernachlässigung elektrostatischer Effekte [166]) berechnen.

Insbesondere Systeme der großen PS $5,2\mu\text{m}$ -Partikel sind empfindlich gegenüber Abweichungen von der perfekten Dichteanpassung. Typische makroskopische Sedimentationsgeschwindigkeiten besaßen Größenordnungen von $v \sim 0,1\text{mm/h}$, was Sedimentationslängen $l_s \sim 3\mu\text{m}$ entspricht. Die zugrundeliegenden Abweichungen der tatsächlichen Massendichte ρ von der idealen Dichte ρ_0 des Dispersionsmediums betragen etwa $\rho_0 - \rho \sim 2\text{mg/ml}$ bzw. 0,2%. Diese Abweichungen resultierten aus dem grundsätzlichen Problem, dass im Kreislauf beim Einfüllen der Suspension Reste von Wasser von der vorherigen Charakterisierung vorhanden sind. Insbesondere der Ionentauscher beinhaltet eine Restfeuchtigkeit. Bei typischen Gesamtvolumina von ca. 30-40ml kann das insgesamt verbliebene Wasser schätzungsweise bis zu 2ml ausmachen. Gegebenenfalls muss die Dichte durch weitere Zugabe von Glycerin oder Wasser empirisch angepasst werden.

Auch wenn die gemäß Gleichung (4.6) berechnete Sedimentationslänge im Falle des mit Glycerin angepassten PS $5,2\mu\text{m}$ -Systems tendenziell kleiner war als die Partikelgröße und die Zellohne, war die Gravitation im hier untersuchten Bereich geringer Salzkonzentrationen ($c_s \leq 1\mu\text{mol/l}$) keine dominierende Kraft. Dies zeigt sich in der experimentellen Beobachtung mehrlageriger fluider Strukturen bei geringen Anzahldichten n_p , deren Partikel dauerhaft verschiedene Höhen einnahmen, anstatt kristalline Sedimentationslagen zu bilden, wie es in reinem Wasser zuverlässig beobachtet wurde. Die physikalische Begründung folgt gemäß van Roij [166] einem elektrostatischen Argument: Die der

Gravitation nur in vernachlässigbarer Weise unterworfenen Gegenionen streben eine entropisch bedingte räumliche Gleichverteilung über die gesamte Zellenhöhe an, was zu einer levitierenden elektrostatischen Kraft auf die Kolloidpartikel führt. Die effektive Sedimentationslänge l_S^* im sich einstellenden Donnan-artigen Gleichgewicht kann gegenüber l_S um einige Größenordnungen erhöht sein.

4.3.3 Einfluss der Substratoberflächen auf die Suspension

Mit blanken Quarzsubstraten wurden gute Ergebnisse hinsichtlich Reinheit und Homogenität der Substrate erzielt, was sich in großen Kristalliten und sehr geringen Anzahlen von anhaftenden Partikeln manifestierte. Wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben erlaubten diese jedoch keine interferometrischen Zellhöhenmessungen, weshalb ab der 4. Versuchsreihe goldbeschichtete Substrate verwendet wurden. Neben Substraten, welche homogen mit Gold beschichtet worden waren, wurden versuchsweise auch solche verwendet, welche jeweils nur lokal in Form eines Rasters beschichtet worden waren². Bei der Justierung der Zelle wurden die beschichteten Bereiche zur Deckung gebracht. Diese Präparation erlaubte Beobachtungen von Partikeln auf blankem Quarz, während die Zellhöhe an den Rasterpunkten gemessen werden konnte.

Es zeigte sich jedoch die ungünstige Tendenz der verwendeten Partikeln, auf einer blanken Goldoberfläche irreversibel zu adsorbieren, was sinnvolle Beobachtungen in diesen Bereichen verunmöglichte. Die Ursache dieses Effekts ist nicht klar, zumal der Hersteller der Partikel betont, dass diese üblicherweise nicht auf Gold adsorbieren und dies auch aufgrund der Chemie nicht tun sollten. Möglicherweise ist dieses Verhalten auf eine elektrostatische Aufladung des nicht geerdeten Goldes in Kontakt mit der Suspension oder einen Spiegelladungseffekt zurückzuführen. Daher wurde in der 5. und 6. Versuchsreihe die in Abschnitt 4.1.4 beschriebene Polymerbeschichtung mit dem anionischen Natrium-Polystyrol-Sulfonat verwendet, was die Adsorption der Partikel zuverlässig unterband.

Ein weiterer direkter Einfluss der experimentellen Randbedingungen auf die Suspension manifestierte sich auf Zeitskalen von etwa 10 Minuten in Form von substratinduzierten, räumlichen und zeitlichen Variationen der Partikelanzahldichte. Zwischen den nur teilweise mit Gold beschichteten Substraten (ohne Verwendung weiterer Polymerschichten) war neben irreversibler Adsorption eine deutliche Partikelmigration aus den beschichteten in die nicht beschichteten Bereiche feststellbar, was dort zu Akkumulation und auch zu langsamen Transformationen kristalliner Strukturen führte. Die Ursache dieses Effekts ist ebenfalls nicht geklärt, jedoch erscheint im Zusammenhang mit der Partikeladsorption ebenfalls eine effektive elektrostatische Aufladung der Goldschicht gegenüber der Suspension aufgrund des fehlenden Bezugspotentials als Erklärung möglich.

² Die Beschichtung erfolgte hausintern an einem Gerät der AG Adrian durch Sputtern von Gold auf die blanke Quarzoberfläche unter Verwendung einer Lochmaske.

Im Falle einer flächendeckenden, stark anionischen Polymerbeschichtung war hingegen eine gleichmäßige Abnahme der Teilchenzahldichte n_P in der gesamten Zelle feststellbar, welche auch das Aufschmelzen kristalliner Strukturen bewirken konnte. Zwischen blanken Quarzoberflächen war ein äquivalenter Effekt nicht offensichtlich. Durch Pumpen konnte die Suspension bei den ursprünglichen Anzahldichten homogenisiert werden.

Die zeitliche Entwicklung von PS 5,2 μm -Monolagensystemen zwischen hochgeladenen NaPSS-beschichteten Substraten ist in Abbildung 28 dargestellt: Eine anfangs kristalline Monolage (A) schmilzt durch zeitlich fortschreitende Abnahme der Teilchenanzahldichte n_P (schwarze Kurve in C) auf, sodass nach 20 Minuten ein verdünntes Monolagenfluid vorliegt (B). Die anderen beobachteten Ereignisse (farbige Kurven) weisen ebenfalls einen abfallenden Verlauf, jedoch mit unterschiedlichen Steigungen, auf.

Die Anzahldichte $n_P = n_A/d$ wurde anhand der aus den Bildsequenzen durch Zählung gewonnenen Flächenanzahldichten n_A berechnet. Für mehrlagige Systeme war der Effekt augenscheinlich weniger stark ausgeprägt, sorgte jedoch ebenfalls für eine Abnahme der Teilchenzahldichte bis unter den Schmelzübergang. Ein äquivalentes Verhalten wurde auch in PS 2,6 μm -Monolagensystemen beobachtet.

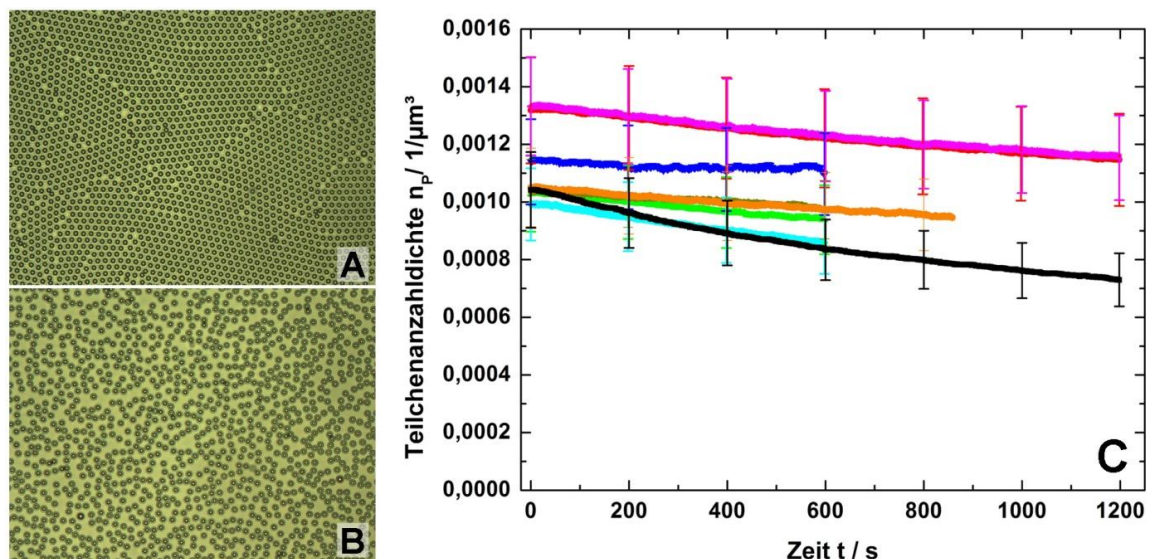


Abbildung 28: Zeitliche Abnahme der Anzahldichte von PS 5,2 μm -Partikeln im Schlitz zwischen zwei hochgeladenen anionischen Substraten in Kontakt mit Bulk-Suspension: Kristalline Monolagenkonfiguration zu Beginn der Messungen (A) und fluide Konfiguration desselben Systems nach 600s (B, 450 \times 335 μm^2). Die gezeigten Aufnahmen gehören zu der schwarzen, in C gezeigten Kurve. Die anderen Farben kennzeichnen andere Ereignisse. (Der vergleichsweise große relative Fehler $\sim 10\%$ resultiert aus einem technischen Problem in Form einer inhomogenen Beleuchtung, welche durch eine Verschmutzung optischer Komponenten im Inneren des Mikroskops entstanden war und die automatisierte Partikelzählung in diesem Beispiel ungünstig beeinflusste.)

Anhand der interferometrischen Zellhöhenmessungen konnte gezeigt werden, dass diese Effekte im Wesentlichen nicht auf Verdrängung von Suspensionsvolumen aufgrund langsamer mechanischer Relaxation der Zelle zurückzuführen sind. Als Ursache sind eher räumliche Unterschiede im chemischen Potential der Partikel anzusehen, welche insbesondere zwischen dem engen Schlitz zweier hochgeladener Substrate und der umgebenden Bulk-Suspension bestehen.

Dieses Verhalten ist für sich genommen interessant, wirft jedoch auch Probleme hinsichtlich der zeitlichen Stabilität der Systemparameter auf. Insbesondere für Untersuchungen unter Gleichgewichtsbedingungen (vgl. Kapitel 5) resultiert hieraus eine weitere Zeitskala $\tau \sim 10$ Minuten für signifikante Veränderungen des Systems. Von Quasi-Gleichgewichtsbedingungen kann daher nur dann ausgegangen werden, wenn die Relaxation des Systems auf Zeitskalen $\tau' \ll \tau$ erfolgt.

Das Schmelzen kristalliner kolloidaler Monolagen durch laterale Expansion wurde bereits in der Vergangenheit experimentell hinsichtlich des KTHNY-Übergangs untersucht [167], jedoch ohne einen eindeutigen Befund. Im vorliegenden Fall schränken die vorhandenen Korngrenzen die Analyse langreichweitiger Korrelationen ein und legen einen Schmelzvorgang nahe, welcher durch dieselben vermittelt wird [95]. Diese Fragestellung wurde daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

4.4 Fazit und Perspektiven

Die hier realisierte Zellkonstruktion ermöglicht hochauflösende lichtmikroskopische Untersuchungen an kolloidalen Modellsystemen in räumlich stark beschränkter, ebener Geometrie anhand von Standard-Forschungsmikroskopen. Die aufwendigere Technik bietet gegenüber früheren experimentellen Ansätzen (vgl. Abschnitt 3.5) in mehrfacher Hinsicht größere Flexibilität und Effizienz. Insbesondere konnten gewisse konzeptionelle Schwächen der Vorläuferkonstruktion von Barreira Fontecha [155] vermieden werden.

Eine wesentliche Stärke der Zelle besteht in der flexiblen und zügigen Einstellung der Zellgeometrie, welche auch während einer Messung innerhalb von Sekunden anhand der Piezo-Elemente elektronisch gesteuert erfolgen kann. Die Zellhöhe d kann durch vertikales Verfahren des oberen Substrats bequem angepasst werden. In planparalleler Einstellung können über lateral makroskopisch ausgedehnte Bereiche Zellhöhen zwischen etwa $d \sim 2\mu\text{m}$ und mehr als $d > 1\text{mm}$ realisiert werden. Darüber hinaus induzieren schnelle Vertikalbewegungen dieses Substrats starke Scherströmungen, was zur Homogenisierung der Suspension genutzt werden kann und die Reproduktion von Beobachtungen ermöglicht. In früheren Ansätzen [155,77,121] erfolgt die Änderung von d hingegen rein mechanisch anhand von Mikrometerschrauben, sodass die Substrate vorübergehend gegeneinander geneigt werden. Dies kann zu unerwünschtem mechanischem Kontakt der Substrate führen und erfordert gegebenenfalls erneutes Austaumen der Substrate gegeneinander.

Eine quantitative und zügige Charakterisierung der Zellgeometrie kann optional erfolgen anhand interferometrischer lokaler Zellhöhenmessung unter Verwendung des Weißlichtspektrums der Mikroskopbeleuchtung. Voraussetzung hierfür ist eine hohe Reflektivität der Substratoberflächen, was durch eine Strahlteilerbeschichtung mit Gold erzielt werden kann, sowie eine nicht vollständige Flächenbelegung des mikroskopischen Sichtfeldes mit Partikeln. Obwohl momentan jeder Messpunkt noch individuell angefahren werden muss und die aufgenommenen Transmissionsspektren einzeln nachträglich ausgewertet werden müssen, ist der Aufbau so gestaltet, dass sich eine automatisierte Vermessung der Zellgeometrie implementieren lässt. Zeitaufgelöste Messungen ermöglichen die Charakteri-

sierung der Langzeitstabilität sowie des dynamischen Verhaltens der Zellkonstruktion. Andere Konzepte basieren auf Laser-interferometrischen Messungen [77,162], was zusätzliche optische Komponenten sowie die Justierung eines Strahlengangs erfordert, oder auf mikroskopischer Fokussierung [155,121], was für geringe Zellhöhen $d < 20\mu\text{m}$ mit einem größeren, auflösungsbedingten Fehler sowie einem größeren Zeitaufwand verbunden ist.

Die Messungen haben in Übereinstimmung mit Biehl [77] gezeigt, dass selbst bei Verwendung planoptischer Substrate von mindestens 1mm Dicke stets eine geringe Verbiegung derselben aufgrund mechanischer Belastung durch die Fixierung unvermeidbar ist. Für eine angestrebte Parallelgeometrie besitzen die hieraus resultierenden Höhenunterschiede die Größenordnung $\sim 1\mu\text{m}$ bei einer lateralen Distanz der Messpunkte von 10mm, was einem Keilwinkel $\sim 10^{-4}$ rad entspricht. Die durch die Verbiegung bedingten, minimal erreichbaren Unterschiede der Zellhöhe unterschreiten hier $d < 2\mu\text{m}$ über den gesamten Querschnitt der Zelle. Es ist davon auszugehen, dass Substrate der Dicke von typischen Deckgläsern ($\sim 0,17\text{mm}$) beträchtlich stärkeren, unter Belastung variierenden Deformationen ausgesetzt sind, weshalb sich in [121,155] Charakterisierungen der Zellgeometrie erübrigten.

Bei Zellhöhenänderungen im Bereich $d \leq 10\mu\text{m}$ wurde auf kurzen Zeitskalen $< 1\text{min}$ eine verzögerte Stabilisierung der Zellgeometrie beobachtet, was auf eine ebenso verzögerte Verdrängung der inkompressiblen Suspension zurückgeführt wird. Ein zusätzliches schwaches, sich auf Zeitskalen $\sim 30\text{min}$ langfristig auswirkendes mechanisches Relaxationsverhalten der Zellgeometrie wird auf die Belastung der Montageteile zurückgeführt. Eine quantitative Kontrolle der Zellgeometrie kann daher *nicht* anhand der Nennpositionen der Piezo-Aktuatoren erfolgen, sondern erfordert *in situ* Messungen. Strenggenommen ist erst für $t \gg 30\text{min}$ nach Justierung der Substrate von mechanischem Gleichgewicht auszugehen.

Während grundsätzlich beliebige, in der Präparation weniger aufwendige und weniger empfindliche Suspensionen untersucht werden können, wurde die Zelle insbesondere zur effizienten Präparation von elektrostatisch langreichweitig wechselwirkenden Suspensionen bei geringen Salzkonzentrationen $c_S < 1\mu\text{mol/l}$ entwickelt. Hierzu kann sie in ein geeignetes Pumpkreislaufsystem integriert werden und bietet eine zufriedenstellende ionische Inertheit sowie Dichtigkeit gegenüber Kontamination mit CO_2 [164].

Der Pumpkreislauf ermöglicht darüber hinaus die effiziente Homogenisierung der Suspension, was eine quantitative Charakterisierung der über den Kreislauf gemittelten Salzkontamination anhand von Leitfähigkeitsmessungen ermöglicht. Dies ermöglicht wiederum die gezielte Einstellung von c_S durch Entsalzen bzw. Salzzugabe auf Zeitskalen von 10min. Die Zelle von van Winkle & Murray [121] hingegen verfügt über keinen entsprechenden Mechanismus zur Homogenisierung, sodass eine Durchmischung der Suspension nur diffusiv erfolgen kann, was Zeiträume von Wochen zur Equilibrierung des Systems erfordert.

Abgesehen von den oben erwähnten mechanischen Relaxationseffekten ergeben sich für elektrostatisch wechselwirkende Suspensionen bei geringen Salzkonzentrationen durch das Kontaminationsverhalten sowie durch die langsame Drift der Teilchenzahldichte n_P

(vgl. Abschnitt 4.3.3) weitere Zeitkonstanten. Hierdurch sind sinnvolle Beobachtungszeiträume tendenziell auf $t < 30\text{min}$ nach Justierung der Substrate und Abschalten der Pumpe beschränkt.

Die Zellkonstruktion erlaubt als zusätzliche Option die Anwendung von elektronisch gesteuerten Scherkräften auf die Suspensionsschicht durch Parallelverschiebung des oberen Substrats anhand eines weiteren Piezo-Elements. Während die für Scheranwendungen konzipierte Zelle von Wu et al. [162] lediglich lineare Scherung entlang einer horizontalen Richtung erlaubt, ermöglicht die hier realisierte Zelle Scherung entlang beliebiger horizontaler Richtungen. Während hier auch geringere Zellhöhen als $d \sim 20\mu\text{m}$ bei Wu et al. zugänglich sind, sind die maximalen Stellwege hier mit $100\mu\text{m}$ gegenüber 10mm bei Wu et al. deutlich kürzer. Die hier entwickelte Zelle eignet sich ebenso wie die von Wu et al. vor allem für oszillatorische Scheranwendungen, während die Zelle von Biehl [77] für konstante Scherraten entwickelt wurde.

Eine sinnvolle Erweiterung des experimentellen Aufbaus zur Vermeidung der Abnahme von n_p besteht in der Implementierung eines optischen Tweezers [168], anhand dessen die lokale Anordnung und die Dichte der kolloidalen Partikel in der Zelle manipuliert werden können. Indem die Partikel in einem ausgedehnten Gebiet anhand eines optischen ‚Zauns‘ eingesperrt werden [58], kann die Stabilität der Teilchenzahldichte n_p insbesondere für ein Monolagensystem auf langen Zeitskalen gewährleistet werden.

Durch langsame Reduktion der umschlossenen Fläche bei konstanter Anzahl der darin beinhalteten Partikel eröffnen sich aber auch Möglichkeiten zur Untersuchung der Natur der Phasenübergänge eines Monolagensystems hinsichtlich des KTHNY-Szenarios oder des Buckling-Übergangs von einem Monolagen- zu einem Doppellagenkristall. Ein geeignetes Lichtfeld lässt sich in der Probe erzeugen durch einen extern positionierten Laser, dessen Strahl z. B. über den Strahlteiler eines Kameraeingangs in den Strahlengang des Mikroskops eingekoppelt wird. Zur Erzeugung beliebiger lateraler Muster, welche der fokussierte Strahl in der Zelle sukzessive durchfährt, kann beispielsweise ein elektronisch gesteuerter Hochgeschwindigkeitskippspiegel auf der Basis von Piezo-Aktuatoren verwendet werden.

5 Gleichgewichtsphasenverhalten geladener Sphären in quasi-zweidimensionaler Geometrie

Dieses Kapitel behandelt das Gleichgewichtsphasendiagramm von monodispersen, elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Sphären unter räumlicher Beschränkung zwischen zwei gleichnamig geladenen, planparallelen Wänden im Regime geringer elektrostatischer Abschirmung.

Während kurzreichweitig wechselwirkende, Hartkugel-artiger Systeme in Schlitzgeometrie sowohl experimentell als auch in Simulationen intensiv untersucht sind (vgl. Abschnitte 3.2 und 3.4), existiert zum Gleichgewichtsphasenverhalten langreichweitig repulsiv wechselwirkender geladener Systeme nur eine einzige experimentelle Arbeit von van Winkle & Murray [121]. Dort wurde lediglich die Abhängigkeit der Gleichgewichtsphasen von geometrischen Parametern unter Vernachlässigung der Wechselwirkungsstärke untersucht. Auch beschränkt sich diese Arbeit im Wesentlichen auf die beiden fundamentalen Strukturtypen $n\Delta$ und $n\Box$ (vgl. Abschnitt 3.2). Jüngere theoretische Betrachtungen von Oğuz et al. [122,123] legen jedoch eine größere Vielfalt von unterschiedlichen Gleichgewichtsstrukturen im Bereich schwacher elektrostatischer Abschirmung nahe ebenso wie eine Abhängigkeit der auftretenden Phasen von der im System herrschenden inversen Abschirmlänge κ .

Ein quantitativer Abgleich der theoretischen Vorhersagen mit experimentellen Daten ist daher von großer Bedeutung für das Verständnis solcher Systeme. Neben der Frage, ob sich experimentelle Systeme durch bestehende Modellierungskonzepte korrekt abbilden lassen, sind auch die Eigenschaften des Phasendiagramms an sich sowie Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu Systemen harter Kugeln von Interesse.

Die experimentelle Untersuchung erfolgte hier unter Berücksichtigung von Geometrie *und* Wechselwirkungsstärke. Komplementär zu den Experimenten wurden von E. C. Oğuz³ weitere theoretische Grundzustandsbetrachtungen durchgeführt, welche besonderes Augenmerk auf die kristallinen Strukturen im Übergangsbereich von zwei nach vier Lagen legen. Anstelle von harten Wänden sehen die Randbedingungen in Experiment und Simulation eine symmetrische räumliche Beschränkung zwischen langreichweitig repulsiven Wänden bei vernachlässigbarer Gravitation vor. Die im Rahmen dieser Kooperation erzielten Ergebnisse wurden in [169] veröffentlicht.

In Abschnitt 5.1 werden zunächst das experimentelle Vorgehen sowie die zugehörige Auswertung beschrieben. In den Abschnitten 5.2 und 5.3 werden die experimentellen Resultate und in Abschnitt 5.4 die theoretische Modellierung vorgestellt. In Abschnitt 5.5 erfolgt abschließend eine Diskussion unter Berücksichtigung früherer Arbeiten.

³ Institut für theoretische Physik II, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

5.1 Experiment und Auswertung

Die quantitative Untersuchung des Gleichgewichtsphasendiagramms erfolgte im Rahmen der fünften und sechsten Versuchsreihe unter Verwendung des in Kapitel 4 beschriebenen Aufbaus. Als Systeme dienten einmal PS 5,2 μm - und einmal PS 2,6 μm -Partikel in H₂O-Glycerin-Mischungen unter stark reduzierter Gravitation (mit ca. 20% Volumenanteil des Glycerins). Die Quarzsubstrate waren wie in Kapitel 4 beschrieben mit Gold sowie einem negativ geladenen Polyelektrolyten beschichtet.

Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur für Salzkonzentrationen im Dispersionsmedium im Bereich zwischen $c_S \approx 0,02\mu\text{mol/l}$ und $c_S \approx 0,3\mu\text{mol/l}$. Die Volumenbrüche bewegten sich in Bereichen zwischen $\varphi \approx 8\%$ und $\varphi \approx 10,5\%$ für das PS 5,2 μm -System bzw. zwischen $\varphi \approx 2,4\%$ und $\varphi \approx 3,6\%$ für das PS 2,6 μm -System. Die Plattendistanz wurde variiert im Bereich zwischen $d \approx 10\mu\text{m}$ und $d \approx 30\mu\text{m}$. Im gewählten Parameterbereich wurden reproduzierbar kristalline und fluide Strukturen in der Zelle beobachtet.

Für beide Systeme entspricht diesem Parameterbereich mit $\kappa n_P^{-1/3} \sim 10\text{-}30$ und $k_B T / V(n_P^{-1/3}) \sim 1$ im universellen Phasendiagramm reiner Yukawa-Systeme nach Robbins, Kremer & Grest [56] eine Region, in welcher lediglich die fcc-Struktur als kristalline Gleichgewichtsstruktur im Volumen existiert (vgl. Abbildung 5, S. 21). Eine experimentelle Bestätigung anhand der Bragg-Streuung von Laserlicht oder durch Reflexionsspektroskopie [170] (z. B. in einer zusätzlichen Quarz-Durchflusszelle im Kreislauf) war jedoch aufgrund der hohen Turbidität der milchig-weißen Suspensionen sowie der großen Gitterkonstanten $> 5\mu\text{m}$ nicht möglich.

5.1.1 Datenerfassung

Nach dem Anhalten der Pumpe und dem Einstellen der Zellgeometrie, was innerhalb weniger Sekunden erfolgte, wurden Photographien und Transmissionsspektren an jeweils demselben Ort aufgenommen, sobald Strömungen abgeklungen waren und sich augenfällige Strukturen gebildet hatten (vgl. Video 4.1). Durch laterales Verfahren des Mikroskoptischs konnten andere, beliebig gewählte Messpunkte angefahren werden sowie die Umgebung eines Messpunkts auf Homogenität und Verunreinigungen untersucht werden. Plötzliche vertikale Positionsänderungen des oberen Substrats um mehr als ca. 5 μm anhand des $z/\theta_x/\theta_y$ -Piezo-Aktuators induzierte starke Scherströmungen, welche die vorhandenen Strukturen aufschmolzen. Dies erlaubte die Homogenisierung der Suspension ohne Verwendung der Pumpe und das zügige Einstellen einer beliebigen Zellhöhe d für eine weitere Messung.

Messungen konnten in einem Zeitfenster von bis zu 20 Minuten durchgeführt werden, bis deutliche Veränderungen des Systems erkennbar wurden, welche einerseits aus der zunehmenden Salzkontamination c_S und andererseits aus einer langsamen Abnahme der Teilchenzahldichte n_P zwischen den Substraten resultierten (vgl. Abschnitt 4.3.3). Beide Einflüsse führten das System vom anfänglichen Zustand einer kristallisierenden Suspension in einen fluid geordneten Zustand. Daher konnten nur solche Strukturen als Gleichgewichtsstrukturen berücksichtigt werden, welche in einem deutlich kürzeren Zeitfenster entstanden, in welchem die Parameter c_S und n_P näherungsweise als konstant angesehen

werden können. Aus dem homogenisierten Zustand heraus erfolgte die Formierung insbesondere von kristallinen Strukturen bis zu vier Lagen typischerweise innerhalb von etwa einer Minute. (Das System war dann jedoch nicht notwendigerweise vollständig kristallisiert.) Morphologische Veränderungen machten sich erst nach Zeitskalen von mehr als fünf Minuten in Form von Ausheilung von Defekten sowie dem Verschwinden von Korngrenzen durch diffusive Verlagerung der Partikel bemerkbar. Dabei wurden jedoch in der Regel keine Veränderungen der Kristallstruktur festgestellt, weshalb mit Ausnahme der seltenen, langlebigen Moiré-Rotationsmustern (vgl. Kapitel 7) von stabilen und nicht von meta-stabilen Strukturen ausgegangen wird.

Einige wenige Messungen wurden für das PS 5.2µm-System außerdem unter Verwendung von Quarzsubstraten durchgeführt, welche jeweils nur lokal in Form eines Rasters mit reinem Gold beschichtet waren (vgl. Abschnitt 4.3.3). Das irreversible Anhaften der Partikel auf dem Gold führte zu unerwünschter Koagulatbildung und verhinderte das Einstellen geringer Zellhöhen im Monolagenbereich. Eine zunehmende Verdichtung im Bereich des blanken Quarzes induzierte bei fester Zellgeometrie auf einer Zeitskala von etwa zehn Minuten Strukturtransformationen. Die Interpretation im Sinne von Gleichgewichtsstrukturen leidet unter diesem einflussreichen Relaxationsprozess. Tendenziell waren jedoch die Kristalle zwischen den blanken Quarzsubstraten von größerer räumlicher Ausdehnung und besserer Qualität als im Falle von Polyelektrolyt-beschichteten Substraten.

5.1.2 Quantitative Auswertung

Das Phasendiagramm wird bei konstanten chemischen Eigenschaften des Systems von zwei dimensionslosen Größen, nämlich der reduzierten Anzahldichte η sowie der reduzierten inversen Abschirmlänge λ aufgespannt:

$$\eta = n_A d^2 = n_P d^3, \quad (5.1)$$

$$\lambda = \kappa d. \quad (5.2)$$

Hierin bezeichnen n_P die Volumenanzahldichte und n_A die Flächenanzahldichte der Partikeln sowie κ die inverse Abschirmlänge der interpartikulären Wechselwirkung. Diese Parameter sowie die Zellhöhe d konnten im Experiment variiert und quantitativ bestimmt werden. Die Größe η ist allein von geometrischen Parameteren abhängig, während λ auch von der interpartikulären Wechselwirkung abhängt.

Die Flächenanzahldichte $n_A = N/A$ wurde durch teils computergestützte Auszählung (z. B. mit ImageJ⁴) der im Sichtfeld A einer Mikroskop-Aufnahme vorhandenen N Partikel bestimmt. Hierzu wurden nur Bilder bzw. Bildausschnitte wohldefinierter Phasen verwendet. Die Zellhöhe d war, wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben, durch interferometrische Messungen *in situ* zugänglich. Die inverse Abschirmlänge wurde gemäß

⁴ ImageJ: Open-source-Programm, derzeit verfügbar unter: <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\varepsilon_0 k_B T} \left(Z^* n_P + 2000 N_A c_S + 2000 N_A 10^{-7} \text{ mol/l} \right) \quad (5.3)$$

berechnet, wobei Z^* die aus Bulk-Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Effektivladung der Partikel bezeichnet. Der erste Term in der Klammer beschreibt den Beitrag der Gegenionen der Partikel zur Abschirmung. Der zweite Term beschreibt den Beitrag der Salzionen. Der dritte Beitrag berücksichtigt die Autoprotolyse des Wassers.

Unter der Annahme ausschließlicher Kontamination mit CO_2 errechnet sich die Leitfähigkeit σ der Suspension im Volumen nach Hessinger [52] (vgl. Gleichung (4.4), S. 67) gemäß

$$\sigma = n_P e Z^* (\mu_P + \mu_{H^+}) + 1000 N_A e c_S (\mu_{H^+} + \mu_{\text{HCO}_3^-}) + \sigma_B, \quad (5.4)$$

worin μ_P die elektrophoretische Mobilität der Partikel sowie μ_{H^+} ($= 36.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ in reinem Wasser bei 25°C) und $\mu_{\text{HCO}_3^-}$ ($= 4.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$ bei 25°C) die Mobilitäten der vorhandenen Kationen und Anionen bezeichnen. Unabhängige Laser-Doppler-Velocimetrie-Messungen⁵ [171] ergaben Partikelmobilitäten im Bereich $\mu_P = 3.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs} \approx 0.1 \mu_{H^+}$ für hochverdünnte PS $5.2 \mu\text{m}$ -Suspensionen in reinem Wasser unter CO_2 -gesättigten Bedingungen. Dieser Wert wurde auch für das chemisch ähnliche PS $2.6 \mu\text{m}$ -System angenommen. σ_B ($= 0.55 \mu\text{S}/\text{cm}$ bei 25°C) bezeichnet die Hintergrundleitfähigkeit aufgrund der Autoprotolyse des Wassers.

Die effektive Leitfähigkeitsladung Z^* der Partikel wurde unter vollständiger Entsalzung ($c_S = 0$) abgeschätzt, wo sich Gleichung (5.4) zu

$$\sigma_0 = n_P e Z^* (\mu_P + \mu_{H^+}) + \sigma_B \quad (5.5)$$

vereinfacht. Dieser Ausdruck lässt sich umformen zu

$$Z^* = \frac{\sigma_0 - \sigma_B}{n_P e (\mu_P + \mu_{H^+})}. \quad (5.6)$$

Hiermit ergaben sich Ladungszahlen $Z^* = 200.000 \pm 50.000$ für das PS $5.2 \mu\text{m}$ -System sowie $Z^* = 42.000 \pm 11.000$ für das PS $2.6 \mu\text{m}$ -System. Durch Kombinieren der Gleichungen (5.4) und (5.5) lassen sich dann aus den gemessenen Leitfähigkeiten σ die zugehörigen Salzkonzentrationen abschätzen gemäß

$$c_S = \frac{\sigma - \sigma_0}{1000 N_A e (\mu_{\text{HCO}_3^-} + \mu_{H^+})}. \quad (5.7)$$

⁵ durchgeführt von Holger Schweinfurth, KOMET 336, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Aufgrund langer Entsalzungsprozeduren im Vorfeld der Messungen sollten keine anderen Ionenspezies als H^+ und HCO_3^- mehr im System vorhanden gewesen sein (vgl. Abschnitt 4.2.4).

Der Einfluss des im Dispersionsmedium befindlichen Glycerins auf die Systemparameter wurde wie folgt berücksichtigt: Da zwischen der elektrophoretischen Mobilität μ eines Ions in Lösung und der dynamischen Viskosität η des Lösungsmittels ein invers-proportionaler Zusammenhang $\mu \sim 1/\eta$ besteht [38], lassen sich die Mobilitäten μ_P und $\mu_{HCO_3^-}$ durch Berücksichtigung der geänderten Viskosität ($\eta = 1,6 \times 10^{-3}$ Pa·s für 20 % vol. Glycerin anstatt $\eta = 0,9 \times 10^{-3}$ Pa·s für reines Wasser bei 25° C, [172]) um einen Faktor $\sim 0,56$ korrigieren. Diese Korrektur wurde jedoch für μ_{H^+} nicht durchgeführt, da Protonentransport unter Beteiligung des Grotthuß-Mechanismus durch Umorganisation der Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt und damit eine deutlich schwächere Abhängigkeit von der Viskosität des Mediums zu erwarten ist als im Falle konventionellen Ionentransports. Aus demselben Grund wurde auch die Hintergrundleitfähigkeit σ_B des Mediums nicht korrigiert.

5.1.3 Abschätzung der Flächenladungsdichte der Substrate

Für die später erfolgende theoretische Modellierung stellt die Flächenladungsdichte σ_W der Substrate einen wichtigen Parameter dar. Diese ist zunächst aufgrund der komplexen Beschichtungsstruktur des negativ geladenen Polyelektrolyten NaPSS auf einer positiv geladenen Cysteamin-Monolage, welche wiederum die Goldschicht auf dem Quarzsubstrat bedeckte, unbekannt. Erschwerend kommt hinzu, dass auch σ_W ein Renormierungsverhalten aufweist [173], sodass die Partikel in typischen Partikel-Wand-Distanzen nur eine effektive Ladungsdichte der Wand wahrnehmen.

Die absolute Ladungsdichte $\sigma_{W,0}$ kann abgeschätzt werden unter Berücksichtigung des Beschichtungsverfahrens: Das NaPSS (Molekulargewicht $M_W \sim 70000$ g/mol) wurde in einem Tauchverfahren auf die bereits positiv und homogen geladenen Substrate aufgebracht. Es wird angenommen, dass die einzelnen Polymerketten in der dazu verwendeten NaPSS-Lösung, welche einen 0,1-molaren Azetatpuffer enthielt, in Form statistischer Knäuel vorlagen, deren räumliche Ausdehnung anhand des Gyrationradius r_g charakterisiert werden kann. Diese Knäuel adsorbierten in einer dicht gepackten Monolage auf der Oberfläche, sodass jeder Knäuel eine Fläche von etwa πr_g^2 einnahm und die darunterliegende positive Ladung vollständig kompensiert wurde. Unter den experimentellen Bedingungen während der Messungen jedoch herrschten minimale Elektrolytkonzentrationen, weshalb die unterschiedlich langen, nicht adsorbierten Enden der Polymere eine lineare Konformation normal zur Substratoberfläche einnahmen. Aufgrund hoher Ladungsdichten entlang der Polymerketten ist von einer starken Abschirmung innerhalb der Polymerschicht auszugehen, sodass nur jeweils eine Ladung e pro Kette zur Wandladung

$$\sigma_{W,0} \sim \frac{1}{\pi r_g^2} \quad (5.8)$$

beiträgt (nämlich die vom am weitesten in das wässrige Medium hineinragenden Kettenende). Literaturangaben für unter ähnlichen Bedingungen experimentell gemessenen Gyrationradien von NaPSS-Polymeren vergleichbaren Molekulargewichts liegen in der Größenordnung $r_g \sim 10\text{nm}$ [174]. Auf dieser Grundlage wurde die absolute Wandladungszahldichte mit $\sigma_{W,0} = (4 \pm 1) \times 10^{-3}/\text{nm}^2$ angenommen.

Die Renormierung der Wandladung $\sigma_{W,0}$ auf σ_W , welche für die Wechselwirkung mit Kolloidpartikeln maßgeblich ist, kann abgeschätzt werden, indem die Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung für eine ebene geladene Wand in Debye-Hückel-Näherung mit der exakten Gouy-Chapman-Lösung des nichtlinearen Problems in Beziehung gesetzt wird [60]. Unter der Voraussetzung hinreichend großer Distanzen z zur Wand, sodass $\kappa z > 1$ gilt, ergibt sich der Ausdruck

$$\sigma_W = \frac{\kappa}{\pi\lambda_B} \tanh\left(\frac{1}{2} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{2\pi\lambda_B\sigma_{W,0}}{\kappa}\right)\right). \quad (5.9)$$

Damit ergeben sich effektive Wandladungen im Bereich $\sigma_W \approx 0,7-1,2 \times 10^{-3}/\text{nm}^2$.

Ein mit den Gegenionen der geladenen Wände verknüpfter Beitrag zur elektrostatischen Abschirmung in der Suspension wurde mangels eines validen Modells in Gleichung (5.3) nicht berücksichtigt. Entsprechend der räumlichen Verteilung der Ionen in der dünnen Flüssigkeitsschicht müsste ein solcher Beitrag ortsabhängig sein, was einer einfachen Parametrisierung des Systems zuwiderläuft. Es ist davon auszugehen, dass sich der Großteil der Gegenionen in unmittelbarer Nähe der Wände innerhalb von $\sim \kappa^{-1}$ konzentriert und damit keinen effektiven Beitrag zur interpartikulären Repulsion leistet.

5.2 Strukturidentifikation

Die aus der Schmelze hervorgegangenen Strukturen zeichneten sich durch große Distanzen $d_{NN} > 2a$ zwischen nächsten Nachbarpartikeln aufgrund elektrostatischer Repulsion aus. Typische laterale Nächster-Nachbar-Abstände im kristallinen Zustand waren $d_{NN} \approx 9\mu\text{m}$ und $d_{NN} \approx 6,5\mu\text{m}$ für das PS $5,2\mu\text{m}$ - bzw. das PS $2,6\mu\text{m}$ -System. Diese Werte entsprechen dem 1,7-fachen bzw. dem 2,5-fachen des jeweiligen Partikeldurchmessers. Eine Auswahl kristalliner Strukturen ist in Abbildung 29 für das PS $5,2\mu\text{m}$ -System und in Abbildung 30 für das PS $2,6\mu\text{m}$ -System gezeigt.

Es traten Strukturen mit triangulärer Symmetrie ($n\Delta$, Abbildung 29ACEF sowie Abbildung 30ACDF), Strukturen mit quadratischer Symmetrie ($n\square$, Abbildung 29BC sowie Abbildung 30BE) sowie Übergangsstrukturen mit unterschiedlichen Lagenanzahlen n auf. Erstere entsprechen parallel zu den Substraten orientierten fcc(111)- oder hcp(001)-Kristallflächen, während die $n\square$ -Strukturen fcc(001)-Kristallflächen entsprechen [109]. In Übereinstimmung mit dem Hartkugelfall [109,107] wurde die grundlegende Struktursequenz

$$1\Delta \rightarrow 2\square \rightarrow 2\Delta \rightarrow 3\square \rightarrow 3\Delta \rightarrow 4\square \quad (5.10)$$

für zunehmende reduzierte Anzahllichkeiten η beobachtet (vgl. Abschnitt 3.2).

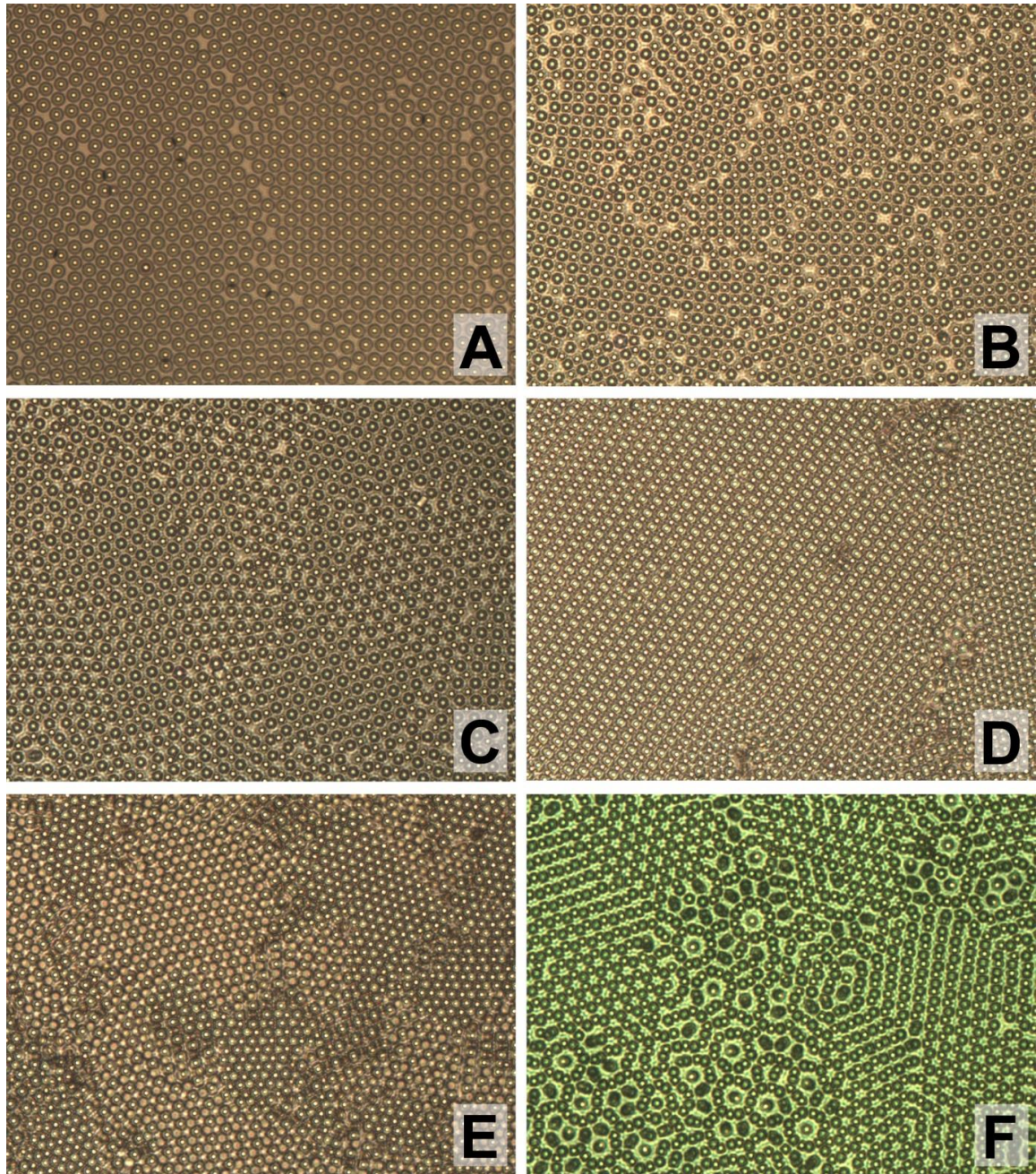


Abbildung 29: Beispiele von kristallinen Strukturen des PS 5,2µm-Systems: 1Δ (A), $2\Box$ (B), Koexistenz von $2\Box$ und 2Δ mit rhombisch verzerrten Bereichen (C), $2hcp\perp$ (zentraler großer Bereich) in Koexistenz mit 2Δ (Bereich am rechten Rand, D), 3Δ mit unterschiedlicher Erscheinung von fcc(111) und hcp(001) (E) sowie kurzlebige Moiré-Rosetten in Koexistenz mit $2hcp\perp$ und 2Δ (F, s. Kapitel 7). (Sichtfeld jeweils $280\times 210\ \mu\text{m}$) [169]

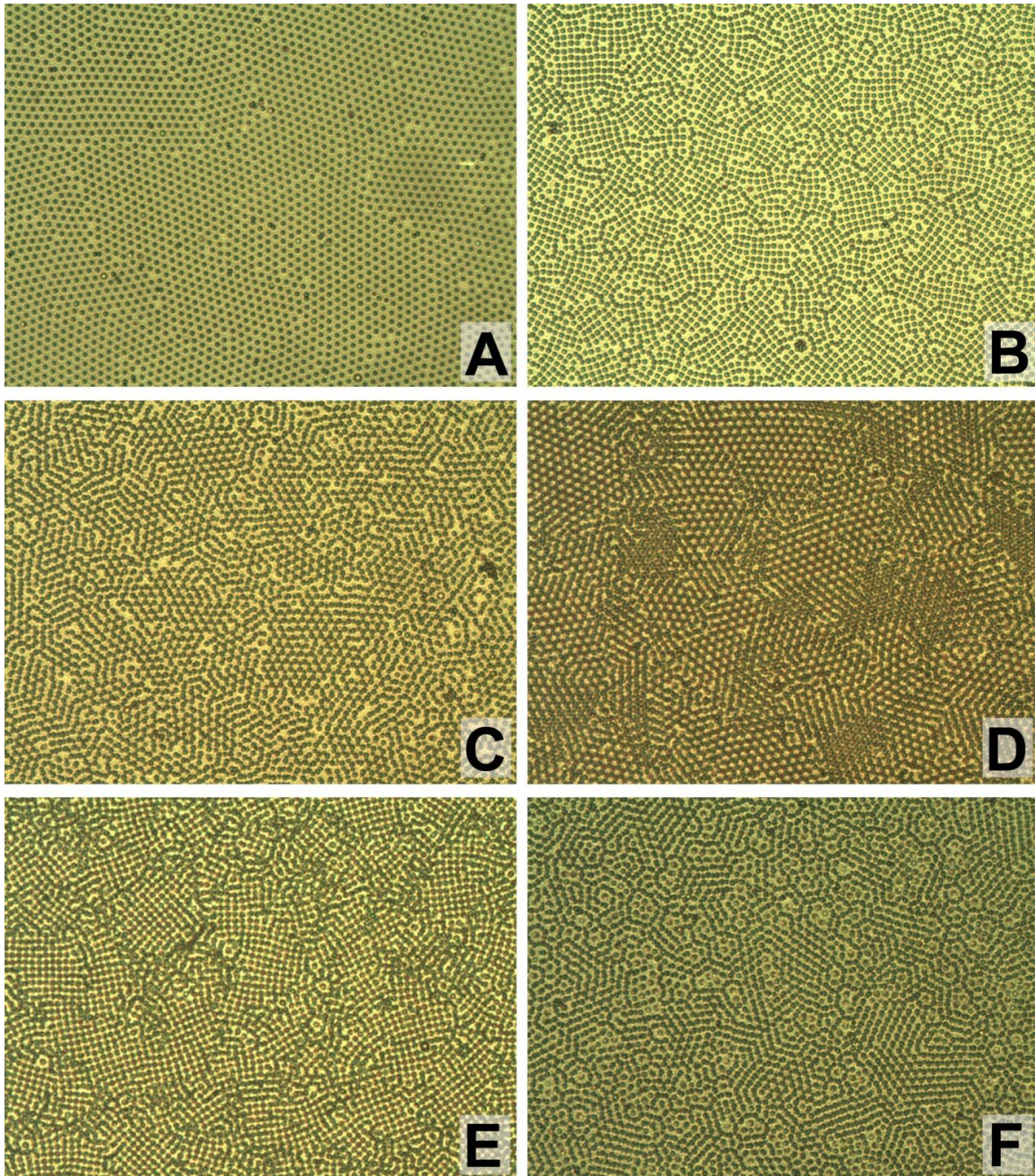


Abbildung 30: Beispiele von kristallinen Strukturen des PS 2,6µm-Systems: 1Δ (A), 2□ (B), 2Δ (C), 3Δ mit unterschiedlicher Erscheinung von fcc(111) und hcp(001) (D), 4□ (E) sowie kurzlebige Moiré-Rosetten in Koexistenz mit 2hcp⊥ und 2Δ (F, s. Kapitel 7). (Sichtfeld jeweils 350×265 µm) [169]

5.2.1 Buckling

Zu den beobachteten Übergangsstrukturen zählen der Linien-Buckling-Übergang (B) von 1Δ nach 2□ (Abbildung 31) [10,115,113,111]. Ein geeignetes Identifikationsmerkmal des Linien-Bucklings ist das Verhältnis des Linienabstands δ zum nächsten Nachbarabstand d_{NN} (vgl. Abbildung 31C): Während dieses $\delta/d_{NN} = 1,73$ für 1Δ beträgt, zeichnet sich B durch $1 < \delta/d_{NN} < 1,73$ aus. Die Übergänge 1Δ → B sowie B → 2□ verlaufen jedoch kontinuierlich, sodass die jeweiligen Strukturen im Experiment aufgrund lokaler

Gitterverzerrungen sowie aufgrund von Fluktuationen nicht strikt voneinander abgegrenzt werden können. Eine Unterscheidung von 1Δ und B ist für $\delta/d_{NN} \geq 1,70$ sowie von B und $2\Box$ für $\delta/d_{NN} \leq 1,05$ praktisch nicht mehr möglich.

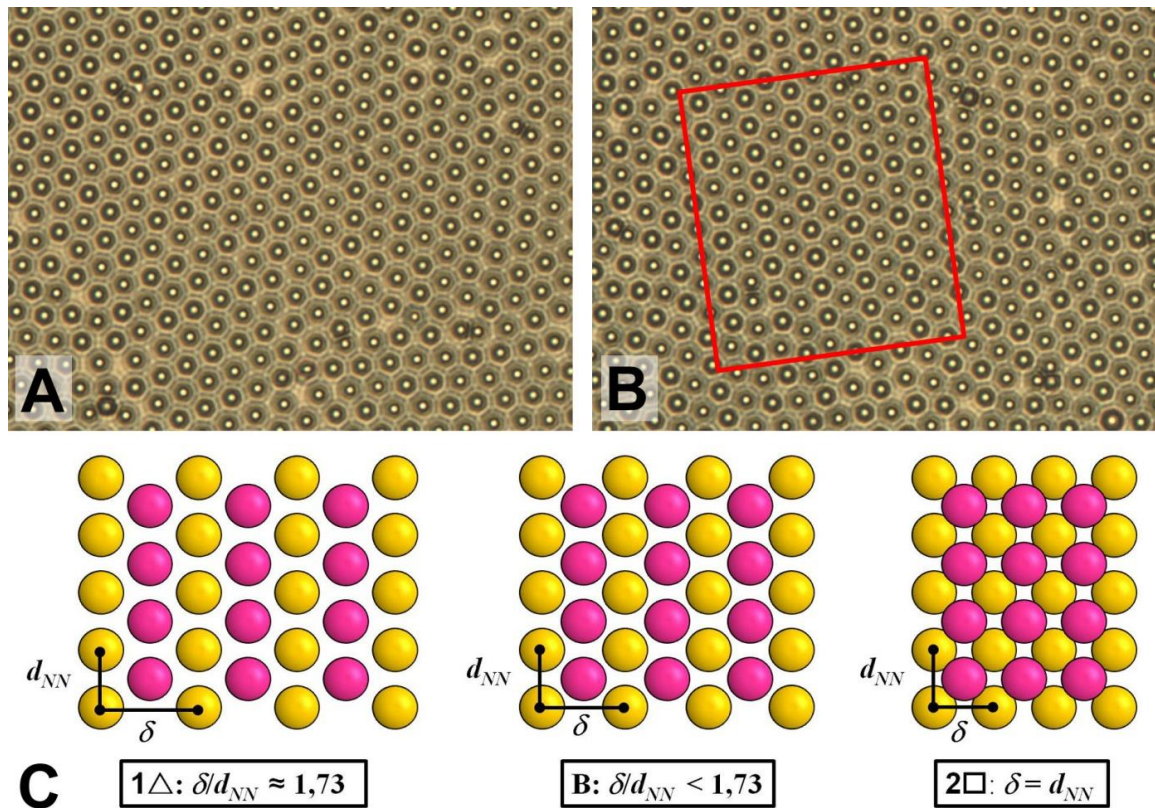


Abbildung 31: Zufalls-Buckling mit $\delta/d_{NN} \sim 1,7$ (A) vs. Linien-Buckling mit $\delta/d_{NN} \approx 1,56$ (B, roter Kasten) im PS $5,2\mu\text{m}$ -System ($175 \times 133 \mu\text{m}^2$); in der schematischen Aufsicht (C) hebt sich die Lage violetter Kugeln in zunehmender lateraler Kompression von 1Δ über B nach $2\Box$ dem Betrachter entgegen.

Die Unterscheidung der Strukturen anhand der Höhenmodulation ist für die hier verwendeten Systeme aufgrund der endlichen Tiefenauflösung erst ab etwa $\delta z > 1\mu\text{m}$ möglich (vgl. Abschnitt 2.2.4). Die Vertikalfluktuationen der Partikel liegen im Bereich der Sedimentationslänge $l_S = k_B T / mg$, wobei m die effektive, um die Auftriebskraft korrigierte Masse eines Partikels sowie g die Erdbeschleunigung bezeichnen. Diese liegt für das PS $5,2\mu\text{m}$ -System bei geringen Abweichungen vom perfekten Dichte-Match ebenfalls im Bereich $l_S > 1\mu\text{m}$ (gegenüber $l_S = 110\text{nm}$ in reinem Wasser), sodass eine trianguläre Monolage 1Δ oft als ein fluktuierendes „Zufalls-Buckling“ erscheint (Abbildung 31A).

Das linienförmige sowie das damit zusammenhängende „Zickzack“-Buckling wurden experimentell schon vielfach in Keilzellen beobachtet [155,107]. Darüber hinaus sieht die Theorie auch ein periodisches „Drei-Lagen-Buckling“ vor [113], dessen Existenz jedoch in der vorliegenden Arbeit experimentell nicht belegt werden konnte.

5.2.2 hcp(100)-Strukturen

Eine weitere Übergangsstruktur besteht in der $nhcp_{\perp}$ -Struktur, welche aus hcp-Kristallen besteht, deren (100)-Kristallflächen parallel zu den Substraten orientiert sind (Abbildung

29D sowie Abbildung 32) [118]. Diese Struktur weist in Aufsicht ebenfalls ein charakteristisches Linienmuster auf, welches in ein Gitter mit rechteckigen Elementarzellen gegliedert ist. Charakteristisch ist ebenso die Höhendifferenz zwischen je zwei benachbarten der vertikal zum Substrat orientierten triangulären Monolagen, welche durch geeignete Defokussierung sichtbar gemacht werden kann (Abbildung 32AB).

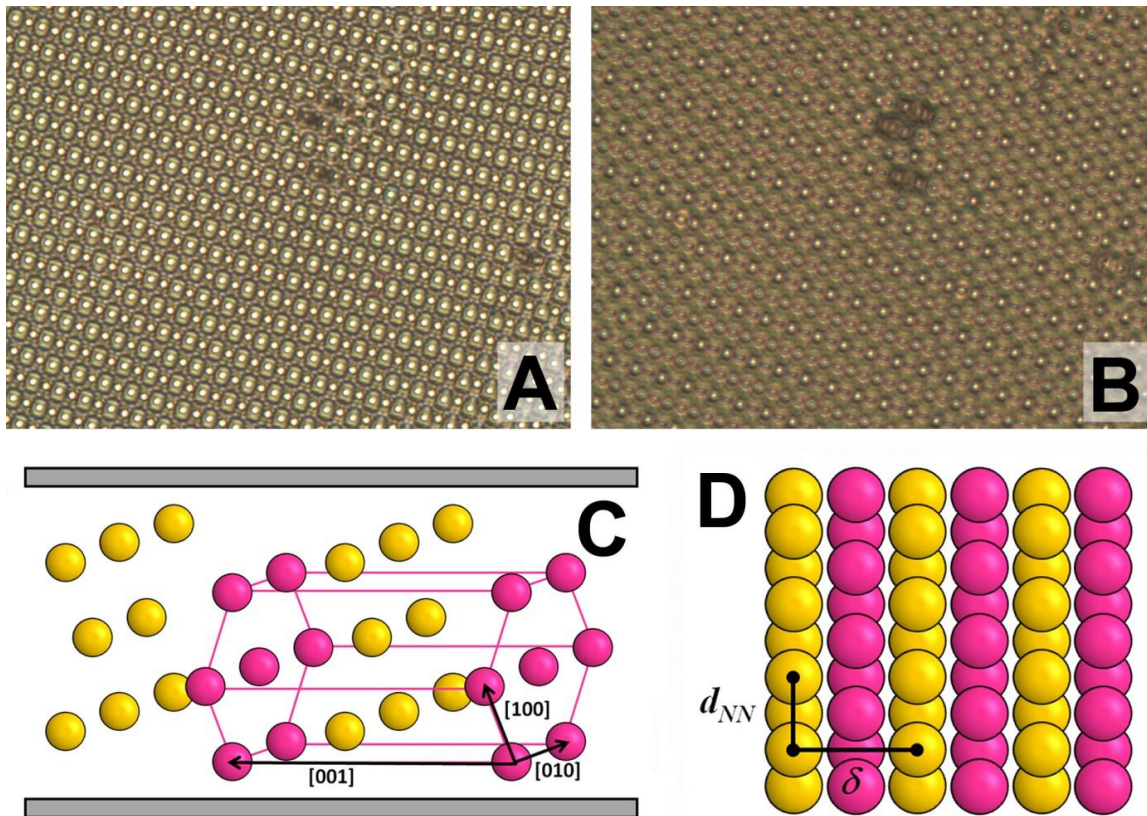


Abbildung 32: 2hcp-⊥-Struktur des PS 5,2µm-Systems bei unterschiedlichen Fokuspositionen (A, B; 175×133 µm²): In (B) manifestiert sich die Höhendifferenz zweier benachbarter Linien in Form von Intensitätsunterschieden. Schematische Seitenansicht mit Elementarzelle und Translationsvektoren der 3hcp⊥-Struktur (C) sowie Aufsicht auf eine hcp⊥-Struktur (D).

Wesentliches Identifikationsmerkmal ist wieder das Verhältnis der Nachbardistanzen δ und d_{NN} in [001]- bzw. [010]-Richtung (vgl. Abbildung 32C): Idealerweise entspricht $\delta = \sqrt{2/3} \cdot d_{NN} \approx 1,63 \cdot d_{NN}$ der doppelten Höhe des Tetraeders mit Kantenlänge d_{NN} . Im vorliegenden Fall offener Strukturen wurden Abweichungen vom Idealwert im Bereich $\delta/d_{NN} \sim 1,63 \pm 0,05$ festgestellt, was eine Adaption der Struktur an unterschiedliche Zellhöhen sowie angrenzende Kristalle erlaubt. Eine Verwechslungsgefahr mit der (110)-Ebene einer offenen bcc-Struktur besteht jedoch nicht, da in diesem Falle die Vertikalebene nicht triangulär geordnet sind und das Verhältnis $\delta/d_{NN} = 1,41$ beträgt. Eine solche wurde in diesen Experimenten auch nicht gefunden.

Unter der Bezeichnung *nhcp-like* firmieren in der Literatur mehrere weitere, von *nhcp*⊥ abgeleitete Strukturen [119,108], welche sich durch ungleiche Linienabstände δ sowie alternierende Quadrat- und Dreiecksmuster auszeichnen. Es handelt sich dabei um weitere Übergangsstrukturen zwischen $n\Delta$ und *nhcp*⊥ sowie zwischen *nhcp*⊥ und $n\Box$.

Entsprechende Gleichgewichtsstrukturen wurden hier ebenfalls nicht identifiziert (vgl. Abschnitt 5.2.5).

5.2.3 Rhombische Strukturen

Rhombische Strukturen nR sind diejenigen Übergangsstrukturen, welche zwischen $n\square$ und $n\Delta$ vermitteln [123,107,114]. Dabei wird zwischen der rhombisch-zentrierten Phase nR_A und der rhombisch-dezentrierten Phase nR_B unterschieden (Abbildung 33C). Erstere geht kontinuierlich durch laterale Scherung aus $n\square$ hervor. Letztere geht kontinuierlich in $n\Delta$ über. Zwischen nR_A und nR_B jedoch liegt möglicherweise ein Phasenübergang erster Ordnung, welcher mit einem Dichtesprung einhergeht [114].

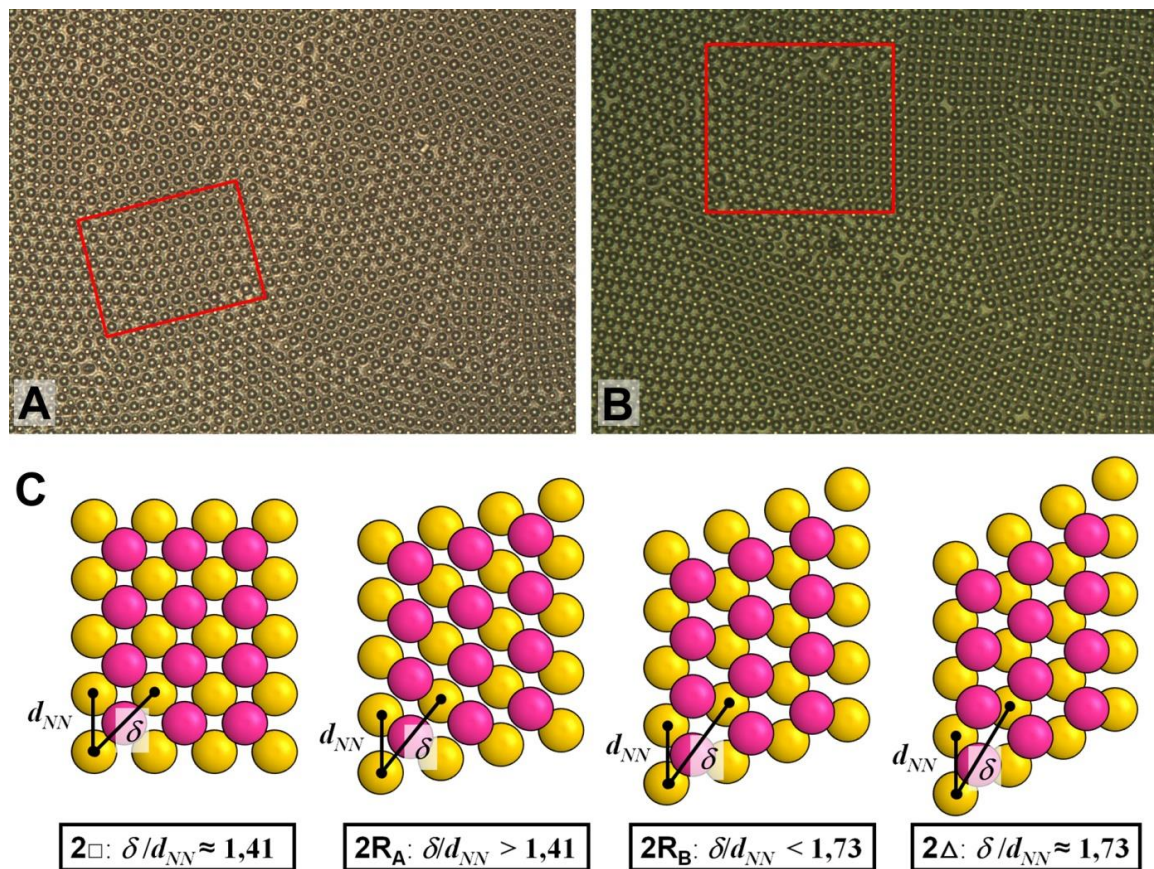


Abbildung 33: Andeutungen einer rhombischen Struktur $2R_B$ (A, roter Kasten, $350 \times 265 \mu\text{m}^2$) sowie einer rhombisch zentrierten Struktur $2R_A$ (B, roter Kasten, $350 \times 265 \mu\text{m}^2$) in Koexistenz mit $2\square$ und 2Δ im PS $5,2 \mu\text{m}$ -System auf Quarz; schematische Aufsicht des Übergangs von $2\square$ über $2R_A$ und $2R_B$ nach 2Δ durch zunehmende Scherung (C).

Im Rahmen dieser Experimente gab es nur zweifelhafte Hinweise auf die Existenz einer rhombischen Phase, welche zwischen Quarzoberflächen beobachtet wurden. Lediglich im Übergang von $2\square$ nach 2Δ wurden kleine geordnete Bereiche beobachtet, welche sich einer solchen zuordnen lassen könnten (Abbildung 33AB). Problematisch ist jedoch, dass diese Bereiche nur geringe Ausdehnungen besitzen und kommensurabel zwischen den Strukturen $2\square$ und 2Δ vermitteln, welche ihrerseits ebenfalls kommensurabel in Koexi-

stanz stehen. Möglicherweise handelt es sich um metastabile Strukturen aufgrund von lokalen Gitterverzerrungen, welche das System in Kauf nimmt, um die in den Korngrenzen enthaltene Grenzflächenenergie zu reduzieren [175]. Es erscheint plausibel, dass diese Energie im Falle geordneter und insbesondere kommensurabler Korngrenzen erniedrigt ist gegenüber dem Fall einer ungeordneten Korngrenze.

Es besteht eine gewisse Verwechslungsgefahr zwischen nR_A und $nhcp\perp$, falls im letzteren Falle die typischen Höhenunterschiede benachbarter Linien nicht auflösbar sind, da dann beide Strukturen unter einem Rautenmuster erscheinen. Während für $nhcp\perp$ jedoch das Verhältnis $\delta d_{NN} \approx 1,63$ beträgt, liegt dieses für nR_A in einem weiten Bereich zwischen $\delta d_{NN} = \sqrt{2} \approx 1,41$ und $\delta d_{NN} < \sqrt{3} \approx 1,73$, was für die Grenzfälle $n\Box$ bzw. $n\Delta$ gilt. Auch die Umgebung bietet Informationen für eine Zuordnung: Tritt die fragliche Struktur in Koexistenz mit $n\Delta$ und $(n+1)\Box$ auf, so handelt es sich wahrscheinlich um $nhcp\perp$. Darüber hinaus ist für nR_A eine kontinuierliche Zunahme des Scherwinkels zu erwarten, während $nhcp\perp$ nahe an der 60° -Symmetrie bleibt. Unter Berücksichtigung aller genannten Aspekte konnte hier keine rhombische Struktur im Sinne einer Gleichgewichtsstruktur eindeutig belegt werden.

5.2.4 Fluide Strukturen

Beispiele für fluide Gleichgewichtsstrukturen im Monolagen- und Doppellagenbereich sind in Abbildung 34 gezeigt.

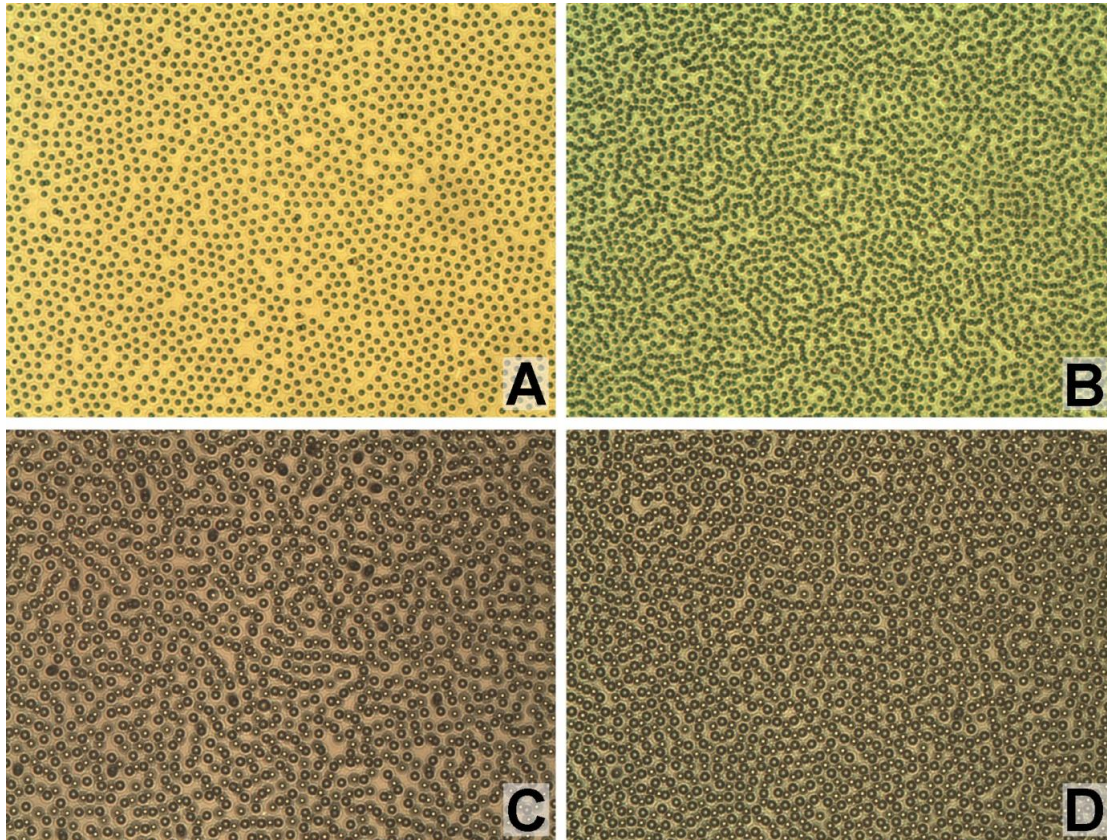


Abbildung 34: Fluide Strukturen: Monolagen- (A) und Doppellagenfluid (B) des PS 2,6 μ m-Systems, Doppellagenfluid (C) sowie Fluid-Kristall-Koexistenzbereich (D) des PS 5,2 μ m-Systems. (Maßstab: 350 \times 265 μ m²)

Die augenfälligen, aus Fluktuationen hervorgegangenen ‚Löcher‘ in der Monolagenstruktur (A) sind nicht ortsfest, sodass diese nicht auf Heterogenitäten in der Beschaffenheit der Substratoberflächen zurückzuführen sind. Die fluiden Doppellagenstrukturen (B, C) sind auf den experimentellen Zeitskalen stabil und unterliegen insbesondere keiner gravitationsbedingten Kompression, welche in Systemen ohne Dichteanpassung (vgl. Kapitel 7) zu kristallinen Sedimentationslagen führt. Die Partikel scheinen für die gezeigten, nahe dem Gefrierübergang befindlichen Systeme in ausgeprägten Lagen angeordnet zu sein anstatt gleichmäßig über die Zellhöhe verteilt zu sein. Bemerkenswert sind die augenfälligen ‚Linien‘-Strukturen von abwechselnd in der oberen und der unteren Lage befindlichen Partikeln, welche jeweils visuell überlappen. Die Abbildung 34D zeigt die Koexistenz der fluiden mit den kristallinen Doppellagenstrukturen $2\Box$ bzw. 2Δ .

5.2.5 Driftinduzierte Strukturen

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass zwischen zwei Quarzoberflächen im Übergang zwischen $3\Box$ und 3Δ sowie zwischen $4\Box$ und 4Δ einzelne Beobachtungen weiterer Strukturen gemacht wurden, welche sich durch eine durch Symmetriebrechung bedingte Vorzugsrichtung auszeichnen (Abbildung 35). Diese waren jedoch nicht reproduzierbar und standen unter dem deutlichen Einfluss lateraler Drift ($v_{Drift} \sim 10\mu\text{m}/\text{min}$), sodass diese als Kandidaten für Gleichgewichtsstrukturen verworfen wurden.

Die beiden gezeigten Strukturen zeichnen sich in Aufsicht durch alternierende Abfolgen von rechteckigen bzw. dreieckigen Anordnungen nächster Nachbarn aus. Diese Erscheinung ist charakteristisch für prismatische Strukturen nP . Bei diesen handelt es sich um eine weitere Klasse von Übergangsstrukturen, welche aus experimentellen Systemen im Hartkugellimit bekannt sind [115,107,117]. Die hochsymmetrischen Strukturen $n\Delta$ und $n\Box$ zerfallen dabei in längliche prismenförmige Blöcke, welche im Wesentlichen durch Vertikalverschiebung und gegebenenfalls auch durch laterale Verschiebung sowie Verkipfung eine Adaptierung des Systems an besondere Zellhöhen erlauben. Hierdurch wird die Packungsdichte optimiert, was insbesondere in Keilzellen die Bildung kristalliner Strukturen induziert. In Übereinstimmung damit sehen theoretische Vorhersagen ausgeprägte Prismenphasen vor allem im Bereich stark abgeschirmter Wechselwirkung vor [122].

Aus den Mikroskopaufnahmen sind die Partikelpositionen aufgrund des visuellen Überlapps nicht klar bestimmbar. Die Symmetrie der in Abbildung 35B gezeigten Struktur weist jedoch Ähnlichkeit mit einer in [155] (S. 163) dokumentierten Prismenphase aus dem Übergang $n\Box \rightarrow n\Delta$ auf. Bei der in Abbildung 35A gezeigten Struktur handelt es sich möglicherweise um eine hcp(011)-Struktur. Die visuelle laterale Versetzung der tiefer liegenden Partikel deutet eine schräge, von der Vertikalen abweichende Stapelung der Partikel an. In Keilzellen wurde dieser Strukturtyp ebenfalls für den Übergang $n\Box \rightarrow n\Delta$ belegt [117,108].

Die Übergänge zu $3\Box$ und 3Δ scheinen kommensurabel zu sein. Dies ist mit dem Szenario der Entstehung durch laterale Kompression der symmetrischen Ausgangsstruk-

turen aufgrund einer Drift vereinbar, durch welche die prismatischen Blöcke aufgeworfen werden.

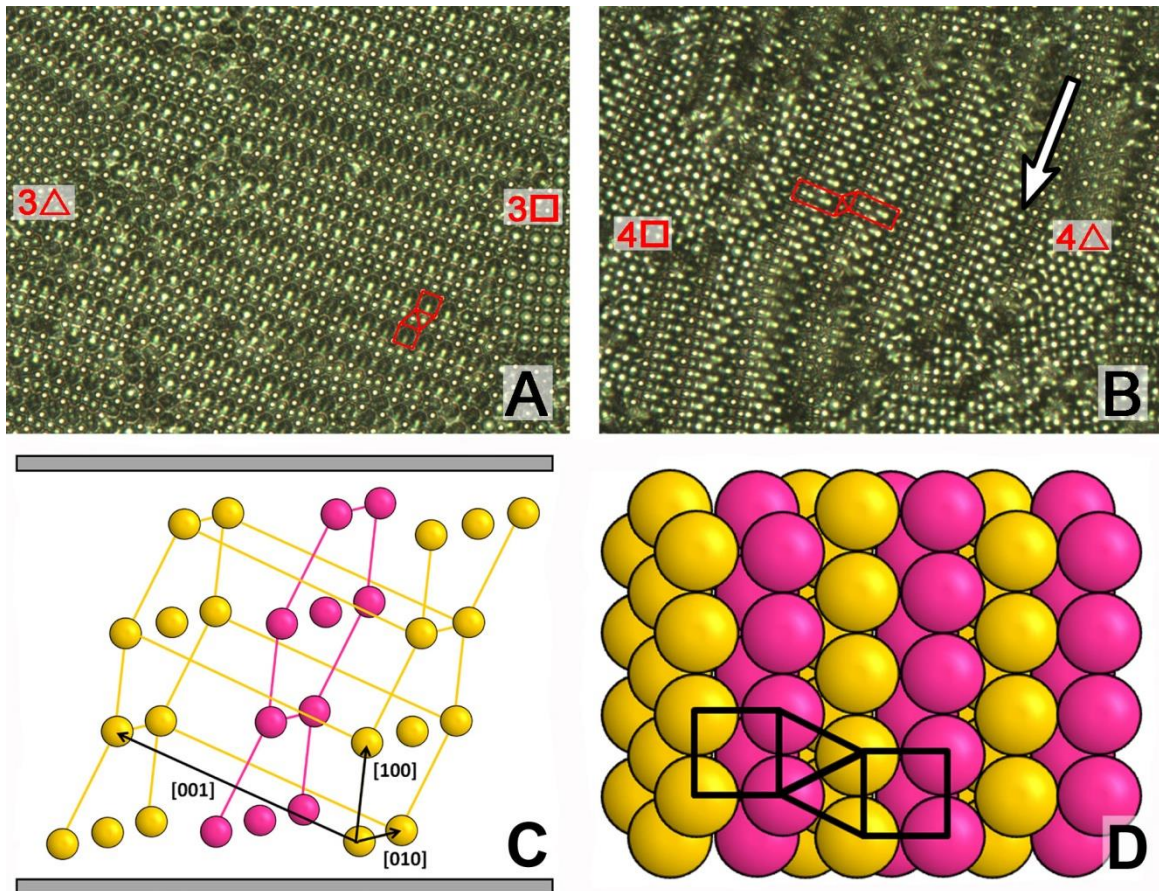


Abbildung 35: Komplexe Strukturen mit Vorzugsrichtung im Übergang $3\Box \rightarrow 3\Delta$ (A) sowie $4\Box \rightarrow 4\Delta$ (B, beide $250 \times 190 \mu\text{m}^2$); derartige Strukturen traten unter lateraler Drift (A: Richtung nicht dokumentiert; B: Richtung gemäß Pfeil) auf und waren nicht reproduzierbar, weshalb sie nicht als Gleichgewichtsstrukturen angesehen wurden. Die Symmetrie der zum Substrat parallelen Schnittfläche der in (A) gezeigten Struktur (rote Elemente) gleicht der Aufsicht einer hcp(011)-Struktur [108] (C: Schematische Seitenansicht; D: Schematische Aufsicht).

5.3 Experimentelle Phasendiagramme

Die in Abbildung 36, 37 und 38 dargestellten experimentellen Phasendiagramme fassen die Abhängigkeit der beobachteten kristallinen Gleichgewichtsstrukturen von den jeweils herrschenden Parametern η und λ zusammen. Die gezeigten Datenpunkte wurden unter stark entsalzten Bedingungen ($c_S < 0,3 \mu\text{mol/l}$) aufgenommen. Bei den Messungen wirkte sich die Variation der Zellhöhe d sehr viel stärker aus als die Variation von n_P sowie von c_S . Daher sind die Messpunkte aufgrund der Proportionalitäten $\lambda \sim d$ und $\eta \sim d^3$ grob entlang von Kurven verteilt, welche Kubikwurzeln entsprechen. Die mit zunehmenden d beobachtete Sequenz kristalliner Strukturen lautet für beide Systeme

$$1\Delta \rightarrow B \rightarrow 2\Box \rightarrow 2\Delta \rightarrow 2\text{hcp}\perp \rightarrow 3\Box \rightarrow 3\Delta \rightarrow 3\text{hcp}\perp \rightarrow 4\Box. \quad (5.11)$$

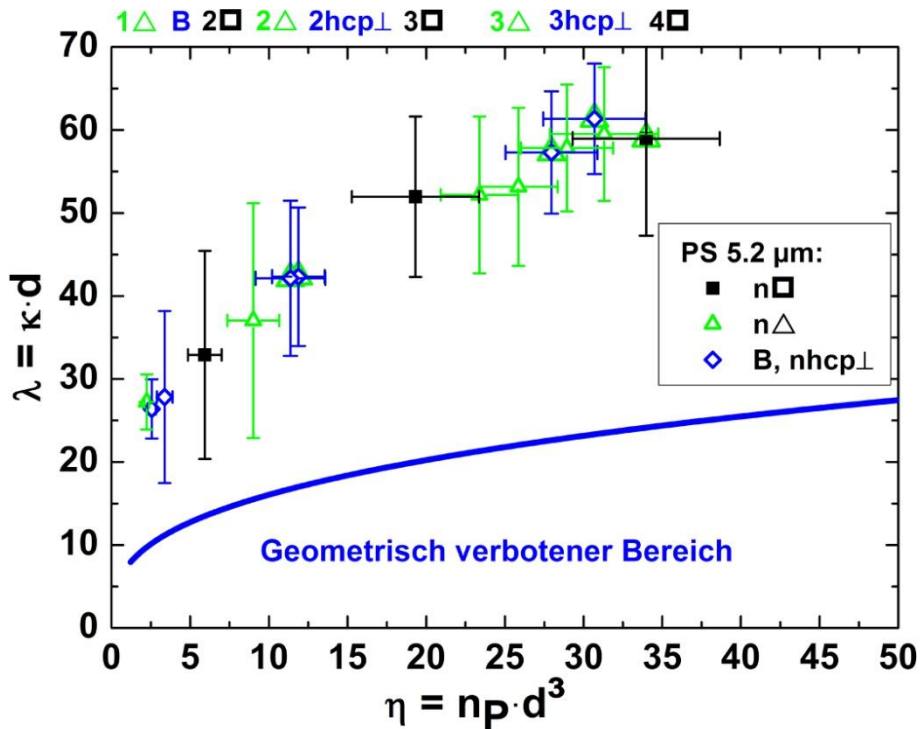


Abbildung 36: Messpunkte der kristallinen Gleichgewichtsphasen des PS 5,2 μm -Systems zwischen anionischen, Polyelektrolyt-beschichteten Substraten mit farblicher Codierung unterschiedlicher Struktursymmetrie (schwarz: n \square ; grün: n Δ ; blau: B, nhcp \perp); der Bereich unter der blauen Linie ist nicht zugänglich bedingt durch die maximal erreichbare Packungsdichte harter Kugeln. [169]

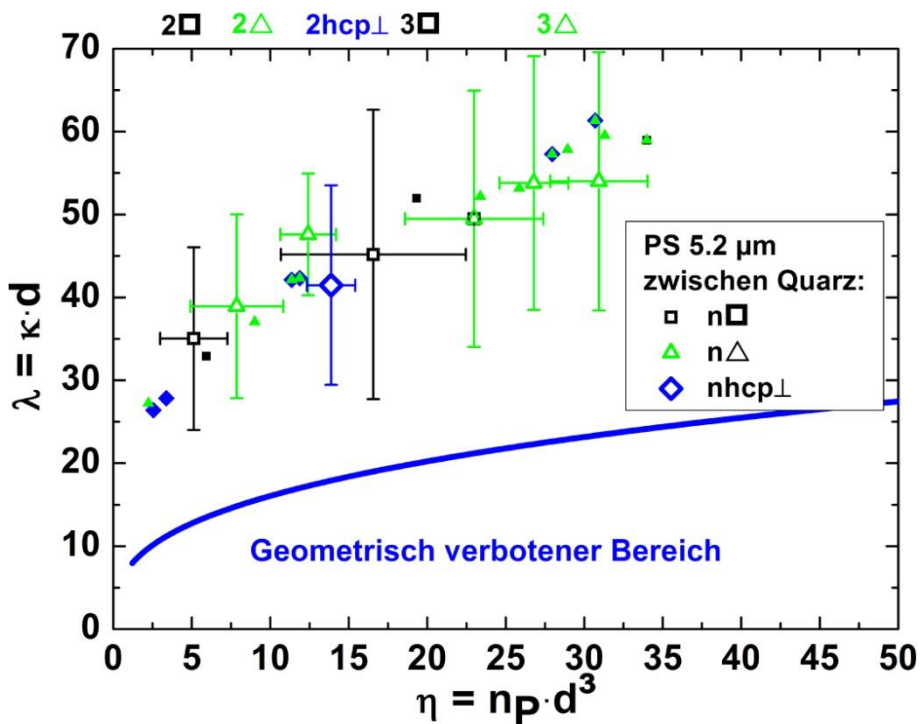


Abbildung 37: Messpunkte der kristallinen Gleichgewichtsphasen des PS 5,2 μm -Systems zwischen Quarzoberflächen (große Symbole mit Fehlerbalken); zum Vergleich sind die Messpunkte aus Abbildung 36 durch kleine Symbole ohne Fehlerbalken dargestellt.

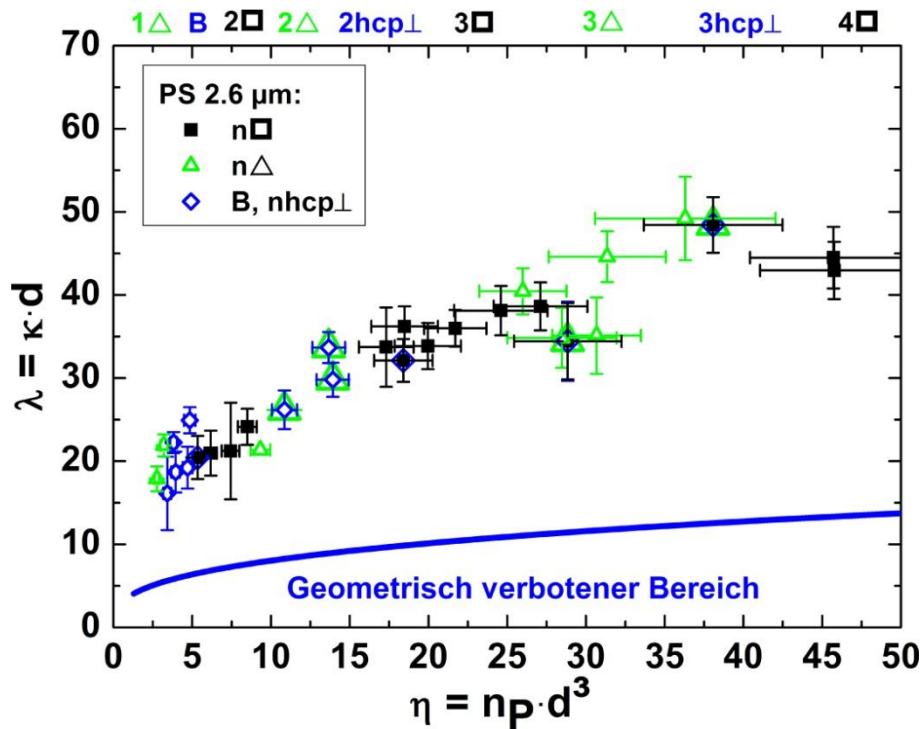


Abbildung 38: Messpunkte der kristallinen Gleichgewichtsphasen des PS 2,6 μm -Systems zwischen anionischen, Polyelektrolyt-beschichteten Substraten mit farblicher Codierung unterschiedlicher Struktursymmetrie (schwarz: n_{\square} ; grün: n_{\triangle} ; blau: B, $nhcp_{\perp}$); der Bereich unter der blauen Linie ist nicht zugänglich bedingt durch die maximal erreichbare Packungsdichte harter Kugeln. [169]

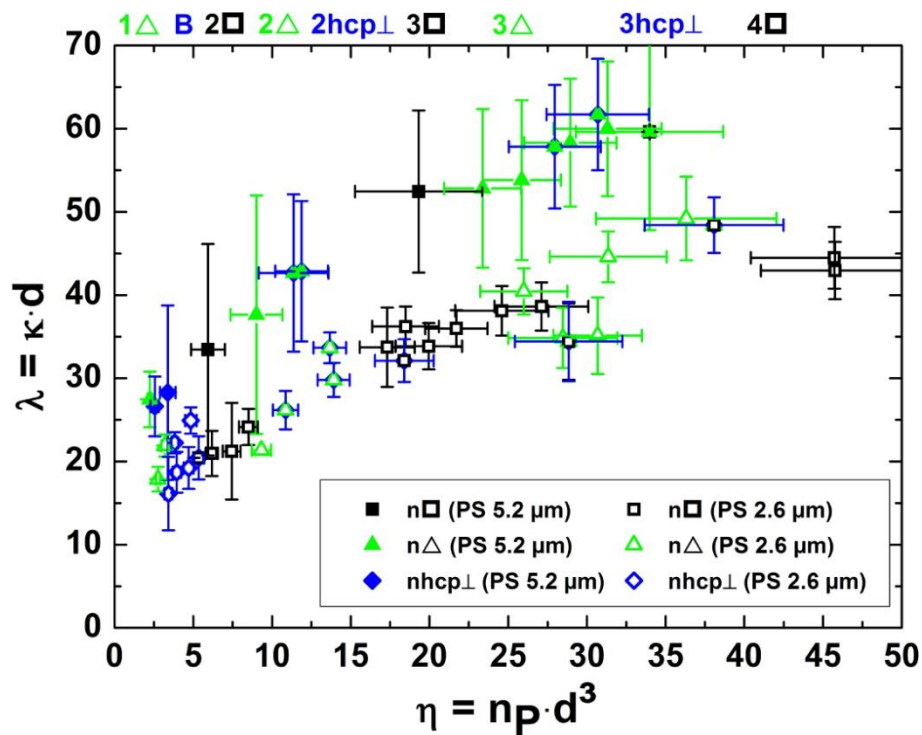


Abbildung 39: Überlagerung der Diagramme aus Abbildung 36 und Abbildung 38.

In den Diagrammen ist schematisch jeweils ein unzugänglicher Bereich gekennzeichnet, in welchem die maximale Packungsdichte harter Kugeln überschritten würde. Der maxi-

male Volumenbruch von wenigen Lagen harter sphärischer Partikel zwischen harten, planparallelen Wänden liegt im Bereich von $\varphi \sim 60\%$, variiert jedoch in Abhängigkeit vom Verhältnis zwischen Partikelradius a und Zellhöhe d . Zur Berechnung der eingezeichneten Grenzlinie wurde ferner das absolute Minimum der Ionenkonzentration $c = 2 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$ entsprechend der Autoprotolyse von Wasser bei verschwindender Salzkonzentration $c_S = 0$ angenommen. Die experimentell gemessenen Datenpunkte liegen deutlich oberhalb dieser Linie, da die starke elektrostatische Repulsion bei geringen c_S keine hohen Volumenbrüche zulässt.

Die Abbildung 37 zeigt eine gute Übereinstimmung der für das PS 5,2 μm -System zwischen blanken Quarzoberflächen gewonnenen Resultate mit denen aus Abbildung 36. Die größeren Fehlerbalken resultieren aus der ungenaueren Messung der Zellhöhe d , welche nur in definierten, mit Gold beschichteten Bereichen in der näheren Umgebung möglich waren.

Die kleineren Fehlerbalken in Abbildung 38 resultieren insbesondere aus der präziseren Messung von d aufgrund der offeneren Kristallstrukturen des PS 2,6 μm -Systems. Die Abbildung 39 zeigt die Überlagerung der Diagramme aus Abbildung 36 und Abbildung 38.

In der Abbildung 40 sind neben den Messpunkten, welche mit kristallinen Strukturen korrespondieren (schwarz), auch solche dargestellt, welche fluiden Mono- und Doppellagenstrukturen entsprechen (rot). Diese wurden teilweise bei höheren Salzkonzentrationen $c_S < 0,5 \mu\text{mol/l}$ aufgenommen. Konsequenterweise liegen die Datenpunkte der fluiden Strukturen bei größeren λ bezogen auf die kristallinen Phasen, was einer geringeren Wechselwirkungsstärke entspricht.

Aus Abbildung 40 geht hervor, dass die experimentellen Datenpunkte der kristallinen Strukturen nahe an der Fluid-Kristall-Phasengrenzlinie liegen. Insbesondere für das PS 5,2 μm -System sind die Messpunkte im Fehlerbalken der jeweils anderen Phase enthalten. Weitere Messungen bei höheren $c_S > 0,3 \mu\text{mol/l}$ führten regelmäßig in den fluiden Bereich und waren daher uninteressant.

Die Phasengrenzlinien beider Systeme scheinen nicht identisch zu sein: Die Messpunkte kristalliner Phasen des PS 5,2 μm -Systems liegen im Bereich der fluiden Phase des PS 2,6 μm -Systems. Ebenso erscheint die Verteilung der kristallinen Phasen des PS 5,2 μm -Systems längs der η -Achse leicht gestaucht gegenüber der des PS 2,6 μm -Systems (vgl. Abbildung 39B). Abgesehen von möglichen systematischen Fehlern dürften diese Abweichungen eher durch Unterschiede der intrinsischen Systemeigenschaften bedingt sein. Beispielsweise spiegeln sich zwar die Geometrie und die interpartikuläre Wechselwirkung in den zur Beschreibung des Systems verwendeten Parametern η und λ wider, nicht jedoch die Wechselwirkung zwischen den Partikeln und den Wänden, welche von den jeweiligen Oberflächenladungsdichten abhängen (vgl. Abschnitt 5.4).

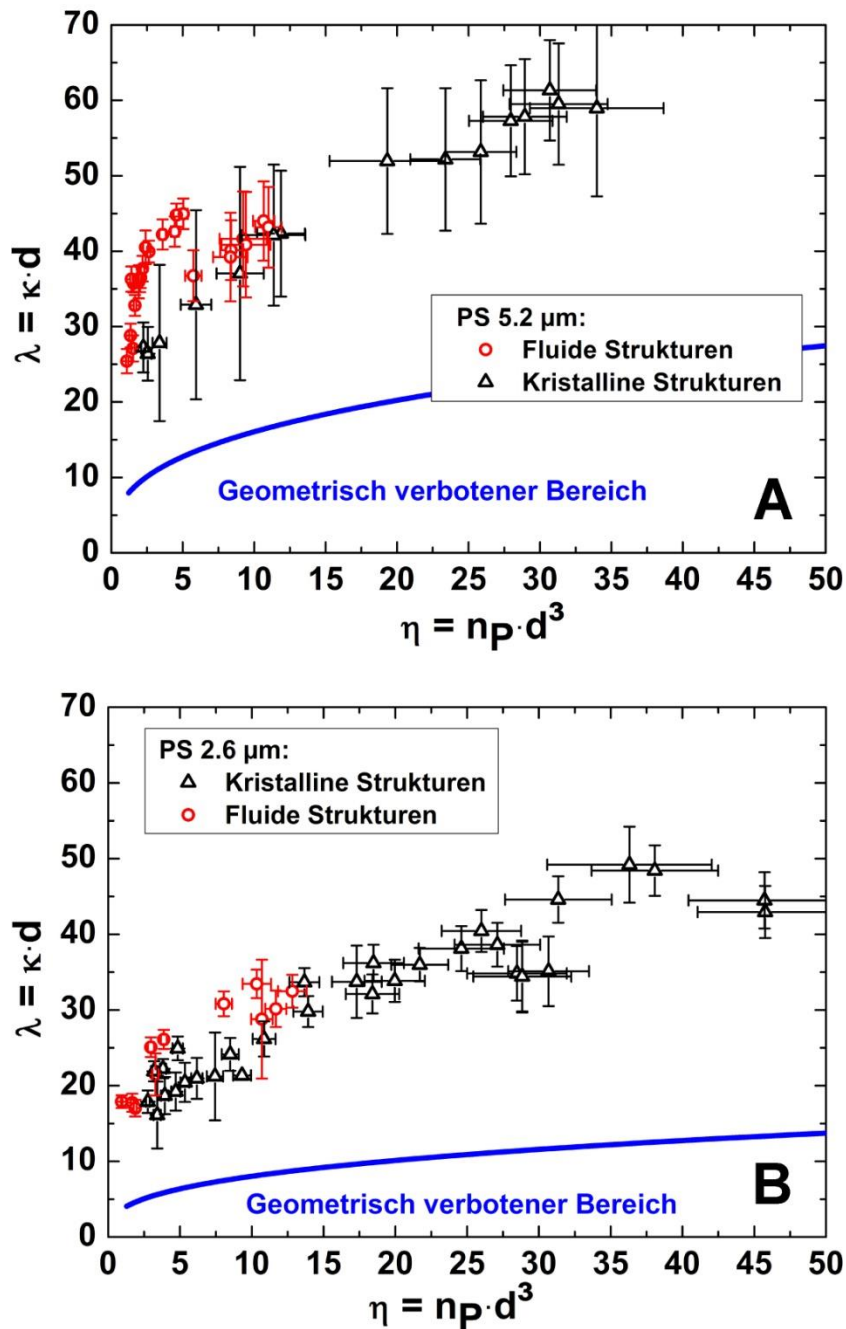


Abbildung 40: Messpunkte der kristallinen (schwarz) sowie der fluiden Gleichgewichtsphasen (rot) des PS 5,2 μm -Systems (A) sowie des PS 2,6 μm -Systems (B) zwischen anionischen, Polyelektrolyt-beschichteten Substraten; der Bereich unter der blauen Linie ist nicht zugänglich bedingt durch die maximal erreichbare Packungsdichte harter Kugeln. [169]

Fluide Strukturen im Bereich von mehr als zwei Lagen sowie kristalline Strukturen mit mehr als vier Lagen wurden nicht quantitativ ausgewertet, da die damit verbundenen hohen Flächenanzahldichten n_A weder eine genaue Messung des Plattenabstands d noch ein genaues Auszählen der Partikelzahl N aufgrund zu vieler visuell überlappender Partikel erlaubten. Fluktuationen machten darüber hinaus kristalline Strukturen schwerer identifizierbar, und hinreichend große, für eine Analyse geeignete Körner formierten sich nicht mehr in sinnvollen Zeitintervallen, in welchen von Gleichgewichtsstrukturen ausgegangen werden kann.

Die Präparation bei größeren Volumenbrüchen zur Untersuchung der kristallinen Phasen zwischen der Schmelzlinie und dem unzugänglichen Bereich gestaltete sich als problematisch. Insbesondere war eine Präparation des PS 5,2 μ m-Systems bei $\phi > 12\%$ nicht möglich aufgrund der zunehmenden Zähflüssigkeit der Suspension, was zu Verstopfungen im Präparationskreislauf führte. Daher erscheinen weitere Experimente unter Verwendung kleinerer Partikel mit vergleichbarer Wechselwirkungsstärke sinnvoll.

Der Fehlerbalken des Parameters η resultiert aus dem visuellen Überlapp der Partikel im mikroskopischen Sichtfeld, welcher über den Fehler der lokal bestimmten Teilchendichte n_p sowie der Zellhöhe d auch die Unsicherheit des Wechselwirkungsparameters λ beeinflusst. Letztere ist außerdem vom Fehler der gemessenen Salzkonzentration c_S abhängig, welche wiederum durch die Kalibration der Leitfähigkeitsmesszelle sowie durch die grundsätzliche Unsicherheit bedingt ist, dass c_S nicht *in situ* und gleichzeitig mit der Strukturgeometrie bestimmt werden kann.

Systematische Fehler in c_S können resultieren aus lokaler Salzkontamination, z. B. aufgrund des Vorhandenseins winziger Ionentauscherfragmente im Bereich der Messzelle, welche als Ionenquellen fungieren (vgl. Kapitel 8), sowie aus der Tatsache, dass es sich um Leitfähigkeitsmessungen im Bulk handelt. Die Gegenionen der geladenen Wände könnten hingegen die Wechselwirkungsstärke in der Zelle abhängig von d beeinflussen. Weitere systematische Fehler können aus einer gravitationsbedingten Kompression der Struktur resultieren bedingt durch Abweichungen von der perfekten Dichteanpassung. Für lokale thermische Effekte, welche z. B. durch die Mikroskopbeleuchtung induziert worden sein könnten, gab es keine Anzeichen. Thermophoretische Migration der Partikel [176] aufgrund eines Temperaturgradienten, welcher mit einer örtlichen Variation der interpartikulären Wechselwirkung [177] sowie weiterer physikalischer Größen verknüpft wäre, waren bei Variation der Beleuchtungsintensität nicht offensichtlich.

5.4 Theoretische Modellierung

Bei den theoretischen Betrachtungen, welche komplementär zu den Experimenten dieser Arbeit von E. C. Oğuz an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt wurden [169], handelt es sich um ‘lattice sum minimizations’ (dt. „Gittersummenminimierung“), in welchen für vielfältige Strukturvorschläge die jeweilige Gitterenergie U berechnet wurde. Diejenige Struktur, welche für gegebene physikalische Parameter die minimale Energie U besitzt, wird als Gleichgewichtsstruktur angesehen. Entropische Beiträge zur Freien Energie $F = U - T.S$ wurden im Sinne eines effektiven Grundzustands ($T = 0$) vernachlässigt. Diese Näherung ist dann zur Beschreibung des experimentellen Systems brauchbar, sobald die typische Paarwechselwirkungsenergie $V(r) \gg k_B T$ bei typischen Partikeldistanzen r sehr viel größer als die thermische Energie $k_B T$ ist [114]. Strukturvorschläge bestanden im vorliegenden Fall aus in zwei Dimensionen periodisch angeordneten Elementarzellen in Form von Parallelepipeden, welche Basen von bis zu sechs Partikeln beinhalteten. Die horizontalen und vertikalen Positionen der Partikel innerhalb der Elementarzelle wurden für unterschiedliche Strukturvorschläge variiert.

Es wurde eine Paarwechselwirkungsenergie $V(r)$ vom Yukawa-Typ

$$V(r) = V_0 \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa r} \quad (5.12)$$

betrachtet. Die Verknüpfung des Vorfaktors V_0 mit experimentellen Parametern erfolgte gemäß

$$V_0 = \frac{Z^*{}^2 e^2 \kappa}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \right)^2. \quad (5.13)$$

Die potentielle Energie $V_C(z)$ eines Partikels im symmetrischen Potential zwischen den geladenen Wänden wurde durch

$$V_C(z) = W_0 \cosh(\kappa z) \quad (5.14)$$

beschrieben, wobei der Vorfaktor gegeben ist durch [89]

$$W_0 = \frac{2Z^* e^2}{\epsilon_0} \sigma_W \frac{e^{\kappa a}}{\kappa(1 + \kappa a)} e^{-\frac{\kappa d}{2}}. \quad (5.15)$$

Hierin bezeichnen z die Vertikalposition des Partikels (welches sich bei $z = 0$ exakt in der Mitte zwischen beiden Wänden befindet) und σ_W die Flächenladungszahldichte der Wand. Das Verhältnis

$$\nu = \frac{\sigma_W}{\sigma_P} \quad (5.16)$$

von σ_W und der Flächenladungszahldichte $\sigma_P = Z^*/4\pi a^2$ der Partikel ist ein für die Modellierung essentieller wie auch variabler Systemparameter, der in das Verhältnis

$$\Gamma = \frac{W_0}{V_0} = 2\nu \frac{1 + \kappa a}{(\kappa a)^2} e^{-\kappa(a+d/2)} \quad (5.17)$$

der Wechselwirkungsstärken eingeht. Anhand der Effektivladung Z^* der in den Experimenten verwendeten Partikeln, welche aus den Leitfähigkeitsmessungen bekannt sind, der Partikelradien a , welche vom Hersteller zertifiziert sind und durch mikroskopische Vermessung eingetrockneter Monolagen bestätigt worden waren, sowie der gemäß Abschnitt 5.1.3 abgeschätzten effektiven Wandladungen σ_W ergeben sich Ladungsverhältnisse im Bereich $\nu \sim 0,3-0,6$.

In der Tabelle 3 sind die wesentlichen experimentellen Parameter des PS 5,2 μm - und des PS 2,6 μm -Systems zusammengestellt. Für die Simulationen wurde im Wesentlichen ein konstanter Wert $\nu = 0,4$ verwendet, wobei Variationen zwischen $\nu = 0,1$ und $\nu = 0,5$ keine signifikant abweichenden Ergebnisse zeigten.

	PS 5,2 μm (Experiment)	PS 5,2 μm (Theorie)	PS 2,6 μm (Experiment)	PS 2,6 μm (Theorie)
a	2,6 μm	-	1,3 μm	-
Z^*	200.000 \pm 50.000	-	42.000 \pm 11.000	-
σ_P	(2,4 \pm 0,6) $\times 10^{-3}/\text{nm}^2$	-	(2,0 \pm 0,5) $\times 10^{-3}/\text{nm}^2$	-
κ	1,8-3,0/ μm	-	1,8-3,0/ μm	-
κa	4,7-7,8	6	2,3-3,9	3
σ_w	0,7-1,2 $\times 10^{-3}/\text{nm}^2$	-	0,7-1,2 $\times 10^{-3}/\text{nm}^2$	-
ν	0,4 \pm 0,1	0,4	0,5 \pm 0,1	0,4

Tabelle 3: Experimentelle sowie in den theoretischen Simulationen angenommene Parameter.

In Abbildung 41 sind die für beide Systeme zwischen $2\Box$ und $4\Box$ berechneten Phasendiagramme zusammen mit den experimentellen Datenpunkten analog zu Abbildung 36 dargestellt. Sowohl in der Lage der kristallinen Phasen als auch in den überhaupt auftretenden Strukturen zeigt sich jeweils eine vernünftige Übereinstimmung. Aufgrund der Annahme $T = 0$ treten jedoch keine fluiden Strukturen auf.

Neben den experimentell beobachteten $n\Delta$ -, $n\Box$ - sowie $nhcp\perp$ -Strukturen sehen die theoretischen Phasendiagramme auch $nhcp$ -like-Strukturen [119,108] sowie rhombische Strukturen (nR) [111,107] vor, deren Stabilitätsbereiche jedoch gegenüber denen der ersteren Phasen nur gering ausgedehnt sind und abseits der experimentellen Messpunkte liegen. Rhombische Phasen erscheinen nur im Bereich geringer Abschirmung stabil und konnten im Experiment nicht eindeutig nachgewiesen werden (vgl. Abschnitt 5.2.3). Bei kleinen $\lambda \sim 10$ lautet die theoretische Struktursequenz

$$2\Box \rightarrow 2R \rightarrow 2\Delta \rightarrow 2hcp\perp \rightarrow 3\Box \rightarrow 3R \rightarrow 3\Delta \rightarrow 4\Box. \quad (5.18)$$

Bei großen $\lambda > 50$ hingegen sind die $hcp\perp$ - sowie die $2hcp$ -like-Strukturen evident:

$$2\Box \rightarrow 2\Delta \rightarrow 2hcp\text{-like} \rightarrow 2hcp\perp \rightarrow 3\Box \rightarrow 3\Delta \rightarrow 3hcp\perp \rightarrow 4\Box. \quad (5.19)$$

Experimentell sind die $nhcp\perp$ -Strukturen gut belegt (vgl. Abschnitt 5.2.2), während sich für $2hcp$ -like-Strukturen keine Anhaltspunkte ergaben. Die Natur der zwischen den $n\Delta$ -, $n\Box$ - und den $nhcp\perp$ -Strukturen bestehenden Phasenübergänge erster Ordnung ist verträglich mit experimentell beobachteten Koexistenzen sowie den meist diskontinuierlich verlaufenden Korngrenzen zwischen diesen Strukturen.

5.5 Diskussion

In diesem Kapitel wurde das Gleichgewichtsphasenverhalten geladener kolloidaler Sphären in einem Schlitz zwischen zwei geladenen Wänden im Limes schwacher elektrostatischer Abschirmung untersucht. Der Zugang erfolgte komplementär anhand lichtmikroskopischer Experimente sowie theoretischer Grundzustandsbetrachtungen. Experimentelle Messungen konnten erstmalig unter quantitativer Kontrolle aller systemrelevanter Parameter im Rahmen eines Modells Yukawa-artig wechselwirkender Partikel durchgeführt werden.

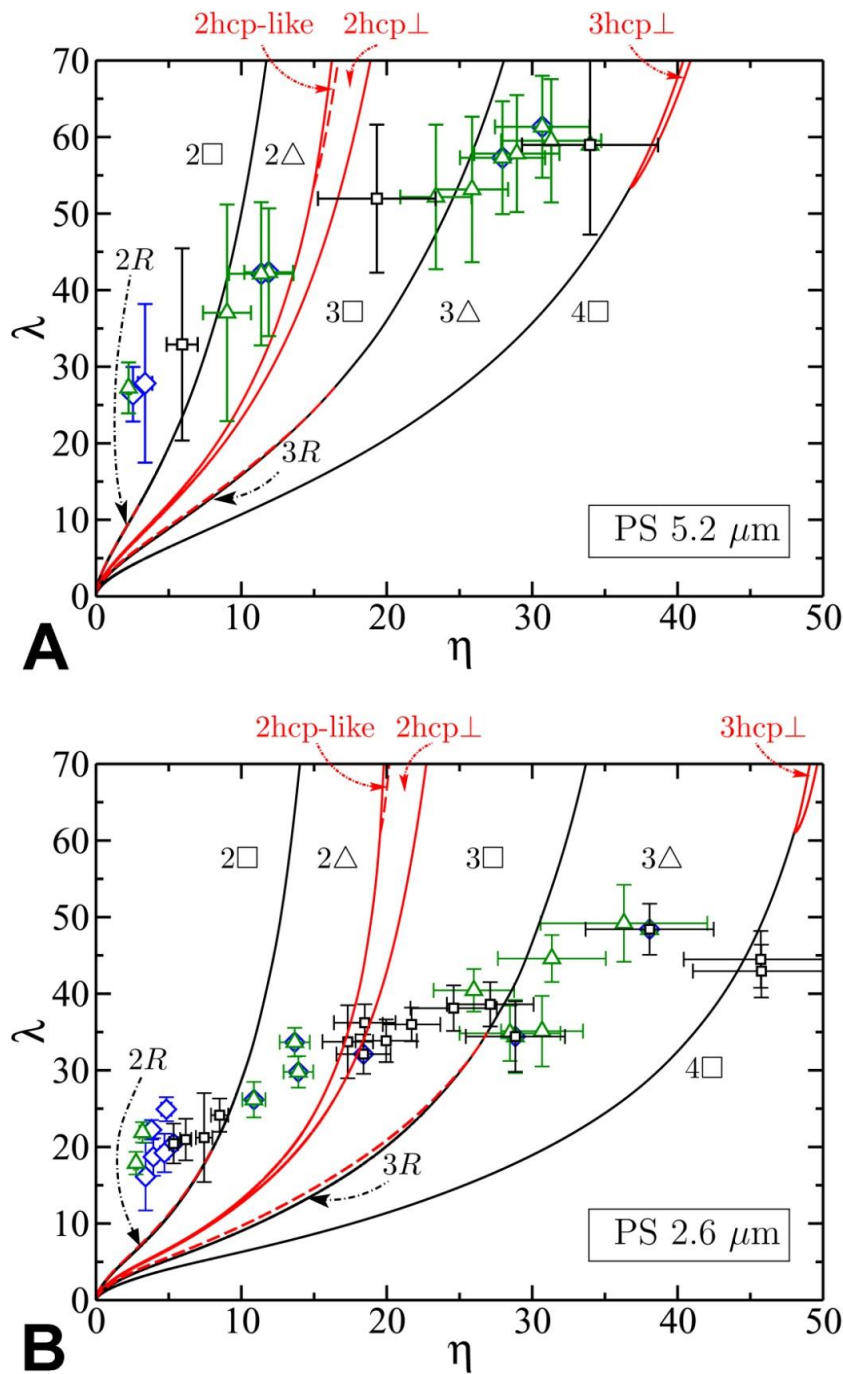


Abbildung 41: Phasendiagramme mit den zwischen $2\Box$ und $4\Box$ modellierten Phasengrenzlinien für das PS 5,2 μm -System mit $\kappa\alpha = 6$ und $\nu = 0,4$ (A) sowie das PS 2,6 μm -System mit $\kappa\alpha = 3$ und $\nu = 0,4$ (B). Die experimentellen Datenpunkte aus Abbildung 36 bzw. Abbildung 38 sind zum Vergleich in A bzw. B eingezeichnet. Durchgezogene und gestrichelte Linien bezeichnen Phasenübergänge erster bzw. zweiter Ordnung. [169]

Die drei wesentlichen, experimentell beobachteten Strukturtypen $n\Delta$, $n\Box$ sowie $n\text{hcp}\perp$ basieren auf der hcp-Struktur sowie der hochsymmetrischen fcc-Struktur, welche die vermutete Bulk-Gleichgewichtsstruktur darstellt (vgl. Abschnitt 5.1). Diese zeichnen sich bei gegebener Dichte n_P durch maximale nächster-Nachbar-Distanzen aus, was eine mini-

male innere Energie des Systems sowie eine maximale Entropie des freien Volumens gegenüber anderen, weniger symmetrischen Strukturen bedingt.

Insbesondere für die $n\Delta$ -Struktur werden verschiedene Stapelfolgen beobachtet. Die thermodynamische Bevorzugung der fcc- gegenüber der hcp-Struktur im Volumen (vgl. Abschnitt 2.1.5) wird aufgehoben durch den Bruch der Symmetrie in vertikaler Richtung, welcher durch die Substrate induziert wird. Da beide Strukturen aus identischen triangulären Monolagen aufgebaut sind, sind beide auch hinsichtlich der Wechselwirkung der äußeren Monolagen mit den Wänden als energetisch entartet aufzufassen.

Mit Ausnahme des Buckling-Übergangs B von 1Δ nach $2\Box$ konnten keine weiteren spontanen Symmetriebrüche eindeutig belegt werden. Insbesondere die Unterdrückung prismatischer Strukturen, welche einen Mechanismus zur Maximierung des Volumenbruchs harter Kugeln bereitstellen, stellt einen charakteristischen Unterschied zu der aus Keilzellenexperimenten bekannten Struktursequenz für Partikel im Hartkugellimit dar [122]. Im Falle langreichweitiger elektrostatischer Repulsion führte die vertikale Verschiebung prismatischer Blöcke gegenüber den hochsymmetrischen Grundstrukturen $n\Delta$ bzw. $n\Box$ zu thermodynamisch ungünstigeren Strukturen, da dies mit höheren Beiträgen der Wechselwirkung zwischen den Partikeln und der Wand zur Gesamtenergie einherginge.

Für zwei unterschiedliche experimentelle Systeme wurden Ergebnisse erzielt, welche im Rahmen der Messgenauigkeit mit der theoretischen Modellierung quantitativ übereinstimmen. Die Übereinstimmung erstreckt sich auf den Bereich der experimentell beobachteten kristallinen Phasen mit vertikalen Ausdehnungen von zwei, drei und vier Monolagen [169]. Dem Modell sind abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkungen der Partikel untereinander sowie mit den geladenen Wänden bei additiver Überlagerung der zugehörigen Wechselwirkungsenergien zugrundegelegt.

Diese Übereinstimmung deutet daraufhin, dass die Modellannahme eines effektiven Grundzustands zur Beschreibung kristalliner Phasen im hier relevanten Parameterbereich geeignet ist, weil die Entropie gegenüber den dominanten elektrostatischen Wechselwirkungen nur schwach zur Freien Energie des Systems beiträgt. Zur Bestimmung der Schmelzlinie ist jedoch grundsätzlich die Annahme einer endlichen Temperatur erforderlich, da der Schmelzübergang *per se* aus der Dominanz thermischer Fluktuationen gegenüber stabilisierenden interpartikulären Kräften resultiert.

Die Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen hängen neben den Größenordnungen der physikalischen Parameter auch empfindlich von den mathematischen Formen der Distanzabhängigkeiten der Wechselwirkungsenergien ab. Theoretische Modelle, welche Yukawa-artig wechselwirkende Punktteilchen zwischen harten Wänden [122] oder Coulomb-artig wechselwirkende Partikel in einem effektiven harmonischen Potential zwischen zwei Wänden [123] unter Grundzustandsbedingungen betrachten, ergeben bereits auf qualitativer Ebene deutliche Abweichungen von den experimentellen Befunden. Während ersterer Fall [122] für den hier relevanten Parameterbereich ausgeprägte Prismenphasen sowie eine BWI-Struktur mit rautenförmiger Modulation (‘Belgian waffle iron’) vorsieht, treten im letzteren Fall [123] ausgeprägte rhombische Strukturen neben

den hochsymmetrischen Grundstrukturen auf. Die hier erfolgte, auf dem Poisson-Boltzmann-Ansatz aufbauende Modellierung ist hingegen konsistent mit den experimentellen Gegebenheiten und liefert sinnvollerweise die besten Resultate.

Die geringfügigen Diskrepanzen zwischen den experimentellen Phasendiagrammen der beiden untersuchten Systeme finden auch auf der theoretischen Seite ihre Entsprechung. Dies deutet darauf hin, dass es sich nicht um Abweichungen aufgrund eines systematischen Fehlers in der Bestimmung experimenteller Parameter handelt, sondern auf eine intrinsische Abhängigkeit vom Partikelradius zurückzuführen ist. In diesem Sinne handelt es sich daher bei der (η, λ) -Auftragung nicht um ein universelles Phasendiagramm. Ein solches muss hingegen auch die durch W_0 und V_0 gegebenen Energieskalen berücksichtigen.

Die systematische Variation dieser Parameter zur experimentellen Untersuchung des universellen Phasenverhaltens könnte grundsätzlich anhand unterschiedlicher funktionalisierter Substratoberflächen sowie anhand unterschiedlicher Partikeleigenschaften erfolgen. Die quantitative Kontrolle der Wandladungsdichte σ_w erfordert jedoch aufwendigere Messverfahren wie beispielsweise TIRM („Total Internal Reflection Microscopy“) [59,60].

In mehrfacher Hinsicht erscheint es sinnvoll, weitere Experimente analog zu den in diesem Kapitel beschriebenen unter Verwendung kleinerer Partikel ($2a \sim 1\mu\text{m}$) durchzuführen. Bei hervorragender mikroskopischer Auflösbarkeit bilden solche Systeme bei hoher Ladung und unter stark entsalzten Bedingungen offenere Kristallstrukturen ($d_{NN}/2a > 3$) als die im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten PS $5,2\mu\text{m}$ -Partikel ($d_{NN}/2a < 2$). Damit kann die Untersuchung auf höhere Anzahlen kristalliner Lagen ohne Beeinträchtigung der Schichtdickenmessung ausgedehnt werden, und die Suspension kann höher konzentriert werden, um abseits vom Schmelzübergang tiefer in die kristallinen Bereiche des Phasendiagramms einzudringen, ohne die rheologischen Eigenschaften der Suspension ungünstig zu beeinflussen.

Darüber hinaus erscheint es einfacher, Bulk-Kristallisation in Suspensionen mit kleineren Partikeln experimentell nachzuweisen, was eine notwendige Voraussetzung für die Untersuchung wandinduzierter Kristallisation in Systemen mit fluider Bulk-Gleichgewichtsphase nahe dem Gefrierübergang („pre-crystallization“, „capillary freezing“; vgl. Abschnitt 3.2, S. 39) [102,101,103,104] darstellt. Eine experimentelle Charakterisierung dieses Effekts erfordert die Variation von Teilchenzahldichte n_p und Salzkonzentration c_s in einem Bereich von rein kristallinen hin zu rein fluiden Volumen-Phasen bei gleichzeitiger Untersuchung der (zellhöhenabhängigen) Kristallisation an der Substratoberfläche.

Beide Stoßrichtungen sollten sich in zukünftigen Arbeiten anhand der vorliegenden Apparatur in Angriff nehmen lassen.

6 Intermezzo: Weitere Anwendungsbereiche des experimentellen Aufbaus

In diesem Kapitel sollen vielfältige weitere Anwendungsbereiche des in Kapitel 4 beschriebenen experimentellen Aufbaus motiviert werden. Dazu wird eine Sammlung von besonderen, im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Phänomenen von elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Suspensionen unter räumlicher Beschränkung vorgestellt. Die Beobachtungen erfolgten – zum Teil unerwartet – während der Vorversuche in Keilzellen sowie während der Versuchsreihen zum Gleichgewichtsphasenverhalten.

Zwei ausgewählte Effekte werden außerdem in den folgenden Kapiteln gesondert und vertiefend untersucht. Dabei handelt es sich um transiente Moiré-Rotationsmuster kristalliner triangulärer Lagen [178], welche während der Kristallisation unter dem deutlichen Einfluss von Sedimentation in Doppel- und Dreifachlagensystemen beobachtet werden konnten (Kapitel 7). Diese Strukturen zeichnen sich durch interessante Symmetrieeigenschaften aus und bieten auch hinsichtlich früherer, noch nicht abschließend gekläarter Beobachtungen von überstrukturartigen Modulationen [120] eine neue Perspektive. Das Kapitel 8 behandelt ferner die vielfältigen Nichtgleichgewichtserscheinungen in Anwesenheit lokaler Elektrolytgradienten, welche Ordnungsbildung [165] sowie Transportphänomene [179] induzieren können.

6.1 Bidisperse Systeme

Obwohl die Untersuchung des Gleichgewichtsphasendiagramms bidisperser kolloidaler Systeme eine naheliegende Fortsetzung der in Kapitel 5 beschriebenen Experimente darstellt, wurden im Rahmen dieser Arbeit lediglich einige Vorversuche hinsichtlich der Stabilität verfügbarer bidisperser Systeme gegen Koagulation durchgeführt. Gewisse Kombinationen von unterschiedlichen Partikelsorten zeigten nämlich die unerwünschte Tendenz, trotz scheinbar sehr ähnlicher chemischer Eigenschaften irreversibel zu koagulieren. Ein weiteres experimentelles Problem besteht in der irreversiblen Adsorption an Anionenaustauschpartikeln (vgl. Kapitel 8), welche das Mischungsverhältnis beider Partikelsorten in unkontrollierbarer Weise beeinflusst.

Verdünnte Suspensionen von kommerziell erworbenen Polystyrolpartikeln (micro Particles GmbH, Berlin) in reinem Wasser wurden mit Ionenaustauscher unter Luftabschluss in flachen Quarzküvetten für optische Analysen (Hellma GmbH & Co. KG, Zellhöhe 1mm) präpariert. Nach Entsalzungsperioden von je mehreren Tagen erfolgten mikroskopische Beobachtungen, nachdem die Küvette horizontal auf dem Mikroskopoptisch positioniert worden war und sich Sedimentationslagen gebildet hatten.

Qualitativ zeigte sich die Existenz von Substitutionskristallen (Abbildung 42A) sowie von Phasenseparationsphänomenen (Abbildung 42B). Ersterer Fall ist qualitativ verträglich mit der Annahme sehr ähnlicher Partikeleigenschaften ($a_1 \approx a_2$, $Z_1^* \approx Z_2^*$), woraus sehr ähnliche interpartikuläre Wechselwirkungen innerhalb der Spezies 1 und 2 sowie der Spezies untereinander resultieren. Letzterer Fall steht qualitativ im Einklang mit theoretischen Grundzustandssimulationen, welche in zweidimensionalen Systemen punktför-

miger Teilchen eine vollständige Phasenseparation für einen geringen Ladungskontrast $1 > Z_1^*/Z_2^* > 0,5$ (mit $Z_2^* > Z_1^*$) vorsehen [128]. Zusammengesetzte binäre Kristallstrukturen, welche für kleinere Verhältnisse $Z_1^*/Z_2^* < 0,5$ erwartet werden [128], wurden jedoch nicht beobachtet.

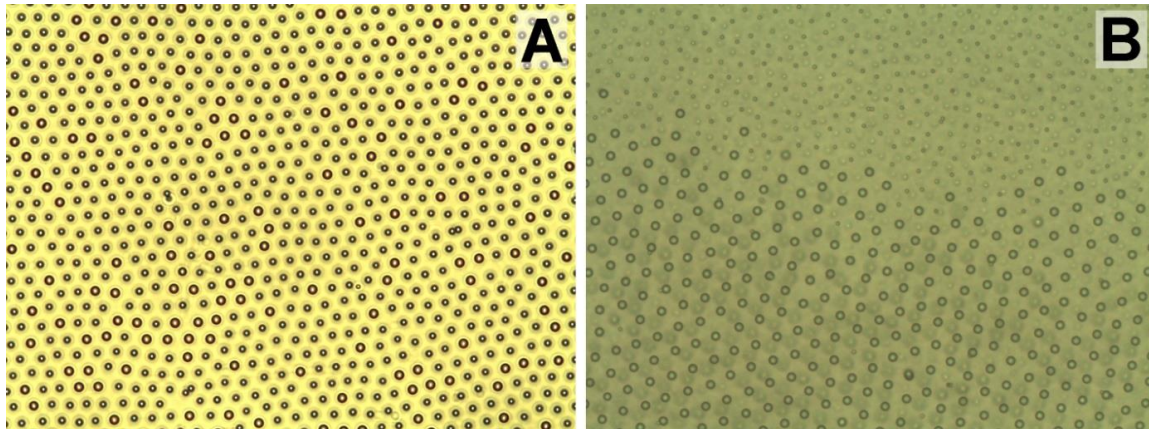


Abbildung 42: Substitutionskristall (A; Monolage von PS 5,2µm- und PS 4,1µm-Partikeln in H₂O; 350×265µm²) sowie Phasenseparation (B; Multilagensystem von PS 2,4µm- und PS 1,1µm-Partikeln in H₂O; 115×87µm²) in bidispersen Systeme unter stark entsalzten Bedingungen. Die Strukturbildung erfolgte aufgrund von Sedimentation auf ein ebenes Quarzsubstrat. Abgesehen von einer intrinsischen Ursache könnte die Phasenseparation jedoch durch Gravitation oder lokale Elektrolytgradienten - bedingt durch den in der Küvette vorhandenen Ionentauscher (vgl. Kapitel 8) - auch extrinsisch verursacht worden sein.

Für eine quantitative experimentelle Untersuchung des Gleichgewichtsphasendiagramms bidisperser Systeme geladener, langreichweitig wechselwirkender Sphären sind Messreihen analog zu Kapitel 5 erforderlich, in welchen das Größenverhältnis, das Ladungsverhältnis sowie die Volumenbrüche beider Partikelsorten systematisch variiert werden. Dabei können die effektiven Ladungen beider Partikelsorten aus Leitfähigkeitsmessungen abgeschätzt werden unter der Annahme einer additiven Überlagerung der individuellen Beiträge [164]. Neben den auftretenden Strukturen und der Lage der Phasengrenzlinien eines Monolagensystems unter stark entsalzten Bedingungen ist auch der geometrische Übergangsbereich zwischen 2D und 3D sowie die Abhängigkeit von der elektrostatischen Abschirmung, welche die Reichweite der interpartikulären Repulsion bestimmt, experimentell weitgehend unerforscht.

6.2 Gescherte Systeme

6.2.1 Scherung normal zur Substratebene

Scherkräfte, welche einen Geschwindigkeitsgradienten *normal* zur Substratebene induzieren, können anhand des in der Konstruktion der Beobachtungszelle inbegriffenen xy-Piezo-Elements generiert werden. Dieses bewegt das obere Substrat lateral relativ zum im Laborsystem ortsfesten unteren Substrat. Die grundsätzliche Funktionstüchtigkeit wurde unter Verwendung des analogen Steuersignals eines Frequenzgenerators überprüft.

An einer triangulär geordneten Doppellagenstruktur von PS 5,2µm-Partikeln in reinem Wasser ergaben sich die qualitativen Befunde, dass sich die Kristallstruktur unter oszilla-

torischen, linear gerichteten Scherkräften durch Ausheilen von Defekten verbessert und eine Vorzugsorientierung induziert werden kann [105]. Insbesondere wurden zwei unterschiedliche Orientierungen abhängig von der maximalen Auslenkung des oberen Substrats beobachtet. Exemplarische Momentaufnahmen, in denen die Orientierungen der Kristalle relativ zur Scherrichtung deutlich erkennbar sind, sind in Abbildung 43 gezeigt.

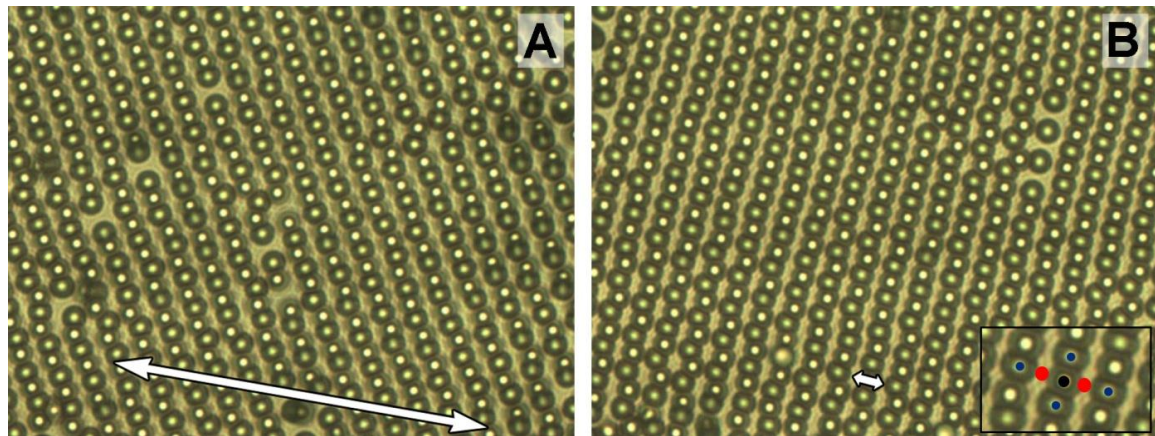


Abbildung 43: Momentaufnahmen von sedimentierten kolloidalen Doppellagenkristallen (PS 5,2 μm in H_2O) unter lateralen, oszillatorischen Scherkräften (Richtung gemäß den Pfeilrichtungen; $135 \times 100 \mu\text{m}^2$): Unterschiedliche Auslenkungsamplituden des oberen Substrats (schematisch gemäß den Pfeillängen) korrelieren bei vergleichbaren Frequenzen ($\sim 1\text{Hz}$) sowie identischer Scherrichtung mit unterschiedlichen Vorzugsorientierungen. Während sich im Fall großer lateraler Auslenkungen eine Kristallachse parallel zu den Scherkräften ausrichtet (A, Video 6.2.1), orientiert sich im Falle geringer Auslenkungen eine Achse orthogonal (B, Video 6.2.2). In letzterem Falle B wird ein einzelnes Partikel (schwarz, vergrößerter Einschub) periodisch zwischen den Gleichgewichtspositionen (rot), welche von jeweils drei Partikeln der jeweils anderen Lage flankiert werden (blau), hin und her bewegt.

Diese Beobachtungen bestätigen die aus Lichtstreuexperimenten an voluminösen Proben gewonnenen Ergebnisse von Ackerson [139]. Dabei folgen die Partikel demjenigen Pfad, welcher in der durch die Nachbarebenen gegebenen Potentiallandschaft mit der geringsten Energie verknüpft ist.

Der vorhandene Aufbau ermöglicht vielfältige weiterführende Experimente unter flexibel variierbaren Scherbedingungen. Neben der Variation von Wechselwirkungsparametern in der Suspension kann auch der zeitliche Verlauf sowie die Geometrie der Scherung eingestellt werden: Aufgrund der Unabhängigkeit der Piezo-Aktuatoren in x- und y-Richtung können harmonisch oszillierende, linear gerichteten Scherkräfte ebenso wie zirkular rotierende Scherkräfte sowie beliebige weitere Lissajous-Geometrien durch geeignete Phasenverschiebung realisiert werden. Auch anharmonische Bewegungsmuster sind denkbar wie beispielsweise ein Zickzack-förmiger Verlauf, welcher eine interessante Beeinflussung der von den Partikeln bei der Verlagerung beschriebenen Pfade erwarten lässt. Schließlich bietet die Variation der Zelhöhe die Flexibilität, Kristallstrukturen unterschiedlicher Symmetrie und Lagenzahl Scherkräften auszusetzen.

6.2.2 Laterale Scherung

Scherphänomene ganz anderer Art zeigten sich im Rahmen der Vorexperimente in Systemen von Polystyrolpartikeln (Durchmesser $1,1\mu\text{m}$, Batch Nr. 2-1200 2149 von Interfacial Dynamics Corporation, USA) in reinem Wasser in Keilzellen (vgl. Abschnitt 3.4, S. 44): Unmittelbar nach dem Einfüllen der Suspension traten durch mechanische Relaxation der Zelle und Evaporation bedingte Strömungen auf, die bereits kristallisiertes kolloidales Material *lateralen* Schergradienten aussetzte. Ein Beispiel ist in Form einer Bildsequenz in Abbildung 44 gezeigt (vgl. Video 6.2.3). Eine im Bild annähernd horizontal verlaufende Strömung (Pfeil) des verdünnten kolloidalen Fluids (obere Bildhälfte) wirkt auf eine kristalline Monolage (untere Bildhälfte), welche im Bereich des unteren Bildrandes durch die lokal sehr geringe Plattendistanz fixiert ist.

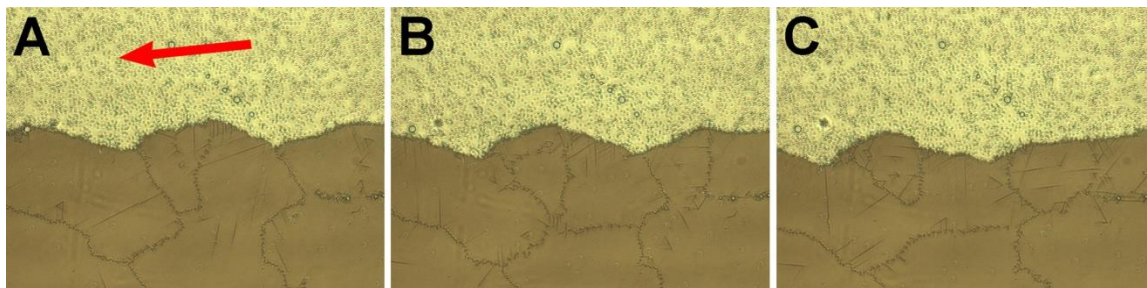


Abbildung 44: Kristalline kolloidale Monolage zwischen zwei Glassubstraten unter dem Einfluss einer lateralen Scherströmung (PS $1,1\mu\text{m}$ in H_2O ; A: $t = 0\text{s}$, B: $t = 2\text{s}$, C: $t = 4\text{s}$; $290 \times 215 \mu\text{m}^2$; vgl. Video 6.2.3); der Pfeil in A deutet die Richtung der mit der Geschwindigkeit $v \sim (25 \pm 5) \mu\text{m/s}$ fließenden Strömung der verdünnten Suspension (obere Bildhälfte) an, während das kristalline Gefüge (untere Bildhälfte) am unteren Bildrand nahezu keiner lateralen Drift unterliegt. Die hieraus resultierende Scherspannung erzwingt eine permanente Deformierung des kristallinen Gefüges unter Vermittlung von Korngrenzen (Netzwerk gekrümmter Linien), Punktdefekten und Versetzungen (endliche gerade Linien), und induziert sogar eine Instabilität der Grenzlinie in Form von sich fortbewegenden Dünen (Bildmitte; die Wanderung erfolgt mit der Strömung von rechts nach links). Die Kristallstruktur bleibt weitgehend erhalten. Die geringe mikroskopische Auflösung erlaubt keine zeitliche Verfolgung einzelner Partikel im Kristall, betont dafür jedoch die Korngrenzen und weitere Defekte (vgl. Abschnitt 2.2.6).

Ein augenfälliges Phänomen besteht zunächst in vereinzelt, parallel zur Strömungsrichtung wandernden, dünenartige Grenzflächeninstabilitäten. Während das Material im Inneren der Düne im Wesentlichen kristallin bleibt, zeigt sich in Analogie zu granularen wandernden Dünen [180,181] auf der strömungsabgewandten Seite eine lokale wirbelartige Zirkulation aufgeschmolzener Partikel.

Die permanente Scherung induziert darüber hinaus eine kontinuierliche plastische Deformation des kristallinen Materials (vgl. auch Videos 6.2.4-6.2.8), welche mit der lateralen Verlagerung kolloidaler Partikel und einer permanenten Änderung der Morphologie durch Rotation der Kristallorientierung sowie Deformation und Verlagerung der Korngrenzen einhergeht. Neben der Entstehung und Auflösung von Korngrenzen werden auch Transformationen zwischen besser geordneten und schlechter geordneten Korngrenzen beobachtet. Erstere lassen sich als eine Kette von Dislokationen auffassen [182] und zeichnen sich durch geringe Winkelabweichungen der Orientierung der angrenzenden Körner aus (engl. 'low angle grain boundary'), während letztere sich durch eine hohe

Winkelabweichung (engl. 'high angle grain boundary') auszeichnen (vgl. Abbildung 45A). Die Deformation des kristallinen Materials erfolgt unter wesentlicher Beteiligung von Dislokationen [183], welche sich lateral fortbewegen und mit Punktdefekten sowie Korngrenzen wechselwirken. (Es handelt sich hier aufgrund der zweidimensionalen Geometrie um Schnitte durch zur Substratebene vertikal orientierte Stufenversetzungslinien; vgl. Abbildung 45B.)

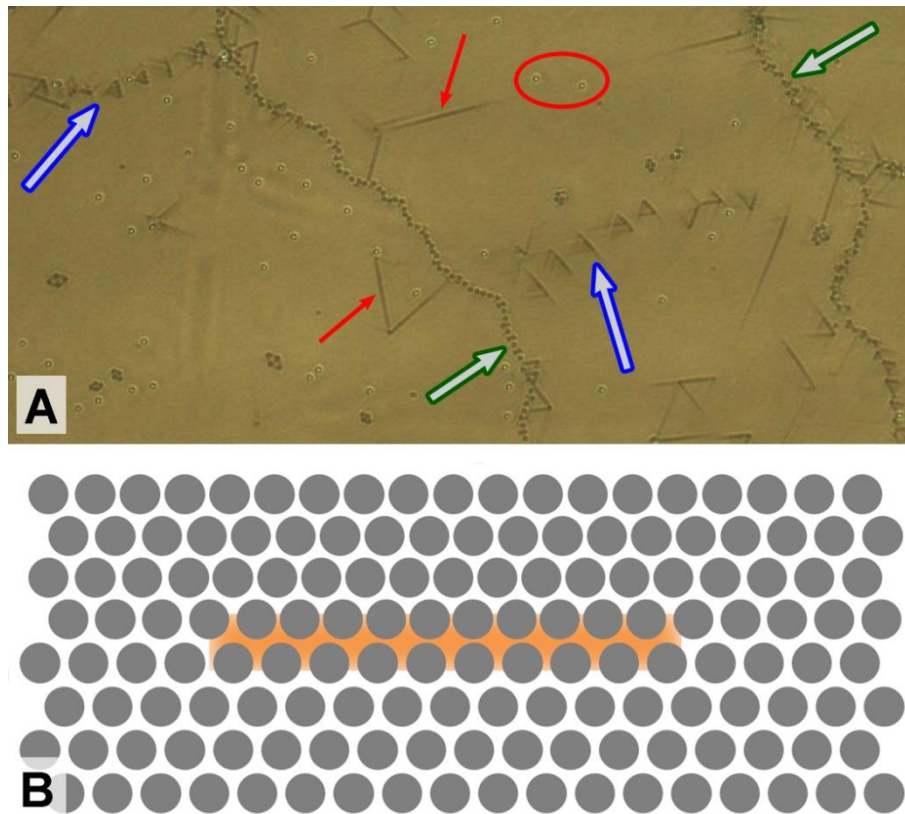


Abbildung 45: Vergrößerte Aufnahme (A; $250 \times 120 \mu\text{m}^2$) einer kristallinen Monolage unter lateraler Scherung (Schergeometrie wie in Abbildung 44) mit Fehlstellen (beispielsweise in der roten Ellipse), linienhaft erscheinenden Dislokationen (exemplarische rote Pfeile), ungeordneten Großwinkelkorngrenzen (grüne Pfeile) sowie besser geordneten Kleinwinkelkorngrenzen (blaue Pfeile); Schemazeichnung einer Dislokation (B; orange) in einer triangulär geordneten Monolage. Dislokationen können geometrisch bedingt nur geradlinig entlang einer Kristallachse propagieren; anhand der linienhaften Erscheinung in gering aufgelösten Aufnahmen kann daher die Orientierung des Kristallgitters bestimmt werden.

Es handelt sich hier um ein ausgezeichnetes Modellsystem zur zeitaufgelösten Untersuchung plastischer Deformation kristalliner Systeme im Realraum [184]. Insbesondere der Modus geringer mikroskopischer Auflösung bildet die Punktdefekte, Versetzungen und Korngrenzen mit einem guten optischen Kontrast ab, während einzelne Partikel nicht aufgelöst werden (vgl. Abschnitt 2.2.6, S. 35) [83]. Dies ermöglicht spezifische Studien hinsichtlich Kinematik, Dynamik und Statistik dieser Defekte. Komplementäre hochauflösende Untersuchungen erlauben dagegen Analysen auf Einzelpartikelebene.

Der in Kapitel 4 vorgestellte experimentelle Aufbau ermöglicht die Erzeugung lateraler Flüssigkeitsströmungen im räumlich beschränkten Bereich der Beobachtungszelle durch Pumpen. Eine Keilgeometrie der Substrate anstelle der Parallelgeometrie bietet die Op-

tion, eine Scherströmung anstelle einer homogenen Strömung zu generieren. Der laterale Gradient der lokalen Zellhöhe muss dabei normal zur Strömungsrichtung stehen. Die Variation des Keilwinkels ermöglicht ferner auch eine Variation des Schergradienten für systematische Messreihen.

Die grundsätzliche Phänomenologie der plastischen Deformation kristalliner Systeme ist zwar auch in makroskopischen Modellsystemen beobachtbar wie beispielsweise in Monolagensystemen kleiner Metallkugeln zwischen zwei Plexiglaswänden [185]. Systematische experimentelle Untersuchungen zur Entstehung und Propagation von Sicheldünen erfolgten darüber hinaus an ungeordneten Schüttungen granularer Systeme unter unidirektionalen Scherströmungen in ringförmigen Wellenkanälen [180,181]. Solche granularen Systeme werden jedoch von Sedimentation und interpartikulärer Reibung dominiert. Demgegenüber zeichnen sich kolloidale Modellsysteme durch die Flexibilität hinsichtlich der Variation von Wechselwirkungsparametern bei vernachlässigbarer Gravitation und dem starken Einfluss thermischer Fluktuationen aus.

Eine theoretische Modellierung dieses Systems kann konzeptionell möglicherweise analog zu der in Abschnitt 8.3.4 vorgestellten Beschreibung eines strömungsgetriebenen Prozesses anhand eines effektiven Potentials bzw. eines stationären, effektiv auf die Partikel wirkenden Kraftfeldes in 2D erfolgen [165]. Hierdurch lässt sich eine explizite Berücksichtigung der Hydrodynamik vermeiden, was numerische Simulationen massiv vereinfacht.

6.3 Substratstrukturierung

Zur gezielten Partikelpositionierung sowie zur Manipulation von Qualität, Struktur und Orientierung kolloidaler Kristalle werden strukturierte Substrate in Kombination mit spezifischen Depositionsverfahren verwendet [186]. Die Anordnung harter Kugeln lässt sich durch reliefartige Strukturierungen [187] oder Kontraste der Hydrophilie [188,189] beeinflussen. Die Anordnung geladener Kolloidpartikel hingegen lässt sich anhand chemisch strukturierter Substrate beeinflussen; insbesondere findet eine elektrostatisch getriebene Adsorption an entgegengesetzt geladenen Substratbereichen statt [190,191,192]. Eine chemische Strukturierung bietet jedoch auch die Perspektive, die Anordnung geladener Partikel durch Kontraste der (gleichnamigen) elektrischen Ladungsdichte der Substratoberfläche ohne irreversible Adsorption zu beeinflussen. Grundidee ist, eine repulsive Potentiallandschaft zu erzeugen, um insbesondere offene Kristallstrukturen bei geringer elektrostatischer Abschirmung zu manipulieren. Hierzu wurden Vorversuche mit Polyelektrolyt-beschichteten Glassubstraten durchgeführt, welche mittels Microcontact Printing⁶ (μ CP) erzeugt worden waren [193].

⁶ Bei dieser Methode werden einzelne Lagen oder Schichtsysteme von Polymeren durch einen Druckvorgang auf ein Substrat aufgebracht. Hierfür verwendete Stempel bestehen häufig aus PDMS (Polydimethylsiloxan) und können in nahezu unbegrenzter Anzahl anhand einer lithografisch gefertigten Master-Druckvorlage reproduziert werden. Diese Technologie erlaubt die Erzeugung von Strukturierungen mit lateralen Längenskalen von unter 1 μ m. Die Strukturierung der Glassubstrate (Standard-Deckgläser der Dicke

Zur qualitativen Untersuchung der Verträglichkeit der Beschichtung mit den hier verwendeten negativ geladenen Kolloidpartikeln wurden zunächst verschiedene Linienmuster sowie rasterförmige Muster von elektrisch neutralen Bereichen auf einem negativ geladenen Hintergrund erzeugt. Letzterer bestand entweder aus der blanken Glasoberfläche des Substrats oder aus dem anionischen Polyelektrolyten PSS (Polystyrol-Sulfonat), welcher über eine kationische PDADMAC-Zwischenschicht (Polydiallyldimethylammoniumchlorid) an das Substrat gebunden worden war. Für die elektrisch neutralen Bereiche wurden Graft-Copolymere aus PEG (Polyethylenglykol, elektrisch neutral) und PLL (Poly-L-Lysin, kationisch) verwendet. In einigen Fällen war das PLL-g-PEG mit dem Fluoreszenz-Farbstoff TRITC (Tetramethylrhodaminisothiocyanat) versehen worden, um den Ladungskontrast fluoreszenzmikroskopisch auflösen zu können. Die Periodizitäten lagen im Bereich zwischen ca. 20 μm und 200 μm .

Im Kontakt mit Suspensionen von PS 5,2 μm - sowie PS 2,6 μm -Partikeln in reinem Wasser trat jedoch eine spontane und irreversible Adsorption der Partikel auf den PLL-g-PEG-Bereichen auf (Abbildung 46), welche wahrscheinlich durch positive, nicht abgeschirmte Restladungen des kationischen PLL zustande kommt. Zwar konnte das Fluoreszenzlicht des TRITC-Farbstoffs mit dem vorhandenen Setup (Verwendung einer 100W-Hg-Lampe zusammen mit einem N2.1 Filterwürfel für Leica DM-IRBE im Aufricht-Fluoreszenzmodus) aufgrund zu geringer Intensität nicht aufgelöst werden. Dass die Partikel auf den PLL-g-PEG-Bereichen haften, ergab sich jedoch eindeutig unter Verwendung von ringförmigen PLL-g-PEG-Strukturierungen, welche auf den negativ geladenen Hintergrund aufgedruckt worden waren (Abbildung 46CD). Es zeigte sich kein Unterschied für PSS oder Glas als anionischer Hintergrund. Beide wirkten hinreichend repulsiv auf die Partikel, sodass es hier typischerweise nicht zu Adsorption kam.

Die Muster adsorbierter Partikel blieben während des vorsichtigen Abspülens des Substrats mit reinem Wasser und anschließender Trocknung weitgehend intakt (Abbildung 46CD), sodass sich zeitlich beständige Muster spezifischer Geometrie erzeugen lassen [190,191,192]. Dies könnte genutzt werden, um beispielsweise Template für kolloidale Kristallisation oder andere funktionalisierte Oberflächen zu erzeugen, aber auch um funktionalisierte Partikel für analytische Zwecke aus der suspendierten Phase an definierten Stellen irreversibel abzulagern. Zur Vermeidung irreversibler Adsorption jedoch empfiehlt es sich, schwach anionische Polymere oder Copolymere mit anionischen und elektrisch neutralen Blöcken anstatt solcher mit kationischen Blöcken für einen Kontrast zu dem stark anionischen PSS zu verwenden.

Neben der Beeinflussung der Konfiguration unter Gleichgewichtsbedingungen eröffnen ladungsstrukturierte Substrate möglicherweise auch Perspektiven hinsichtlich der in Kapitel 8 (S. 123) vorgestellten Transportphänomene: Lokal induzierte Elektrolytgradienten wechselwirken mit der elektrochemischen Doppelschicht des Substrats und bewirken diffusioosmotische Strömungen entlang der Substratoberfläche. Durch lokale Unterschiede der Flächenladungsdichte lassen sich möglicherweise die Stärke und die Geometrie der

Strömungen einstellen. Da adsorbierte Partikel ein mechanisches Hindernis für strömungsgetriebenen Partikeltransport darstellen und durch ihre Gegenionen eine Verschleierung des Ladungskontrasts des Substrats bewirken, war eine weitere Auslotung dieser Perspektiven anhand der vorhandenen Substrate vorerst jedoch nicht möglich.

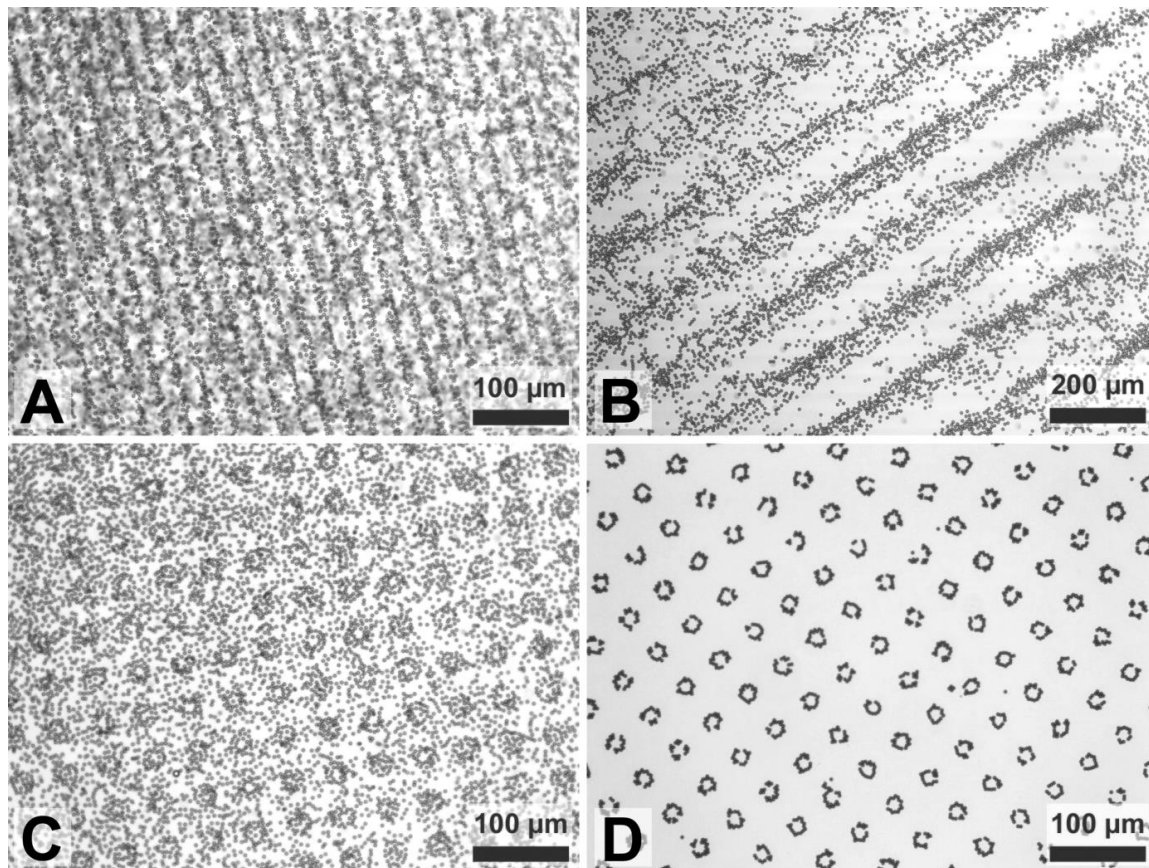


Abbildung 46: Muster von negativ geladenen Polystyrol-Partikeln auf anhand von μ CP (Microcontact Printing) strukturierten Substraten: Partikel adsorbieren irreversibel auf den elektrisch neutral beschichteten PLL-g-PEG-Bereichen, während sie in den dazwischen liegenden Bereichen auf anionischen Glas- bzw. PSS-Oberflächen beweglich bleiben. Linienmuster von PS 2,6 μ m (A, 565 \times 420 μ m²) bzw. von PS 5,2 μ m (B, 1150 \times 860 μ m²) sowie ringförmige Muster von PS 2,6 μ m (C, D, 565 \times 420 μ m²) auf PSS-terminiertem Hintergrund. Die Muster im benetzten Zustand (C) blieben auch nach vorsichtigem Abwaschen mit Reinstwasser sowie anschließender Trocknung erhalten (D).

6.4 Einfluss von Mikroorganismen auf kolloidale Strukturen

Neben den Mechanismen zur aktiven Fortbewegung bei kleinen Reynolds-Zahlen [194,195] (vgl. Abschnitt 8.4, S. 153) widmet sich das wissenschaftliche Interesse zunehmend dem kollektiven Verhalten von Systemen aktiver Partikel [196,197]. Verdünnte Mischungen aktiver und passiver Partikel wurden zur Untersuchung von Tracer-Diffusion [198] sowie von effektiven Wechselwirkungen [199] passiver Partikel in Bädern von schwimmenden Mikroorganismen verwendet. Unter Verwendung mesoskopischer Objekte geeigneter Symmetrie, welche durch die chaotische Bewegung der Mikroorganismen in

eine unidirektionale Bewegung versetzt werden, kann chemische Energie in mechanische Energie transformiert werden [200].

Hier wurden vereinzelte Mikroorganismen, welche durch Kontamination unbeabsichtigt in das System gelangt waren, in dichten Suspensionen (Volumenbruch $\varphi > 0,4$) elektrostatisch stabilisierter kolloidaler Sphären beobachtet. Es handelt sich dabei vermutlich um begeißelte Einzeller (Größe der Zellen $\sim 1\mu\text{m}$), welche möglicherweise aus dem Speisewasser der Reinstwasseranlage stammen. Aufgrund ihres ubiquitären Vorkommens sowie ihrer Widerstandsfähigkeit könnte es sich dabei um Vertreter der Bakteriengattung *Legionella* handeln [201,202]; jedoch können auch andere Arten (wie z. B. *Escherichia Coli*) nicht ausgeschlossen werden. Die Bewegung dieser Mikroorganismen erfolgte in kurzen, deutlich gerichteten, aber scheinbar zufällig orientierten Bewegungsschüben mit Geschwindigkeiten $v \sim 10\mu\text{m/s}$. Die Aktivität der Mikroorganismen hinterließ deutliche Spuren in der passiven Struktur des Systems. Insbesondere wurden lokale Modifikationen der Korngrenzen beobachtet. Die Abbildung 47 zeigt exemplarische, in zwei verschiedenen Systemen in Keilzellen gewonnene Aufnahmen (vgl. Videos 6.4.1-6.4.4).

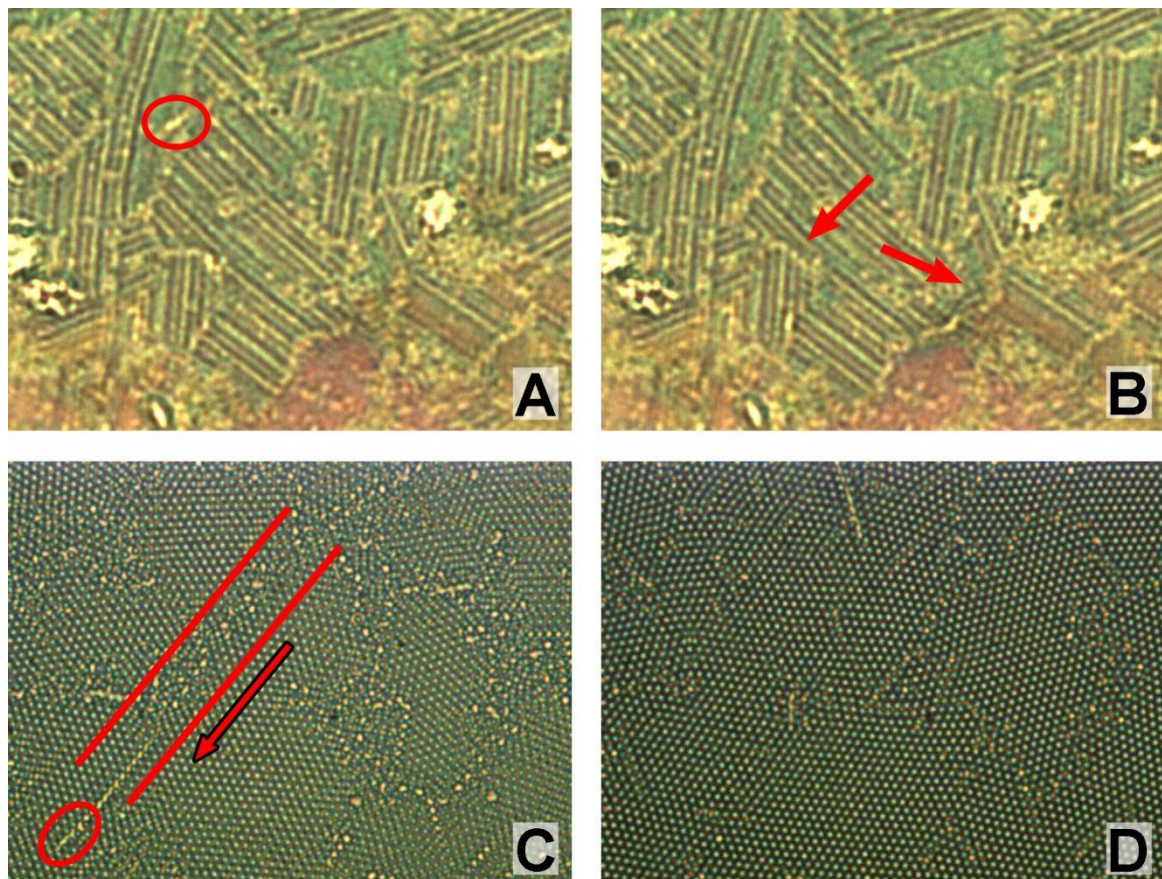


Abbildung 47: Exemplarische Aufnahmen dünner kolloidaler Kristalle in Keilzellen unter dem Einfluss von Mikroorganismen; A, B: Prismatische Strukturen in einem System von Polystyrol-Sphären mit $0,4\mu\text{m}$ Durchmesser in Wasser (eigene Vorexperimente, Zeitintervall zwischen beiden Aufnahmen: 37,5s; $72 \times 55\mu\text{m}^2$, vgl. Video 6.4.3); durch die Aktivität von Mikroorganismen (A, Markierung) werden geringe Modifikationen der Korngrenzen (B, Pfeile) induziert. C, D: Triangulärer Monolagenkristall (unveröffentlichte Aufnahmen von A. Barreira Fontecha, unbekannter Maßstab, unbekannte Zeitauflösung, vgl. Video 6.4.4); der markierte Mikroorganismus (C, rote Ellipse) bewegte sich zunächst entlang einer Korngrenze (gemäß Pfeilrichtung im markierten Korridor) und setzte die Bewegung anschließend entlang einer Kristall-

achse fort (vgl. die helle Spur hinter dem Mikroorganismus). Nach einiger Zeit sind deutliche lokale Veränderungen insbesondere der Korngrenzen erkennbar (D).

Während eines einzelnen Bewegungsschubs wurden in der Regel nur kurze Distanzen $< 10\mu\text{m}$ zurückgelegt. Entlang von Korngrenzen sowie entlang von Kristallachsen jedoch schien die Fortbewegung der Mikroorganismen besonders effizient zu erfolgen, was sich in deutlich längeren zurückgelegten Distanzen von teilweise mehr als $20\mu\text{m}$ während einzelner Bewegungsschübe manifestierte (vgl. Abbildung 47C). Dieses Verhalten ist wahrscheinlich mit einer lokal reduzierten Packungsdichte der Partikel im Bereich der Korngrenzen zu erklären, welche der Bewegung einen geringeren mechanischen Widerstand entgegensetzen. Ebenso dürfte die zur Öffnung eines Bewegungskanals längs einer Kristallachse erforderliche Kraft geringer sein als in eine beliebige andere Richtung, da hierfür nur eine leichte seitliche Auslenkung der Partikel aus ihrer Gleichgewichtsposition erforderlich ist.

Diese qualitativen Beobachtungen zeigen einerseits, dass passive kolloidaler Strukturen durch aktiv fortbewegte Objekte beeinflusst werden. Interessant ist beispielsweise die Frage, ob hierdurch die Qualität kristallinen Materials hinsichtlich der strukturellen Defekte sowie der Morphologie gezielt verbessert oder verschlechtert werden kann. Andererseits zeigt ebenso das Bewegungsmuster der Mikroorganismen eine starke Beeinflussung durch die lokale Partikelkonfiguration. Durch Korngrenzen und durch die Anisotropie des Kristalls lassen sich möglicherweise gezielt bevorzugte Kanäle für Transportprozesse durch aktive Objekte vorgeben. Für reproduzierbare Experimente müssten jedoch zunächst geeignete Mikroorganismen isoliert, gezielt vermehrt sowie hinsichtlich ihres individuellen Bewegungsverhaltens charakterisiert werden.

7 Transiente kolloidale Moiré-Rotationsmuster

In diesem Abschnitt werden besondere kolloidale Strukturen vorgestellt, welche aus jeweils zwei triangulär geordneten, übereinanderliegenden kristallinen Monolagen bestehen. Die Monolagen sind bezüglich einer vertikalen Rotationsachse um spezifische Winkel α gegeneinander verdreht und können zusätzlich relativ zueinander horizontal verschoben sein. Es handelt sich damit formal um 1×1 $R\alpha$ -Überstrukturen. Die charakteristischen visuellen Modulationen werden auch als Moiré-Rotationsmuster bezeichnet und besitzen entsprechend der triangulären Ordnung der einzelnen Monolagen ebenfalls eine trianguläre Symmetrie sowie laterale Periodizität. Die Abbildung 48 zeigt zwei schematische Beispiele mit $\alpha \approx 13,2^\circ$ (A) und $\alpha \approx 7,9^\circ$ (B).

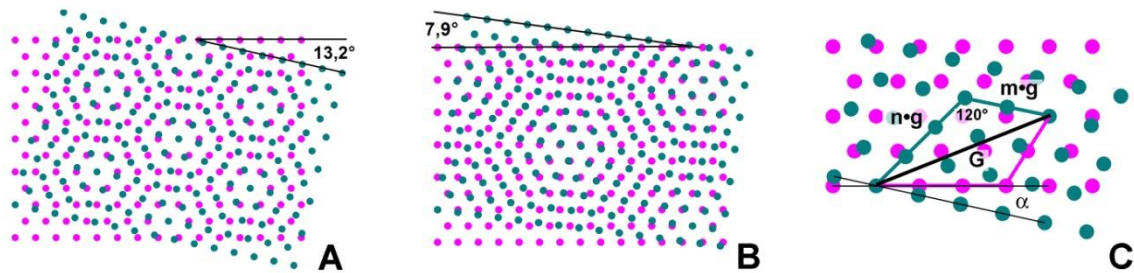


Abbildung 48: Schematische Darstellung einer 1×1 $R_{13,2^\circ}$ -Struktur (A) sowie einer 1×1 $R_{7,9^\circ}$ -Struktur (B); die Partikel derselben Monolagen sind jeweils identisch gefärbt. Konstruktion zur geometrischen Charakterisierung einer 1×1 $R\alpha$ -Struktur am Beispiel der 1×1 $R_{13,2^\circ}$ -Struktur (C, siehe Text).

Streng periodische 1×1 $R\alpha$ -Strukturen existieren nur für diskrete Rotationswinkel. Die Abbildung 48C stellt den Zusammenhang zwischen der Gitterkonstante g der triangulären Monolagen sowie der Gitterkonstanten G des periodischen Moiré-Musters exemplarisch für die 1×1 $R_{13,2^\circ}$ -Struktur dar. Unter Berücksichtigung des Kosinussatzes:

$$G^2 = (ng)^2 + (mg)^2 - 2nm g^2 \cos(120^\circ) \quad (7.1)$$

ergibt sich

$$G = g\sqrt{n^2 + m^2 + nm}. \quad (7.2)$$

Die natürlichen Zahlen n und m bezeichnen die Vielfachen der Gitterkonstanten g entlang der kürzeren Seiten des in Abbildung 48C eingezeichneten blauen Vermessungsdreiecks. Für die gezeigte 1×1 $R_{13,2^\circ}$ -Struktur beträgt $n = 3$ und $m = 2$. n und m sind über

$$\alpha = 60^\circ - 2 \arccos\left(\frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}\right) \quad (7.3)$$

mit dem Rotationswinkel α verknüpft. Die Rotationswinkel α und $60^\circ - \alpha$ erzeugen bis auf die Chiralität identische Strukturen. In der folgenden Tabelle 4 sind die charakteristischen Werte mehrerer exemplarischer 1×1 $R\alpha$ -Strukturen aufgelistet.

n	1	1	1	1	1	1	2	2	2
m	1	2	3	4	5	10	1	3	4
$\alpha \bmod 60^\circ$	60°	$38,2^\circ$	$27,8^\circ$	$21,8^\circ$	$17,9^\circ$	$9,4^\circ$	$-38,2^\circ$	$13,2^\circ$	$38,2^\circ$
G/g	1	$\sqrt{7}$	$\sqrt{13}$	$\sqrt{21}$	$\sqrt{31}$	$\sqrt{111}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{19}$	$2\sqrt{7}$

Tabelle 4: Charakteristische Werte exemplarischer 1×1 $R\alpha$ -Strukturen

Moiré-Rotationsmuster sind in atomaren wie auch kolloidalen Systemen bereits gelegentlich beobachtet worden. Erwähnenswert ist zunächst das Graphit, welches aus in hexagonalen Lagen angeordneten Kohlenstoff-Atomen besteht. Systeme, in denen eine einzelne Graphen-Lage auf einer Graphit-Oberfläche positioniert wird, sind aufgrund ihrer starken kovalenten Bindungen innerhalb einer Lage für Moiré-Muster geradezu prädestiniert. Die zwischen den einzelnen Lagen wirkenden, sehr viel schwächeren van der Waals-Kräfte erlauben Rotation mit quasi beliebigen Rotationswinkeln α . Entsprechende Strukturen sind großflächig in Experimenten beobachtet wurden [203].

Kolloidale Moiré-Rotationsmuster unterschiedlicher Winkelorientierungen wurden bereits in getrockneten Schäumen identifiziert, welche mit monodispersen Mikropartikeln stabilisiert worden waren [204]. Dabei entstanden in den Wänden zwischen den Schaumblasen Doppellagenstrukturen, welche aus triangulär geordneten Monolagen aufgebaut waren. In diesem Fall resultierte die Stabilisierung der einzelnen Monolagen aus der Kapillarität, welche die Schaumstruktur bestimmt.

Weitere kolloidale Moiré-Muster wurden vor kurzem in Doppellagensystemen in Schlitzgeometrie durch evaporationsgetriebene Kapillarströmungen erzeugt [205]. Die Stabilisierung innerhalb der Monolagen resultierte aus dem Einfluss der harten Wände bei hohen Volumenbrüchen der Suspension.

In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl unterschiedlicher kolloidaler Moiré-Strukturen beobachtet, welche aus einem interessanten Zusammenspiel von elektrostatischer Repulsion zwischen den Partikeln, Gravitation sowie Wandeinflüssen entstanden sind. Zwei prominente Strukturen mit den Winkeln $\alpha \approx 27,8^\circ$ sowie $\alpha \approx 38,2^\circ$ wurden im Besonderen dokumentiert und untersucht [178]. Unter den herrschenden experimentellen Bedingungen handelte es sich in allen Fällen um instabile oder allenfalls metastabile Strukturen bezogen auf die konventionelle AB-Stapelfolge triangulärer Monolagen. Insbesondere die 1×1 $R27,8^\circ$ -Struktur jedoch zeichnete sich durch vergleichsweise hohe Lebensdauern von z. T. deutlich mehr als 10min aus. Die 1×1 $R\alpha$ -Strukturen bieten eine alternative Erklärung für die Phänomenologie der gelegentlich in Keilzellen beobachteten, bislang jedoch nicht eindeutig identifizierten „exotischen Strukturen“ [120,155].

7.1 Experiment

Die Beobachtungen erfolgten unter Verwendung des in Kapitel 4 vorgestellten Aufbaus im Rahmen der 3. Versuchsreihe. Die Oberflächen der Substrate bestanden aus blankem Quarz. Das untersuchte System bestand aus einer wässrigen Suspension von PS $5,2\mu\text{m}$ Partikeln mit Volumenbruch $\varphi = 4\%$ in einer $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Mischung. Obwohl der Suspen-

sion deuteriertes Wasser beigemischt war, unterlagen die Partikel der Sedimentation (vgl. Abschnitt 4.3). Die Suspension wurde unter Verwendung eines üblichen Pumpkreislaufs in den Bereich submikromolarer Salzkonzentrationen deionisiert.

Während des Pumpens (bei großen Zelhöhen $d \gg 20\mu\text{m}$) floss die Suspension in Form von sedimentierten, durch die Strömung orientierten, kristallinen Lagen durch die Zelle. Während der Justierung der Substrate auf Zelhöhen $d \sim 20\mu\text{m}$ wurden starke Strömungen induziert, welche die vorhandenen Strukturen aufschmolzen. Innerhalb weniger Minuten erfolgte dann die erneute Bildung von kristallinen Doppellagenstrukturen unter dem Einfluss von Sedimentation und interpartikulärer Repulsion. Die Abbildung 49 zeigt das typische Verhalten in Form einer Bildsequenz.

Ein fluid geordnetes Doppellagensystem, welches zu Beginn durch den Einfluss der Wände und der Scherströmungen bereits in Lagen sortiert zu sein scheint, und das ein markantes Labyrinth-artiges Linienmuster aufweist (Abbildung 49A), wird durch die Sedimentation komprimiert. Zunächst bilden sich innerhalb einer Lage lokal triangulär geordnete kristalline Bereiche aus, wobei diese noch nicht in die jeweils andere Lage eingerastet sein müssen (Abbildung 49B-C). Erst allmählich erfolgt das Einrasten, sodass konventionell gestapelte Doppellagenkristalle mit AB-Stapelfolge entstehen (Abbildung 49D-F).

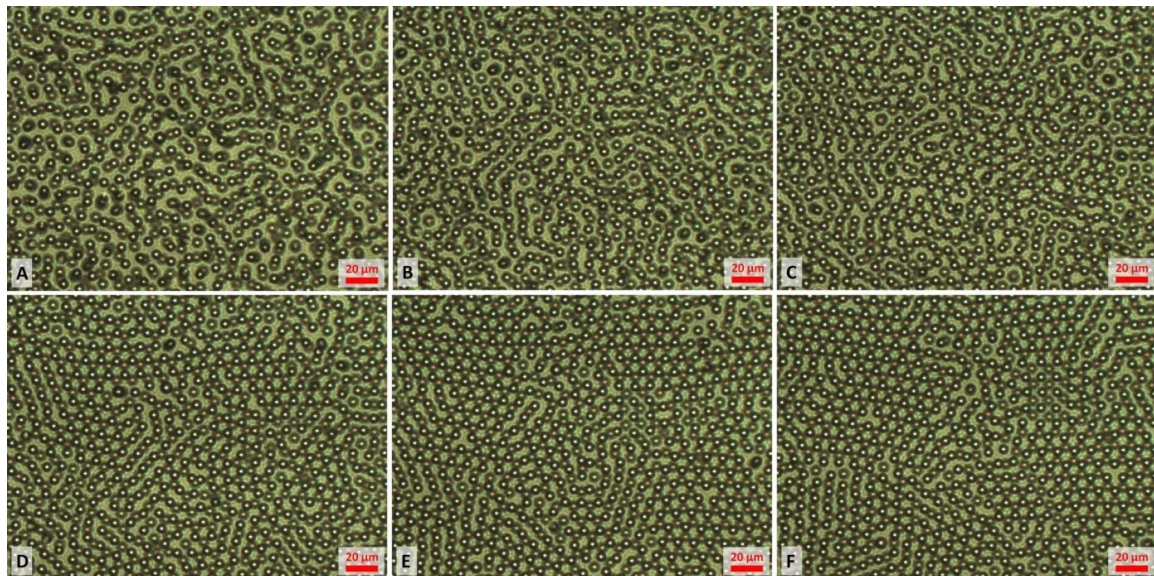


Abbildung 49: Kristallisation eines kolloidalen Doppellagensystems unter dem Einfluss der Gravitation nach der Justierung der Zellgeometrie: Start der Sequenz (A), nach 20s (B), nach 50s (C), nach 100s (D), nach 200s (E) sowie nach 400s (F). (Sichtfeld: $225 \times 170 \mu\text{m}^2$) [178]

Auf längeren Zeitskalen $> 10\text{min}$ erfolgen Reifungsprozesse, die lokale Verzerrungen und Korngrenzen verschwinden lassen zugunsten von zunehmenden Kristallitgrößen. Die Gitterkonstante betrug aufgrund der interpartikulären Repulsion typischerweise $g \approx 8\mu\text{m}$, was etwa dem 1,5-fachen des Partikeldurchmessers entspricht.

Auf einem geringen Flächenanteil von ca. 1% der Gesamtfläche entstanden vor der stabilen AB-gestapelten Konfiguration besagte metastabile Moiré-Muster. Der Entstehungsprozess dieser Strukturen konnte aufgrund des seltenen Vorkommens jedoch nicht direkt beobachtet werden.

7.2 1×1 R27,8°- und 1×1 R38,2°-Struktur

Die prominenteste Struktur, nämlich die 1×1 R27,8°-Struktur, ist in Abbildung 50 gezeigt. Die Monolagen sind mit $n = 3$ und $m = 1$ gemäß Gleichung (7.3) um den Winkel $\alpha = 2 \arccos\left(7/(2\sqrt{13})\right) \approx 27,8^\circ$ gegeneinander verdreht und derart horizontal verschoben, dass einzelne Partikel vertikal exakt übereinander liegen. Diese Partikel erscheinen in den Aufnahmen als markante helle Zentren von rosettenartigen Gebilden, welche wiederum ein trianguläres Gitter mit größerer Gitterkonstante G bilden. Die Zentralpartikel sind jeweils umgeben von einem Kranz von zwölf Partikeln, von welchen sechs zur oberen und sechs zur unteren Lage gehören. Diese Ringe sind eingebettet in ein Netzwerk von dunklen elliptischen Flecken, welche jeweils aus zwei Partikeln bestehen, die schräg übereinander liegen, sodass die einzelnen Partikel hier normalerweise nicht aufgelöst werden (Abbildung 50A). Bei temporären leichten Verschiebungen aufgrund thermischer Fluktuationen jedoch ist das Vorhandensein von je zwei Partikeln offensichtlich.

Die Gitterkonstante G beträgt $G = \sqrt{13}g$. Die zugehörige Elementarzelle (Abbildung 50D) enthält insgesamt 26 Partikel, von denen je 13 in der oberen und in der unteren Lage platziert sind.

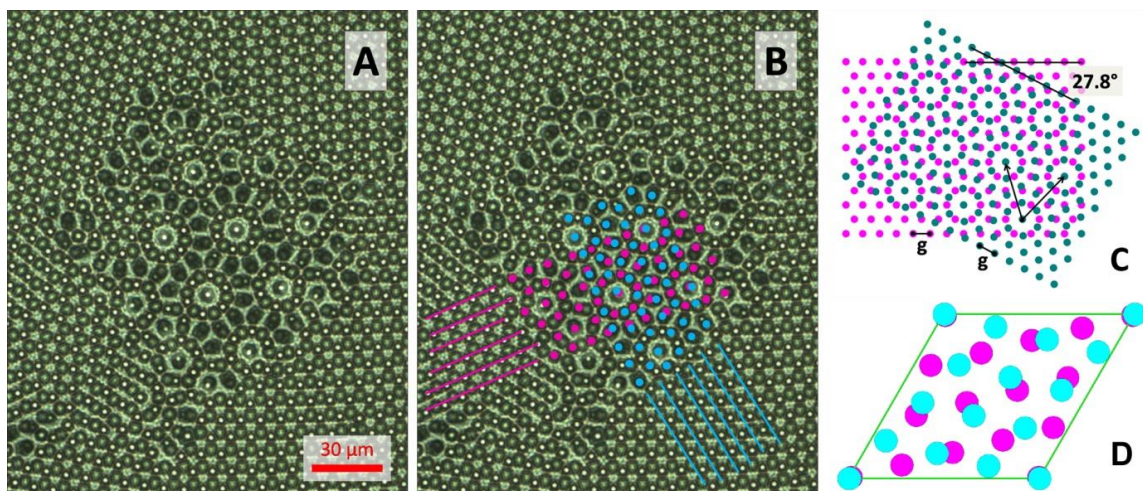


Abbildung 50: Große Rosettenstruktur (1×1 R27,8°) eingebettet zwischen Körnern konventioneller AB-gestapelter Doppellagenkristalle (A, Sichtfeld: 165×200µm²). Identische Abbildung mit Markierung der Partikel der oberen Lage (blau) sowie der unteren Lage (magenta); die Orientierungskorrelation mit zwei der angrenzenden konventionell gestapelten Kristallite ist durch farbige Linien angedeutet (B). Schema einer idealen 1×1 R27,8°-Struktur: Der Rotationswinkel 27,8°, die Monolagen-Gitterkonstante g sowie die Translationsvektoren (schwarze Pfeile) sind angedeutet (C). Elementarzelle der 1×1 R27,8°-Struktur (D). [178]

Das zweite analysierte Moiré-Muster ist die 1×1 R38,2°-Struktur (Abbildung 51). Das Konstruktionsprinzip ist analog, jedoch mit dem Unterschied, dass der Rotationswinkel hier $\alpha = 2 \arccos\left(5/(2\sqrt{7})\right) \approx 38,2^\circ$ beträgt (gemäß Gleichung (7.3) mit $n = 2$ und $m = 1$). Die Gitterkonstante beträgt $G = \sqrt{7}g$, womit es sich um die 1×1 R α -Struktur mit der kleinsten Periodizität handelt abgesehen von den trivialen Kombinationen $(m, n) = (1, 1)$ bzw. $(m, n) = (1, 0)$. Das Muster besteht aus kleineren, triangulär angeordneten Rosetten, welche nur den kleinen, aus zwölf Partikeln bestehenden Kranz um die beiden vertikal

übereinanderliegenden Zentralpartikel aufweisen (Abbildung 51A). Die Elementarzelle beinhaltet insgesamt 14 Partikel (Abbildung 51D).

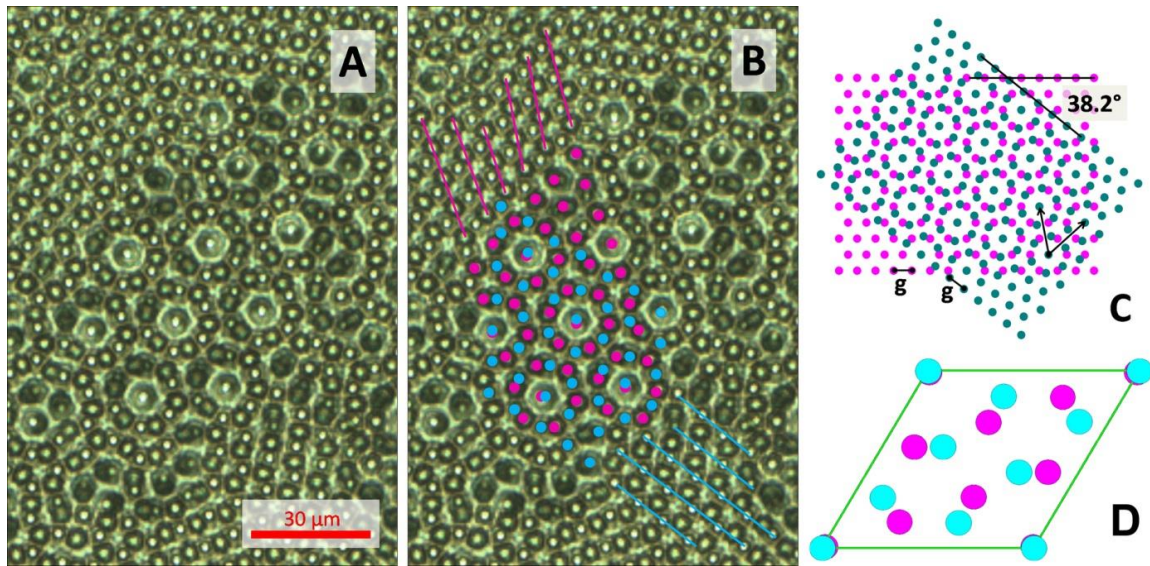


Abbildung 51: Kleine Rosettenstruktur (1×1 R $38,2^\circ$) eingebettet zwischen Körnern konventioneller AB-gestapelter Doppellagenkristalle (A, Sichtfeld: $100 \times 145 \mu\text{m}^2$). Identische Abbildung mit Markierung der Partikel der oberen Lage (blau) sowie der unteren Lage (magenta); die Orientierungskorrelation mit zwei der angrenzenden konventionell gestapelten Kristallite ist durch farbige Linien angedeutet (B). Schema einer idealen 1×1 R $38,2^\circ$ -Struktur: Der Rotationswinkel $38,2^\circ$, die Monolagen-Gitterkonstante g sowie die Translationsvektoren (schwarze Pfeile) sind angedeutet (C). Elementarzelle der 1×1 R $38,2^\circ$ -Struktur (D). [178]

7.3 Metastabilität

Aus dem Konstruktionsprinzip dieser Strukturen ergibt sich für die Entstehung die Hypothese von zwei vorab geordneten Monolagen, welche aufgrund von Sedimentation aufeinander zu liegen kommen. Dabei ist es wesentlich, dass die Ordnung innerhalb der Monolagen aufgrund der Wandeinflüsse sowie evtl. durch abklingende Strömungen bereits weitgehend erfolgt ist, *bevor* die Monolagen miteinander in Wechselwirkung treten. Dadurch kommt es zu zufälligen Orientierungen, welche durch den Rotationswinkel α charakterisiert werden.

Ein Indiz für diesen Entstehungsprozess besteht in den häufig festgestellten Orientierungskorrelationen zwischen je einer der Monolagen mit einem der umgebenden AB-gestapelten Kristallite (vgl. Abbildung 50B und Abbildung 51B). In diesen Fällen setzen sich quasi die obere Lage eines Nachbar-Kristallits und die untere Lage eines anderen Nachbar-Kristallits lateral fort, sodass es zu einem Überlapp in Form der Moiré-Muster kommt. Die offene Struktur erlaubt dabei geringfügige Störungen oder Modifikationen (wie z. B. laterale Stauchung einzelner Lagen, Abweichungen vom Idealwinkel oder Parallelverschiebungen), sodass die Adaptierung an unterschiedliche, durch die umgebenden AB-gestapelten Kristallite vorgegebene Randbedingungen ermöglicht wird. In diesem Sinne kann man die 1×1 R α -Strukturen als ‚ausgedehnte Korngrenzen‘ ansehen.

Ähnliche Phänomene ineinander gewachsener Körner unterschiedlicher Orientierung sind aus der Festkörperphysik bekannt [206].

Grundsätzlich waren die lateralen Ausdehnungen der wenigen beobachteten, gut ausgebildeten Moiré-Muster mit drei mal drei oder weniger Rosetten eher gering im Vergleich zu denen der AB-gestapelten Körner. Der größte bisher beobachtete Bereich mit einem Moiré-Muster ist in Abbildung 52 gezeigt.

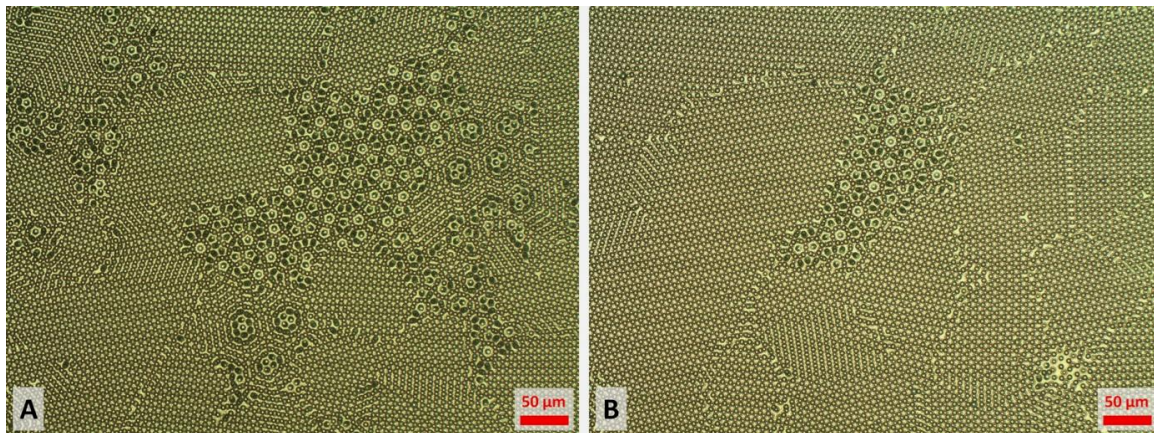


Abbildung 52: Metastabilität der großen Rosettenstruktur (1×1 R $27,8^\circ$) sowie weiterer Moiré-artig modulierter Doppellagenkristalle (A): Etwa 10min später ist der Bereich der 1×1 R $27,8^\circ$ -Struktur merklich geschrumpft, während die anderen Modulationen gänzlich zugunsten konventionell gestapelter Doppellagenkristallite verschwunden sind (B). (Sichtfeld: $580 \times 435 \mu\text{m}^2$) [178]

Neben einigen anderen Modulationen weist der Zustand wenige Minuten nach der Justierung der Platten eine ausgeprägte 1×1 R $27,8^\circ$ -Struktur auf (Abbildung 52A). Nach etwa zehn weiteren Minuten ist hiervon noch ein bedeutender Rest vorhanden, während die anderen Muster gänzlich verschwunden sind (Abbildung 52B). Der Zerfall der 1×1 R $27,8^\circ$ -Struktur erfolgt dabei vom Rand ausgehend nach innen durch langsame diffusive Umordnung der einzelnen Partikel zugunsten der umliegenden Kristallite mit der energetisch günstigeren AB-Stapelung. Diese Struktur ist also unter den gegebenen Umständen metastabil, da sie auf sehr viel längeren Zeitskalen zerfällt bezogen auf die typische Dauer, welche die Formierung der AB-gestapelten Doppellagen aus dem homogenisierten Zustand erfordert. Sie zerfällt nicht über eine spontane kollektive Umorganisation der Partikel, sondern langsam und kontinuierlich. Dies dürfte auf die laterale Stabilisierung der Position eines Partikels, welche über die elektrostatische Wechselwirkung mit seinen nächsten Nachbarn innerhalb derselben Lage erfolgt, unter Berücksichtigung der speziellen Geometrie dieser Struktur zurückzuführen sein: So liegt ihr Rotationswinkel $\alpha = 27,8^\circ$ nahe dem Winkel 30° , welcher der maximalen Auslenkung aus der energetisch stabilen Stapelung mit $\alpha = 0^\circ$ bzw. $\alpha = 60^\circ$ entspricht. Es ist also davon auszugehen, dass die diffusive Relaxation im Vergleich zu anderen Winkeln α besonders langsam erfolgt.

Gravitation wirkt grundsätzlich destabilisierend auf 1×1 R α -Strukturen, da diese Konfigurationen mehr potentielle Energie beinhalten als die AB-Stapelung. Eine einfache quantitative Abschätzung zeigt, dass unter den gegebenen experimentellen Bedingungen die mit der Verlagerung eines ungünstig gelagerten Partikels in eine energetisch stabile Position freiwerdende Gravitationsenergie ΔE_{grav} nur geringfügig größer als die thermi-

sche Energie ist [178]: $1k_B T \leq \Delta E_{grav} \leq 15k_B T$. (Hierzu wurde die Verlagerung eines Partikels, welches anfangs vertikal über einem anderen liegt, in eine der AB-Stapelung entsprechende Gleichgewichtslage bei Sedimentationslängen $l_S = k_B T/mg$ im Bereich $0,1\mu\text{m} < l_S < 1,5\mu\text{m}$ angenommen; vgl. Abschnitt 4.3.2, S. 70.) Höhenunterschiede zwischen der AB-Stapelfolge und den 1×1 R α -Strukturen konnten experimentell jedoch nicht aufgelöst werden.

Auch unter vernachlässigbarer Gravitation gibt es in räumlich beschränkten, doppel- oder mehrlagigen Systemen bisher keine Evidenz für stabile 1×1 R α -Strukturen [169] (vgl. Kapitel 5). Theoretische Betrachtungen ergeben weder für geladene [122,123,114,207] noch für harte Kugeln [208,110] entsprechende Stabilitätsbereiche in den Phasendiagrammen.

7.4 Besondere Symmetrieeigenschaften

Das Konstruktionsprinzip lässt grundsätzlich beliebig viele, aber diskrete Rotationswinkel zu, um weitere periodische Strukturen zu erzeugen. Es besteht die Tendenz *zunehmender* Periodizitäten G bei *abnehmenden* Rotationswinkeln α (vgl. Abbildung 48). Moiré-Strukturen mit kleinen Winkeln $\alpha < 20^\circ$ wurden zwar beobachtet (vgl. Abbildung 52A), jedoch nicht eindeutig identifiziert, da sie einerseits sehr kurzlebig waren. Andererseits sind diese ‚Honigwaben‘-Modulationen untereinander sehr ähnlich und weniger markant im Vergleich zu den ‚Rosetten‘-Strukturen ($\alpha = 27,8^\circ$ sowie $\alpha = 38,2^\circ$).

Alle 1×1 R α -Strukturen gehören der 2D-Raumgruppe $p6$ an, da neben der Translation und den sechszähligen Rotationen keine Spiegelebenen als Symmetrieeoperationen möglich sind. Dies ist auf die Chiralität bei Berücksichtigung der Vertikalausdehnung zurückzuführen.

Die 1×1 R $27,8^\circ$ -Struktur ist nicht nur hinsichtlich der Stabilität, sondern auch hinsichtlich ihrer Symmetrieeigenschaften außergewöhnlich. Dem $\alpha = 27,8^\circ$ nahe liegenden Winkel 30° ist zwar keine periodische Struktur zugeordnet. Bei exakt 30° entfielen jedoch die Chiralität, sodass für die lokale Umgebung der Rosettenzentren auch Spiegelebenen sowie eine zwölfzählige Drehspiegelachse als Symmetrieelemente hinzukämen. Dies ist insofern interessant, als dass mikrostrukturierten Materialien mit lokal erhöhter Symmetrie besondere photonische Eigenschaften zugeschrieben werden. So gibt es experimentelle Befunde, dass quasikristalline Materialien mit lokalen Zentren zwölfzähliger [209] oder zehnzähliger Symmetrie [210] eine geringere optische Anisotropie aufweisen als sechszählige kristalline Systeme, was für die Realisierung von Systemen mit isotroper optischer Bandlücke bedeutsam ist.

Die Nähe zur zwölfzähligen Symmetrie manifestiert sich insbesondere im Streubild der 1×1 R $27,8^\circ$ -Struktur bei senkrechtem Lichteinfall (Abbildung 53). Experimentelle Streubilder konnten aufgrund der kurzen Lebensdauern und geringen räumlichen Ausdehnungen zwar nicht für das PS $5,2\mu\text{m}$ -System, jedoch für ein anderes System von PS $1,7\mu\text{m}$ -Partikeln in H_2O unter CO_2 -Sättigung in Keilgeometrie, aufgenommen werden.

Die Abbildung 53A zeigt einen relativ großen Bereich der 1×1 R $27,8^\circ$ -Struktur, deren Streubilder Fourier-mikroskopisch unter Verwendung der Bertrand-Linse mit dem Mikro-

oskop (vgl. Abschnitt 2.2.5) aufgenommen wurden. Die Abbildung 53B zeigt das Streubild unter vertikaler monochromatischer Beleuchtung mit $\lambda = 546\text{nm}$, während die Abbildung 53C unter polychromatischer Einstrahlung aufgenommen wurde.

Wesentliches Merkmal ist ein Ring von zwölf nahezu äquidistanten Intensitätsmaxima bei höheren reziproken Gittervektoren, während bei geringeren wie auch bei höheren reziproken Gittervektoren deutlich schwächere Intensitäten auftreten. Die Längenskalen der reziproken Einheitsvektoren $|\vec{K}| = 4\pi/(\sqrt{3}G)$ sowie der reziproken Gittervektoren der Intensitätsmaxima $|\vec{k}| = 4\pi/(\sqrt{3}g)$ sind mit den Realraumlängenskalen der Gitterkonstante G des Moiré-Musters bzw. der Gitterkonstanten g einer triangulären Monolage assoziiert.

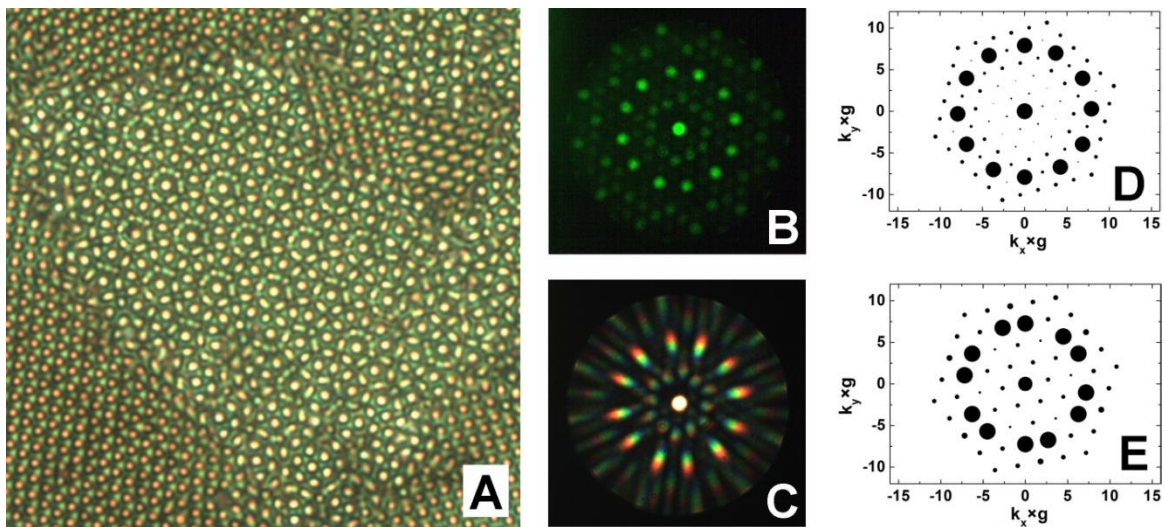


Abbildung 53: Mikroskopische Aufnahme einer 1×1 R27,8°-Struktur in einer Keilzelle mit PS $1,7\mu\text{m}$ -Partikeln (A) sowie des zugehörigen Streubildes unter monochromatischer Beleuchtung (B, $\lambda = 546\text{nm}$) und unter polychromatischer Beleuchtung (C). Simulierte Streubilder der 1×1 R27,8°-Struktur (D) sowie der 1×1 R38,2°-Struktur (E): Die Symbolgröße nimmt mit dem Logarithmus der Intensität zu.

Die Abbildung 53D zeigt ein simuliertes Streubild der 1×1 R27,8°-Struktur. Sehr deutlich zeigt sich der Ring mit den zwölf Intensitätsmaxima, während die anderen reziproken Gitterpunkte eine deutlich schwächere Intensität besitzen. Die übrige Intensitätsverteilung weicht jedoch im Detail von der in Abbildung 53B ab, was auf die Parameterwahl in der Modellierung zurückzuführen sein könnte. Insbesondere ist in Abbildung 53B eine zentrierte, sechseckige Anordnung von Punkten mittlerer Intensität erkennbar, welche in Abbildung 53D unterdrückt ist. Das Streubild der 1×1 R38,2°-Struktur ist qualitativ sehr ähnlich aufgebaut (Abbildung 53E); der Ring aus zwölf Punkten mit starker Streuintensität zeigt hingegen eine beträchtliche Abweichung von der 30° -Symmetrie.

Die Simulation der Streubilder erfolgte unter der Annahme eines lateral unendlich ausgedehnten Gitters. Die Streuintensität I wurde für die diskreten, nahe dem Ursprung liegenden reziproken Gitterpunkte \vec{k} berechnet gemäß [211]:

$$I(\vec{k}) \sim \left| f(\vec{k}) \sum_j e^{i\vec{k}\vec{r}_j} \right|^2. \quad (7.4)$$

Dabei wurde über alle Partikel j in der jeweiligen Elementarzelle summiert. Die Variation verschiedener Parameter bei konstanter Struktursymmetrie beeinflusste das Ergebnis nicht wesentlich. In allen Fällen traten dieselben zwölf intensiven Punkte als dominante Struktur hervor. Die beispielsweise Berücksichtigung eines Ausdrucks für den Mie-Formfaktor der Partikel anstatt eines konstanten Formfaktors f oder einer gravitationsbedingten Kompression der Doppellage beeinflusste lediglich die Verteilung schwacher Intensitäten abseits des hochintensiven Rings.

Grundsätzlich lässt sich das Konzept der Moiré-Rotationsmuster auch auf Systeme mit mehr als zwei Lagen übertragen. Allerdings nimmt mit zunehmender Lagenanzahl auch die Vielfalt unterschiedlicher Möglichkeiten zu: So sind z. B. in einem Drei-Lagensystem Strukturen denkbar, in denen nur eine der beiden äußeren Lagen gegenüber den beiden anderen verdreht ist (Abbildung 54), oder aber beide äußeren Lagen gegenüber der mittleren verdreht sind (evtl. sogar mit unterschiedlichen Winkeln).

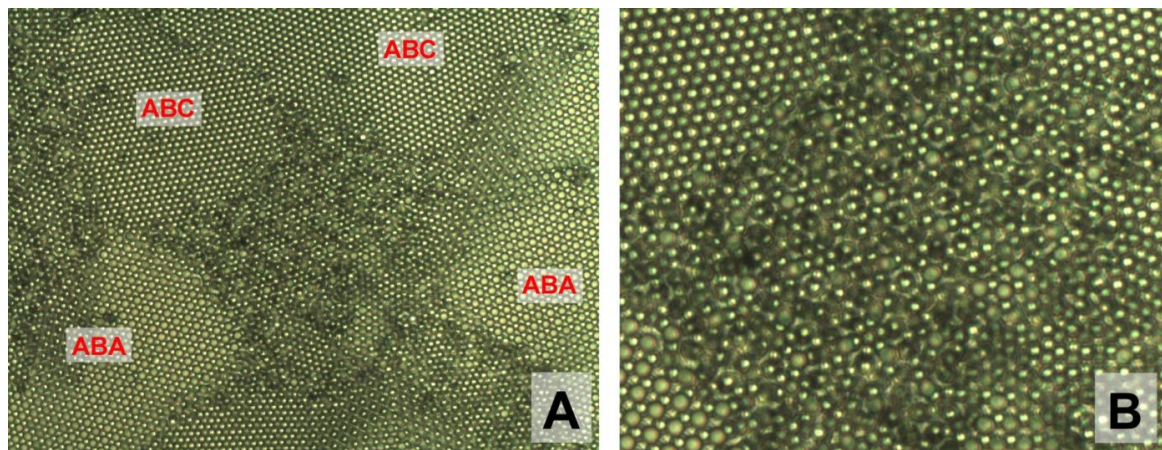


Abbildung 54: 1×1 R27,8°-Struktur (Bildmitte A) in einem Dreilagensystem umgeben von ABA- und ABC-gestapelten Kristalliten ($350 \times 265 \mu\text{m}^2$); vergrößerter Ausschnitt (B, $175 \times 130 \mu\text{m}^2$).

7.5 Exotische Modulationen in Keilzellen

Periodische Modulationen mit triangulärer Symmetrie wurden zuvor bereits von Barreira Fontecha für dicht gepackte Systeme geladener Sphären unter räumlich beschränkender Keil-Geometrie beschrieben [120] und auch im Rahmen der eigenen Vorexperimente beobachtet. Dabei wurden CO_2 -gesättigte, wässrige Suspensionen negativ geladener Polystyrol-Partikel mit $1,1 \mu\text{m}$ Durchmesser unter sehr kleinen Winkeln ($\sim 10^{-4}$ rad) zwischen zwei Glassubstraten verwendet. Jedoch lassen sich die Einzelpartikel in den Photographien aufgrund des visuellen Überlapps nicht auflösen.

Zur Erklärung zweier prominenter Strukturen mit rosettenförmigen Elementen wurden bisher Tiling-Modelle bestehend aus 7- bzw. 13-teiligen, höhenmodulierten Elementen als zugrundeliegende Strukturen favorisiert, anhand welcher sich in Simulationen Streumuster ergeben, welche gut mit dem Experiment übereinstimmen [120,155]. Sowohl die experimentellen Realraumabbildungen als auch die Streumuster der beiden vorgestellten Strukturen sind jedoch auch mit der 1×1 R27,8°- bzw. der 1×1 R38,2°-Struktur vereinbar.

Daneben lassen sich beispielsweise eine Struktur mit auffälligen Dreierelementen („Trimere“) [155] sowie die vielfältigen Honigwaben-Modulationen zwanglos anhand von $1 \times 1 R\alpha$ -Strukturen erklären. Die Abbildung 55A zeigt die Koexistenz verschiedener exotischer Modulationen in einem dreilagigen System in einer Keilzelle, wobei ein Bereich mit einer solchen Trimer-Struktur gekennzeichnet ist. Das Schema einer durch Parallelverschiebung modifizierten $1 \times 1 R38,2^\circ$ -Struktur (Abbildung 55B) zeigt hinsichtlich der Symmetrie eine visuelle Übereinstimmung. Die im experimentellen Streubild der Trimer-Struktur auftretende Winkelkorrelation ist hervorragend mit dem Rotationswinkel $\alpha \approx 38,2^\circ$ vereinbar (Abbildung 55C).

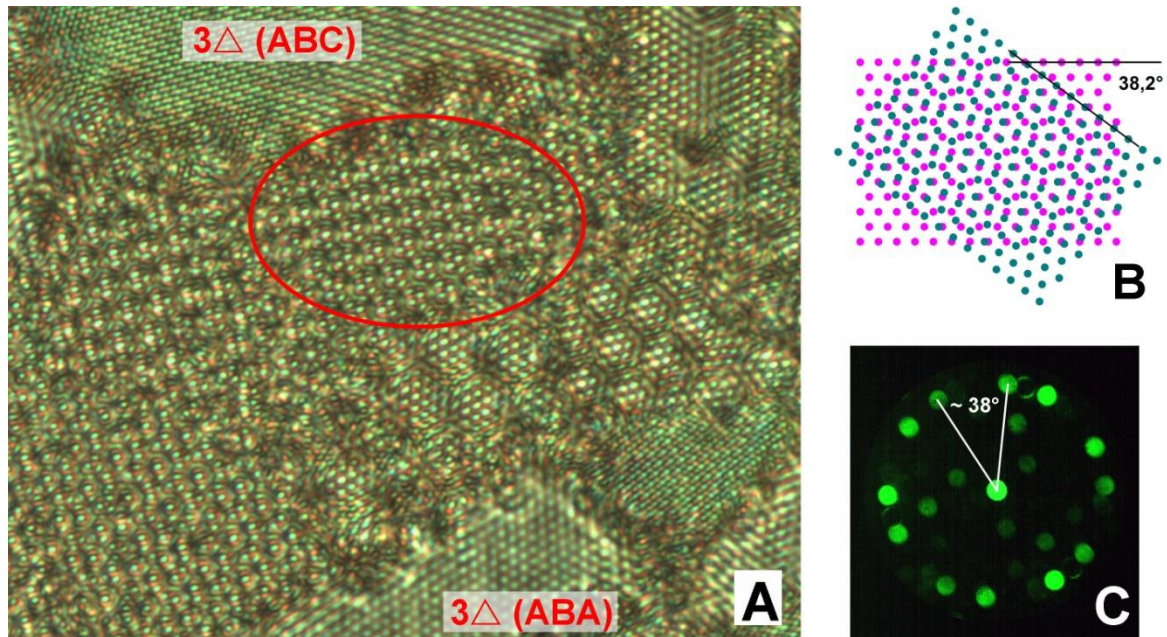


Abbildung 55: Experimentell beobachtete Koexistenz verschiedener exotischer Modulationen in einer Keilzelle (A; PS $1,1\mu\text{m}$ in H_2O ; eigene Vorexperimente; $75 \times 60 \mu\text{m}^2$); der markierte Bereich (rote Ellipse) beinhaltet die „Trimer“-Struktur. Schema einer durch Parallelverschiebung modifizierten $1 \times 1 R38,2^\circ$ -Struktur mit augenfälligen Dreierelementen (B), deren Symmetrie diejenige der „Trimer“-Struktur sehr gut widerspiegelt; experimentelles Streumuster der in A gezeigten „Trimer“-Struktur (C, NA = 0,7, $\lambda = 546\text{nm}$).

Rechts neben und unterhalb der gekennzeichneten Trimer-Struktur sind darüber hinaus Honigwaben-Modulationen erkennbar. Diese lassen sich im Sinne von Moiré-Mustern mit geringeren Rotationswinkeln interpretieren (vgl. Abbildung 48). Die stets beobachtete Koexistenz exotischer Modulationen mit triangulären Strukturen $n\Delta$ sind ebenfalls mit unkonventionellen Stapelfolgen triangulärer Monolagen im Sinne von $1 \times 1 R\alpha$ -Strukturen vereinbar.

Exotische Modulationen in Keilzellen wurden insbesondere auch in Bereichen mit mehr als zwei Lagen beobachtet und waren deutlich langlebiger als die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Strukturen. So blieben erstere typischerweise über Wochen erhalten bis zur Zerstörung durch Trocknung der Probe [120]. Diese Langlebigkeit erscheint ebenfalls unter der Annahme von $1 \times 1 R\alpha$ -Strukturen plausibel, da die elektrostatische Wechselwirkung unter den beschriebenen experimentellen Bedingungen stark abgeschirmt ist, sodass sich die Partikel eher wie harte Kugeln verhalten. Die dichtere

Packung der Partikeln ($\phi > 50\%$) bezogen auf den stark entsalzten Fall dürfte die Stabilisierung innerhalb der Monolagen begünstigen, da sich die Partikel rein mechanisch gegenseitig blockieren, sodass strukturelle Relaxationen unterdrückt werden.

Eine elektronenmikroskopische Untersuchung⁷ eingetrockneter Proben mit kleinen Resten triangulär modulierter kristalliner Bereiche zeigte keine Tiling-Strukturen, sondern regelmäßige triangulär geordnete Oberflächen (Abbildung 56, vgl. auch [155]), welche mit 1×1 $R\alpha$ -Strukturen vereinbar sind. Aufgrund der dichten Packung ergaben sich jedoch keine klaren Befunde bezüglich der Partikelanordnung in der unteren Lage. Lediglich in den Lücken der oberen Lage lassen sich Abweichungen von der AB-Stapelung erahnen. Ebenso ergaben sich keine Befunde bezüglich einer Höhenmodulation. Allerdings existieren rasterkraftmikroskopische Aufnahmen solcher im optischen Mikroskop moduliert erscheinender Strukturen, welche eine Höhenmodulation nahelegen [155] und mit Moiré-Rotationsmustern vereinbar sind.

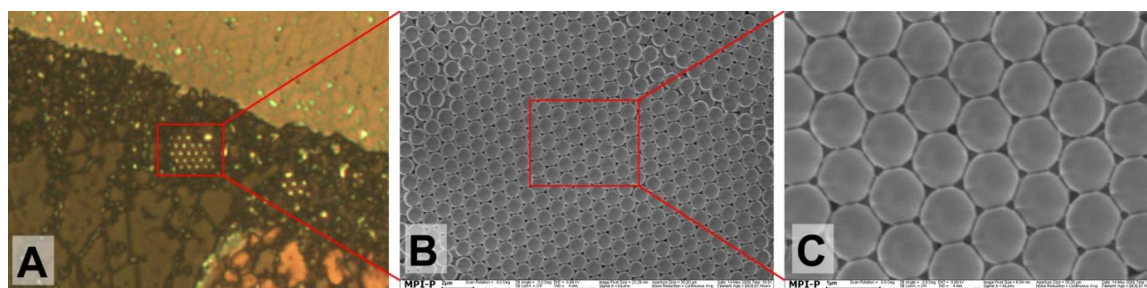


Abbildung 56: Eingetrocknete trianguläre Doppellagenstruktur (PS $1,0\mu\text{m}$ auf Glas) mit Modulationen: Gering aufgelöste optisch-mikroskopische Aufnahme (A, $170 \times 130 \mu\text{m}^2$) sowie Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (B, C).

Hinsichtlich der Entstehung ist zu beachten, dass kolloidale Kristalle in Keilzellen aus einem lateral fortschreitenden epitaktischen Wachstum hervorgehen (vgl. Abschnitt 3.4). Sofern die lokale Zellhöhe genügend vertikalen Spielraum zulässt, erscheint es plausibel, dass Moiré-Muster ebenso im Sinne eines Ineinanderwachsens zweier unterschiedlich orientierter triangulärer Kristalle entstehen können.

Die hier vorgestellten kolloidalen Moiré-Rotationsmuster besitzen interessante geometrische Eigenschaften bei einem verblüffend einfachen Konstruktionsprinzip. Sämtliche, in molekularen wie auch kolloidalen Systemen beobachteten Muster zeichnen sich durch eine starke Stabilisierung der einzelnen Monolagen aus, welche entweder intrinsisch (z. B. durch kovalente Atombindungen) oder extrinsisch durch äußere Grenzflächen bedingt ist. Hingegen ist in allen Fällen die Kopplung der Monolagen untereinander vergleichsweise schwach, sodass eine Verdrehung gegeneinander möglich ist, ohne die innere Struktur der Monolagen zu zerstören.

Kolloidale 1×1 $R\alpha$ -Strukturen sind unter den hier gegebenen experimentellen Bedingungen sowohl unter dem Einfluss der Gravitation als auch hinsichtlich langreichweitiger

⁷ Durchgeführt am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz (Zeiss Gemini 1530 Rasterelektronenmikroskop)

interpartikulärer Wechselwirkung energetisch instabil. Diesbezüglich stellt sich die Frage, welche Rolle die Entropie für die Stabilität spielt und ob es grundsätzlich Vertreter gibt, welche unter anderen Bedingungen (beispielsweise bei tieferen Temperaturen oder bei vernachlässigbarer Sedimentation) in einem bezüglich der freien Energie metastabilen Gleichgewichtszustand verharren können. Ein vielversprechender Kandidat hinsichtlich Metastabilität sowie optischer Eigenschaften ist die 1×1 R27,8°-Struktur, deren Rotationswinkel nahe dem ‚magischen‘ Winkel $\alpha = 30^\circ$ liegt.

Zur weiteren experimentellen Untersuchung ist ein Verfahren zur gezielten Herstellung dieser Strukturen gegenüber der zufälligen Entstehung von Vorteil. Ein solches könnte analog zu den Keilzellen in einem lateralen epitaktischen Wachstum in Schlitzgeometrie bei geeignet präparierten Randbedingungen bestehen. Ein anderer Ansatz besteht in der Einwirkung linearer, durch laterale Bewegung des oberen Substrats induzierter Scherkräfte auf konventionelle, AB-gestapelte Strukturen. Hierdurch könnte die obere Monolage aus ihrer Gleichgewichtsposition heraus angehoben und über eine Korngrenze hinweg lateral verschoben werden, sodass unterschiedlich orientierte Monolagen übereinander zu liegen kommen.

8 Gradienten-induzierte Nichtgleichgewichtsphänomene

In diesem Kapitel werden räumlich beschränkte kolloidale Suspensionen unter Gradienten-induzierten Nichtgleichgewichtsbedingungen untersucht. Die Entstehung lokaler chemischer Gradienten wird dabei durch vereinzelte Ionentauscherfragmente induziert durch die Freisetzung eines Elektrolyten in das umgebende wässrige Medium. Die Interaktion dieser Ionengradienten mit den elektrochemischen Doppelschichten der geladenen Substrate und der kolloidalen Partikel führt zu einer komplexen Überlagerung verschiedener Effekte und bewirkt insbesondere eine laterale Migration der Partikel. Neben diffusiophoretischer Partikelmigration konnten diffusioosmotische Strömungen entlang der Substratoberflächen als einflussreiche Mechanismen identifiziert werden.

Die Anpassung experimenteller Randbedingungen erlaubt innovative Anwendungen dieses Transportprozesses. Durch gezielte Akkumulation kann Ordnung und insbesondere Kristallisation in homogenen, thermodynamisch stabilen kolloidalen Fluiden induziert und die resultierende Mikrostruktur kontrolliert werden [165]. Darüber hinaus kann selbstorganisierte, kollektive Bewegung generiert werden, welche ein neuartiges Prinzip für Transport bei kleinen Reynolds-Zahlen aufzeigt [179].

Ein quantitatives Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen entzieht sich derzeit den experimentellen Möglichkeiten, da wichtige Größen, wie beispielsweise die lokale Verteilung der Ionenkonzentration, nicht zugänglich sind, und da bislang kein Modellsystem mit definierten sowie spezifisch variierbaren Parametern zur Verfügung steht. Dies beeinträchtigt jedoch weder die qualitative Aussagefähigkeit noch die Bedeutsamkeit der Beobachtungen.

8.1 Beeinflussung kolloidaler Partikel durch Elektrolytgradienten

Auf kolloidalen Längenskalen ($l \sim 10^{-6}$ m) zeichnen sich Strömungsprozesse in inkompressiblen Medien durch eine Dominanz der inneren Reibung gegenüber vernachlässigbaren Trägheitskräften aus. Dieses hydrodynamische Regime wird durch verschwindend geringe Reynolds-Zahlen

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta} \ll 1 \quad (8.1)$$

charakterisiert. Für wässrige Medien der Massendichte $\rho \sim 10^3$ kg/m³ sowie der Viskosität $\eta \sim 10^{-3}$ kg/ms und für charakteristische Strömungsgeschwindigkeiten $v \sim 10^{-6}$ m/s beträgt die Reynolds-Zahl $Re \sim 10^{-6}$. Ein analytischer Ansatz zur Beschreibung stationärer hydrodynamischer Prozesse unter solchen Bedingungen basiert auf der Stokes-Gleichung

$$\vec{\nabla} p = \eta \Delta \vec{v} + \vec{f}. \quad (8.2)$$

Hierin bezeichnen p den lokal herrschenden hydrostatischen Druck und \vec{f} die pro Volumeneinheit wirkenden äußeren Kräfte (wie z. B. die Gravitation). Räumliche Gradienten können Anlass für eine Ortsabhängigkeit des Drucks p geben und hierdurch Strömungen generieren.

8.1.1 Diffusioosmose und Diffusiophorese

Insbesondere chemische Konzentrationsgradienten wirken sich auf die räumliche Verteilung des Drucks entlang von Grenzflächen mit diffusen Adsorptionsschichten endlicher Dicke aus: Nach dem Modell von Anderson & Prieve [150,151] bedingen makroskopische laterale Konzentrationsgradienten gelöster, elektrisch neutraler Substanzen im Volumen über der Grenzfläche laterale Druckgradienten innerhalb der Adsorptionsschicht. Diese Druckgradienten üben Kräfte auf die Flüssigkeitsvolumina in der Adsorptionsschicht aus, wodurch *osmotische* Strömungen entlang der Grenzfläche von hohen zu niedrigen Konzentrationen induziert werden.

Im Falle gelöster Elektrolyte erfolgt die Argumentation analog anhand der elektrochemischen Doppelschicht einer geladenen Grenzfläche unter zusätzlicher Berücksichtigung des elektrostatischen Potentials [152]. Neben einem *osmotischen* Beitrag kann ein zusätzlicher *elektroosmotischer* Beitrag zur resultierenden *diffusioosmotischen* Strömung [153] aus der lokalen Verletzung der Ladungsneutralität resultieren. Eine solche Verletzung tritt insbesondere dann auf, wenn die von einer lokalen Quelle freigesetzten Kationen und Anionen aufgrund unterschiedlicher Diffusionskoeffizienten voneinander abweichende räumliche Konzentrationsverteilungen ausbilden (vgl. Abbildung 57).

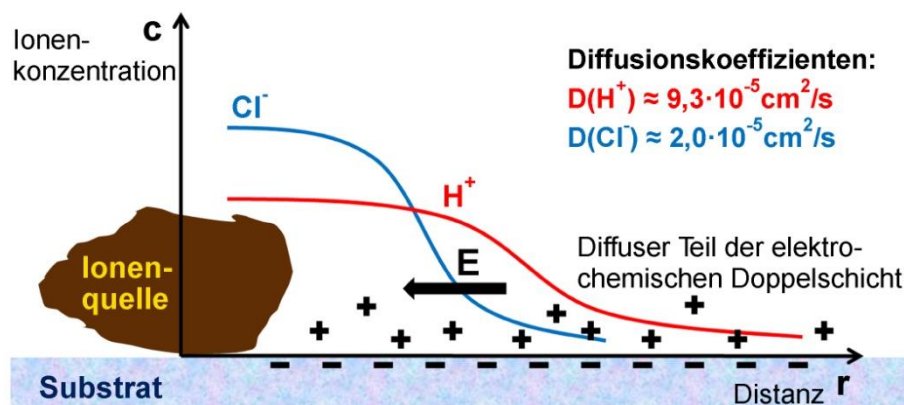


Abbildung 57: Schematische Darstellung zweier voneinander abweichender Konzentrationsprofile $c(r)$ von lokal bei $r = 0$ durch Dissoziation von HCl freigesetzten Ionen. Die lokale Verletzung der Ladungsneutralität erfolgt aufgrund unterschiedlicher freier Diffusionskoeffizienten der beteiligten Ionen (H^+ diffundiert ‚schneller‘ als Cl^-) und geht mit effektiven elektrischen Feldern E einher, welche auf den diffusen Teil (+) der elektrochemischen Doppelschicht einer negativ geladenen Grenzfläche (-) wirken.

Analog zu den Raumladungszonen in der Bipolar-Halbleitertechnik geht dies mit balancierenden elektrischen Feldern einher, welche einer weiteren Ladungstrennung entgegenwirken und auf den diffusen Teil der elektrochemischen Doppelschicht der geladenen Grenzfläche wirken. Bedingt durch die nichtverschwindende elektrische Ladung der dort befindlichen Flüssigkeitsvolumenelemente kommt es zu einem elektroosmotischen Fluss entlang der Grenzfläche. Aufgrund innerer Reibung des flüssigen Mediums setzt sich das Strömungsprofil außerhalb der elektrochemischen Doppelschicht in den Halbraum über dem Substrat fort.

Der analytische Ausdruck für die diffusioosmotische Relativgeschwindigkeit zwischen einer ebenen, unendlich ausgedehnten Grenzfläche ($z = 0$) und der Flüssigkeit in unend-

licher Entfernung von der Grenzfläche ($z \rightarrow \infty$) aufgrund lateraler Elektrolytgradienten lautet im Modell nach Anderson und Prieve [150,152]

$$v_x(z \rightarrow \infty) - v_x(z=0) = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} \frac{k_B T}{Ze} \left(\frac{D_+ - D_-}{D_+ + D_-} (\psi_0 - \psi_\infty) - 2 \frac{k_B T}{Ze} \ln(1 - \gamma^2) \right) \frac{d \ln c_\infty}{dx} \quad (8.3)$$

Hierin bezeichnen x die Koordinate parallel zur Grenzfläche sowie z die Normalkoordinate, v_x die parallel zur Grenzfläche gerichtete Geschwindigkeitskomponente, $Z = Z_+ = -Z_-$ die Valenz der Kationen (+) sowie der Anionen (-), D_+ und D_- die zugehörigen Diffusionskoeffizienten, ψ_0 und ψ_∞ die elektrostatischen Potentiale an der Grenzfläche bzw. in unendlicher Entfernung von derselben, c_∞ die (für beide Ionenspezies übereinstimmende) Konzentration in unendlicher Entfernung von der Grenzfläche, sowie

$$\gamma = \tanh \frac{Ze(\psi_0 - \psi_\infty)}{4k_B T}. \quad (8.4)$$

Gleichung (8.3) wurde hergeleitet unter der Annahme einer Distanzabhängigkeit des elektrostatischen Potentials $\psi(z)$, welche der Gouy-Chapman-Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung für eine ebene geladene Wand folgt (vgl. Gleichung (2.9), S. 16). Der erste Term in der Klammer von Gleichung (8.3) beschreibt den elektroosmotischen Beitrag zur Relativgeschwindigkeit, dessen Richtung insbesondere von den Differenzen ($D_+ - D_-$) und ($\psi_0 - \psi_\infty$) abhängt. Der zweite Term beschreibt hingegen den ladungsunabhängigen osmotischen Beitrag, welcher aufgrund des konstanten Vorzeichens stets von höheren zu niedrigeren Konzentrationen gerichtet ist.

Strömungen entlang eines makroskopisch ausgedehnten, ortsfesten Substrats und die Bewegung kolloidaler Partikel relativ zum Dispersionsmedium aufgrund chemischer Gradienten sind konzeptionell sehr ähnlich und unterscheiden sich im Falle $\kappa a \rightarrow \infty$ nur durch die Wahl des Bezugssystems. In beiden Fällen induziert der chemische Gradient eine Relativbewegung zwischen der Lösung und der starren Grenzfläche, welche die Substratoberfläche oder die Oberfläche eines Partikels repräsentieren kann. Für endliche κa hingegen sind Korrekturen für Gleichung (8.3) aufgrund der Krümmung der Partikeloberfläche zu berücksichtigen [152].

Die ladungsunabhängige Komponente einer solchen *diffusiophoretischen* Partikelbewegung wird als *Chemiphorese* bezeichnet und ist stets zu höheren Konzentrationen hin gerichtet, während die Bewegungskomponente aufgrund lokaler Verletzung der Ladungsneutralität als *Elektrophorese* bezeichnet wird in Analogie zu dem unter externen elektrischen Feldern auftretenden Partikeltransport. Diese kann abhängig von der Ladungsverteilung des Elektrolyten und der Ladung der Gegenionen der Partikeln von hohen zu niedrigen Konzentrationen oder umgekehrt gerichtet sein. Die resultierende Bewegungsrichtung sowie die Geschwindigkeit weisen somit eine komplexe Abhängigkeit von den Systemparametern auf [152].

8.1.2 Gradienten-induzierter Partikeltransport entlang geladener Grenzflächen

Eine interessante Überlagerung von Diffusiophorese und Diffusioosmose ergibt sich für geladene Partikel, welche sich in der Nähe eines geladenen Substrats befinden und einem lateralen Elektrolytgradienten ausgesetzt sind. Im Rahmen des Modells von Anderson und Prieve [150,152] induziert der Gradient Relativbewegungen sowohl zwischen dem Substrat und dem Dispersionsmedium als auch zwischen dem Dispersionsmedium und den Kolloidpartikeln. Die Relativbewegung zwischen Partikeln und Wand lässt sich somit durch eine Differenz zweier Gleichungen (8.3) unter Berücksichtigung der jeweiligen Parameter ausdrücken. Dieses Modell gilt ebenfalls für $\kappa a \rightarrow \infty$ und vernachlässigt Wechselwirkungen zwischen den elektrochemischen Doppelschichten der Partikeln und des Substrats. Ebenso werden volumenerhaltende Rückströmungen nicht berücksichtigt, welche durch experimentelle Randbedingungen, wie beispielsweise enge geschlossene Zellgeometrien, bedingt sind und zu makroskopischen Strömungsprofilen Anlass geben.

Ein solcher Ansatz wurde von Ibele, Sen et al. [154,153] gewählt zur Beschreibung von experimentell beobachteten Transportphänomenen längs geladener Substratoberflächen aufgrund vorhandener Elektrolytgradienten. Dort wurden kolloidale Keimpartikel aus Silberchlorid (AgCl) in wässrigen Suspensionen auf Quarz verwendet, welche bei UV-Exposition unter Freisetzung von H^+ und Cl^- reduziert werden. Während das System grundsätzlich ausgeprägten thermischen Fluktuationen unterworfen ist, unterliegen die AgCl-Partikel einer zusätzlichen diffusiophoretischen Bewegung im selbst generierten, aufgrund einseitiger UV-Beleuchtung asymmetrischen Elektrolytgradienten (engl. ‘self-diffusiophoresis’).

Größere, sedimentierte AgCl-Partikel besitzen die Tendenz, einander anzuziehen und zu akkumulieren (‘schooling behavior’ [154]). Diese Akkumulation wird auf lokale diffusioosmotische Strömungen entlang der Substratoberfläche zurückgeführt, welche jeweils am Ort eines AgCl-Partikels zusammenlaufen und die Geometrie einer kranzförmigen Konvektionszelle besitzen (Abbildung 58). Die Überlagerung der Strömungen benachbarter AgCl-Partikel sowie eine komplexe Interaktion mit den Elektrolytgradienten bewirkt eine effektive Attraktion.

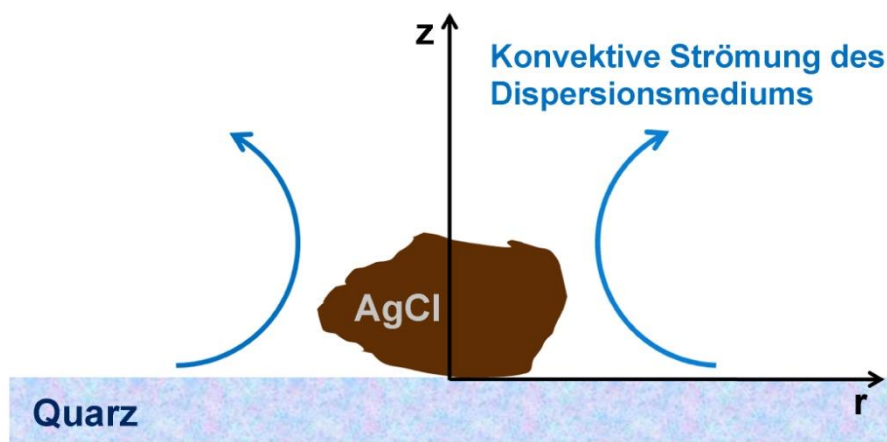


Abbildung 58: Schematische Darstellung der konvektionsartigen Strömungsgeometrie in der Nähe eines AgCl-Partikels verursacht durch diffusioosmotische Strömungen entlang der Oberfläche des Quarzsubstrats.

Dieses Verhalten konnte im Rahmen dieser Arbeit qualitativ reproduziert werden. Hierzu wurde kolloidales AgCl hergestellt durch Zugabe von AgNO_3 zu HCl bei anschließender Überführung des gefällten Materials in Reinstwasser. Die UV-Beleuchtung erfolgte anhand einer Hg-Lampe für Fluoreszenzmikroskopie. Kleine AgCl-Partikel ($< 5\mu\text{m}$) unterlagen zwar starken thermischen Fluktuationen, zeigten jedoch auf Quarzsubstraten auch ein charakteristisches Akkumulations-Verhalten sowie typische konvektive Bewegungsmuster in der Nähe größerer Partikel (vgl. Video 8.1.1).

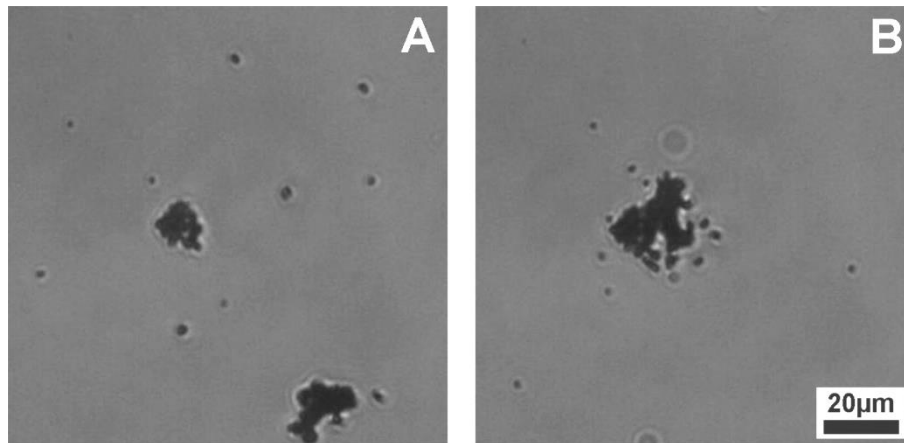


Abbildung 59: Mikroskopische Aufnahme des Akkumulationsverhaltens von AgCl-Partikeln auf einem Quarzsubstrat unter UV-Beleuchtung (Zeitintervall zwischen beiden Aufnahmen: 4min; $110 \times 110 \mu\text{m}^2$; vgl. Video 8.1.1)

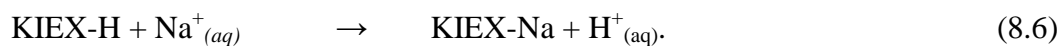
Nach Zugabe von anionischen kolloidalen SiO_2 -Sphären mit Durchmesser $\sim 2,1\mu\text{m}$, welche aufgrund ihrer hohen Massendichte ebenfalls auf das Quarzsubstrat sedimentierten, beobachteten Ibele et al. [154] eine ausgeprägte Akkumulation derselben an den AgCl-Partikeln. Dieses Verhalten wird mit einem effektiven Transport aufgrund diffusioosmotischer Strömungen erklärt, welche ebenfalls durch die lateralen H^+ bzw. Cl^- Gradienten verursacht werden und gegenüber der diffusiophoretischen Partikelbewegung dominieren.

In anderen Experimenten wurde die Entstehung von Löchern in der Flächenbelegung der sedimentierten SiO_2 -Partikeln auf Glas um Magnesiumoxid-Partikeln (MgO) herum beobachtet [154]. Diese zerfallen in Kontakt mit Wasser langsam unter Freisetzung von Mg^{2+} -Kationen und OH^- -Anionen. Auch in diesem Fall erscheint eine Dominanz der diffusioosmotischen Strömungen plausibel, da die Anionen schneller diffundieren als die Kationen (mit freiem Diffusionskoeffizienten $D(\text{OH}^-) \sim 5,3 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ gegenüber $D(\text{Mg}^{2+}) \sim 0,7 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ bei 25°C und unendlicher Verdünnung [172]). Im Rahmen des Modells nach Anderson und Prieve [150,152] ist die Richtung der effektiven elektrischen Felder und damit des elektroosmotischen Strömungsbeitrags entlang der Substratoberfläche invertiert gegenüber dem Fall der AgCl-Partikel.

8.2 Ionentauscher

Im Rahmen dieser Arbeit wurden lokale Elektrolytgradienten anhand von vereinzelt Fragmenten eines Mischbettionentauschers (IEX) erzeugt. Bei diesem handelt es sich um einen nicht regenerierbaren Polymerharz-Mischbettionentauscher für Reinstwasseranwendungen (Amberlite K306, Roth GmbH, Deutschland)⁸, welcher aus dunkleren Kationentauscher- (KIEX) sowie helleren Anionentauscherkügelchen (AIEX) im Größenbereich von 600-700µm besteht. Diese haben eine größere Massendichte als Wasser und sind aufgrund ihrer Größe ausgeprägter Sedimentation unterworfen.

Das erwünschte Tauschverhalten lässt sich in den beiden folgenden exemplarischen Reaktionsgleichungen für eine NaCl-Lösung zusammenfassen:



Dabei tauscht der AIEX ein in Lösung befindliches Cl^- -Anion gegen ein OH^- -Anion, während der KIEX ein in Lösung befindliches Na^+ -Kation gegen ein H^+ -Kation ersetzt. Die Rekombination der H^+ -Kationen mit OH^- -Anionen zu H_2O bewirkt das effektive Verschwinden zweier Ionen aus der Lösung. Da der Transport der Reaktionspartner diffusiv erfolgt, kann dieses Tauschverhalten im Falle von nichtverschwindenden Salzkonzentrationen $c_S > 0$ temporäre räumliche Gradienten verursachen.

8.2.1 Ionentauscher als Elektrolytquelle

Ionentauscherpartikel setzen jedoch auch Elektrolyte frei. Dies manifestiert sich in räumlichen Gradienten des pH-Wertes in der Umgebung einzelner Ionentauscherpartikel (Abbildung 60), welche sogar in reinem Wasser auftreten ($c_S = 0$). In einer zunächst pH-neutralen Reinstwasser-Farbindikatorlösung (grün, pH ~ 6-7) treten Farbumschläge zu pH ~ 4 (gelb) für den KIEX sowie pH > 8 (blau) für den AIEX innerhalb weniger Minuten auf makroskopischen Längenskalen auf. Dies lässt auf die Freisetzung eines sauren Elektrolyten durch den KIEX sowie einer Base durch den AIEX schließen, da die Tauschwirkung gemäß Gleichung (8.1) bzw. (8.2) bei $c_S = 0$ keine solchen pH-Änderungen zulässt und auch andere Faktoren wie z. B. der Kontakt zur Raumluft als Ursache nicht in Frage kommen. Der Farbumschlag ist reversibel, sodass chemische Veränderungen des Farbstoffs durch den Ionentauscher ausgeschlossen werden können.

Bei den Elektrolyten handelt es sich höchstwahrscheinlich um Rückstände der bei der Herstellung verwendeten Aktivierungssubstanzen (HCl bzw. NaOH gemäß Auskunft des Herstellers). Im Rahmen eines Flammfärbungsversuchs anhand eines ausgeglühten Platindrahts, welcher in Wasser getaucht wurde, das zuvor mit AIEX in Kontakt gestanden war, ergaben sich Hinweise auf das Vorhandensein von Natrium, während Reinstwasser ohne vorherigen Kontakt zu AIEX keine solchen Anzeichen zeigte. Das Vorhandensein von Chlor in Wasser, welches mit KIEX in Kontakt gestanden war,

⁸ Hergestellt von Rohm and Haas, Dow Chemical, USA, unter der Bezeichnung „Amberjet UP6040“

konnte allerdings nicht belegt werden. Hierfür wurde Silbernitrat zugegeben, welches nach einer Reaktion mit vorhandenen Chlor-Anionen in Form von Silberchlorid hätte ausfallen sollen.

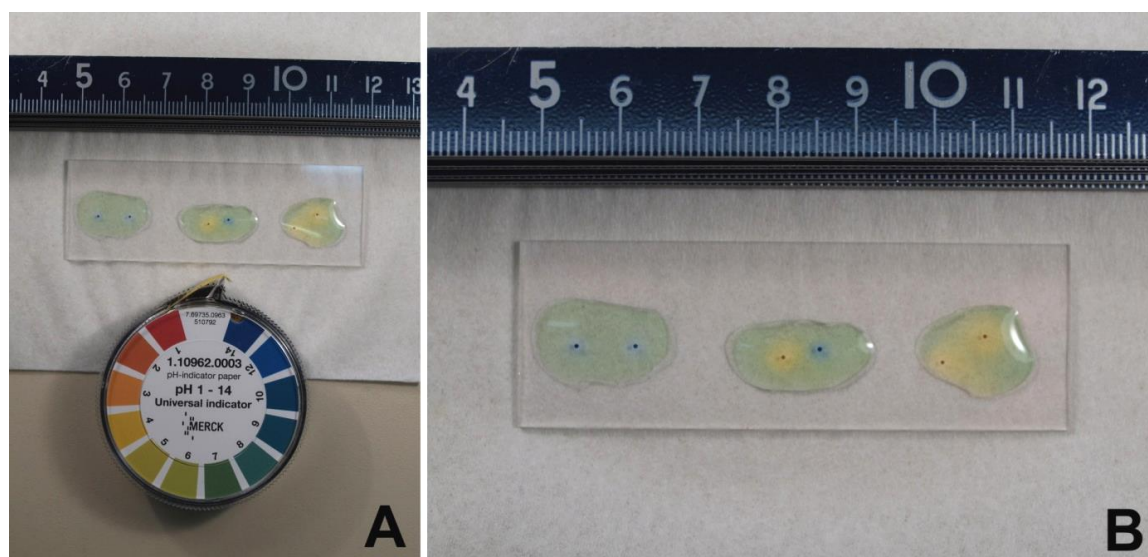


Abbildung 60: pH-Farbumschläge an vereinzelt Ionenaustauscherkugeln in pH-neutraler Indikatorlösung auf Glas in Kontakt mit Raumluft: Auf Zeitskalen von Minuten erfolgen Farbumschläge ins Saure (gelb) um die Kationenaustauscherkugeln sowie ins Basische (blau) um die Anionenaustauscherkugeln aufgrund der Freisetzung von Elektrolyten.

Die Freisetzung von Elektrolyten steht nur scheinbar im Widerspruch zum eigentlichen Verwendungszweck des IEX. Der Effekt äußert sich in dem hier vorliegenden Fall *isolierter* Ionenaustauscherkugeln. Auf die Tauschwirkung von *dicht gepackten* Ionenaustauschersäulen hat diese jedoch keinen Einfluss, da dort die freigesetzten Ionen sofort vom jeweils komplementären Ionenaustauscher weggetauscht werden.

8.2.2 Beeinflussung kolloidaler Partikel durch Ionenaustauscher

Die lokale Freisetzung von Elektrolyten hat jedoch weitreichende Konsequenzen für das Verhalten von kolloidalen Partikeln in der umgebenden Suspension sowie nahe einem geladenen Substrat. Die Abbildung 61 zeigt typische experimentelle Situationen. Während ein AIEX-Fragment einen dichten Belag von anionischen PS 5,2 μm -Partikeln aufweist und daher undurchsichtig erscheint (A), bleiben makroskopische Objekte aus KIEX weitgehend frei von adsorbierten Partikeln (B). Auf ein negativ geladenes Glassubstrat sedimentierte anionische Partikel erfahren hingegen eine effektive Repulsion durch den AIEX (A), während der KIEX attraktiv wirkt (B). Ähnliche Löcher (engl. 'voids', C) sowie Partikelansammlungen (D) werden auch für mikroskopische Fragmente beobachtet. Diese Befunde werden ebenfalls anhand der aus den unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten ($D(\text{H}^+) = 9,3 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ und $D(\text{Cl}^-) = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ bzw. $D(\text{OH}^-) = 5,3 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ und $D(\text{Na}^+) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ bei 25° C und unendlicher Verdünnung [172]) resultierenden räumlichen Verteilungen der Ionen erklärt. Die Abbildung 62 stellt schematisch die Ionenkonzentrationsprofile für den Fall des KIEX (A) und des AIEX (B) dar.

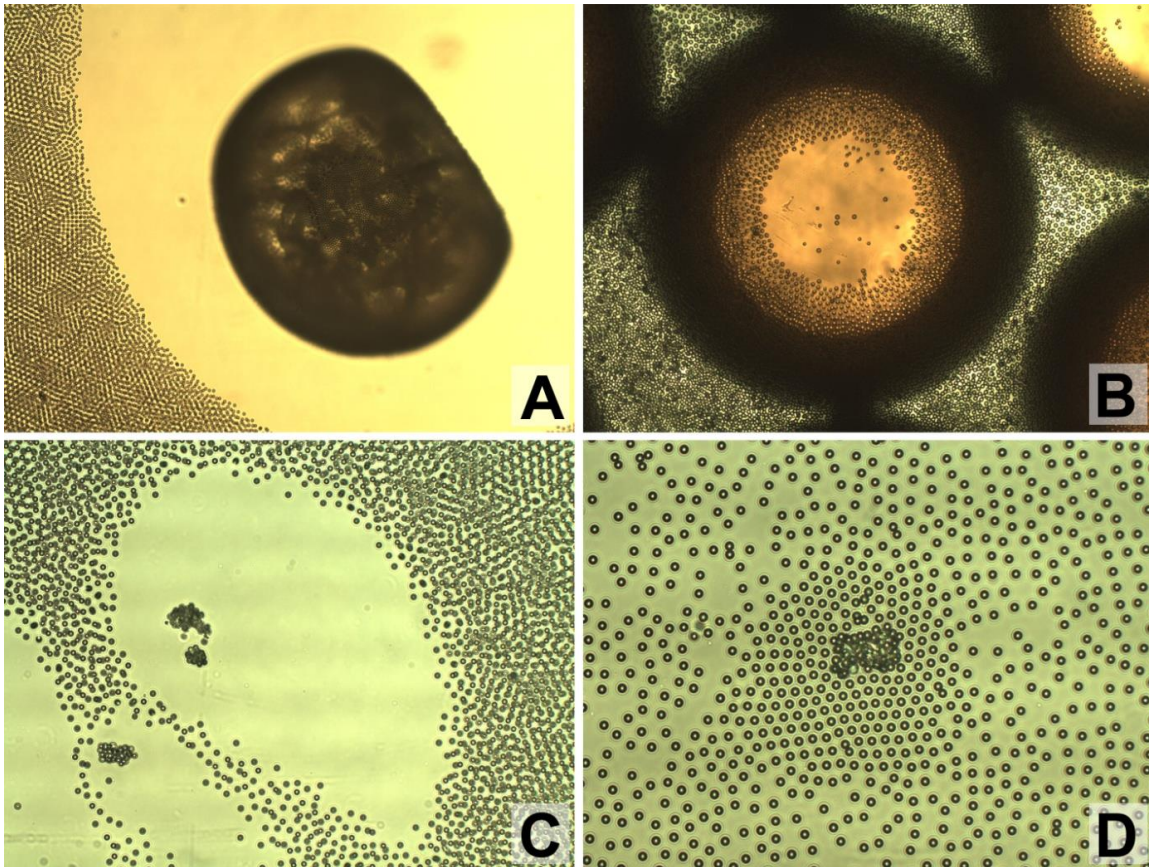


Abbildung 61: Mikroskopische Aufnahmen eines AIEX-Bruchstücks (A, $1170 \times 880 \mu\text{m}^2$), einer KIEX-Sphäre (B, $720 \times 540 \mu\text{m}^2$) sowie von aus mikroskopischen Ionentauscherfragmenten bestehende Verunreinigungen in wässrigen Suspensionen von anionischen PS $5,2 \mu\text{m}$ -Partikeln (C, $565 \times 420 \mu\text{m}^2$ bzw. D, $360 \times 270 \mu\text{m}^2$); die Beobachtungen erfolgte bei stark entsalzten Bedingungen und unter Luftabschluss in Zellen aus Quarz. Der AIEX (A) erscheint aufgrund einer dichten Partikelbelegung undurchsichtig, während der KIEX (B) transparent erscheint und weitgehend frei von adsorbierten Partikeln blieb. Während die sedimentierten Partikel in A eine Repulsion erfahren, werden sie in B angezogen. A und B wurden in Proben mit etwa 1mm Zellhöhe aufgenommen, während die Fälle C und D im Schlitz mit Zellhöhen von etwa $20 \mu\text{m}$ beobachtet wurden. Durch den vorherigen präparationsbedingten Kontakt der Suspension mit beiden Ionentauschern sind für die Situationen in C und D keine eindeutigen Aussagen möglich, ob es sich um AIEX oder KIEX handelt. [165]

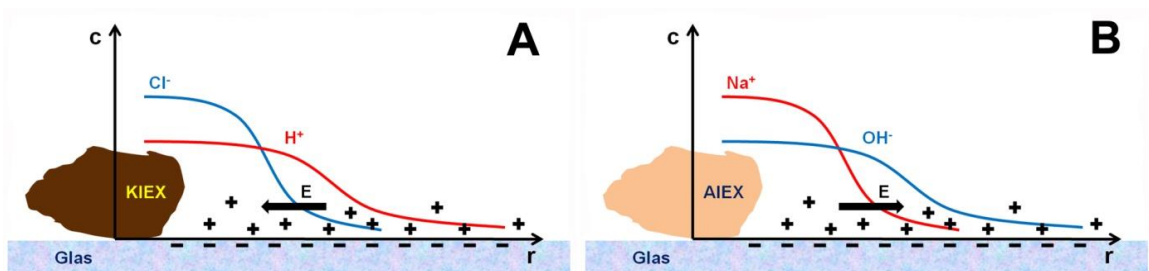


Abbildung 62: Schematische Darstellung der lateralen Konzentrationsprofile c der freigesetzten Ionen am Kationentauscher (A, braun) sowie am Anionentauscher (B, lachsfarben); diese sind aufgrund Verletzung der Ladungsneutralität mit lokalen elektrischen Feldern E verknüpft, welche auf die Gegenionen (+) im diffusen Teil der elektrochemischen Doppelschicht des negativ geladenen Substrates (-) wirken. [165]

Demnach ist die Partikelbelegung auf dem AIEX mit einer diffusiophoretischen Bewegung der anionischen Partikel entsprechend der Richtung des elektrischen Feldes im

NaOH-Gradienten vereinbar (vgl. Video 8.2.1). (Die irreversible Adsorption, welche sogar zu Verklumpungen des AIEX führen kann, ist auf die chemische Bindung zwischen den anionischen Oberflächengruppen der Partikel sowie den aktiven Gruppen des AIEX zurückzuführen.) Im Fall des KIEX hingegen bewirkt die umgekehrte Richtung des elektrischen Feldes im HCl-Gradienten eine effektive Repulsion anionischer Partikeln und verhindert somit einen direkten Kontakt.

Die Beeinflussung der räumlichen Verteilung sedimentierter kolloidaler Partikeln wird analog zu den Beobachtungen von Ibele et al. [154] erklärt: Bei dominanten diffusioosmotischen Strömungen entlang der Grenzfläche des anionischen Substrats werden anionische Partikeln entgegen der diffusiophoretischen Bewegung am KIEX akkumuliert, während sie aus der Umgebung des AIEX weggetragen werden. Letzterer Effekt ist in der Regel jedoch deutlich schwächer ausgeprägt als ersterer. Insbesondere auf Glas wurde häufig eine eher indifferente Wechselwirkung zwischen anionischen Partikeln und mikroskopischen AIEX-Fragmenten beobachtet, nachdem keine weitere Adsorption an der AIEX-Oberfläche mehr erfolgte (vgl. Videos 8.2.2 und 8.2.3).

Vereinzelte, jedoch nicht reproduzierbare Beobachtungen von abweichendem Verhalten deuten auf mögliche weitere nichttriviale Einflüsse sowie empfindliche Abhängigkeiten von geometrischen und chemischen Randbedingungen hin: In engen Spalten zwischen zwei Quarzsubstraten ($d \leq 30\mu\text{m}$) wurde einmal eine dauerhaft anhaltende Attraktion zum AIEX beobachtet, welche die Bildung von Ansätzen kristalliner Strukturen induzierte (vgl. Video 8.2.4). Unter ähnlichen Bedingungen wurde auch einmalig ein auf anionische Partikel repulsiv wirkendes mikroskopisches KIEX-Fragment beobachtet (vgl. Video 8.2.5). Möglicherweise hängen diese Beobachtungen mit der lokalen Wandladungsdichte und mit der vorangegangenen Reinigungsprozedur der Quarzplatten zusammen. Es stellt sich jedoch auch die Frage, ob die Systemgeometrie das Zusammenspiel des diffusioosmotischen und des diffusiophoretischen Mechanismus beeinflussen kann.

Bei Verwendung positiv geladener Partikel auf positiv geladenen Substraten erscheint die Wirkung von AIEX und KIEX im Wesentlichen invertiert. In entsprechenden Experimenten wurden kationische Melaminharz-Partikel (MF-F-S2616 mit $2a = 5,2\mu\text{m}$ Durchmesser von MicroParticles GmbH, Berlin) in unbehandelter wässriger Suspension auf Objektträgern verwendet, welche vorher mit PDADMAC⁹ im Tauchverfahren [212] kationisch beschichtet worden waren. Der AIEX wirkt auf kurzen Distanzen repulsiv, während auf dem Substrat liegende Partikel über große Distanzen akkumuliert werden, was sogar zu Kristallisation führen kann (Abbildung 63A). Die Partikeln adsorbieren hingegen auf KIEX, unterliegen darüber hinaus aber keiner deutlichen langreichweitigen Wirkung (Abbildung 63B). Diese Befunde unterstützen die Interpretation im Sinne einer lokalen Verletzung der Ladungsneutralität durch freigesetzte Elektrolyte. Im Folgenden werden jedoch nur anionische Partikel auf anionischen Substraten betrachtet.

Während sich die Beeinflussung kolloidaler Partikel aufgrund Diffusiophorese tendenziell auf kürzeren Distanzen $< 20\mu\text{m}$ äußert, beträgt die Reichweite der diffusioosmotischen Beeinflussung bis zu mehreren $100\mu\text{m}$. Resultierende Partikelgeschwindigkeiten liegen

⁹ Poly-Diallyldimethylammoniumchlorid von Sigma-Aldrich

im Bereich bis zu einigen Mikrometern pro Sekunde. Typische Zeitskalen, auf denen deutliche Änderungen in der räumlichen Verteilung der kolloidalen Partikel erfolgen, betragen Minuten.

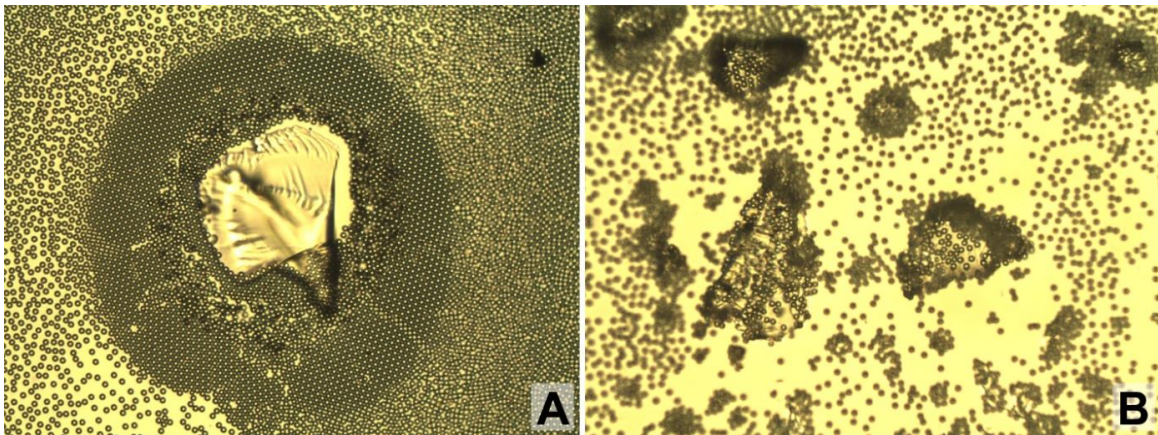


Abbildung 63: Kationische Melaminharz-Partikel in wässriger Suspension auf einem kationischen Substrat in Kontakt mit AIEX (A) sowie KIEX (B): Das Verhalten erscheint invertiert gegenüber dem von anionischen Partikeln auf einem anionischen Substrat. Innerhalb des kristallinen Rings unterliegen die Partikel einer konvektionsartigen Bewegung, wodurch die kristalline Struktur gestört wird (A). ($565 \times 420 \mu\text{m}^2$)

Die Beeinflussung der Partikel ist unmittelbar nach dem Abklingen von präparationsbedingten Strömungen feststellbar. Für ganze Ionentauscherkugeln halten diese Wechselwirkungen (z. B. in geschlossenen Küvetten) über Wochen und Monate an und können lokal auch bei Vorhandensein beider Ionentauschertypen in demselben System beobachtet werden. In geschlossenen Systemen, welche beide Ionentauschertypen beinhalten, wird für mikroskopische Fragmente bisweilen eine Stagnation nach Tagen festgestellt, was auf ein Nachlassen der Elektrolytfreisetzung hindeutet. Im Falle einzelner Fragmente einer einzigen IEX-Sorte in kleinen Flüssigkeitsvolumina (z. B. ein Tropfen auf einem Objektträger) lässt die Wirkung hingegen auf Zeitskalen von ca. 30min nach, was mit einer Sättigung der Elektrolytkonzentration und dem damit einhergehenden Verschwinden der Konzentrationsgradienten erklärt wird.

Zunehmende Elektrolythintergrundkonzentrationen schwächen die Wirkung der Ionentauscher: In einer Versuchsreihe mit KIEX-Fragmenten auf einem Glassubstrat kam die Akkumulation und Zirkulation von PS $5,2 \mu\text{m}$ -Partikeln zum Erliegen bei Elektrolytkonzentrationen von $c(\text{KCl}) > 10^{-3} \text{ mol/l}$, $c(\text{NaOH}) > 10^{-2} \text{ mol/l}$ sowie $c(\text{HCl}) \geq 10^{-4} \text{ mol/l}$. Letzterer Schwellwert für HCl entspricht den Gleichgewichtsbedingungen mit $\text{pH} = 4$, welchem die KIEX-Fragmente entgegen streben (vgl. Abbildung 60).

Die durch den Ionentauscher lokal induzierten Elektrolytgradienten können nicht nur in quasi-zweidimensionalen Systemen, sondern auch in 3D interessante Akkumulations- und Kristallisationsphänomene hervorrufen. Die Abbildung 64 [213] zeigt exemplarische polarisationsmikroskopische Aufnahmen kolloidaler Kristalle von anionischen PnBAPS70-Copolymerpartikeln (Durchmesser $2a = 70 \text{ nm}$, Teilchenanzahldichte $n_p = 37,1/\mu\text{m}^3$) in reinem Wasser auf demselben ortsfesten makroskopischen Ionentauscher-

fragment.¹⁰ Die Zellhöhe betrug dabei $d = 250\mu\text{m}$. Die Beobachtungen erfolgten normal zur Zellebene. Der zweite Kristall (B) und analog der dritte (C) entstanden während neuer Kristallisationsereignisse, nachdem die jeweils vorherigen Kristalle (A) bzw. (B) durch Pumpen schergeschmolzen worden waren. Umgeben von fluider Suspension (schwarz) wuchsen in allen Fällen Polykristalle sehr ähnlicher Morphologie, welche von der nahen Gefäßwand (A, oberer Bildrand) deutlich beeinflusst war.

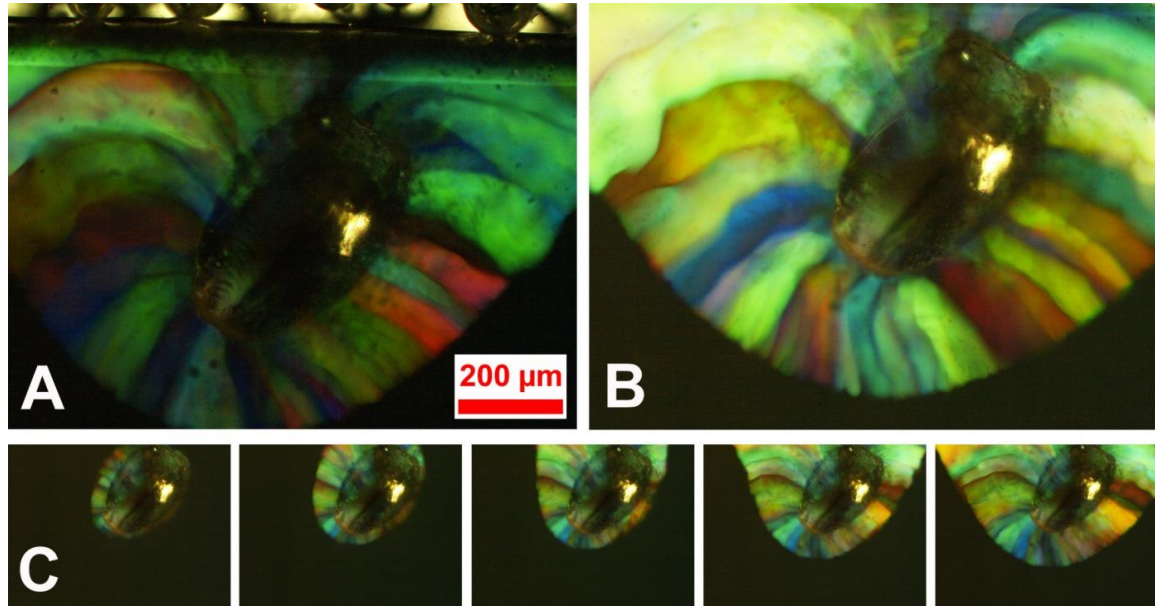


Abbildung 64: Polarisationsmikroskopische Einzelaufnahmen (A, B) und eine verkleinert dargestellte Bildsequenz (C) von auf demselben Ionenaustauscherfragment aufgewachsenen kolloidalen 3D-Polykristallen in einer flachen Durchflusszelle: Obwohl die Kristalle zwischen A, B und C jeweils durch Pumpen aufgeschmolzen wurden, ergab sich in allen Fällen eine sehr ähnliche Morphologie. Das umgebende Fluid erscheint schwarz. Am oberen Bildrand in A ist die Gefäßwand erkennbar. [213]

Aufgrund der Inkompressibilität des Dispersionsmediums und der geringen Partikelgröße erscheint es unwahrscheinlich, dass diffusioosmotische Strömungen entlang der Gefäßwand eine solche dreidimensionale, aus allen Raumrichtungen wirkende Verdichtung induzieren können. Daher ist hier eher von diffusiophoretischem Partikeltransport oder alternativ von einem Wechselwirkungsgradienten verursacht durch die Tauschwirkung des Ionenaustauschers als Ursache auszugehen. Eine analoge Keimwirkung von Ionenaustauscherfragmenten in Bulk-Suspensionen wurde auch schon zuvor beobachtet [77].

8.2.3 Konvektive Zirkulation an sedimentierten Kationenaustauscherfragmenten

Das Verhalten einer kolloidalen Suspension unter dem Einfluss von Ionenaustauscher hängt neben chemischen Parametern auch von geometrischen Parametern ab wie beispielsweise

¹⁰ Aufgenommen von Izidor Lorenčak im Rahmen seiner Staatsexamensarbeit (2011) [57]. Die Kolloidpartikel werden aufgrund ihrer geringen Größe mikroskopisch nicht individuell aufgelöst. Die kolloidalen Kristalle zeichnen sich durch intensive Farben und Kontraste zwischen einzelnen Körnern aus, während das kolloidale Fluid bei gekreuzten Polarisatoren aufgrund optischer Isotropie schwarz erscheint.

der Größe der IEX-Fragmente, der Partikelgröße oder der Zelhöhe. Insbesondere die effektive Attraktion sedimentierter anionischer Partikeln durch mikroskopische KIEX-Fragmente auf einem Glassubstrat resultiert in vielfältigen Erscheinungsformen von Partikelansammlungen (Abbildung 65), welche eine Abhängigkeit von der KIEX-Größe nahelegen.

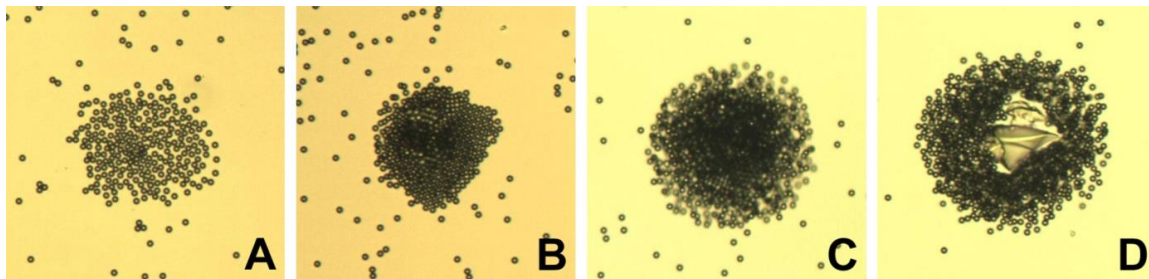


Abbildung 65: Vielfältige Erscheinungsformen von Partikelansammlungen (PS 5,2µm) an mikroskopischen Kationentauscherfragmenten auf einem Glassubstrat in Kontakt mit Raumluft bei größeren Zelhöhen ($d \gg 20\mu\text{m}$): Lose Verdichtung (A); stark verdichtete, teilweise kristalline Ansammlung (B); konvektiver Dynamik unterworfenen Ansammlungen (C, D); das helle Objekt im Zentrum der Konvektion ist das KIEX-Fragment (D). ($265 \times 265 \mu\text{m}^2$) [179]

Bei etwas größeren KIEX-Fragmenten und größeren Zelhöhen ($d \gg 20\mu\text{m}$) bilden sich keine statischen Ansammlungen von Partikeln, sondern solche, die einer konvektionsartigen Dynamik unterworfen sind (Abbildung 65C, D): Partikel bewegen sich entlang der Substratebene radial auf das KIEX-Fragment zu, in dessen Nähe sie dann von vertikalen Strömungen erfasst werden, welche aus der Inkompressibilität des wässrigen Mediums resultieren.

In Kombination mit ausgeprägter Sedimentation unterliegen schwere Partikel (PS 5,2µm) einer konvektionsartigen Zirkulation (Abbildung 66A), während leichte Partikel (PS 1,1µm) nur eine vernachlässigbare Sedimentation erfahren (Abbildung 66B) und daher in sehr viel größere Höhen getragen werden und zeitlich stark verzögert sedimentieren.

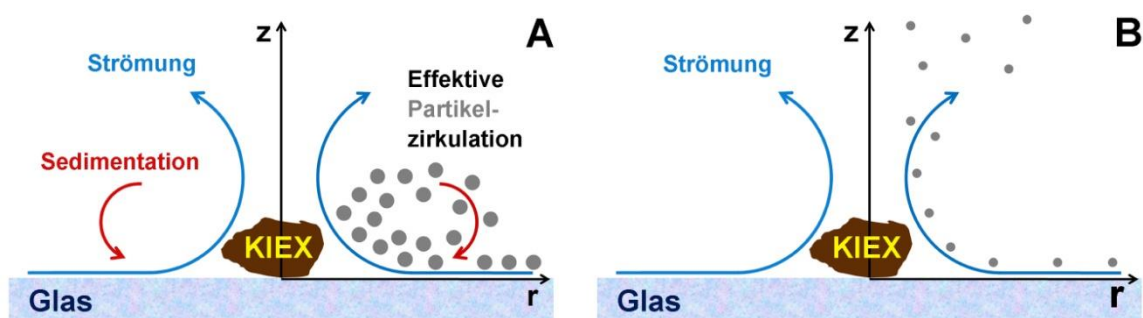


Abbildung 66: Schematisches Vertikalprofil der konvektionsartigen Bewegung (Pfeile) der Partikel in der Nähe eines Kationentauscherfragments (KIEX) auf einem Glassubstrat. Der laterale Transport sowie das Aufsteigen der Partikel über dem KIEX-Fragment werden auf die diffusioosmotische Strömung entlang des Substrats zurückgeführt (blau). Das sukzessive Absinken schwerer Partikel außerhalb der Aufstiegszone ist hauptsächlich von Sedimentation getrieben (A, rot), während leichte Partikel einer vernachlässigbaren Sedimentation unterliegen (B).

Neben der Größenabhängigkeit wird auch eine deutliche Abhängigkeit der Partikelzirkulation von der Geometrie der unregelmäßig geformten Fragmente beobachtet (vgl. Videos

8.2.6 - 8.2.10): Zirkulierende Partikel akkumulieren gelegentlich an ausgeprägten Spitzen oder an Kerben der Fragmente.

Die Präsenz diffusioosmotischer Strömungen manifestiert sich jedoch nicht allein im Transport kolloidaler Partikel, sondern auch bei Abwesenheit derselben in einer wechselseitigen Beeinflussung verschiedener KIEX-Fragmente untereinander. Diese zeigen insbesondere ein Verhalten analog zu der von Ibele et al. beobachteten Akkumulation von AgCl-Partikeln [154]. Dabei werden gelegentlich auch kleine KIEX-Fragmente beobachtet, welche im Strömungsfeld eines größeren KIEX-Fragments ähnlich dem Schaufelrad einer Turbine rotieren (vgl. Video 8.2.11).

8.2.4 Diskussion alternativer Einflüsse

Andere Ursachen der beobachteten Wechselwirkung von IEX-Fragmenten untereinander sowie zwischen IEX-Fragmenten und kolloidalen Partikeln können gegenüber der Diffusiophorese und der Diffusioosmose vernachlässigt werden.

Direkte elektrostatische Wechselwirkungen mit IEX-Fragmenten erscheinen vernachlässigbar, da diese untereinander keine entsprechenden Wechselwirkungen zeigten und daher als ungeladen angesehen werden müssen. Insbesondere sollten sich gleichartige IEX-Fragmente im Falle elektrischer Oberflächenladungen abstoßen; für KIEX wurde jedoch der gegenteilige Fall einer Akkumulation bis hin zum direkten Kontakt in Folge der konvektiven Strömungen beobachtet. Auch die Beeinflussung geladener kolloidaler Partikel über Längenskalen von $100\mu\text{m} \gg \kappa^{-1}$ kann aufgrund der elektrostatischen Abschirmung nicht mit einer direkten elektrostatischen Wechselwirkung erklärt werden.

Thermische Effekte können grundsätzlich durch die Tauschprozesse des IEX, durch die Dissoziation der Elektrolyte sowie durch die Mikroskopbeleuchtung bedingt sein. Während erstere Prozesse im Rahmen einer einfachen Abschätzung lokale Erwärmungen von vernachlässigbaren $\Delta T \ll 1\text{K}$ verursachen sollten, treten die Wechselwirkungen zwischen dem IEX und den Partikeln auch bei Dunkelheit auf. Darüber hinaus stagnieren diese bei Zugabe makroskopischer Mengen von Salz (getestet mit Konzentrationen $\sim 1\text{mol/l}$ von KCl), was die Wärmeproduktion aufgrund von Tauschprozessen eigentlich erhöhen sollte. Insbesondere erscheint thermische Konvektion als Ursache der konvektiven Zirkulation wenig plausibel, da eine solche auf einem anionischen Substrat lediglich für das Verhalten des KIEX verantwortlich sein könnte; die laterale Repulsion sedimentierter kolloidaler Partikel durch den AIEX ist damit jedoch nicht vereinbar.

Ein Gradient der Wechselwirkung zwischen den Partikeln aufgrund eines vorhandenen Ionengradienten, welcher sich kollektiv auswirken und zu Verdichtungen bzw. zur Bildung von Löchern führen könnte, entfällt ebenfalls als ein möglicher subtilerer Effekt. Die beobachteten Transportprozesse sind im Wesentlichen unabhängig von der Partikelanzahldichte im umgebenden Medium. So bewegen sich auch quasi isolierte kolloidale Partikel auf einem anionischen Substrat auf den KIEX zu, ohne dass dies durch eine Wechselwirkung mit in der Nähe befindlichen Partikeln induziert würde (vgl. Videos 8.2.6 - 8.2.10).

8.2.5 Fazit

Ionenaustherpartikel setzen Elektrolyte frei. Vereinzelte IEX-Fragmente zeigen zusammen mit geladenen kolloidalen Partikeln auf geladenen Substraten eine Phänomenologie, welche mit der von Ibele et al. [154] an anderen Substanzen beobachteten qualitativ übereinstimmt. Die Erklärung der vielfältigen Erscheinungen erfolgt daher analog anhand diffusioosmotischer und diffusiophoretischer Mechanismen, welche durch die lokalen Elektrolytgradienten bedingt sind. Insbesondere der Kationenausther zeigt eine tendenziell stärker ausgeprägte Wirkung auf Kolloidpartikel als AgCl und bietet sich daher für systematische Studien als lokale Elektrolytquelle an.

Die komplexe Überlagerung verschiedener beteiligter Kräfte (Diffusioosmose, Diffusiophorese, Gravitation, interpartikuläre Wechselwirkung) bestimmt das effektive Verhalten des Systems. Auch ist grundsätzlich die Möglichkeit gegeben, Systeme durch Variation geeigneter Parameter für spezielle Anwendungen anzupassen.

Die quantitative Analyse der auf lokalen Elektrolytgradienten basierenden Effekte ist jedoch problematisch und erfordert weitere experimentelle Untersuchungen sowie gegebenenfalls komplementäre Simulationen. Da es sich *per se* um Nichtgleichgewichtseffekte handelt, weisen diese Zeitabhängigkeiten auf, welche im Rahmen analytischer Gleichgewichtsmodelle nach Anderson & Prieve [150,152] nicht berücksichtigt werden. Insbesondere sind die räumliche und zeitliche Struktur der Elektrolytkonzentration experimentell derzeit nicht zugänglich.

Es ist von einer gegenseitigen Beeinflussung des Strömungsfeldes und der Ionengradienten auszugehen. Ebenso hängen beide von den geometrischen Randbedingungen des Systems ab. Eine interessante Fragestellung ist beispielsweise, wie die Zellhöhe die Strömung beeinflusst und ob sich insbesondere bei sehr geringen Zellhöhen die Strömungen unterdrücken lassen, da sich auch die durch die Inkompressibilität des Mediums bedingten, entgegen gerichteten Rückströmungen an die Geometrie anpassen müssen. Experimentell lässt sich das Strömungsverhalten grundsätzlich anhand passiver Tracer-Partikel untersuchen; die Erfassung der Vertikalbewegung erfordert jedoch fortgeschrittene, auf dreidimensionaler Trajektorienanalyse basierende Konzepte (engl. ‘3D particle tracking velocimetry’) [214,215]. Für reproduzierbare Experimente sind die Verfügbarkeit identischer Keime sowie die gezielte Positionierung derselben erforderlich.

Auch in der Vergangenheit wurden in kolloidalen Systemen wiederholt Phänomene beobachtet, welche einer Beeinflussung durch Ionenausther zugeschrieben werden [77,213]. Diese können anhand der hier vorgeschlagenen Mechanismen qualitativ erklärt werden. Ebenso ist nicht auszuschließen, dass unerkannte Ionengradienten die Erklärung für andere, bisher unverstandene Phänomene darstellen. So wurde beispielsweise die Beobachtung von verschiedenen langreichweitigen Dichteanomalien, deren Phänomenologie der hier beschriebenen entspricht, für Systeme von PMMA-Kugeln in organischen Lösemitteln beschrieben [216]. Durch mikroskopische Verunreinigungen verursachte Elektrolytgradienten wurden jedoch bislang nicht als mögliche Ursache in Betracht gezogen.

8.3 Gradienten-induzierte lokale Kristallisation

In diesem Abschnitt wird lokale Akkumulation und Kristallisation an vereinzelt Ionen-tauscherfragmenten aufgrund Gradienten-induzierten lateralen Partikeltransports in einer kolloidalen Monolage auf einem anionischen Substrat betrachtet. Die Strukturbildung lässt sich gut im Rahmen eines phänomenologischen Modells unter Annahme eines effektiven äußeren Potentials in zwei Dimensionen beschreiben, welchem die Partikel ausgesetzt sind. Das Kristallwachstum erfolgt in einem thermodynamisch stabilen Fluid und zeigt ein zeitliches Sättigungsverhalten. Hinsichtlich einer gezielten Mikrostruktur-erzeugung ergeben sich aus der Beobachtung verschiedener Kristallmorphologien auf unterschiedlich geformten Keimen interessante Perspektiven.

8.3.1 Experiment

Die experimentellen Beobachtungen wurden im Rahmen des 3. Experiments mit dem in Kapitel 4 beschriebenen Aufbau in einer wässrigen Suspension anionischer PS 5,2 μm -Partikel zwischen zwei Quarzsubstraten unter stark deionisierten Bedingungen gemacht. Die Suspension war ursprünglich in einer H₂O/D₂O-Mischung präpariert worden; aufgrund der in Abschnitt 4.3.2 erwähnten Problematik zeitlich abnehmender D₂O-Konzentrationen waren die Partikel dennoch einer deutlichen Sedimentation unterworfen. Der Volumenbruch betrug $\varphi = 8\%$.

Die für dieses Ordnungsbildungsphänomen erforderlichen Ionentauscherfragmente gelangten zunächst unbeabsichtigt in die Suspension. Diese stammen aus dem Abrieb, welcher durch die mechanische Belastung der Ionentauscherkugeln beim Pumpen in der Ionentauschersäule des Pumpkreislaufs nach längerer Zeit anfällt. Kleine Fragmente im Größenbereich von etwa 10-20 μm konnten möglicherweise durch ein Leck im Siebgewebe, welches die Ionentauscherkugeln zurückhalten sollte, entweichen. Diese Fragmente wurden während des Pumpens von der Strömung mitgetragen, woraufhin sich einige in der Messzelle zwischen den Substraten ablagerten.

Die Fragmente können daher präparationsbedingt nicht mit Sicherheit einer der beiden Ionentauscherarten zugeordnet werden. Die zahlreichen, reproduzierbaren Beobachtungen von qualitativ sehr ähnlicher Akkumulation von anionischen Partikeln an KIEX aufgrund substratgebundener diffusioosmotischer Strömungen legen jedoch ebendiesen KIEX als Keimmaterial nahe.

Nach dem Abschalten der Pumpe wurde die Zellhöhe auf $d \leq 15\mu\text{m}$ eingestellt, was in der Bildung einer fluiden Monolage resultierte. Die durch die Justierung bewirkten Strömungen waren nach etwa einer Minute weitgehend abgeklungen. Bildsequenzen wurden an ortsfesten Keimen unter verstärktem Kamerakontrast im Phasenkontrastmodus aufgenommen. Hierdurch sind von den verwendeten PS 5,2 μm -Partikeln nur die Airy-Scheibchen als helle Flecken erkennbar, während der gesamte Hintergrund schwarz erscheint. Dies entspricht optimalen Kontrastbedingungen für später erfolgende Trajektorienanalysen in 2D.

Ein besonders schönes, exemplarisches Kristallisationsereignis in einem Monolagensystem ist in Abbildung 67 in Form einer Bildsequenz gezeigt (vgl. Video 8.3.1). Die

gezeigten Frames aus einer Sequenz über insgesamt 500s wurden in zeitlichen Abständen von je 100s aufgenommen. Die Leitfähigkeit lag im Bereich $\sigma = 0,3\mu\text{S}/\text{cm}$, was einer Konzentration von etwa $c(\text{HCO}_3^-) = 0,8\mu\text{mol}/\text{l}$ an CO_2 -Äquivalenten entspricht. In der Bildmitte ist ein unregelmäßig geformtes Ionenaustauscherfragment erkennbar.

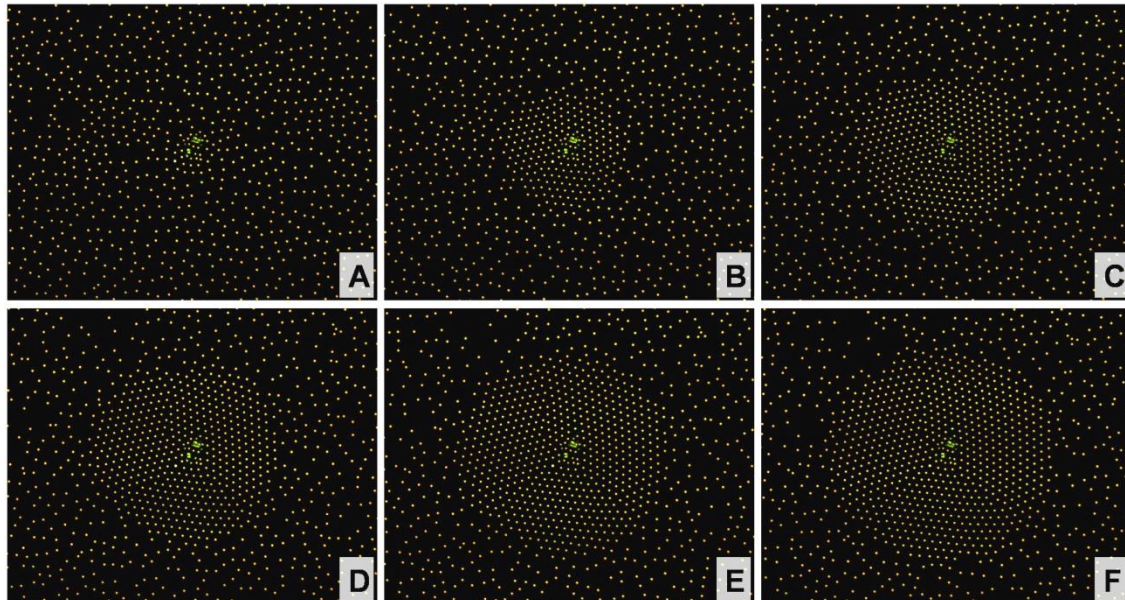


Abbildung 67: Lokales Wachstum eines Monolagen-Kristalls mit drei Körnern auf einem Keim. ($360 \times 290 \mu\text{m}^2$, je 100s Zeitabstand zwischen aufeinanderfolgenden Frames, vgl. Video 8.3.1) [165]

Die radial einwärts gerichtete Bewegung der Partikel führte zum Wachstum eines fast kreisrunden, um den Keim zentrierten Kristalls mit triangulärer Symmetrie mit drei Domänen. Bis auf wenige, direkt am Keim haftende Partikel blieben die Partikel beweglich und fluktuierten um ihre Gitterpositionen. Die Gitterkonstante beträgt im vorliegenden Beispiel $d_{NN} = 7,6 \pm 0,2 \mu\text{m}$, was etwa dem dreifachen Partikelradius entspricht. Es wurde keine signifikante räumliche oder zeitliche Variation der Gitterkonstanten festgestellt. Neben der Teilchenanzahldichte im Kristall blieb ebenso die des umgebenden Fluids während des Wachstums konstant. Ankommende Partikel gliederten sich ohne nennenswerte Verzögerung in den Kristall ein. Ein anderes Beispiel zeigt die Entstehung eines Einkristalls (Video 8.3.2).

Abruptes Anheben und Wiederabsenken des oberen Substrats ermöglichte die Homogenisierung der Suspension durch die hierdurch induzierten Strömungen. Auf diese Weise konnten die Kristallisationsexperimente am selben Keim wiederholt werden. Es ergaben sich gute qualitative Übereinstimmungen, wenn auch Morphologie, Form und Zentrierung des Kristalls im Detail typischerweise nicht reproduziert werden konnten. Die Variationen werden auf Modifikationen an den Keimen durch die Scherströmungen sowie die Anreicherung des Elektrolyten in der lokalen Umgebung zurückgeführt, sodass die Experimente nicht *identisch* wiederholt werden konnten. Minimale Veränderungen der lokalen Zellgeometrie sowie lokale Veränderungen der Substratoberfläche waren zwar mikroskopisch nicht darstellbar, können jedoch als weitere Einflussfaktoren nicht ausgeschlossen werden. Da die Entstehung zentrierter Kristalle die Regel darstellte, wurden zur weiteren

Untersuchung zwei Beispiele mit zentrosymmetrischer Morphologie gewählt (Abbildung 67 bzw. Videos 8.3.1 und 8.3.2).

8.3.2 Datenanalyse

Eine automatisierte Bestimmung der Partikeltrajektorien wurde unter Verwendung eines frei verfügbaren Software-Tools [217] für IDL aufbauend auf einer bewährten Computer-routine von Crocker & Grier [218] durchgeführt. Die anschließende Analyse der Positionsdaten erfolgte unter Verwendung von selbst erstellten IDL-Programmen.

Die Abbildung 68 zeigt exemplarische Trajektorien für die Sequenz aus Abbildung 67 im Zeitintervall zwischen $t = 120\text{s}$ und $t = 180\text{s}$. Es ist eine deutliche, radial gerichtete Bewegungskomponente der noch nicht kristallisierten Partikel erkennbar, welche der Brownschen Bewegung überlagert ist. Die Trajektorienlängen, d. h. die Partikelgeschwindigkeiten nehmen mit geringer werdendem Abstand zum Zentrum hin zu. Die um die Bildmitte herum befindlichen, zum Kristall gehörigen Partikel fluktuieren nur schwach um ihre Gitterpositionen, wobei ein leichter Trend zu schwächeren Fluktuationen bei abnehmenden radialen Distanzen zum Zentrum hin erkennbar ist.

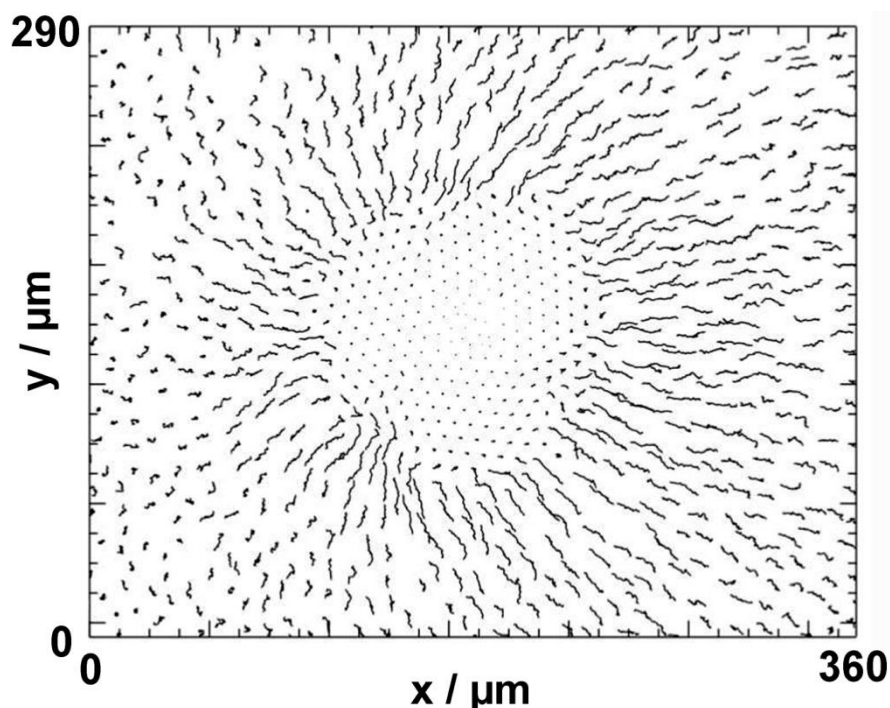


Abbildung 68: Partikeltrajektorien im Zeitintervall zwischen $t = 120\text{s}$ und $t = 180\text{s}$ für das Kristallisationsereignis aus Abbildung 67. [165]

Es ist weiterhin eine geringfügige Asymmetrie der Partikelbewegung erkennbar: Die Trajektorien am rechten Bildrand sind deutlich länger als am linken Bildrand. Neben möglichen, winzigen Abweichungen von der idealen Geometrie zweier planparalleler Wände dürfte dies auf eine schwache Drift der Suspension vom rechten zum linken Bildrand hin zurückzuführen sein, welche noch von der Einstellung der Zellgeometrie herührt (Abbildung 69). Diese Drift hatte jedoch keinen Einfluss auf die Zentrierung des Kristalls.

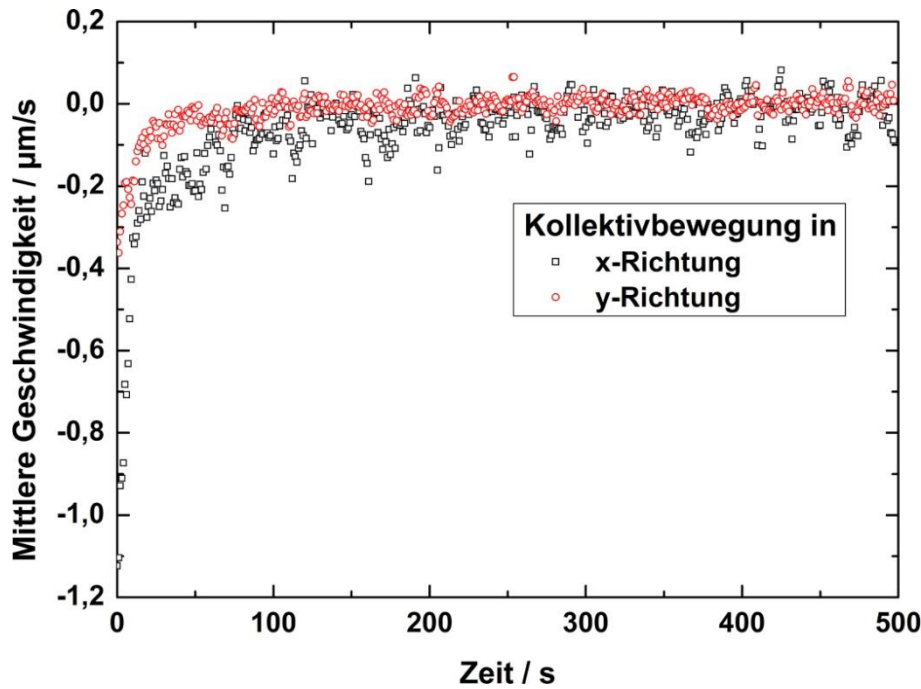


Abbildung 69: Zeitliche Entwicklung der über alle Partikel gemittelten Geschwindigkeit in x- (schwarze Quadrate) und in y-Richtung (rote Kreise) für das Kristallisationsereignis aus Abbildung 67: Die anfängliche, im Wesentlichen zu negativen x-Werten gerichtete Drift klingt deutlich innerhalb einer Minute ab.

Die aus den Partikeltrajektorien gewonnenen radialen Geschwindigkeitsprofile (Abbildung 70) bestätigen die mit abnehmender Distanz r zum Zentrum hin zunehmende Geschwindigkeit v_r . (Das Zentrum des Koordinatensystems wurde in den attraktiven Keim in der Bildmitte gelegt.) Bei sehr kleinen r erfolgt dann ein Einbruch von v_r , unterhalb dessen die Radialbewegung vernachlässigbar klein ist. Dieser Bereich entspricht dem kristallinen Bereich, da hier die Partikel nur noch schwach um ihre Gitterpositionen fluktuieren. Dementsprechend weist das Profil eine charakteristische Zeitabhängigkeit auf: So verschiebt sich diese Flanke mit zunehmender Ausdehnung des Kristalls zu größeren Distanzen r .

Interessanterweise scheinen die Partikelgeschwindigkeiten außerhalb des Kristalls von dessen Ausdehnung unbeeinflusst zu bleiben, was auf eine zeitlich konstante, auf die Partikel wirkende attraktive Kraft schließen lässt (Abbildung 70A). Ein Fit an das Geschwindigkeitsprofil zum Startzeitpunkt $t = 0$ (Abbildung 70B) legt einen invers-proportionalen Zusammenhang nahe gemäß

$$|v_r| \sim r^{-1}. \quad (8.7)$$

Dieser spiegelt die Inkompressibilität des wässrigen Dispersionsmediums unter der angenommenen, radial konvergierenden Strömung wider. (Die Daten lassen sich allerdings auch sehr gut mit einem exponentiell abklingenden Kurvenverlauf $\sim e^{-r}$ anpassen; eine solche Abhängigkeit lässt sich jedoch derzeit nicht im Rahmen eines physikalischen Modells erklären.)

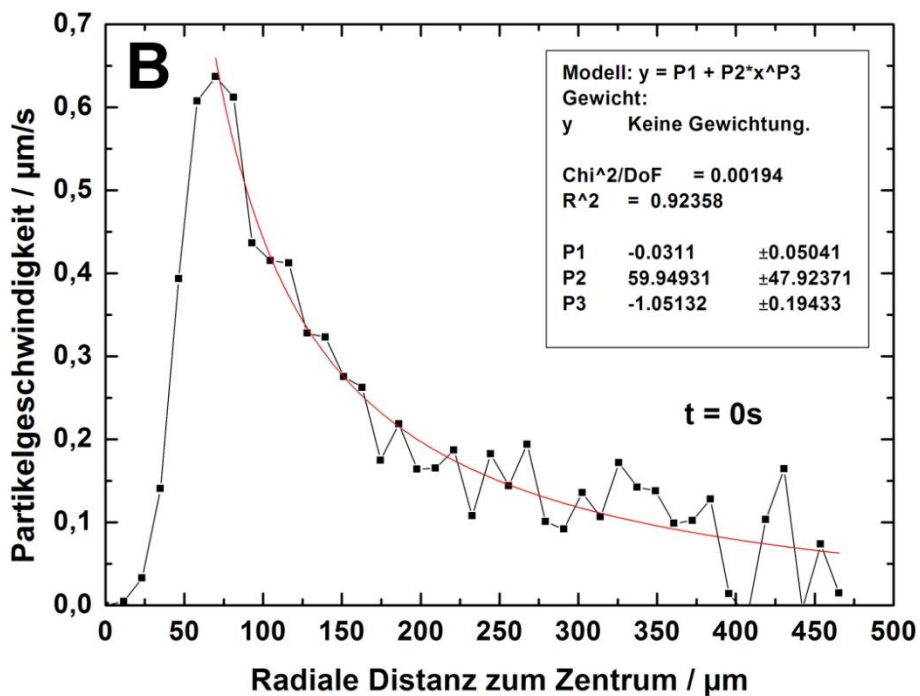
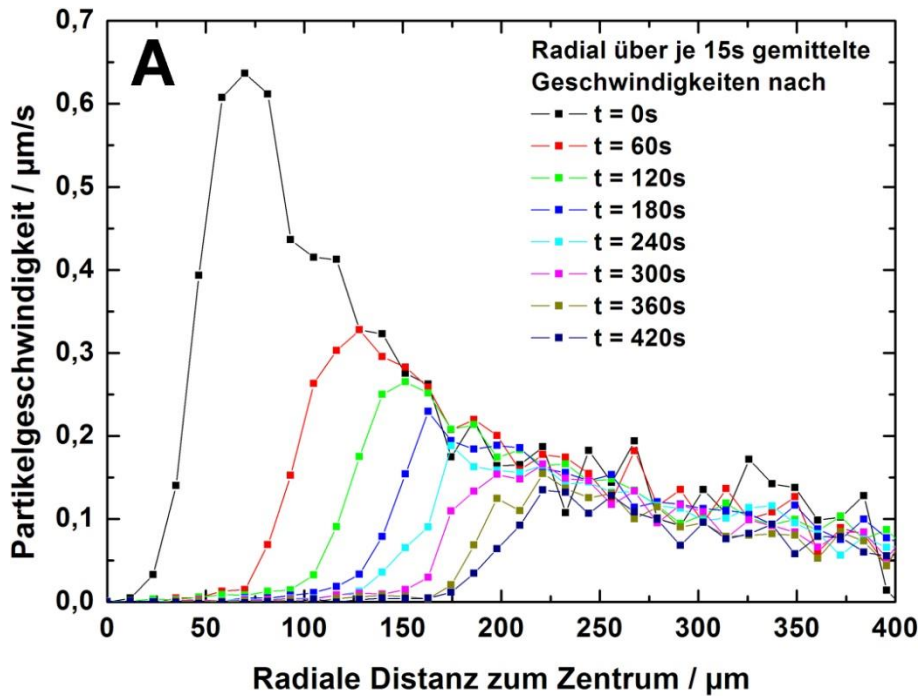


Abbildung 70: Distanzabhängige radiale Geschwindigkeitskomponente der Partikel zu verschiedenen Zeiten (A): Das Kristallwachstum geht mit einem sich ausdehnenden Bereich verschwindender Partikelbewegung einher, während die Bewegung der Partikel außerhalb des kristallinen Bereichs hierdurch nicht beeinflusst wird. Die gezeigten Kurven ergeben sich unter Mittelung über alle Partikel in Intervallen der radialen Distanz von jeweils ca. $12\mu\text{m}$ Breite über Zeitintervalle von je 15s. Die Kurven wurden in zeitlichen Abständen von jeweils 60s berechnet. Positive Geschwindigkeitswerte entsprechen hier radial einwärts gerichteter Bewegung. Ein Fit an das Geschwindigkeitsprofil v_r zum Startzeitpunkt $t = 0$ legt einen invers-proportionalen Zusammenhang zur Distanz r nahe (B). Die Fluktuationen der Geschwindigkeitsprofile nehmen für zunehmende $r > 150\mu\text{m}$ zu, da aufgrund des rechteckigen Bildausschnitts pro Distanzintervall immer weniger Partikel erfasst werden.

Die in Abbildung 70 erkennbaren steilen Anstiege der Geschwindigkeit korrespondieren mit der Ausdehnung des Kristalls zu den verschiedenen Zeiten, eignen sich jedoch nur im Falle von perfekt radialsymmetrischen Kristallen und Strömungsprofilen für eine quantitative Analyse des zeitlichen Verlaufs des Kristallwachstums. Daher wurden hier alternative Kriterien unter Verwendung lokaler Ordnungsparameter zur Unterscheidung von kristallinen und nicht-kristallinen Partikeln angewendet. Dabei handelt es sich um skalare Größen, welche für jedes Partikel individuell unter Berücksichtigung seiner lokalen Umgebung nächster Nachbarn berechnet werden. Lokale Ordnungsparameter werden häufig zur Strukturanalyse von gegebenen, beispielsweise aus Simulationen oder aus mikroskopischen Experimenten stammenden Konfigurationen von Partikeln im Realraum verwendet.

Von besonderer Bedeutung sind die local-bond-Ordnungsparameter, welche die Winkelkorrelationen zwischen den Nächster-Nachbar-Verbindungen beschreiben, und welche in 3D unter Verwendung der Kugelflächenfunktionen definiert werden [219,220]. Zur Berechnung dieser Ordnungsparameter müssen zunächst zu jedem Partikel die jeweiligen nächsten Nachbarn gefunden werden. Da hier offensichtlich ein Kristallgitter mit gut definierter triangulärer Symmetrie sowie eine verdünnte fluide Phase vorliegen, wurden grundsätzlich diejenigen sechs Partikel mit der jeweils geringsten Distanz zu einem gegebenen Partikel als dessen nächste Nachbarn definiert. Zur Bestimmung derselben ermöglicht dies die Anwendung eines deutlich einfacheren Algorithmus gegenüber der meist verwendeten Delaunay-Triangulation [221].

Da es sich hier um ein quasi-2D System handelt, ist die mathematische Formulierung des p_6 -Ordnungsparameters [222], welcher die sechszählige Symmetrie der triangulären Monolage charakterisiert, relativ einfach:

$$p_6 = \sqrt{\psi_6^* \psi_6} \quad \text{mit} \quad \psi_6 = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^6 e^{i6\theta_j} . \quad (8.8)$$

Hierin bezeichnet θ_j den Winkel zwischen der Verbindungslinie des Aufpartikels mit dem j . nächsten Nachbarn und einer festen Referenzachse (Abbildung 71). Insbesondere im Falle einer perfekten 60° -Symmetrie gilt $p_6 = 1$, während bei Abweichungen davon $p_6 < 1$ gilt.

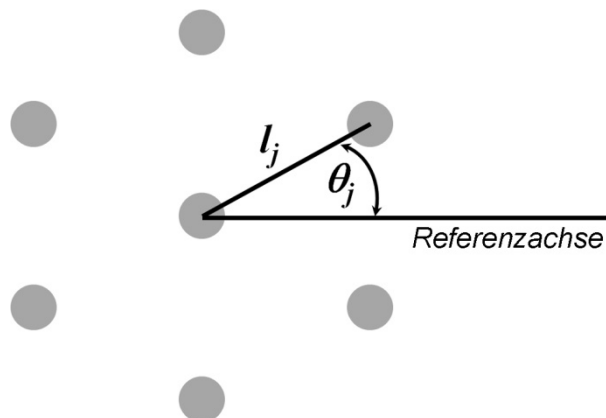


Abbildung 71: Schematische Darstellung eines Partikels in einer kristallinen Umgebung mit sechs nächsten Nachbarn.

Zur Charakterisierung der Abweichungen der Verbindungslängen l_j von der mittleren Nächster-Nachbar-Distanz \bar{l} wird außerdem die Abweichung von der mittleren Verbindungslänge (engl. ‘relative bond length deviation’) b_6 als weiterer Parameter berechnet [222]:

$$b_6 = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^6 \frac{|l_j - \bar{l}|}{\bar{l}} \quad \text{mit} \quad \bar{l} = \frac{1}{6} \sum_{j=1}^6 l_j. \quad (8.9)$$

Die im Folgenden zur Definition eines zum Kristall gehörenden Partikels verwendeten, phänomenologisch festgelegten Werte betragen in Anlehnung an frühere Arbeiten $p_6 \geq 0,9$ sowie $b_6 \leq 0,1$ [222]. Diese Wahl der Schwellwerte erweist sich als angemessen zur Beschreibung von Morphologie und Defekten des Kristallits.

Die Abbildung 72 zeigt exemplarisch zwei Kristallite ähnlicher Größe mit drei Körnern (A) bzw. einem einzigen Korn (B). Es handelt sich um die Endzustände der Sequenz aus Abbildung 67 sowie eines weiteren experimentellen Kristallisationsevents nach jeweils 500s (vgl. Videos 8.3.3 und 8.3.4). Kristalline Partikel sind dabei rot und alle anderen schwarz dargestellt.

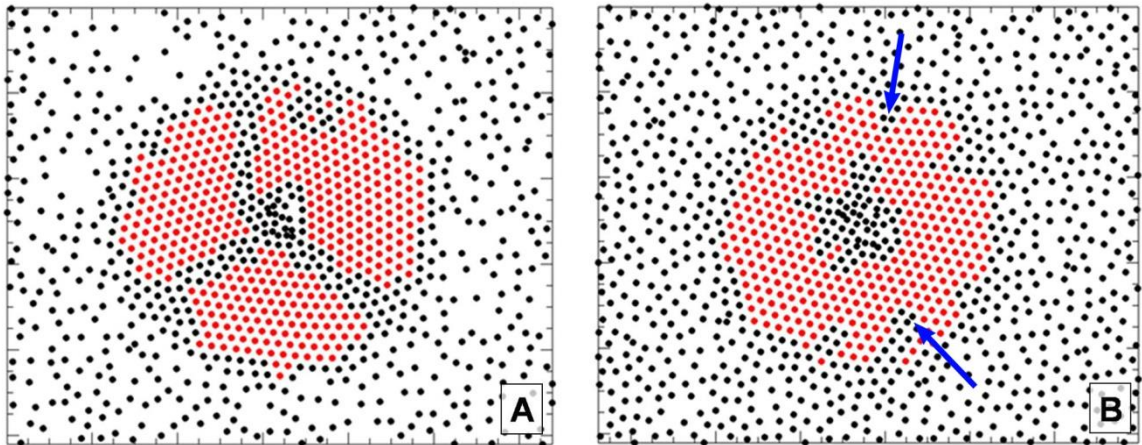


Abbildung 72: Kristall mit drei Körnern (A) und Einkristall (B) nach je 500s: Gemäß den verwendeten Ordnungsparameterkriterien sind kristalline Partikel rot, alle anderen schwarz gezeichnet. Die blauen Pfeile in B kennzeichnen zwei exemplarische Defekte, welche durch Dubletten bedingt sind. ($360 \times 290 \mu\text{m}^2$, vgl. Videos 8.3.3 und 8.3.4) [165]

In Abbildung 72A sind insbesondere die Korngrenzen deutlich sichtbar. Lokale Defekte sind teilweise durch die Anwesenheit von Partikel-Dubletten (d. h. zwei irreversibel koagulierte Partikel) bedingt, da deren Partikelabstand $2a$ nicht mit der Gitterkonstante des Kristalls $\sim 3a$ verträglich ist. Zwei Beispiele sind in Abbildung 72B durch blaue Pfeile gekennzeichnet.

Die Partikel, welche den Rand zwischen kondensierter und fluider Phase bilden, werden grundsätzlich als nicht zum Kristall gehörig betrachtet, da diesen wiederum geeignet positionierte, weiter außen befindliche Partikel für eine kristalline Umgebung fehlen. Abgesehen davon besitzt die Kristallisationsfront eine nur geringe räumliche Ausdehnung von etwa einer Partikellage. Dies deutet darauf hin, dass das Wachstum im Wesentlichen diffusionslimitiert erfolgt.

Die Gitterlinien erscheinen in Abbildung 72 schwach gekrümmt, was auf eine geringe Zunahme der Gitterkonstante von innen nach außen zurückgeführt wird. Eine solche Zunahme konnte zwar nicht quantitativ aufgelöst werden; sie ist jedoch naheliegend, da die vermutete Elektrolytkonzentrationsverteilung nahe am Keim eine stärkere elektrostatische Abschirmung der interpartikulären Repulsion bewirkt als in größerer Entfernung. Ebenso deutet das Geschwindigkeitsprofil in Abbildung 70 auf stärkere attraktive Kräfte in der Nähe des Keims hin, was eine Kompression der Struktur vermuten lässt. Solche, durch Kompression entstehenden, gekrümmten Muster firmieren in der Literatur auch unter der Bezeichnung 'gravity rainbow' [223,224].

In Abbildung 73 sind die zeitlichen Entwicklungen der Anzahl kristalliner Partikel $N_C(t)$ (A) sowie eines effektiven Radius $R_C(t)$ (B) für die Kristallisationsereignisse aus Abbildung 72 dargestellt. Der effektive Radius errechnet sich gemäß

$$R_C(t) = \sqrt{N_C(t) / \pi n_{A,c}} \quad (8.10)$$

mit der konstanten Anzahldichte $n_{A,c}$ im Kristall. Für beide Beispiele ist ein Abflachen des Wachstums deutlich erkennbar. Insbesondere der effektive Radius folgt einem exponentiell sättigenden Verhalten, was in Abbildung 73B für den Polykristall anhand einer grün-gestrichelten Fit-Kurve demonstriert wird. Die Kurvenanpassungen wurden gemäß der Formel

$$R_C(t) = R_\infty - \bar{R} \cdot e^{-\lambda t} \quad (8.11)$$

durchgeführt. Das Symbol \bar{R} bezeichnet einen von R_∞ abweichenden Fitparameter, welcher den nicht scharf definierten Startzeitpunkt der Kristallisation berücksichtigt. Für die gezeigten Kurven ergeben sich effektive Sättigungsradien von $R_\infty \approx 95\mu\text{m}$ bzw. $R_\infty \approx 80\mu\text{m}$ sowie charakteristische Zeitkonstanten von $\lambda^{-1} \approx 215\text{s}$ bzw. $\lambda^{-1} \approx 200\text{s}$.

8.3.3 Theoretische Modellierung

Auf Grundlage der in den vorigen beiden Abschnitten beschriebenen experimentellen Phänomenologie wurde das System modelliert durch ein 2D-System kurzreichweitig repulsiv wechselwirkender Partikelteilchen, welche einem effektiven, zeitlich konstanten, langreichweitig attraktiven, zentrosymmetrischen Fallenpotential ausgesetzt sind. Die auf diesem Modell basierenden Brownian-Dynamics-Simulationen wurden von Erdal C. Oğuz, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, durchgeführt.

Der gewählte Ansatz ist nicht selbstverständlich, da strömungsgetriebener Partikeltransport grundsätzlich eine dynamische dreidimensionale Erscheinung ist, während ein Fallenpotential zunächst ein statisches, dissipationsfreies Konzept darstellt, welches hier auf zwei Dimensionen reduziert wird. Die Beschreibung anhand eines äußeren Fallenpotentials erscheint jedoch angemessen, da sich abgesehen von der interpartikulären elektrostatischen Repulsion keine Anhaltspunkte für Korrelationen und Mehrkörpereffekte zwischen den Partikeln ergaben. Die Stationarität des wirkenden Kraftfeldes ergibt sich aus der experimentell beobachteten Stationarität des Geschwindigkeitsprofils (Abbildung 70) sowie der grundsätzlich langen Lebensdauer ($\gg 1\text{h}$) der Kristalle bezogen auf den

Entstehungszeitraum ($< 10\text{min}$). Eine zweidimensionale Beschreibung ist gerechtfertigt, da der Aufenthaltsort der Partikel aufgrund ausgeprägter Sedimentation streng auf eine Ebene beschränkt ist. Hierdurch erübrigt sich insbesondere die explizite Berücksichtigung vertikaler Strömungskomponenten und des mit der Strömung verknüpften Massetransports sowie die Implementierung entsprechender Quellen und Senken der Strömung.

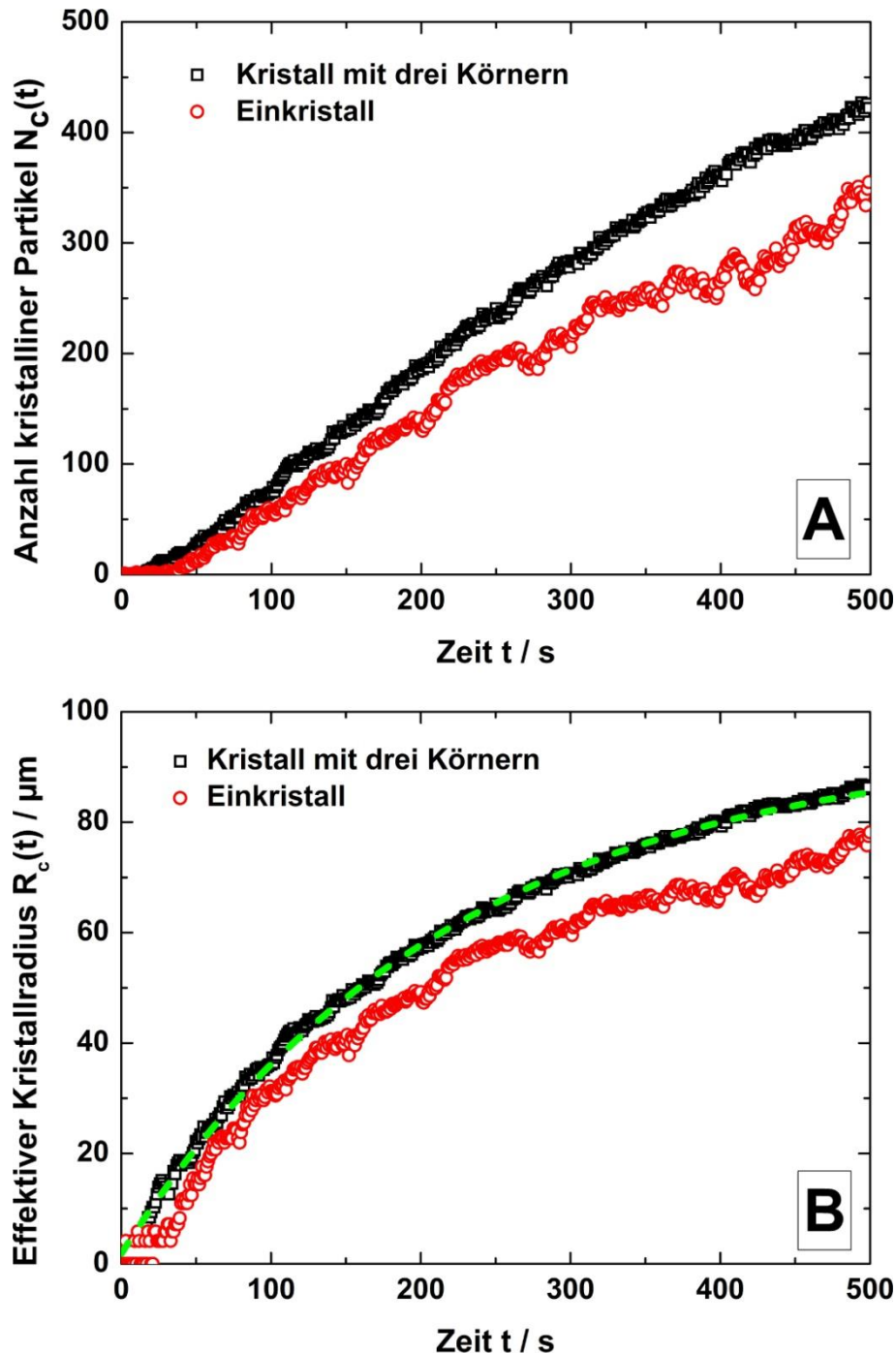


Abbildung 73: Zeitliche Entwicklung der Kristallitgröße im Sinne der Anzahl kristalliner Partikel (A) bzw. eines effektiven Radius (B); untersucht wurden die beiden in Abbildung 72 dargestellten Ereignisse des Polykristalls mit drei Körnern (schwarze Kurven) sowie des Einkristalls (rote Kurven). Das exponentiell sättigende Verhalten geht klar aus der nach Gleichung (8.11) berechneten Fit-Kurve (B, grün gestrichelt) hervor. [165]

Die interpartikuläre Wechselwirkung wird durch ein Yukawa-Potential beschrieben. Die zugehörige Paarwechselwirkungsenergie lautet

$$V(s) = V_0 \frac{e^{-\kappa s}}{\kappa s} \quad (8.12)$$

mit einer Amplitude V_0 , dem Partikelabstand s sowie der inversen Abschirmlänge κ . Die attraktiv wirkenden Kräfte $\vec{F}_{Attr}(\vec{r})$ werden durch das zeitunabhängiges Strömungsfeld $\vec{u}(\vec{r})$ des Dispersionsmediums beschrieben:

$$\vec{F}_{Attr}(\vec{r}) = \gamma \vec{u}(\vec{r}). \quad (8.13)$$

Hierin bezeichnen γ den Stokes'schen Reibungskoeffizienten und \vec{r} den Ortsvektor bezogen auf das Zentrum der Attraktion.

In den Simulationen wurden zwei unterschiedliche radiale Abhängigkeiten der 2D-Strömung verwendet, nämlich

$$\vec{u}_1(r) = -\frac{A_1}{r}, \quad \text{sowie} \quad (8.14)$$

$$\vec{u}_2(r) = -\frac{A_2}{r^2} \quad (8.15)$$

mit den positiven Amplituden $A_{1,2}$ sowie $r = |\vec{r}|$. Betrachtet man die Kolloidpartikel als perfekte Tracer, welche der Strömung instantan folgen, so entspricht ersterer Fall den experimentellen Befunden (Gleichung (8.7)). Die im Experiment auftretenden vertikalen Strömungskomponenten, denen die Partikel nicht folgen, geben jedoch Anlass zu einer kurzreichweitigeren $1/r^2$ -Abhängigkeit, sodass versuchsweise auch mit einem effektiven Strömungsprofil gemäß Gleichung (8.15) gerechnet wurde.

Die zeitliche Entwicklung des simulierten Systems ist gegeben durch die folgende stochastische Differentialgleichung vom Langevin-Typ:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{1}{\gamma} \vec{F}_i(t) \delta t + \vec{u}(\vec{r}_i) \delta t + \delta \vec{W}_i. \quad (8.16)$$

Diese beschreibt die räumliche Verlagerung des Partikels i innerhalb eines Zeitintervalls δt . Der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt dabei die Verschiebung aufgrund der repulsiven interpartikulären Kräfte gemäß Gleichung (8.12), während der dritte Term die Verschiebung aufgrund des Strömungsprofils beschreibt. Der letzte Term $\delta \vec{W}_i$ bezeichnet eine stochastische Bewegungskomponente, welche die thermischen Fluktuationen geeignet berücksichtigen soll und in den Simulationen über Zufallszahlen erzeugt wird. Letztere unterliegen einer um Null zentrierten Gauß-Verteilung mit Varianz $2D_0\delta t$ für jede der beiden Raumrichtungen, wobei der Diffusionskoeffizient D_0 über die Einstein-Smoluchowski-Gleichung

$$D_0 = \frac{k_B T}{\gamma} \quad (8.17)$$

mit dem Reibungskoeffizient

$$\gamma = 6\pi\eta a \quad (8.18)$$

abgeschätzt wird.

Die Partikel befinden sich in einer Kreisscheibe mit Radius $R \sim 1000/\kappa$, welche aus technischen Gründen von einer kurzreichweitig repulsiven Wand umgeben ist. Es werden Ensembles von jeweils mehreren Tausend, anfänglich zufällig verteilten Partikeln betrachtet. Es werden sowohl punktförmige Keime, als auch solche mit endlicher Ausdehnung betrachtet. Bei letzteren werden räumliche Bereiche beliebiger Geometrie vorgegeben, welche im Sinne harter Wände ein Eindringen der Partikel unterbinden.

8.3.4 Simulation

Für eine Anpassung der Simulationsparameter an die Experimente mussten zunächst die entsprechenden experimentellen Werte abgeschätzt werden.

Der experimentelle Wert der Strömungsamplitude A_1 entspricht dem Fitparameter P2 in Abbildung 70B unter der Annahme, dass die Bewegung der Partikel im Sinne von Tracern tatsächlich das Strömungsfeld widerspiegelt. Dieser beträgt $A_1 = P2 \approx 60\mu\text{m}^2/\text{s}$. Darüber hinaus bietet sich die Möglichkeit, A_2 über die Beziehung $A_2 = (\lambda/2)R_\infty^3 n_{A,c}/n_{A,f}$ abzuschätzen unter Verwendung der gemäß Gleichung (8.11) gewonnenen Fitparameter λ und R_∞ sowie der Flächenanzahldichten $n_{A,c}$ sowie $n_{A,f}$ im Kristall bzw. im umgebenden Fluid. Diese Beziehung ergibt sich aus der analytischen Herleitung der Gleichung (8.11) aus einem Mean-Field-Modell [165]. Es ergeben sich $A_2 \approx 5,4 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3/\text{s}$ sowie $A_2 \approx 3,2 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3/\text{s}$ für die beiden experimentell untersuchten Fälle eines Polykristalls mit drei Körnern bzw. eines Einkristalls (vgl. Abbildung 73B).

Der experimentelle Wert der Wechselwirkungsamplitude ergibt sich aus den Gleichungen (2.15) sowie (8.12). Dieser liegt bei Verwendung der aus Bulk-Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen inversen Abschirmlänge $\kappa = (2,7 \pm 0,7)\mu\text{m}^{-1}$ (vgl. Abschnitt 5.1) im Bereich $V_0/k_B T \sim 6 \cdot 10^{12}$. Wird hingegen der Volumenausschlusssterm im Sinne von Punktteilchen vernachlässigt (d. h. $a = 0$), so ergeben sich Werte im Bereich $V_0/k_B T \sim 10^8$.

Der Wert des Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizienten für freie Diffusion errechnet sich nach den Gleichungen (8.17) und (8.18) zu $D_0 = 0,085\mu\text{m}^2/\text{s}$. Die charakteristische Zeitkonstante $\tau = 1/(\kappa^2 D_0)$ beträgt hiermit etwa $\tau = 1,6\text{s}$.

Die folgenden exemplarischen Simulationsergebnisse wurden erzielt unter Annahme des Strömungsprofils $u_2(r)$ gemäß Gleichung (8.15) und zeigen eine große Ähnlichkeit mit den experimentellen Szenarien. Das Zeitintervall zwischen zwei Simulationsschritten wurde auf $\delta t = 3 \cdot 10^{-5} \tau$ gesetzt. Des Weiteren wurden dimensionslose Strömungsamplituden $A_2 \kappa / D_0 = 10^4$ sowie dimensionslose Wechselwirkungsamplituden $V_0/k_B T = 5 \cdot 10^7$ verwendet.

Die Abbildung 74 zeigt analog zu Abbildung 72 exemplarisch zwei Kristalle, welche auf einem Polygon (A) bzw. einem kreisförmigen Keim (B) aufwachsen. Die Abbildung 75 zeigt das zugehörige Zeitverhalten der Simulationen analog zu Abbildung 73. Das quantitative Sättigungsverhalten (Abbildung 75B) zeichnet sich im Sinne von Gleichung (5.7)

durch die dimensionslosen Werte $\lambda\tau \approx 5 \cdot 10^{-3}$ sowie $\kappa R_\infty \approx 340$ aus. Diese sind in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den experimentellen Werten $\lambda\tau \approx (7,5 \pm 2,8) \times 10^{-3}$ und $\kappa R_\infty \approx 260 \pm 70$ für den Polykristall bzw. $\lambda\tau \approx (8,1 \pm 3,0) \times 10^{-3}$ und $\kappa R_\infty \approx 220 \pm 60$ für den Einkristall. Die wesentlichen Parameter und Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

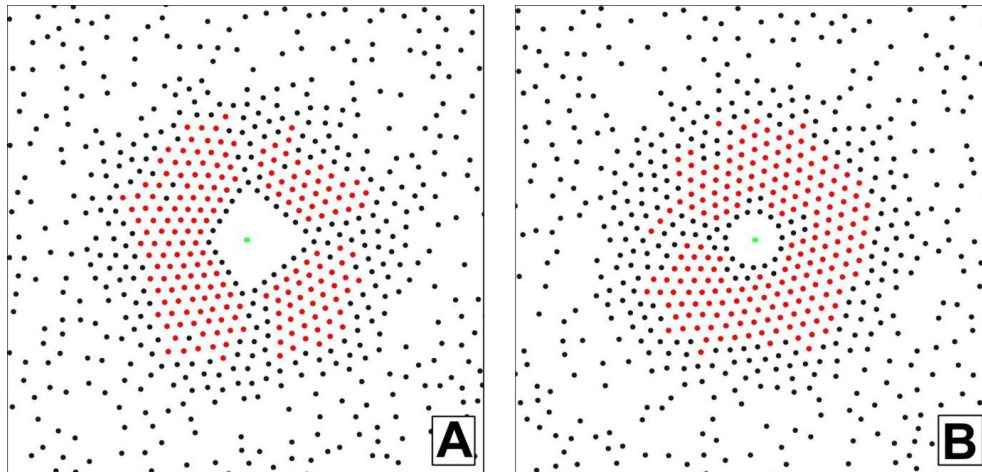


Abbildung 74: Simulierte Kristalle nach $t = 500\tau$. Ein Kristall mit drei Körnern ist auf einem drachenförmigen, für die Partikel unzugänglichen Bereich aufgewachsen (A), während ein Kristall mit einem Korn und einer Korngrenze auf einem runden „Keim“ aufgewachsen ist (B). Analog zu Abbildung 72 sind kristalline Partikel rot und alle anderen schwarz gezeichnet. Die attraktiven Zentren sind durch grüne Punkte markiert. (Skala: $250 \times 250 / \kappa^2$) [165]

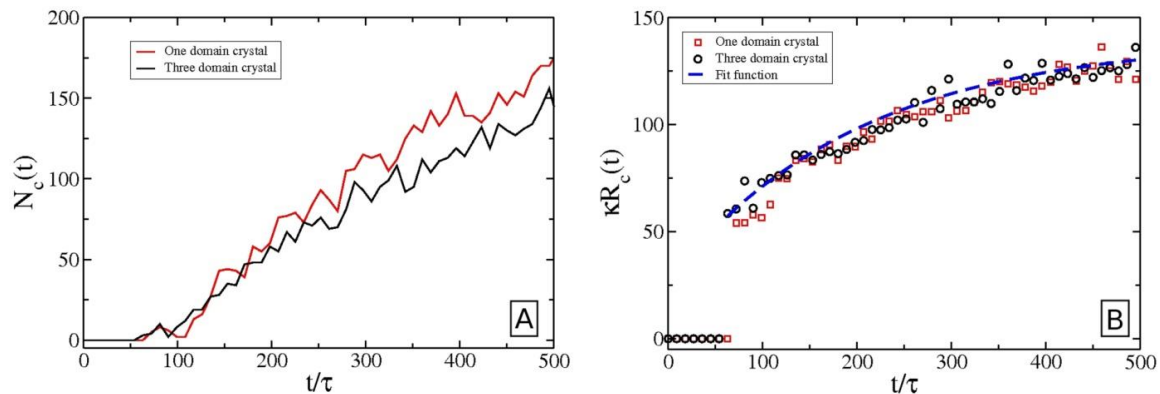


Abbildung 75: Zeitliches Verhalten des simulierten Kristallwachstums: Ähnlich wie in Abbildung 73 flacht die Zunahme der Partikelanzahl N_c mit fortschreitender Zeit t (normiert auf eine charakteristische Zeitkonstante τ) ab (A), während der effektive Radius R_c (multipliziert mit der inversen Abschirmlänge κ) exponentiell sättigt (B; blau gestrichelt: Exponentielle Fit-Kurve). [165]

Sehr viel kleinere Strömungsamplituden $A_2\kappa/D_0 < 10^3$ sowie Wechselwirkungsamplituden $V_0/k_B T < 10^7$ führten lediglich zu Akkumulation, ohne dass sich ausgeprägte Kristallstrukturen bildeten. Zunehmende Amplituden V_0 bei festem A_2 führten zu Kristallen mit weniger Defekten sowie größeren Gitterkonstanten (Abbildung 76AB).

Grundsätzlich wurde bei den Simulationen auf eine hinreichend hohe Teilchenzahl N im System geachtet, um keine artifizielle Sättigung aufgrund mangelnden Teilchennachschubs zu erzeugen (vgl. Abbildung 76C). Eine solche Sättigung trat auch in den Experimenten nicht auf, da die Teilchenanzahldichte $n_{A,f}$ im umgebenden Fluid konstant blieb.

	Polykristall (exp.)	Einkristall (exp.)	Simulation
Teilchenanzahl N	770-1080 (im Frame)	960-1200 (im Frame)	5000
κ	$(2,7\pm 0,7)/\mu\text{m}$	$(2,7\pm 0,7)/\mu\text{m}$	-
D_0	$0,085\mu\text{m}^2/\text{s}$	$0,085\mu\text{m}^2/\text{s}$	-
τ	1,61s	1,61s	-
$n_{A,c}/\kappa^2$	0,0027	0,0030	-
$n_{A,f}/\kappa^2$	0,0010	0,0012	0,002
$V_0/k_B T$	$\sim 3 \cdot 10^8$	$\sim 3 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^7$
$A_2 \kappa / D_0$	$\sim 2 \cdot 10^5$	$\sim 1 \cdot 10^5$	10^4
$\lambda \tau$	$(7,5\pm 2,8) \times 10^{-3}$	$(8,1 \times 3,0) \times 10^{-3}$	$\sim 5 \cdot 10^{-3}$
κR_∞	260 ± 70	220 ± 60	~ 340

Tabelle 5: Relevante Parameter und Ergebnisse der beiden experimentell beobachteten Kristallisations-events sowie der Simulationen.

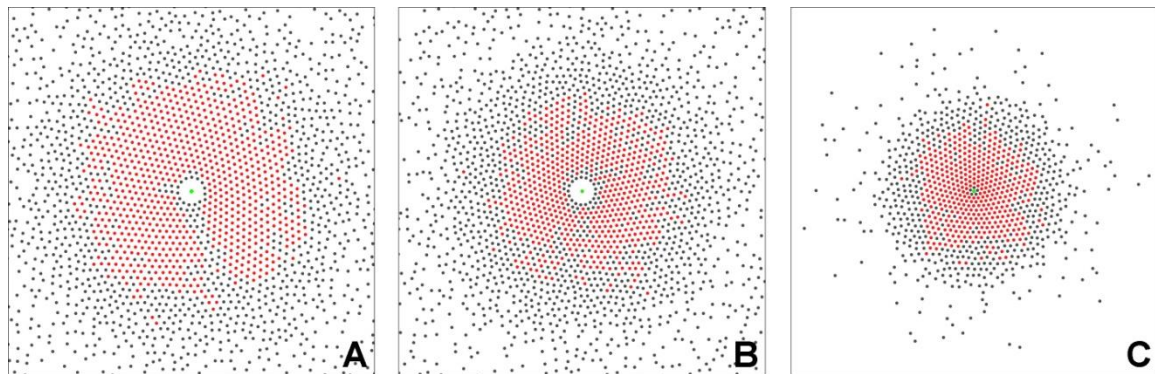


Abbildung 76: Größere Wechselwirkungsamplituden führen bei konstanter Strömungsamplitude ($A_2 \kappa / D_0 = 10^4$) zu Kristallen größerer Ausdehnung und besserer Qualität (A: $V_0/k_B T = 10^8$; B: $V_0/k_B T = 10^7$). Bei zu geringen Teilchenzahlen N im System droht ein Sättigungsverhalten aufgrund mangelnden Teilchennachschubs (C). Analog zu Abbildung 72 sind kristalline Partikel rot und alle anderen schwarz gezeichnet. Die attraktiven Zentren sind durch grüne Punkte markiert. (Skala: $400 \times 400 / \kappa^2$)

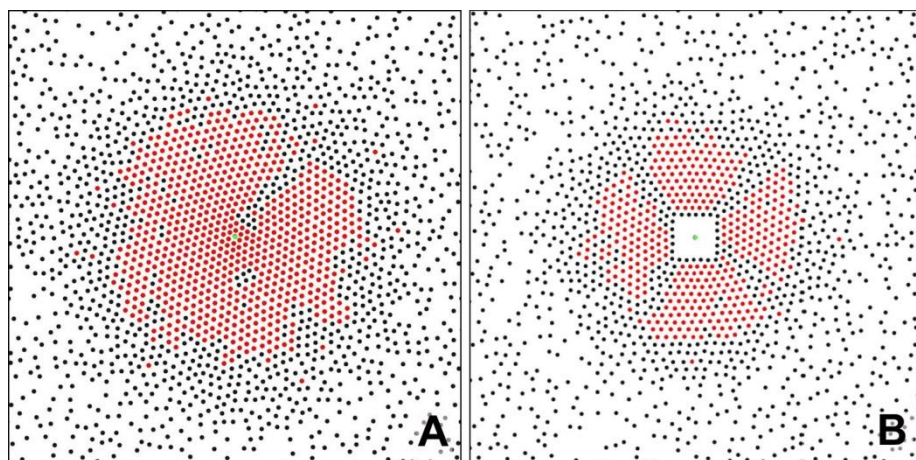


Abbildung 77: Abhängigkeit der resultierenden Morphologie von der Keimgeometrie (Simulation): Einkristall mit einer Korngrenze auf einem punktförmigen Keim (A) sowie Polykristall mit vier Körnern auf einem quadratischen Keim (B). Analog zu Abbildung 72 sind kristalline Partikel rot und alle anderen schwarz gezeichnet. Die attraktiven Zentren sind durch grüne Punkte markiert. (Skala: $400 \times 400 / \kappa^2$)

Unter Verwendung einer radialen Abhängigkeit gemäß Gleichung (8.14) anstatt Gleichung (8.15) ergaben sich in den Simulationen grundsätzlich ähnliche Szenarien von Akkumulation und Kristallisation, welche sich jedoch durch sehr viel größere Reichweiten bezogen auf typische interpartikuläre Distanzen auszeichneten. Abhängigkeiten gemäß Gleichung (8.14) wurden aufgrund dieses wichtigen qualitativen Unterschieds jedoch nicht weiter betrachtet.

In einer Reihe von Simulationen wurde unter Vorgabe verschiedener Keimgeometrien qualitativ der Zusammenhang mit der resultierenden Morphologie untersucht. Die Abbildung 77 zeigt zwei exemplarische Konfigurationen. Ein punktförmiger Keim lässt sich perfekt in ein trianguläres Gitter eingliedern, weshalb in diesem Fall ein Einkristall wächst (A). Ein Quadrat hingegen erzwingt das Wachstum eines Kristalls mit vier symmetrischen Körnern anstatt eines Einkristalls (B). Im Fall des drachenförmigen Polygons (Abbildung 74A) bildet sich an einem Winkel nahe 120° keine Korngrenze aus, da dieser mit der Kristallstruktur kommensurabel ist (linke Seite). Die anderen Winkel von je etwa 80° erzwingen hingegen Korngrenzen. Für eine kreisförmige Keimgeometrie ist die Situation allerdings weniger klar (Abbildung 74B).

8.3.5 Diskussion

Obwohl die Befunde aus Experiment und Simulation sowohl qualitativ als auch quantitativ übereinzustimmen scheinen, so ist dennoch der quantitative Aspekt problematisch. Dies liegt vor allem daran, dass die mathematische Modellierung des Effekts phänomenologisch im Sinne eines effektiven Potentials erfolgte, welchem die Partikel ausgesetzt sind, anstatt im Rahmen eines gut begründeten physikalischen Modells zu erfolgen. So ist es schwierig, die Wechselwirkungsamplitude V_0 sowie die inverse Abschirmlänge κ mit dem Experiment in quantitative Beziehung zu setzen. Es ist nicht klar, welchen Einfluss die geladenen Substrate sowie die diesem Effekt zugrundeliegenden Elektrolyte auf die interpartikuläre Wechselwirkung haben. Auch sind die Größen $A_{1,2}$ lediglich als Amplituden der vermuteten Strömung motiviert, berücksichtigen jedoch nicht die anzunehmende überlagerte diffusiophoretische Partikelmigration. Ferner beeinflussen die Präsenz der Substrate und die endliche Größe der Partikel die Hydrodynamik des Systems, sodass die Verwendung des theoretischen freien Diffusionskoeffizienten D_0 fragwürdig erscheint.

Dennoch zeigen die Simulationen im Rahmen des phänomenologischen Modells unter Verwendung physikalisch sinnvoller Parameter drei wichtige qualitative Übereinstimmungen mit dem Experiment: Erstens führt die Akkumulation der Partikel bei Überschreiten einer kritischen Anzahlichte zur lokalen Ausbildung von Kristallen mit triangulärer Symmetrie. Zweitens erfolgt das Kristallwachstum zeitlich exponentiell sättigend, und drittens kommt es zur Ausbildung unterschiedlicher Morphologien auf unterschiedlichen Keimen, obwohl das attraktive Kraftfeld zirkular symmetrisch ist.

Das ausschließliche Auftreten von triangulären Strukturen in Experiment und Simulation ist sehr gut mit der Vorstellung von einem langreichweitigen, sich radial abschwächenden Fallenpotential vereinbar, welchem die kurzreichweitig repulsiv wechselwirkenden

Partikel ausgesetzt sind. Dieses erzwingt eine effiziente Packung in 2D bezogen auf die potentielle Energie. Entropische Beiträge zur Kristallisation dürften zu vernachlässigen sein, da die thermischen Fluktuationen der Partikel gering sind bezogen auf die durch das Potential verursachte gerichtete Bewegung, und da diese längst nicht stark genug sind, um einem Partikel ein Entkommen zu ermöglichen.

Das exponentiell sättigende Verhalten lässt sich qualitativ plausibel erklären mit einer zunehmenden Konkurrenz entgegengesetzter Kräfte: Die am Ort der Kristallisationsfront auf eintreffende Partikel wirkende Attraktion nimmt mit zunehmender Ausdehnung des Kristalls ab, während die effektive Repulsion durch bereits kondensierte Partikel im Wesentlichen zeitlich konstant bleibt. Im Rahmen eines Mean-Field-Modells, in welchem die effektive Repulsion als eine zeit- und ortsunabhängige Größe betrachtet wurde, konnte eine exponentielle Sättigung gemäß Gleichung (5.7) analytisch hergeleitet werden [165].

Insbesondere im Experiment ordnen sich die ankommenden Partikel ohne zeitliche Verzögerung in den Kristallverband ein, was auf das Fehlen einer Nukleationsbarriere hinweist und damit ebenfalls mit der Vorstellung von extern getriebener Kristallisation im Einklang steht. Die Kristallisation ist im Wesentlichen transportdominiert. Dies impliziert jedoch, dass die resultierende Morphologie des Kristallits unabhängig von einer thermodynamisch bestimmten Nukleationskinetik ist, sondern vielmehr von der Geometrie des Keims und der des Kraftfeldes abhängt.

In den Simulationen zeigte sich, dass die Geometrie des Keims die resultierende Morphologie bedingt. Dabei scheint die geometrische Kommensurabilität von Gitterstruktur und Keimgeometrie für die Entstehung von Korngrenzen entscheidend zu sein. Im Experiment ließ sich der Zusammenhang zwischen Keimgeometrie und Morphologie aufgrund der zufälligen, unspezifischen Form der Ionentauscherfragmente bisher nicht systematisch untersuchen.

Die radial abnehmende Stärke der Attraktion durch das Fallenpotential bedingt jedoch auch die schwache Tendenz einer radialen Zunahme der Gitterkonstanten, wodurch Verzerrungen des Kristallgitters induziert werden. Experimentelle Hinweise auf ein solches Verhalten zeigen sich beispielsweise in Abbildung 69A, wo mit zunehmender radialer Distanz r den kristallinen Partikeln ein von den nächsten Nachbarn gebildeter Potentialtopf zunehmender Breite zur Verfügung steht: Die Ausdehnung der von den Trajektorien eingenommenen Bereiche nimmt mit zunehmender Distanz r zu.

In den Simulationen manifestieren sich Gitterverzerrungen aufgrund einer radialen Variation der Gitterkonstante insbesondere in den einzelnen Korngrenzen, welche manche Einkristalle aufweisen (vgl. Abbildung 77A und Abbildung 76A): Durch die Verkrümmung der Kristallachsen im Bereich des attraktiven Zentrums sind die Orientierungen der kristallinen Bereiche auf beiden Seiten der jeweiligen Korngrenze nicht miteinander kompatibel. Die Gitterverzerrungen scheinen hingegen schwächer zu sein im Falle mehrerer Korngrenzen (vgl. Abbildung 77B).

8.3.6 Ausblick

Der gewonnene qualitative Befund, dass die resultierende Morphologie bei einem gegebenen attraktiven Kraftfeld stark von der Geometrie des Keims abhängt, eröffnet interessante Möglichkeiten in der Mikrostrukturierung von dünnen kolloidalen Kristallen in flüssigen Dispersionsmedien. Simulationen anhand effektiver Potentiale anstelle von expliziter Berücksichtigung aller wirkenden Kräfte ermöglichen zunächst ein effizientes Designen von geeigneten Substratstrukturierungen. Diese könnten dann unter Verwendung von lithographischen Methoden oder einfachen Druckverfahren experimentell umgesetzt werden, um anschließend die kolloidalen Suspensionen auf den präparierten Substraten aufzubringen.

Dies erfordert jedoch zunächst geeignete Materialien für die Erzeugung von Keimen. Diese sollten einerseits im Rahmen der Herstellung beliebig formbar sein. Andererseits sollten diese auch definierte chemische Eigenschaften aufweisen. So sollte das Material chemisch weitgehend inert sein und eine hinreichende Speicherkapazität für einen geeigneten Elektrolyten aufweisen. Analog zum hier verwendeten Ionentauscher, welcher aus funktionalisiertem Polystyrol besteht, kommen hierfür vor allem Materialien auf Polymer-Basis in Frage. Monomer-Lösungen könnten auf ein Substrat gedruckt werden, wo anschließend beispielsweise eine photoinduzierte Polymerisation erfolgt, sodass die Strukturierung mechanische und chemische Stabilität gewinnt. Was Du heute kannst besorgen, das verschiebe nicht auf morgen. Es kommen aber auch Substanzen in Frage, welche unter Freisetzung eines Elektrolyten (idealerweise extern kontrolliert) zerfallen. Dies trifft beispielsweise für AgCl zu [154], welches sich durch gleichzeitiges Drucken von Silbernitrat (AgNO_3) und Salzsäure möglicherweise gezielt in Mustern erzeugen lässt.

Erste Versuche, die geometrisch schlecht definierten Ionentauscherfragmente durch mikrolithografisch erzeugte Partikel aus SU-8-Photolack¹¹ mit definierter Geometrie (Abbildung 78A) zu ersetzen, schlugen jedoch fehl. Die Partikel wurden etwa drei Wochen lang in 0,1-molarer Salzsäure gelagert. Nach dem anschließenden Überführen in Reinstwasser wurden sie umgehend zusammen mit PS 5,2 μm -Partikeln auf einem Glassubstrat mikroskopisch untersucht. Es zeigte sich, dass die SU-8-Partikel nicht mit den PS 5,2 μm -Partikeln wechselwirkten (Abbildung 78B), während Kationentauscherfragmente in derselben Probe deutliche, elektro-osmotisch getriebene Partikelakkumulation bewirkten (Abbildung 78C). Es liegt der Schluss nahe, dass die erzeugten SU-8-Partikel unter den gewählten Bedingungen keine nennenswerten Mengen von HCl aufnehmen bzw. abgeben. Ein möglicher Lösungsansatz könnte darin bestehen, starke organische Lösemittel,

¹¹ SU-8-Photolack besteht aus einem Epoxidharz, welches unter UV-Beleuchtung vernetzt und sich damit verfestigt. Die Herstellung wurde unter Reinraumbedingungen von Jan Morsbach (AG Vollmer, AK Butt) am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz durchgeführt. Unter Verwendung geeigneter Beleuchtungsmasken wurden quaderförmige sowie zylindrische Partikel mit verschiedenen Größen zwischen 5 μm und 100 μm erzeugt. Hierzu wurde SU-8(2025)-Photolack direkt auf einem gereinigten Glassubstrat ohne Verwendung eines Haftvermittlers aufgebracht und durch eine geeignete Maske belichtet. Nach dem chemischen Entfernen des unbelichteten Lacks lösten sich die Partikel ohne mechanische Krafteinwirkung vom Substrat und ließen sich in Wasser dispergieren.

wie beispielsweise THF (Tetrahydrofuran) der Salzsäure beizumengen. Alternativ könnten andere Photolacke diesbezüglich getestet werden. (Die Tatsache jedoch, dass es nicht zu Wechselwirkungen mit den Polystyrol-Partikeln und insbesondere zu keiner Adsorption kam, macht SU-8-Partikel allerdings für anderweitige Anwendungen interessant. So könnte man diese als definierte Keime für heterogene Nukleation in kolloidalen Suspensionen in 2D wie auch in 3D verwenden.)

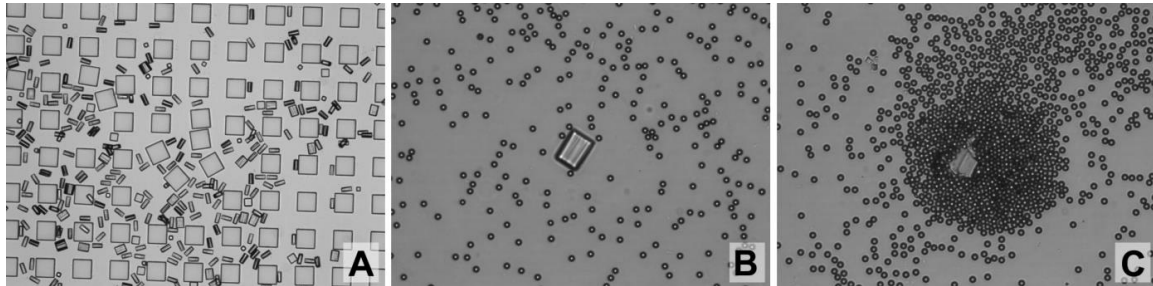


Abbildung 78: Quaderförmige SU-8-Photolack-Partikel verschiedener Größe nach der Herstellung auf Glassubstrat (A, $1150 \times 860 \mu\text{m}^2$); während diese nach mehrwöchigem Kontakt mit HCl keinen Einfluß auf die PS $5,2 \mu\text{m}$ -Partikel in wässriger Suspension auf Glas ausübten (B, $350 \times 265 \mu\text{m}^2$), bewirkten KIEX-Fragmente in derselben Probe die gewohnten elektro-osmotischen Strömungen, welche zu Akkumulation führten (C, $350 \times 265 \mu\text{m}^2$).

8.4 Artificielle Schwimmer bei kleinen Reynolds-Zahlen $Re \ll 1$

Bewegung bei kleinen Reynolds-Zahlen $Re \ll 1$ unterliegt besonderen Gesetzmäßigkeiten, welche von den Prinzipien makroskopischer Bewegung bei $Re > 1$ abweichen. Besondere Strategien sind erforderlich zur Umgehung der strikten Beschränkungen, welchen sich autonom fortbewegende, mikroskopische Objekte („Mikroschwimmer“) in einem ruhenden fluiden Medium unterworfen sind [194,225]. Diesbezüglich ist insbesondere *diffusiophoretische* Bewegung in selbst generierten chemischen Gradienten von großem wissenschaftlichem Interesse.

In diesem Abschnitt wird ein neuartiger, substratgebundener, auf selbst generierten *diffusioosmotischen* Strömungen basierender Antriebsmechanismus in kolloidalen Systemen vorgestellt [179]. Die schwimmenden Komplexe bestehen je aus einem Kationentauscherfragment (KIEX) sowie einer lokalen asymmetrischen Ansammlung kolloidaler Partikel, welche einer ausgeprägten konvektiven Dynamik unterworfen sind, auf Glassubstraten. Die Geschwindigkeit dieser Mikroschwimmer beträgt bis zu $3 \mu\text{m/s}$ und übertrifft deutlich die durch diffusive Bewegung verursachte Verlagerung der Kolloidpartikel. Der Effekt konnte ohne großen experimentellen Aufwand häufig reproduziert werden, was zusammen mit großen Lebensdauern von teilweise über 20 Minuten auf einen stabilen Mechanismus hindeutet. Dieses Nichtgleichgewichtsphänomen zeichnet sich durch einen bemerkenswerten Grad an Komplexität, Emergenz [226,227] und Selbstorganisation aus.

8.4.1 Fortbewegung bei $Re \ll 1$

Trägheitskräfte sind bei $Re \ll 1$ *per definitionem* gegenüber den viskosen Kräften vernachlässigbar, sodass ein bewegter mikroskopischer Körper bei Nachlassen der antreibenden Kraft quasi instantan seinen gesamten Impuls durch viskose Reibung verliert [228]. Aus der Linearität der Stokes-Gleichung (8.2) (vgl. Abschnitt 8.1, S. 123) folgt ferner, dass eine durch reversible Deformation erzielte Fortbewegung eines mikroskopischen Körpers in einem ruhenden fluiden Medium ebenfalls reversibel ist, sodass die effektive Fortbewegung über beliebige Distanzen periodische, ‚nicht-reziproke‘ Bewegungsmuster erfordert [228,195,229]. Hierunter werden sukzessive Deformationen verstanden, welche im Konfigurationsraum nicht denselben, vorwärts und rückwärts durchlaufenen Pfad beschreiben, sondern einen schleifenförmigen, in einer Richtung durchlaufenen Pfad. Das Muschel-Theorem (engl. ‘scallop theorem’) von Purcell [228] besagt insbesondere, dass mechanische Systeme mit nur einem Konfigurationsfreiheitsgrad (wie beispielsweise eine hypothetische mikroskopische Muschel, welche auf- und zuklappen kann) keine effektive Fortbewegung erzielen können.

Ein rein mechanischer Mikroschwimmer benötigt daher mindestens zwei Freiheitsgrade, welche asynchronen Konfigurationsänderungen unterliegen. Dieses Prinzip ist im Bereich der Mikrobiologie insbesondere durch die Begeißelung von Mikroorganismen erfüllt. Je nach Spezies erfolgt die Fortbewegung eines Individuums durch rotatorische Bewegung oder verschiedenartige kontinuierliche Deformation einer einzelnen oder mehrerer Geißeln [230]. Auch artifizielle Mikroschwimmer, deren Fortbewegung auf der durch äußere Magnetfelder induzierten Deformation einer Geißel basiert, konnten experimentell realisiert werden [231,232]. Ein einfaches theoretisches Modellsystem mit exakt zwei Freiheitsgraden besteht hingegen aus drei linear miteinander verbundenen starren Kugeln mit zeitlich variierenden Abständen [233,234].

Ein alternatives Prinzip, die überwältigende Dominanz der viskosen Reibung im mikroskopischen Regime zu umgehen, basiert auf der Interaktion der Partikeloberfläche mit räumlichen chemischen Gradienten. Neben der Bewegung in externen Gradienten können sich einzelne Partikel auch diffusiophoretisch oder osmotisch [235] in selbsterzeugten Gradienten bewegen. Der Gradient kann dabei durch räumlich asymmetrische Katalyse (beispielsweise auf dipolaren Partikeln [236,237,238,239,240]) oder durch asymmetrische Dissoziation (beispielsweise photoinduziert [154]) von Ausgangssubstanzen erzeugt werden.

Neben der Fortbewegung einzelner Mikroschwimmer findet auch das kollektive Verhalten bei kleinen Reynolds-Zahlen verstärktes wissenschaftliches Interesse [196,197]. Grundsätzlich führt die hydrodynamische Kopplung zwischen einzelnen, identischen Schwimmern zu unterschiedlichen kollektiven Verhaltensmustern abhängig von Geometrie und Phasenlage [241]. Hierdurch können sogar Objekte mit nur einem mechanischen Freiheitsgrad, welche somit alleine nicht schwimmfähig sind, effektive Fortbewegung erzielen [242,243].

Während eine große Vielfalt bakterieller Mikroorganismen existiert, sind die bisher experimentell realisierten Konzepte für artifizielle Mikroschwimmer überschaubar [194]. Das besondere Interesse an artifiziellen Systemen resultiert einerseits aus dem Bedarf nach

Modellsystemen mit wohldefinierten Eigenschaften, welche die gezielte Variation relevanter Parameter ermöglichen. Andererseits ergeben sich aus dem intrinsisch getriebenen Transport mikroskopischer Nutzlasten (wie beispielsweise pharmazeutischer Wirkstoffe oder kolloidaler Bodenschätze) technologische Perspektiven.

8.4.2 Experiment

In den Versuchen wurden Fragmente von zerdrücktem Kationentauscherharz (Amberlite K306 von Roth GmbH) in einer stark verdünnten, wässrigen Suspension von anionischen PS 5,2 μm -Partikeln auf einem gereinigten Glasobjektträger aufgebracht. Die Tropfenhöhe betrug einige 100 μm . In einigen Fällen wurde der Tropfen mit einem oberen Substrat abgedeckt, was jedoch keinen Einfluss auf den interessierenden Effekt hatte. Das System war stets in Kontakt mit Raumluft. Sowohl die KIEX-Fragmente als auch die PS-Partikel sedimentierten innerhalb weniger Minuten auf das Glassubstrat, wodurch ein kolloidales Monolagenfluid sehr geringer Flächendichte $n_A \sim 10^{-3}/\mu\text{m}^2$ entstand.

Die sedimentierten kolloidalen Partikel unterlagen einem lateralen Transport aufgrund der diffusioosmotischen, radial aus allen Richtungen am KIEX-Fragment zusammenfließenden Strömungen, welche durch die lokale Freisetzung von HCl induziert wurden (vgl. Abschnitt 8.2). Es bildeten sich verschiedenartige Partikelansammlungen, welche häufig ortsfest waren (vgl. Abbildung 65, S. 134). Es wurden jedoch auch charakteristische, sich autonom fortbewegende Ansammlungen beobachtet. Eine typische Konfiguration ist in Abbildung 79A gezeigt (vgl. Videos 8.4.1 und 8.4.2).

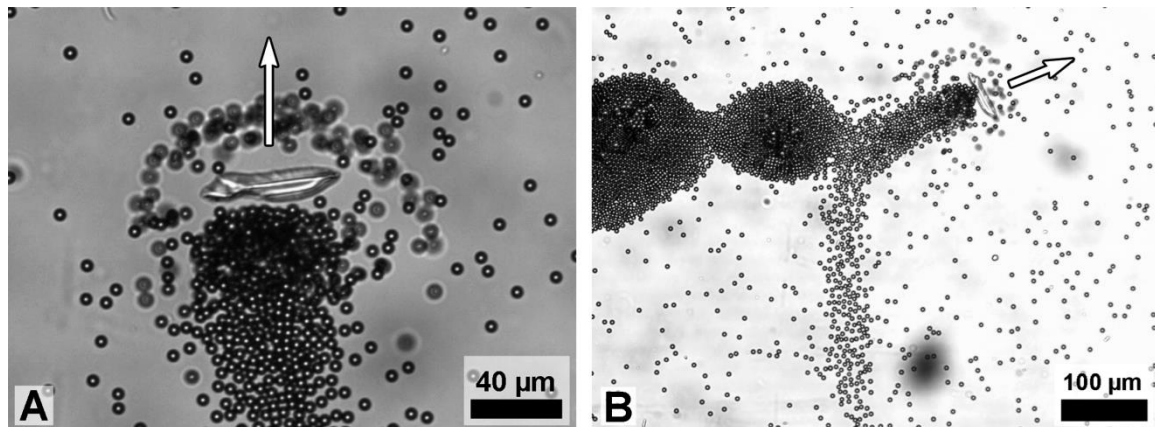


Abbildung 79: Mikroskopische Aufnahme eines sich autonom fortbewegenden Ensembles von einem Kationentauscherfragment (helles längliches Objekt in der Bildmitte) und von kolloidalen Partikeln (A, vgl. Video 8.4.1); die Bewegungsrichtung ist durch den Pfeil markiert. Die in der Substratebene befindlichen Partikel erscheinen scharf gezeichnet, während die der Konvektion vertikal nach oben folgenden Partikel verschwommen erscheinen. Einige Minuten später bewirkte die Kollision desselben Mikroschwimmers mit einer stationären Partikelansammlung eine Richtungsänderung (B, Pfeil). [179]

Diese Komplexe zeichnen sich durch eine ausgeprägte konvektive Dynamik aus. In unmittelbarer Nähe des KIEX folgen die Partikel der vertikal nach oben gerichteten Strömung. Dies erzeugt in Abbildung 79 den optischen Eindruck eines Kranzes von unscharf gezeichneten Partikeln um das KIEX-Fragment. Aufgrund der linearen Fortbewegung des KIEX-Fragment fallen die Partikel nach einigen zehn Sekunden hinter

diesem zu Boden, wo sie entweder erneut von der Strömung erfasst werden, oder den Anschluss verlieren und, einen charakteristischen Schweif bildend, zurückbleiben.

Diese Anordnung ist selbststabilisierend, da *entgegenkommende* wie auch seitlich herantransportierte Partikel *hinter* dem KIEX-Fragment deponiert werden. Die KIEX-Fragmente bewegten sich stets *weg* von hohen, *hin* zu niedrigen Teilchenzahldichten. In allen beobachteten Fällen waren die unregelmäßig geformten Fragmente mit ihrer Längsachse quer zur Bewegungsrichtung orientiert.

Gelegentlich konnten Mikroschwimmer beobachtet werden, welche sich kurzzeitig durch partikelfreies Gebiet bewegten (vgl. Video 8.4.3). Dies lässt vermuten, dass die Bewegung von einmal in Fahrt gekommenen Schwimmern im Partikel-freien Raum unverändert andauert, solange bis signifikante Änderungen von experimentellen Parametern eintreten (wie z. B. der Elektrolytkonzentration, welche die ursächliche Elektroosmose treibt). Ein permanenter Zufluss von kolloidalen Partikeln ist für die Bewegung nicht erforderlich.

Auf kurzen Längenskalen, welche ungefähr den visuellen Abmessungen der Mikroschwimmer entsprechen, traten Wechselwirkungen mit anderen Schwimmern oder stationären Partikelansammlungen auf. Ein exemplarisches Kollisionsereignis ist in Abbildung 79B gezeigt. Bei größeren Längenskalen hingegen erfolgte die Bewegung unterschiedlicher Schwimmer unkorreliert. Eine exemplarische Situation ist in Abbildung 80 gezeigt. Dies belegt die Natur intrinsisch getriebener, autonomer Bewegung anstelle von Bewegung aufgrund extrinsischer Einflüsse.

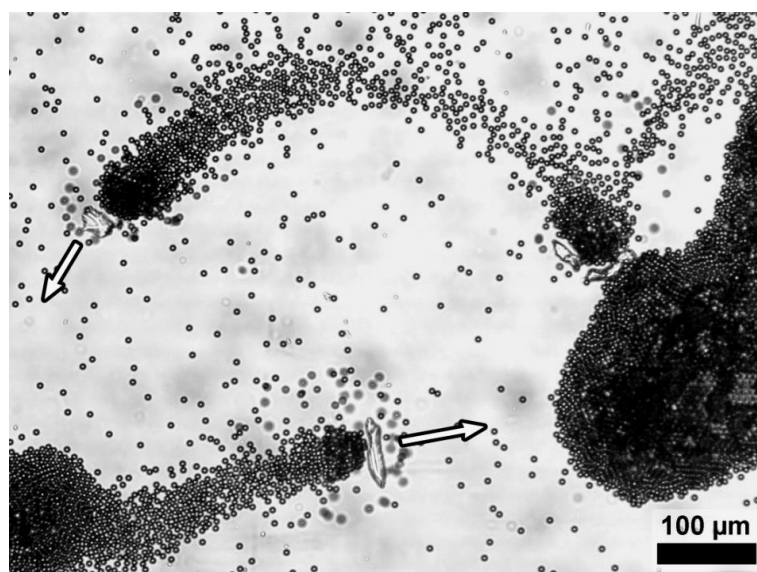


Abbildung 80: Beispiel für die unkorrelierte Bewegung mehrerer Mikroschwimmer: Die Pfeile kennzeichnen die jeweiligen Bewegungsrichtungen. Die dunkle Fläche am rechten Bildrand ist eine ausgedehnte stationäre Partikelansammlung mit kristalliner Struktur.

Die Mikroschwimmer folgten unterschiedlich gekrümmten Trajektorien (Abbildung 81), wobei Radius und Vorzeichen der Krümmung zeitlich variieren konnten. Die Ursache hierfür konnte bislang nicht identifiziert werden. Laterale Gradienten in n_A waren nicht evident. In Frage kommen allerdings Heterogenitäten der Substratoberflächen oder auch Asymmetrien in der konvektiven Dynamik der Schwimmer.

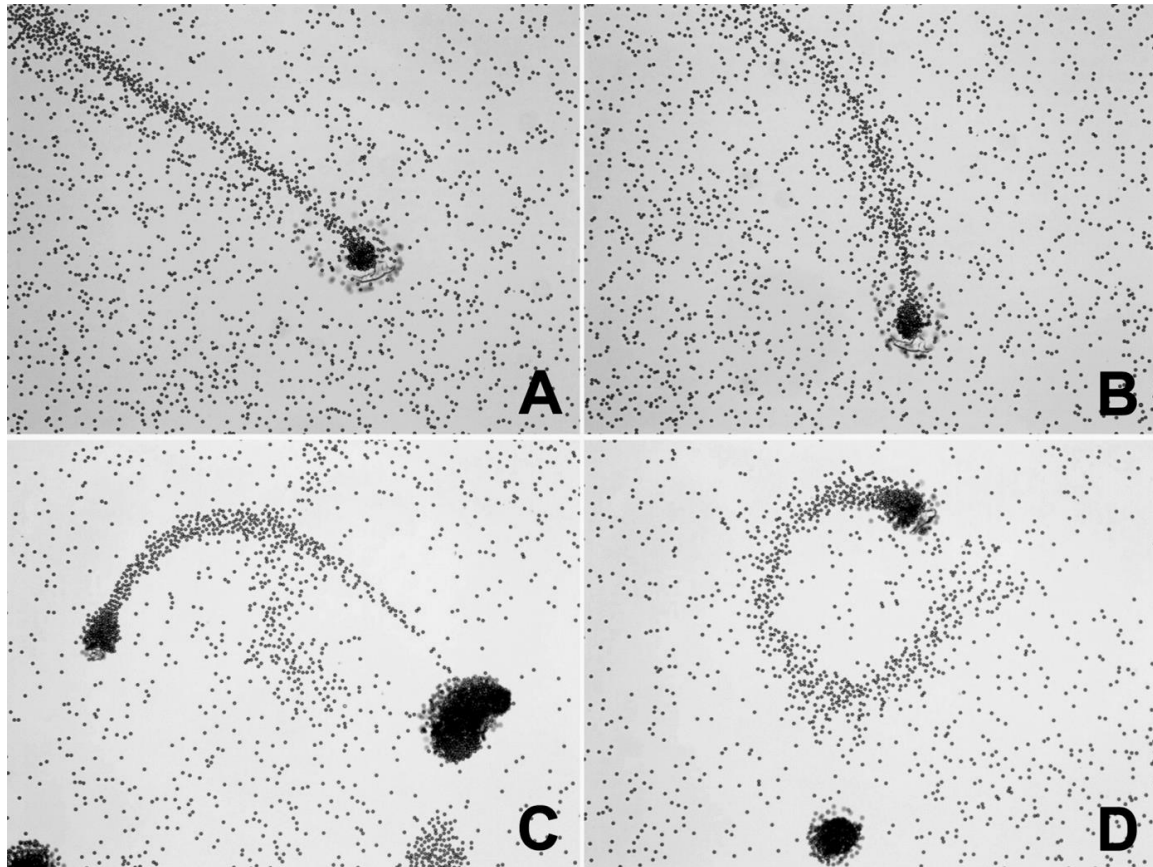


Abbildung 81: Beispiele für Mikroschwimmer-Trajektorien. (A) und (B) zeigen denselben Schwimmer zu unterschiedlichen Zeiten (vgl. Video 8.4.2). In (C) hat sich ein Schwimmer aus einem ortsfesten Verband bestehend aus mehreren KIEX-Fragmenten und Kolloidpartikeln (großer dunkler Fleck) gelöst. (1150×860 μm^2) [179]

Die Mikroschwimmer wiesen auf Zeitskalen von 10 Minuten eine zeitliche Entwicklung auf: Nach dem Einsetzen der Bewegung und der Beschleunigung, welche mit einer signifikanten Akkumulation von Kolloidpartikeln hinter dem zunächst nicht beladenen KIEX-Fragment einherging (vgl. Video 8.4.4), folgte eine Phase maximaler Geschwindigkeit. Sofern das KIEX-Fragment nicht vorher an Verunreinigungen auf dem Substrat haften blieb (vgl. Video 8.4.5), verlangsamte sich der Schwimmer jedoch allmählich bis zum Stillstand (vgl. Video 8.4.6). Diese Verlangsamung schien mit einer Überlastung durch immer mehr Partikel einherzugehen, welche zwar zugeführt wurden, jedoch nicht mehr abgehängt werden konnten.

Eine vergleichbare Bewegung von KIEX-Fragmenten wurde weder in gänzlicher Abwesenheit von kolloidalen Partikeln noch im Falle von symmetrischen Partikelverteilungen beobachtet. Im ersten Fall erfolgten lediglich schwache thermische Fluktuationen sowie gelegentliche Driftbewegung in äußeren Strömungen mit $v \ll 0,5\mu\text{m/s}$. Aktive Bewegung setzte hingegen ein, sobald sich aus einer homogenen und isotropen räumlichen Partikelverteilung eine unsymmetrische lokale Partikelansammlung gebildet hatte. Die Flächenbelegungsichte n_A des Substrates spielt dabei als experimenteller Parameter eine wichtige Rolle. Bei zu hohen Werten $n_A > 6 \cdot 10^{-3}/\mu\text{m}^2$ wurden nur ortsfeste Ensembles oder sehr kurzlebige Schwimmer beobachtet.

Gelegentlich löste sich auch ein Mikroschwimmer aus einem größeren, ortsfesten Verband von KIEX-Fragmenten und Kolloidpartikeln (Abbildung 81C). Diese Verbände, welche den von Ibele et al. [154] beschriebenen ‚Schulen‘ von aktiven AgCl-Partikeln zusammen mit passiven kolloidalen SiO₂-Partikeln entsprechen, unterliegen einer komplexen Dynamik und sehr langsamen zeitlichen Veränderungen (vgl. Videos 8.4.7 und 8.4.8).

Im Falle moderater Flächendichten $n_A \sim 0,5-5 \cdot 10^{-3}/\mu\text{m}^2$ und damit einer nicht zu starken Partikelzufuhr wurde eine stationäre Fortbewegung über etliche Minuten beobachtet: Innerhalb dieser legten die Mikroschwimmer Weglängen von mehreren Hundert Mikrometern mit relativ konstanten Geschwindigkeiten zwischen $v = 1\mu\text{m/s}$ und $v = 3\mu\text{m/s}$ zurück.

Auf Zeitskalen $\sim 30\text{min}$ kam die Fortbewegung global langsam zum Erliegen, was auf die zunehmende Versalzung der Flüssigkeit mit dem freigesetzten HCl zurückgeführt wird. Zusätzlich kann auch ein Mangel an genügend weiterem HCl für individuelle KIEX-Fragmente eine Rolle spielen. Obwohl meist noch eine konvektive Partikelzirkulation erkennbar war, wurden die Partikelansammlungen zunehmend symmetrisch und verloren an Geschwindigkeit, was sich in kriechenden Bewegungen mit $v < 0,5\mu\text{m/s}$ äußerte (vgl. Videos 8.4.9 und 8.4.10).

Die lineare Ausdehnung der KIEX-Fragmente in schwimmenden Komplexen lag zwischen ca. $10\mu\text{m}$ und $50\mu\text{m}$. Kleinere Fragmente waren nicht in der Lage, eine konvektive Zirkulation zu erzeugen (vgl. Abbildung 65, S. 134). Deutlich größere Fragmente hingegen induzierten sehr starke Strömungen, welche einer effektiven Partikelansammlung entgegenwirkte. Die Partikel wurden in größere Höhen getragen, welche die Höhe des KIEX-Fragments deutlich überstieg und sedimentierten zeitlich stark verzögert. Deutlich kleinere Partikel unterliegen den vertikalen Strömungen in stärkerem Maße, weshalb für solche (PS $1,1\mu\text{m}$) bislang keine vergleichbare Beobachtung von autonomer Fortbewegung erfolgte (vgl. Abbildung 66, S. 134).

8.4.3 Korrelationen

Für eine rudimentäre quantitative Analyse der beobachteten Mikroschwimmer-Events wurden anhand einfacher Programme zur Bildanalyse¹² aus den aufgenommenen Bildsequenzen die folgenden Parameter abgeschätzt: Die Größe A_{KIEX} (d. h. projizierte Fläche) des KIEX-Fragments sowie dessen Ansichtsverhältnis (engl. ‘aspect ratio’ = Breite / Länge), die Größe A_{conv} (d. h. projizierte Fläche) der von Partikeln erfüllten hinteren Konvektionszelle, und die Flächenanzahldichte n_A im umgebenden Medium unter Vernachlässigung des Schweifs. Die Geschwindigkeit v wurde für Zeitintervalle von typischerweise 20s über eine hinreichend geradlinige Wegstrecke bestimmt.

Lange Sequenzen, welche eine zeitliche Entwicklung beinhalteten, wurden in kürzere Teilsequenzen segmentiert, welche wiederum unabhängig voneinander ausgewertet

¹² ImageJ: Open-source-Programm, derzeit verfügbar unter: <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.

wurden. Es wurden keine stationären Ensembles oder sehr langsamen Mikroschwimmer ($v \leq 0,5 \mu\text{m/s}$) untersucht. Es ergaben sich die in Abbildung 82 und Abbildung 83 dargestellten Verteilungen von Messpunkten.

So scheint die Geschwindigkeit v mit der Größe A_{KIEX} der KIEX-Fragmente (Abbildung 82A), der Flächenanzahldichten n_A der Umgebung (B) sowie der lateralen Ausdehnung der konvektiven Partikelzirkulation A_{conv} (C) positiv zu korrelieren. Diese Korrelationen sind qualitativ plausibel unter der Annahme, dass die resultierende Geschwindigkeit mit der Stärke der konvektiven Strömung zunimmt: Größere KIEX-Fragmente (A) setzen aufgrund ihrer größeren Oberfläche tendenziell größere Mengen HCl pro Zeiteinheit frei, womit sich steilere Konzentrationsgradienten und damit stärkere Strömungen ergeben. Stärkere Strömungen sind erforderlich, um die Fortbewegung bei größeren Flächenanzahldichten aufrechtzuerhalten (B); insbesondere werden bei $n_A > 0,002/\mu\text{m}^2$ keine langsamen Schwimmer ($v < 1,5 \mu\text{m/s}$) mehr beobachtet. Stärker ausgeprägte Konvektionszellen (C) speichern mehr kolloidale Partikel. Diese Interpretation wird durch die Korrelation der Ausdehnung A_{conv} der Konvektionszelle mit der Größe A_{KIEX} der KIEX-Fragmente gestützt (Abbildung 83A).

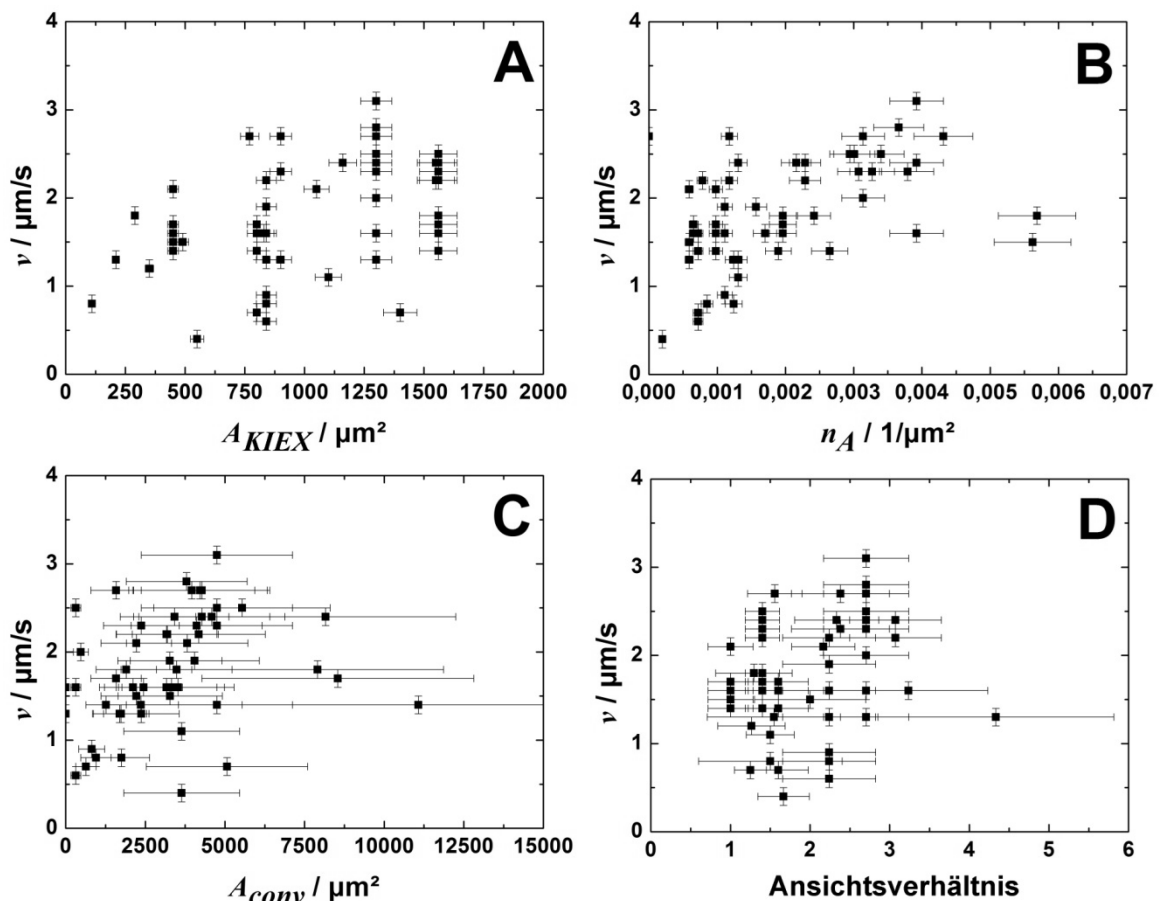


Abbildung 82: Abhängigkeit der Mikroschwimmer-Geschwindigkeit v von folgenden geometrischen Parametern: Laterale Ausdehnung A_{KIEX} der KIEX-Fragmente (A), Flächenanzahldichte n_A im umgebenden Medium (B), laterale Ausdehnung A_{conv} der konvektiven Partikelzirkulation (C) sowie Ansichtsverhältnis der KIEX-Fragmente (D). [179]

Abgesehen vom Befund, dass alle beobachteten Schwimmer Ansichtsverhältnisse > 1 aufweisen, ist kein klarer Zusammenhang mit der Geschwindigkeit v erkennbar (Abbildung 82D). Eine negative Korrelation ist hingegen zwischen dem Ansichtsverhältnis und der Ausdehnung A_{conv} der Konvektionszelle angedeutet (Abbildung 83B), was auf eine geometrieabhängige Fokussierung der räumlichen Partikelverteilung im Falle länglicher KIEX-Fragmente zurückzuführen sein könnte. Kein eindeutiger Zusammenhang ist zwischen A_{conv} und der Anzahldichte n_A erkennbar (Abbildung 83C). Der einzelne Datenpunkt bei $n_A = 0$ korrespondiert mit einem Mikroschwimmer, welcher sich kurzzeitig durch partikelfreies Gebiet bewegte (vgl. Video 8.4.3).

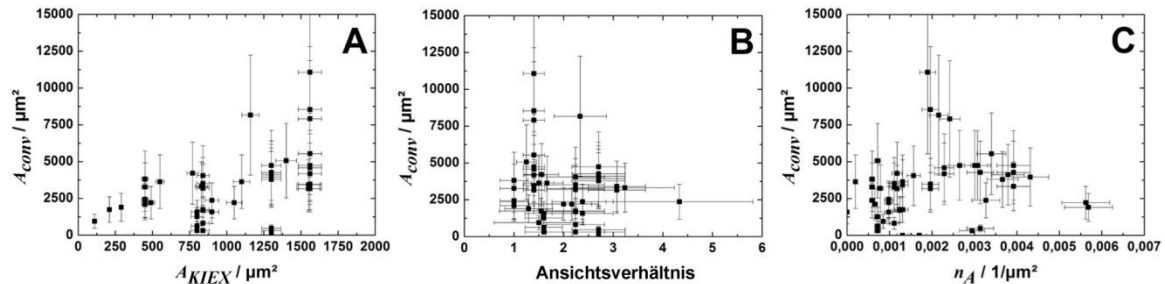


Abbildung 83: Abhängigkeit der lateralen Ausdehnung A_{conv} der konvektiven Partikelzirkulation von der lateralen Ausdehnung A_{KIEX} der KIEX-Fragmente (A), dem Ansichtsverhältnis der KIEX-Fragmente (B) sowie der Flächenanzahldichte n_A im umgebenden Medium (C). [179]

Die in Abbildung 82 und Abbildung 83 gezeigten Daten erlauben keine quantitative Charakterisierung des Phänomens. Da dieses von weiteren, bislang nicht berücksichtigten Parametern abhängt, handelt es sich anstelle von klaren Trends eher um Punktwolken. Insbesondere die individuelle Form der KIEX-Fragmente und die Strömungsgeometrie in 3D sind nicht genau spezifiziert. Ferner ist neben den geometrischen Parametern auch die Kenntnis chemischer Parameter erforderlich, welche in derartigen mikroskopischen Experimenten jedoch nicht zugänglich sind.

8.4.4 Symmetriebrechung

Die Dynamik anwesender Partikel entspricht dem in Abbildung 66 (S. 134) propagierten Modell einer konvektiven Zirkulation aufgrund diffusioosmotischer Strömungen in Kombination mit ausgeprägter Sedimentation. In den aufgenommenen Sequenzen zeigt sich an der Bewegung der PS-Partikel, dass die diffusioosmotischen Strömungen im Wesentlichen radial symmetrisch sind. Dies wirft die Frage nach der Natur und der Ursache der Symmetriebrechung auf, welche notwendige Voraussetzung für eine unausgeglichene Kräftebilanz ist.

Die einzige offensichtliche Symmetriebrechung besteht in der asymmetrischen Partikelverteilung um die KIEX-Fragmente. Eine vergleichbare Fortbewegung von KIEX-Fragmenten beliebiger Form, jedoch in gänzlicher Abwesenheit kolloidaler Partikel, wurde nicht beobachtet. Daraus folgt, dass die lokale asymmetrische Akkumulation kolloidaler Partikel keine nebensächliche Folgeerscheinung einer von Grund auf asymmetrischen Dynamik ist, sondern eine wesentliche Voraussetzung darstellt zumindest für die Stabili-

sierung einer solchen asymmetrischen Dynamik, wenn nicht sogar für die Symmetriebrechung selbst.

Hinsichtlich der Entstehung asymmetrischer Partikelansammlungen legen Beobachtungen asymmetrischer Strömungsfelder an großen stationären KIEX-Fragmenten (vgl. Videos 8.2.6 - 8.2.10) eine ebensolche, jedoch viel schwächer ausgeprägte, nicht aufgelöste Strömungssymmetrie bei kleineren Fragmenten als Ursache nahe. Hierauf deutet auch die Tatsache hin, dass sich die KIEX-Fragmente in allen beobachteten Fällen mit einer Längsseite voraus bewegten. Beobachtungen einsetzender aktiver Fortbewegung (vgl. Videos 8.4.4 und 8.4.5) schließen jedoch auch zufällige Fluktuationen der anfänglichen Flächenbelegungsdichte als Ursache für die Symmetriebrechung nicht grundsätzlich aus.

Die Annahme eines Kräftegleichgewichts aufgrund asymmetrischer Partikelverteilungen wird durch die Beobachtungen von Kollisionen mit stationären Partikelansammlungen unterstützt (Abbildung 79B): Eine spontane Richtungsänderung weg von hohen Teilchenzahldichten ist die Folge. Über die physikalischen Mechanismen, welche diesem Kräftegleichgewicht zugrundeliegen, besteht jedoch Unklarheit.

Zunächst erscheint ein Impulsübertrag von den in Mehrzahl von hinten eintreffenden Kolloidpartikeln auf das KIEX-Fragment als Ursache einer permanenten antreibenden Kraft möglich. Eine einfache quantitative Abschätzung anhand der Kräftebilanz

$$m_{PS} v_{PS} f = 6\pi\eta a_{KIEX} v \quad (8.19)$$

unter Annahme eines sphärischen Fragments mit Radius $a_{KIEX} \sim 20\mu\text{m}$, einer Kollisionsrate $f \sim 5/\text{s}$ sowie der Geschwindigkeit $v_{PS} \sim 5\mu\text{m}/\text{s}$ und der Masse $m_{PS} = 7,7 \cdot 10^{-14}\text{kg}$ der Kolloidpartikeln ergibt jedoch um Größenordnungen zu geringe resultierende Geschwindigkeiten $v \sim 10^{-6}\mu\text{m}/\text{s}$ (gegenüber den tatsächlich beobachteten $v \sim 1\mu\text{m}/\text{s}$).

Ein weiterer möglicher Antriebsmechanismus besteht in einem mit der Partikelansammlung verbundenen Gradienten des lokalen osmotischen Drucks Π . Unter der Annahme, dass sich dieser analog dem hydrostatischen Druck verhält, kann die resultierende Bewegung auf die dann lokal wirkende Druckgradientkraft zurückgeführt werden [235]. Eine quantitative Abschätzung des lokal herrschenden osmotischen Drucks kann anhand theoretischer Modelle erfolgen, welche die ausgeprägten Wechselwirkungen zwischen Partikeln und Gegenionen berücksichtigen. Ein analytischer Ausdruck für den osmotischen Druck Π einer elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Suspension bei nichtverschwindenden Salzkonzentrationen c_s ergibt sich durch Integration der Gleichung 50 aus Referenz [244]:

$$\Pi = A \frac{2\pi\lambda_B n_p^2 Z^{*2}}{\kappa^2 \beta} . \quad (8.20)$$

Hierin bezeichnen λ_B die Bjerrum-Länge sowie $\beta = 1/k_B T$ die inverse thermische Energie. Die Anzahldichten im Bereich der Partikelansammlung wird mit $n_p \sim 10^{15}/\text{m}^3$ angenommen, was den in der Sedimentationslage herrschenden Volumenbrüchen der Größenordnung $\varphi \sim 1\text{-}10\%$ entspricht. Die Effektivladung $Z^* \sim 10^5$ der Partikel ist aus Leitfähigkeitsmessungen bekannt. Für Salzkonzentrationen zwischen $c_s \sim 5\mu\text{mol}/\text{l}$ – für CO_2 -Sättigung ohne HCl – und $c_s \sim 100\mu\text{mol}/\text{l}$ – für $\text{pH} = 4$ aufgrund HCl-Freisetzung –

ergeben sich inverse Abschirmlängen zwischen $\kappa \sim 7/\mu\text{m}$ und $\kappa \sim 30/\mu\text{m}$. Für $a = 2,6\mu\text{m}$ ergeben sich damit Vorfaktoren

$$A = 1 + \frac{(\kappa a)^2}{3(1 + \kappa a)^2} \quad (8.21)$$

im Bereich $A \sim 1,3$ [244]. Damit ergeben sich osmotische Drücke im Bereich $\Pi \sim 10^{-3}$ - 10^{-4} Pa. Für ein idealisiertes sphärisches KIEX-Fragment des Radius $a_{\text{KIEX}} = 20\mu\text{m}$, welches der Stokes-Reibung unterworfen ist, lautet die Kräftebilanz

$$\Pi \pi a_{\text{KIEX}}^2 = 6\pi\eta a_{\text{KIEX}} v. \quad (8.22)$$

Die resultierenden Geschwindigkeiten liegen im Bereich $v \sim 1$ - $10\mu\text{m/s}$, was mit den experimentellen Beobachtungen übereinstimmt.

Aufgrund der Unsicherheit über intrinsische experimentelle Bedingungen sowie der komplizierten Randbedingungen sind jedoch andere Mechanismen nicht auszuschließen. So ist z. B. eine effektive Kraft aufgrund einseitig veränderter hydrodynamischer und rheologischer Eigenschaften der hoch konzentrierten Suspension gegenüber der gering konzentrierten Suspension denkbar: Die Stokes-Gleichung (8.2) (S. 123) verknüpft den statischen Druck mit dem lokalen Strömungsfeld. Eine durch die Anwesenheit der Partikel bedingte Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit könnte in Analogie zum Gesetz von Bernoulli – jedoch für verschwindende Reynolds-Zahlen – einen lokalen Druckanstieg zur Folge haben. Neben einer rein hydrodynamischen Beeinflussung könnte die diffusioosmotische Strömung hingegen auch durch eine Wirkung der geladenen Partikel sowie der zugehörigen Gegenionen auf die zugrundeliegenden Ionengradienten einseitig beeinflusst werden.

8.4.5 Ausblick

Auch wenn die Mechanismen, welche die Brechung der Symmetrie und die antreibende Kraft generieren, noch nicht verstanden sind, so ist dennoch allein aufgrund der qualitativen Beobachtungen festzustellen, dass dieser intrinsisch getriebenen Bewegung bei kleinen Reynolds-Zahlen ein neuartiges Prinzip zugrundeliegt: Anstelle von einzelnen aktiven Partikeln handelt es sich hier um einen Verbund unterschiedlicher interagierender Objekte. Diese sind nicht über materielle Verbindungselemente miteinander verknüpft, sondern organisieren sich selbst aus einer homogenen Verteilung heraus unter Vermittlung hydrodynamischer und physikochemischer Prozesse. Da die Einzelkomponenten im isolierten Zustand keine vergleichbare aktive Bewegung zeigen und deren Natur keinen Mechanismus zur spontanen Symmetriebrechung sowie zur Krafterzeugung nahelegen, besitzt das kollektive Verhalten einen bemerkenswerten emergenten Charakter [226,227]. Die Dynamik dieses Transportphänomens umgeht die Beschränkungen durch das ‘Scallop’-Theorem von Purcell [228,195], da die Triebkraft hier Elektroosmose verbunden mit der Partikelzirkulation ist. Rein mechanisch betrachtet besitzen die hier beschriebenen Mikroschwimmer entsprechend der großen Partikelanzahl eine große Anzahl von

Freiheitsgraden. Diese bewegen sich auf Kreisbahnen, womit Reziprozität nicht mehr gegeben ist.

Hinsichtlich der Symmetrie bestehen auch fundamentale Unterschiede zu sich in 3D bewegenden Schwimmern, welche im Vorhandensein des Substrats begründet liegen. Insbesondere das hydrodynamische Strömungsfeld in der Umgebung von Mikroschwimmern in 3D weist tendenziell eine Rotationssymmetrie bezüglich der durch die Bewegungsrichtung definierten Achse auf [245,246]. Die hier relevanten diffusioosmotischen Strömungen weisen hingegen eine zur Substratoberfläche und damit zur Bewegungsrichtung normale Symmetrieachse auf.

Die Aufklärung der Mechanismen und die quantitative Charakterisierung erfordern von experimenteller Seite systematische Messreihen bei Variation und quantitativer Kontrolle aller relevanten Systemparameter. Ein experimentelles Problem besteht jedoch derzeit in dem Mangel an einem geeigneten Ersatz für die unspezifisch geformten KIEX-Fragmente. Eine Substanz, welche sich auch auf mikroskopischer Skala beliebig formen lässt, Elektrolyte speichert und langsam wieder freisetzt, ansonsten aber chemisch inert ist, wäre diesbezüglich von großem Wert. Erste Versuche mit mikrolithografisch hergestellten Partikeln scheiterten an der vernachlässigbaren Elektrolytaufnahme des verwendeten SU-8-Photolacks (vgl. Abschnitt 8.3.6, S. 152).

Darüber hinaus ist die mikroskopische räumliche und zeitliche Verteilung der Elektrolytkonzentration im System derzeit experimentell weder kontrollierbar noch darstellbar. Die Kenntnis hierüber wäre jedoch für theoretische Betrachtungen zum Antriebsmechanismus von großem Vorteil. Perspektiven bestehen in der Simulation des Elektrolytgradienten sowie der Kopplung zum Strömungsfeld. Die Modellierung der Hydrodynamik muss anhand der Stokes-Gleichung (8.2) (S. 123) unter Berücksichtigung geeigneter Randbedingungen erfolgen.

Neben dem vollen Verständnis dieses Transportphänomens und seiner quantitativen Abhängigkeit von den physikalischen Parametern sind auch die technologischen Perspektiven von großem Interesse. Die Einfachheit von Konzeption und Ausführung der Experimente sowie die regelmäßige Beobachtung von Mikroschwimmern bei Variation verschiedener experimenteller Parameter belegen die Robustheit des zugrundeliegenden Mechanismus.

Insbesondere die modulare Gliederung dieser schwimmenden Komplexe eröffnet interessante Möglichkeiten hinsichtlich Manipulation individueller Eigenschaften und gezielte Anwendung auf technische Problemstellungen. Die Kationentauscherfragmente stellen Speicher für den Treibstoff (HCl) dar, während die kolloidalen Partikel zunächst als Nutzlast angesehen werden können, welche jedoch auch den Antrieb beeinflussen. Der Antrieb wird daneben von den Eigenschaften des Substrats und des Dispersionsmediums dominiert.

Das grundsätzliche Konzept sieht das Aufsammeln und den lateralen Transport kolloidaler Partikel entlang der Substratoberfläche vor. Die in Abbildung 82 und Abbildung 83 gezeigten Abhängigkeiten legen die gezielte Einstellung von Geschwindigkeit und die Transportkapazität durch die geeignete Wahl experimenteller Parameter nahe.

Darüber hinaus ist es denkbar, eine Steuerung einzelner Schwimmer zu implementieren. Eine solche erlaubt eine Effizienzsteigerung des Transports sowie eine Manipulation der räumlichen Verteilung von Partikeln zur Erzeugung temporärer Muster. Eine Bewegungsrichtung kann möglicherweise analog zu den diffusiophoretischen AgCl-Schwimmern von Ibele et al. [154] durch einseitige Beleuchtung photosensitiver, als Treibstoffspeicher fungierender Substanzen vorgegeben werden, oder auch durch externe Magnetfelder, welche auf magnetische Partikel wirken, die auf dem Treibstoffspeicher adsorbiert sind. In beiden Fällen wäre auch das Ein- und Ausschalten der Fortbewegung möglich, was die Loslösung der kolloidalen Partikel vom Verband am Bestimmungsort ermöglichte.

Möglicherweise kann auch eine Substratstrukturierung in Form von Kontrasten in der Oberflächenladungsdichte die Bewegungsrichtung vorgeben; der diffusioosmotische Strömungsmechanismus sollte besonders effizient auf den hoch geladenen Bereichen funktionieren. Entsprechende Untersuchungen erlauben eventuell auch Rückschlüsse auf die physikalische Kraftgenerierung. Vorläufigen Experimenten mit strukturierten Substraten war jedoch aufgrund irreversibler Adsorption der Kolloidpartikel auf der Polymerbeschichtung zunächst kein Erfolg beschieden (vgl. Abschnitt 6.3, S. 106).

9 Resümee

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit elektrostatisch stabilisierten kolloidalen Modellsystemen unter geometrischer Beschränkung in einem engen Schlitz zwischen zwei ebenen Substraten. Es wurde ein experimenteller Aufbau für optische mikroskopische Experimente realisiert, anhand dessen sich prinzipiell viele verschiedene Effekte bei quantitativer Kontrolle und Variationsmöglichkeit wichtiger experimenteller Parameter untersuchen lassen. Die in Folge experimentell untersuchten Phänomene decken die gesamte konzeptionelle Spannweite von Strukturen unter Gleichgewichtsbedingungen über vorübergehende Erscheinungen metastabiler Konfigurationen bis hin zu reinen Nichtgleichgewichtsphänomenen ab. Aus einer Vielzahl unterschiedlicher beobachteter Effekte ergeben sich in Kombination mit dem experimentellen Aufbau interessante Perspektiven für zukünftige Untersuchungen.

Räumlich beschränkte kolloidale Suspensionen zeigen deutliche Abweichungen vom Verhalten voluminöser Systeme bis hin zu einer eigenständigen Phänomenologie. Elektrisch geladenen, kolloidalen Sphären kommt dabei eine große Bedeutung als Modellsystem für die statistische Physik zu, da diese gegenüber harten Kugeln Möglichkeiten zur flexiblen Variation der interpartikulären Wechselwirkung bieten. Insbesondere lassen sich die Reichweite und Steilheit der Paarwechselwirkungsenergie experimentell beeinflussen und offene Kristallstrukturen bei kleinen Volumenbrüchen erzeugen. Die Unterdrückung und Stabilisierung der elektrostatischen Abschirmung der interpartikulären Wechselwirkung aufgrund von Kontamination der Suspensionen mit Fremdionen jedoch ist mit einem hohen experimentellen Aufwand verbunden.

Hierzu wurde eine Messzelle entwickelt, welche anhand von Standard-Forschungsmikroskopen die experimentelle Untersuchung des Systems unter räumlicher Beschränkung ermöglicht und in das bestehende Präparationskonzept eines Pumpkreislaufs integriert werden kann. Die Zellgeometrie kann zügig anhand von Piezo-Aktuatoren variiert und unter Verwendung eines interferometrischen Messverfahrens optional auch *in situ* quantitativ vermessen werden. Das Zellvolumen kann gegen einen Gasaustausch mit der Umgebung isoliert werden und wird von ionisch inerten Materialien umschlossen. Der Pumpkreislauf ermöglicht die Homogenisierung und effiziente Entsalzung der Suspension unter Verwendung handelsüblicher Mischbettionentauscher. Der Einsatz einer Spritzenpumpe anstelle einer Peristaltikpumpe vermeidet übermäßige Koagulatbildung und eignet sich daher insbesondere für größere Kolloidpartikel $\sim 1\mu\text{m}$.

Das Gleichgewichtsphasendiagramm elektrostatisch stabilisierter Sphären in einer dünnen Suspensionsschicht zwischen geladenen Wänden wurde experimentell erstmals bei quantitativer Kontrolle aller relevanten Systemparameter unter stark entsalzten Bedingungen untersucht. Auf qualitativer Ebene zeigt sich, dass der Einfluss spontaner Symmetriebrechung bei großen Wechselwirkungsreichweiten nachlässt, was sich im Fehlen prismatischer sowie rhombischer Strukturen gegenüber dicht gepackten Hartkugel-artigen Systemen äußert. Hingegen treten im Wesentlichen verschiedene Schnittebenen der hochsymmetrischen fcc-Struktur sowie der hcp-Struktur auf, was höchstwah-

scheinlich in der optimalen Packung hinsichtlich der elektrostatischen Gitterenergie begründet liegt.

Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigte sich eine quantitative Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Erwartungen. Demnach werden die besten Ergebnisse auf Grundlage des Poisson-Boltzmann-Ansatzes unter Verwendung abgeschirmter Coulomb-Wechselwirkungen der Partikel untereinander sowie zwischen den Partikeln und der Wände erzielt. Die Annahme der additiven Überlagerung der Paarwechselwirkungsenergien in einem effektiven Grundzustand ist zur Beschreibung kristalliner Strukturen bei langreichweitiger elektrostatischer Repulsion angemessen.

Offene Fragen hinsichtlich einer universellen Auftragung des Phasendiagramms, der Berücksichtigung thermischer Fluktuationen zur Simulation der Schmelzlinie sowie der wandinduzierten Kristallisation eröffnen vielfältige Perspektiven für weitere Experimente und theoretische Betrachtungen zum Gleichgewichtsverhalten. Experimentell weitgehend unerforscht ist darüber hinaus das Phasenverhalten bidisperser geladener Sphären unter räumlicher Beschränkung im Regime langreichweitiger elektrostatischer Repulsion.

Eine besondere Klasse quasi-zweidimensionaler Kristallstrukturen mit komplexer Basis stellen Moiré-Rotationsmuster dar, welche jeweils aus zwei gestapelten, um diskrete Winkel α relativ zueinander gedrehten Monolagen bestehen und daher formell auch als $1 \times 1 R\alpha$ -Überstrukturen angesehen werden können. Wesentliche Voraussetzung für die Entstehung dieser Doppellagenstrukturen stellt die Stabilisierung der einzelnen Monolagen gegenüber der Wechselwirkung der Lagen untereinander dar. Eine Stabilisierung wird im vorliegenden Fall kolloidaler Moiré-Rotationsmuster aus triangulären Monolagen nur vorübergehend durch die interpartikuläre Repulsion in Kombination mit den ebenen Substraten unter dem Einfluss der Gravitation bewirkt. Aller Evidenz nach handelt es sich um metastabile Strukturen, welche in die konventionelle AB-Stapelung relaxieren. Gelegentliche Beobachtungen äquivalenter Strukturen in Hartkugel-artigen Systemen legen eine dauerhafte Stabilisierung für kurzreichweitige interpartikuläre Repulsion ebenso wie eine gezielte Fabrikation durch geeignete Template nahe. Neben der Stabilität in verschiedenen Wechselwirkungsregimes stellen auch die optischen Eigenschaften im Hinblick auf photonische Materialien mit reduzierter Anisotropie interessante Ansatzpunkte für weitere Fragestellungen dar.

Interessante Nichtgleichgewichtssituationen lassen sich anhand von räumlichen chemischen Konzentrationsgradienten induzieren. Insbesondere geladene kolloidale Partikel unterliegen in Elektrolytgradienten diffusiophoretischem Transport, welcher aus der Wechselwirkung des Gradienten mit der elektrochemischen Doppelschicht des Partikels resultiert. Derselbe Mechanismus generiert ebenso diffusioosmotische Flüssigkeitsströmungen entlang der Oberfläche eines makroskopisch ausgedehnten geladenen Substrats.

Unter räumlich beschränkter Geometrie und in Anwesenheit eines Gradienten unterliegen die Kolloidpartikel einer Überlagerung beider Effekte. Die Anpassung der Geometrie des Gradienten sowie weiterer Systemparameter erlaubt die Induktion neuartiger kollektiver Phänomene. Insbesondere im Falle lokaler Elektrolytfreisetzung durch vereinzelte granulare Objekte anstelle eines äußerlich induzierten, makroskopisch ausgedehnten Gradienten-

ten resultieren lokale Transportphänomene, welche Perspektiven zur Mikromanipulation von kolloidalen Systemen bieten. Die lokale Akkumulation von kolloidalen Partikeln, welche einer starken Sedimentation unterliegen, bewirkt auch im Falle thermodynamisch stabiler kolloidaler Fluide die Entstehung kolloidaler Kristalle. Unter einem moderaten Einfluss der Sedimentation kann sich hingegen eine strömungsgetriebene dreidimensionale Partikelzirkulation entwickeln, welche durch eine bislang unverstandene Symmetriebrechung sogar zu einem intrinsisch getriebenen, langfristig andauernden Bewegungszustand im Regime kleiner Reynolds-Zahlen führen kann. Als lokale Elektrolytquellen werden hier vereinzelt Mischbettionenaustauscherfragmente verwendet, welche Rückstände der Aktivierungssubstanzen (HCl) freisetzen.

Die gezielte Formgebung und Positionierung von Ionenaustauscherfragmenten, die experimentelle Darstellung der räumlichen Verteilung und der zeitlichen Entwicklung der Elektrolytkonzentration sowie die Charakterisierung der 3D-Strömungsfelder stellen experimentelle Herausforderungen dar, welche quantitative Einblicke in die komplexe Interaktion der beteiligten Komponenten und Prozesse versprechen. Hinsichtlich der theoretischen Modellierung zeigte sich, dass sich Gradienten-getriebener lateraler Partikeltransport zumindest auf qualitativer Ebene durch ein effektives, auf die Partikel wirkendes Potentialfeld in 2D abbilden lässt.

Weitere Zukunftsperspektiven ergeben sich aus dieser Arbeit in mehrfacher Hinsicht. Die Möglichkeit, das obere Substrat relativ zum unteren lateral in zwei Dimensionen verfahren zu können, erlaubt die Anwendung komplexer geometrischer und zeitlicher Schermuster gegenüber der intensiv untersuchten linearen Scherung. Es bietet sich außerdem die Option, durch Pumpen der Suspension laterale Strömungen und damit im Falle einer Keilgeometrie auch laterale Schergradienten in der Zelle zu induzieren, wodurch sich plastische Deformation eines kristallinen, quasi-zweidimensionalen Modellsystems orts- und zeitaufgelöst untersuchen lässt. Funktionalisierung und Strukturierung der Substrate bieten Optionen, kolloidale Selbstorganisation zu beeinflussen und dem System zusätzliche Längenskalen und Geometrien aufzuprägen. Schließlich rückt das weite Feld aktiver weicher Materie, welche Suspensionen isolierter wie auch kollektiv wechselwirkender, sich autonom fortbewegender Objekte sowie Mischungen von aktiven und passiven Partikeln umfasst, immer mehr in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses.

Anhang

A. Videos (siehe beiliegende CD)

Video 4.1 Kristallisation des PS 2,6 μ m-Systems: Nach dem Einstellen der Zellhöhe kristallisiert die Suspension im Koexistenzbereich zwischen triangulär geordneten Dreilagengittern (3Δ) sowie quadratisch geordneten Vierlagengittern ($4\Box$). (230 \times 185 μ m²; 10-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 300s; aufgenommen am 28.03.2011)

Video 6.2.1 Doppellagengitter unter normaler Scherung: PS 5,2 μ m in H₂O, Anregung mit Frequenz < 1 Hz und großer Maximalauslenkung $\gg d_{NN}$ des oberen Substrats: Der Gitter ist parallel zur Richtung der Scherkräfte orientiert. (135 \times 100 μ m²; 0,5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 6s; aufgenommen am 04.11.2009)

Video 6.2.2 Doppellagengitter unter normaler Scherung: PS 5,2 μ m in H₂O, Anregung mit Frequenz $\sim 1,5$ Hz und kleiner Maximalauslenkung $\sim d_{NN}$ des oberen Substrats: Der Gitter ist senkrecht zur Richtung der Scherkräfte orientiert. (135 \times 100 μ m²; 0,5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 6s; aufgenommen am 04.11.2009)

Video 6.2.3 Kristalline Monolage unter lateraler Scherung: PS 1,1 μ m in H₂O in einer Keilzelle: Eine horizontale, von rechts nach links fließende Strömung des Dispersionsmediums induziert eine plastische Deformation des Gitters und dünenartige Grenzflächeninstabilitäten. (vgl. Abbildung 44; 290 \times 215 μ m²; 1,0-fache Geschwindigkeit; aufgenommen am 19.02.2009)

Video 6.2.4 Kristalline Monolage unter lateraler Scherung: PS 1,1 μ m in H₂O in einer Keilzelle: Ähnlich wie Video 6.2.3 (290 \times 215 μ m²; 1,0-fache Geschwindigkeit; aufgenommen am 19.02.2009)

Video 6.2.5 Kristalline Monolage unter lateraler Scherung: PS 1,1 μ m in H₂O in einer Keilzelle: Ähnlich wie Video 6.2.3 (290 \times 215 μ m²; 1,0-fache Geschwindigkeit; aufgenommen am 19.02.2009)

Video 6.2.6 Kristalline Monolage unter lateraler Scherung: PS 1,1 μ m in H₂O in einer Keilzelle: Ähnlich wie Video 6.2.3 (290 \times 215 μ m²; 1,0-fache Geschwindigkeit; aufgenommen am 19.02.2009)

Video 6.2.7 Kristalline Linienbuckling-Struktur unter lateraler Scherung: PS 1,1 μ m in H₂O in einer Keilzelle: Ähnlich wie Video 6.2.3 (135 \times 100 μ m²; 2,5-fache Geschwindigkeit; aufgenommen am 07.05.2009)

Video 6.2.8 Strömung eines kolloidalen Gitters um eine Barriere: PS 1,1 μ m in H₂O in einer Keilzelle: Die Strömung des Dispersionsmediums erfolgt um eine ortsfeste, aus Koagulat bestehende Barriere in der linken Bildhälfte. Auf der strömungsabgewandten Seite der Barriere expandiert das kristalline Material und schmilzt auf. Der Strömung ist eine langsame mechanische Relaxation der Zelle überlagert; die Abnahme der Zellhöhe

bewirkt eine Strukturtransformation von einem anfangs triangulär geordneten, dreilagigen Kristall (grünliche Farbtöne) bis hin zu einer triangulären Doppellage (dunkelbraun). (225×170µm²; 2,5-fache Geschwindigkeit; aufgenommen am 06.05.2009)

Video 6.4.1 Mikroorganismen in dichter kristalliner Suspension: Prismatische Strukturen aus passiven Polystyrol-Sphären mit Durchmesser $2a = 0,4\mu\text{m}$ (Batch Nr. 10-287-2 von Interfacial Dynamics Corporation, USA) in reinem Wasser unterliegen dem Einfluss der sich aktiv fortbewegenden Mikroorganismen (helle bewegliche Flecken). (140×110µm²; 2,5-fache Geschwindigkeit; aufgenommen am 04.05.2009)

Video 6.4.2 Mikroorganismen in dichter kristalliner Suspension: Ähnlich wie Video 6.4.1. (72×55µm²; 2,5-fache Geschwindigkeit; aufgenommen am 04.05.2009)

Video 6.4.3 Mikroorganismen in dichter kristalliner Suspension: Ähnlich wie Video 6.4.1. (72×55µm²; 2,5-fache Geschwindigkeit; aufgenommen am 04.05.2009)

Video 6.4.4 Mikroorganismen in kristalliner kolloidaler Monolage: Eine triangulär geordnete kolloidale Monolage unterliegt dem Einfluss der aktiven Fortbewegung der Mikroorganismen. (Unbekannter Maßstab; unbekannte Geschwindigkeit; aufgenommen am 14.05.2006 von A. Barreira Fontecha)

Video 8.1.1 Schooling behavior von AgCl: Kolloidales AgCl in reinem Wasser auf einem Quarzsubstrat zeigt ein auffälliges Akkumulationsverhalten unter UV-Beleuchtung, welche in den Zeitintervallen 00:06-00:16, 00:27-00:36 sowie 00:46-00:56 erfolgte (heller Bildhintergrund). Kleinere Partikel zeigen dann ein den thermischen Fluktuationen überlagertes konvektives Bewegungsmuster und entschwinden aus der Fokalebene. (110×110µm²; 4,2-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 250s; aufgenommen am 16.08.2012)

Video 8.2.1 Attraktion anionischer Partikel durch AIEX zwischen Quarz: Ein seit wenigen Minuten in Kontakt mit Suspension stehendes AIEX-Fragment übt in einem engen Schlitz zwischen zwei Quarzplatten ausgeprägte, diffusiophoretisch bedingte Attraktion auf anionische PS 5,2µm-Partikel aus und adsorbiert diese an seiner Oberfläche. (365×290µm²; 10-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 200s; aufgenommen am 26.10.2011)

Video 8.2.2 Indifferentes Verhalten AIEX auf Glas: Im Gegensatz zu Video 8.2.1 übt das gezeigte AIEX-Fragment in einem engen Schlitz zwischen zwei Glasplatten nur schwach attraktiv auf anionische PS 5,2µm-Partikel. Die langsame Drift der Partikel ist präparationsbedingt. (225×170µm²; 2,5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 150s; aufgenommen am 17.10.2011)

Video 8.2.3 Indifferentes Verhalten AIEX auf Glas: Das gezeigte AIEX-Fragment wechselwirkt im Schlitz zwischen Glasoberflächen faktisch nicht mehr mit anionischen PS 5,2µm-Partikeln. (285×215µm²; 2,5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 55s; aufgenommen am 27.05.2011)

Video 8.2.4 Kristallisation am AIEX zwischen Quarz: Die Attraktion anionischer PS 5,2 μ m-Partikel durch ein AIEX-Fragment im engen Schlitz zwischen zwei Quarzsubstraten bewirkt Akkumulation und Ausbildung kristalliner Strukturen. (365 \times 290 μ m²; 10-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 100s; aufgenommen am 26.10.2011)

Video 8.2.5 Repulsion kationischer Partikel durch KIEX zwischen Quarz: Ein KIEX-Fragment wirkt im Schlitz zwischen zwei Quarzplatten repulsiv auf Anionische PS 5,2 μ m-Partikel. (285 \times 215 μ m²; 5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 100s; aufgenommen am 27.10.2011)

Video 8.2.6 Konvektion am KIEX auf Glas: Anionische PS 5,2 μ m-Partikel folgen dem langreichweitigen, attraktiven Strömungsfeld in die Nähe eines KIEX-Fragments zwischen zwei Glassubstraten. Elektroosmotische Strömungen in der Oberfläche des unteren Glassubstrats, auf welches die Partikel sedimentieren, konvergieren radial am Ort des KIEX, wo aufgrund der Inkompressibilität des wässrigen Mediums Vertikalströmungen induziert werden. Es kommt zu einer konvektionsartigen Partikelzirkulation. Asymmetrien des Systems äußern sich in asymmetrischen Partikelverteilungen. (285 \times 215 μ m²; 2,5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 28s; aufgenommen am 27.05.2011)

Video 8.2.7 Konvektion am KIEX auf Glas: Ähnlich wie Video 8.2.6. (285 \times 215 μ m²; 2,5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 38s; aufgenommen am 27.05.2011)

Video 8.2.8 Konvektion am KIEX auf Glas: Ähnlich wie Video 8.2.6. (285 \times 215 μ m²; 2,5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 48s; aufgenommen am 27.05.2011)

Video 8.2.9 Konvektion am KIEX auf Glas: Ähnlich wie Video 8.2.6. (450 \times 340 μ m²; 5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 100s; aufgenommen am 27.05.2011)

Video 8.2.10 Konvektion am KIEX auf Glas: Ähnlich wie Video 8.2.6. (450 \times 340 μ m²; 5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 100s; aufgenommen am 27.05.2011)

Video 8.2.11 Konvektion am KIEX auf Glas: In Abwesenheit von kolloidalen Tracer-Partikeln äußert sich die konvektive Strömung durch die turbinenartige Rotation kleinerer KIEX-Fragmente. (450 \times 340 μ m²; 5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 100s; aufgenommen am 27.05.2011)

Video 8.3.1 Kristallisation Polykristall Monolage: Die Attraktion von anionischen PS 5,2 μ m-Partikeln durch ein Ionentauscherfragment zwischen zwei Quarzsubstraten induziert Akkumulation und Kristallisation eines Monolagenkristalls. Durch verstärkten Kamerakontrast im mikroskopischen Phasenkontrastmodus treten die Airy-Scheibchen der Partikel als helle Kreisscheiben vor dem dunklen Hintergrund hervor. (360 \times 290 μ m²; 12,5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 500s; aufgenommen am 12.01.2010)

Video 8.3.2 Kristallisation Einkristall Monolage: Ähnlich wie Video 8.3.1. (360 \times 290 μ m²; 12,5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 500s; aufgenommen am 12.01.2010)

Video 8.3.3 Kristallisation Polykristall Monolage Ordnungsparameter: Schematische Darstellung des gleichen Kristallisationsereignisses wie in Video 8.3.1 mit roter Kennzeichnung der kristallinen Partikel, während nicht-kristalline Partikel schwarz erscheinen. (360×290µm²; 12-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 500s)

Video 8.3.4 Kristallisation Einkristall Monolage Ordnungsparameter: Schematische Darstellung des gleichen Kristallisationsereignisses wie in Video 8.3.2 mit roter Kennzeichnung der kristallinen Partikel, während nicht-kristalline Partikel schwarz erscheinen. (360×290µm²; 12-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 500s)

Video 8.4.1 Mikroschwimmer: Sedimentierte kolloidale Partikel (im Fokus) bewegen sich elektroosmotischen Strömungen folgend radial auf ein KIEX-Fragment zu (helles längliches Objekt), in dessen Nähe sie vertikal nach oben aus der Fokalebene herausgetragen werden. Kurze Zeit später sedimentieren sie hinter dem sich fortbewegenden KIEX-Fragment wieder ab, wo sie entweder erneut von der Strömung erfasst werden oder eine sich langsam auflösende Spur bilden. (280×210µm²; 4-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 50s; aufgenommen am 26.07.2010)

Video 8.4.2 Mikroschwimmer: Ähnlich wie Video 8.4.1. (450×340µm²; 5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 100s; aufgenommen am 27.02.2012)

Video 8.4.3 Mikroschwimmer in partikelfreiem Gebiet: Ein Mikroschwimmer bewegt sich kurzzeitig durch partikelfreies Gebiet und demonstriert damit, dass für die Erhaltung des Bewegungszustands kein weiterer Partikelzufluss aus der Umgebung erforderlich ist. (450×340µm²; 5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 100s; aufgenommen am 27.02.2012)

Video 8.4.4 Start eines Mikroschwimmers: Das Einsetzen von gerichteter Bewegung aus einem symmetrischen Anfangszustand heraus ist korreliert mit einer zunehmenden, asymmetrischen Partikelansammlung hinter dem KIEX-Fragment. (450×340µm²; 5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 200s; aufgenommen am 27.02.2012; der Sprung bei 00:20 resultiert aus einer kurzen technisch bedingten Unterbrechung.)

Video 8.4.5 Lebenslauf eines Mikroschwimmers: Die zeitliche Entwicklung beginnt mit dem Einsetzen der gerichteten Bewegung, setzt sich fort mit einer Periode maximaler Geschwindigkeit und endet in diesem Fall durch spontanes irreversibles Anhaften auf dem Substrat. Am Anfang bewirkten abklingende, präparationsbedingte Strömungen von links nach rechts eine Partikelakkumulation auf der rechten Seite des KIEX-Fragments, sodass die Bewegung von rechts nach links einsetzte. Die Gründe für die Richtungsänderungen im weiteren Verlauf sind nicht evident. Nach dem plötzlichen Anhaften bewirkt die weiter laufende konvektive Strömung eine Symmetrisierung der Partikelverteilung. Leichtes Anstoßen der Probe bei 02:46 vermochte es nicht, das KIEX-Fragment vom Substrat zu lösen. (450×340µm²; 5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 900s; aufgenommen am 29.02.2012; die laterale Position des Bildausschnitts wurde bei 00:54, 01:15, 01:40 und 02:10 angepasst; die Sprünge bei 00:20, 00:40, 01:00, 01:20, 01:40, 02:00, 02:20 und 02:40 resultieren aus kurzen technisch bedingten Unterbrechungen.)

Video 8.4.6 Lebenslauf eines Mikroschwimmers: Zeitliche Entwicklung ähnlich wie Video 8.4.5; die Periode maximaler Geschwindigkeit dauert bis etwa 01:30 an. Danach erfolgt eine Verlangsamung unter massivem Partikelzufluss. Bei etwa 01:50 wird das anfangs gut sichtbare KIEX-Fragment von Partikeln bedeckt, während der rückwärtige Partikelverlust nachlässt. Die gerichtete Bewegung erlischt gegen 02:50, während die konvektive Strömung weiterläuft. ($450 \times 340 \mu\text{m}^2$; 5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 1000s; aufgenommen am 29.02.2012; die laterale Position des Bildausschnitts wurde bei 00:15, 00:31, 00:50, 01:10, 01:29, 01:47, 02:06, 02:23, 02:35 und 02:55 angepasst; die Sprünge bei 00:20, 00:40, 01:00, 01:20, 01:40, 02:00, 02:20, 02:40 und 03:00 resultieren aus kurzen technisch bedingten Unterbrechungen.)

Video 8.4.7 Komplexe Ansammlung von KIEX und PS-Partikeln: Die Überlagerung und Interaktion der konvektiven Strömungen der einzelnen KIEX-Fragmente führt zur Bildung von ‚Schulen‘, welche einer komplexen Dynamik und sehr langsamen Transformationen unterworfen sind. ($450 \times 340 \mu\text{m}^2$; 5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 100s; aufgenommen am 23.02.2012)

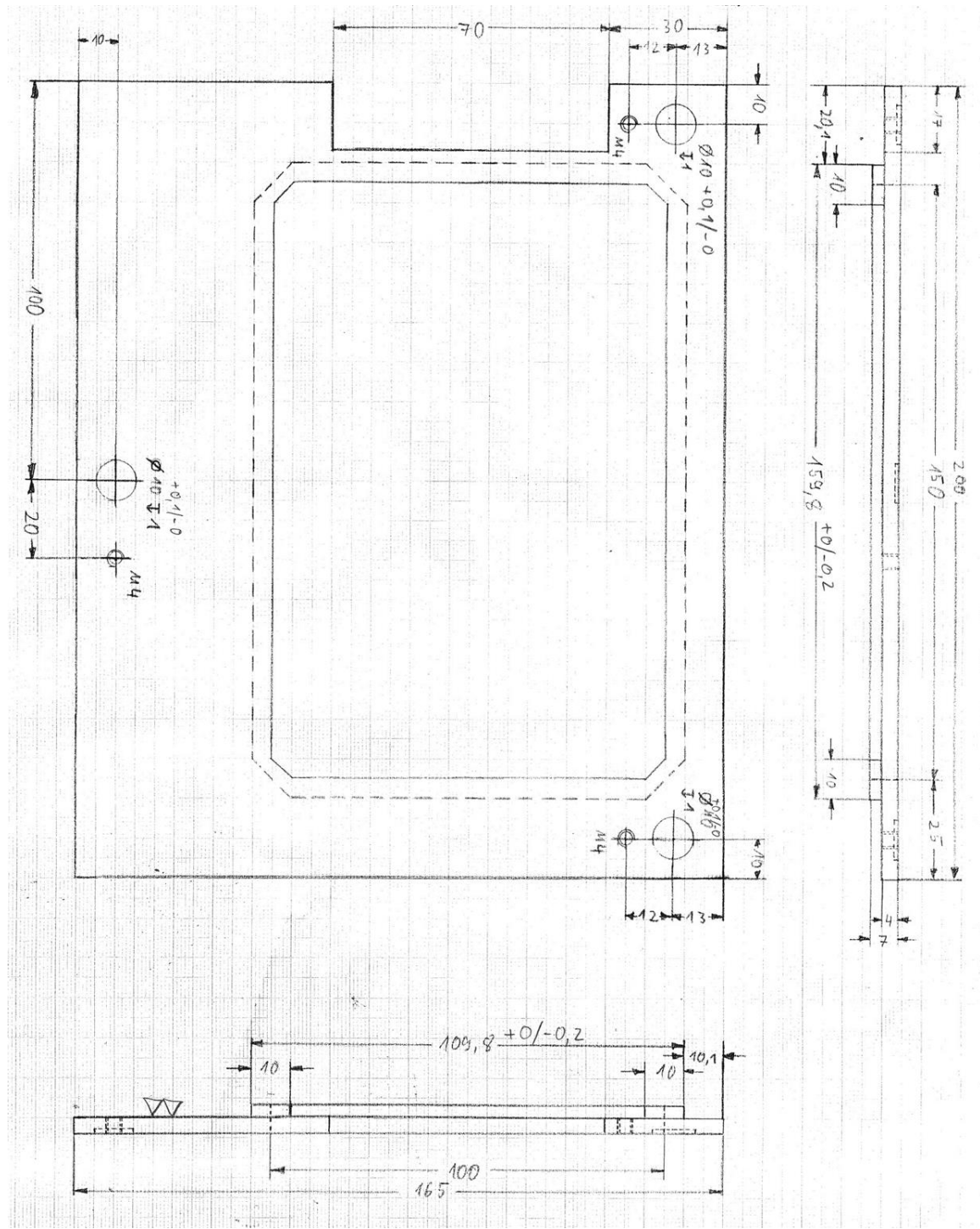
Video 8.4.8 Komplexe Ansammlung von KIEX und PS-Partikeln: Ähnlich wie Video 8.4.7, aber anderes Beispiel. Diese Konfigurationen gehen bisweilen aus jenen, wie der in Video 8.4.7 gezeigten, hervor. Gelegentlich lösen sich aus diesen Konfigurationen einzelne Mikroschwimmer (vgl. Abbildung 81C). ($450 \times 340 \mu\text{m}^2$; 5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 100s; aufgenommen am 23.02.2012)

Video 8.4.9 Kleiner kriechender Mikroschwimmer: Aufgrund der geringen Größe erfolgt die Bewegung des Schwimmers mit sehr langsamer Geschwindigkeit und ohne nennenswerte Vertikalzirkulation von Partikeln. ($450 \times 340 \mu\text{m}^2$; 5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 100s; aufgenommen am 23.02.2012)

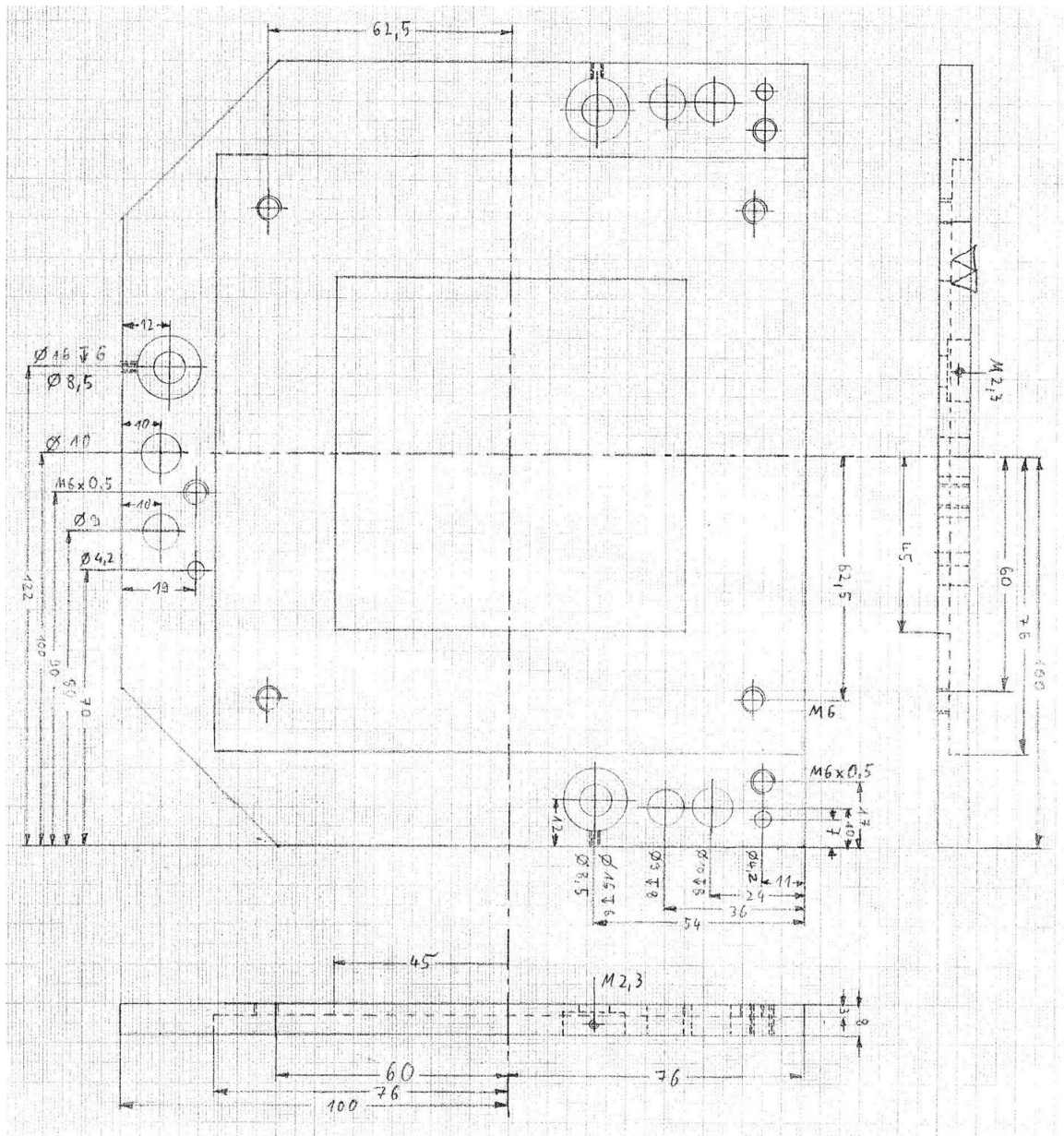
Video 8.4.10 Großer kriechender Mikroschwimmer: Unter scheinbarer Überladung erfolgt die Bewegung des Schwimmers mit sehr langsamer Geschwindigkeit und ohne ausgeprägte rückwärtige Zirkulation von Partikeln. ($450 \times 340 \mu\text{m}^2$; 5-fache Geschwindigkeit; Originallänge: 100s; aufgenommen am 23.02.2012)

B. Konstruktionszeichnungen

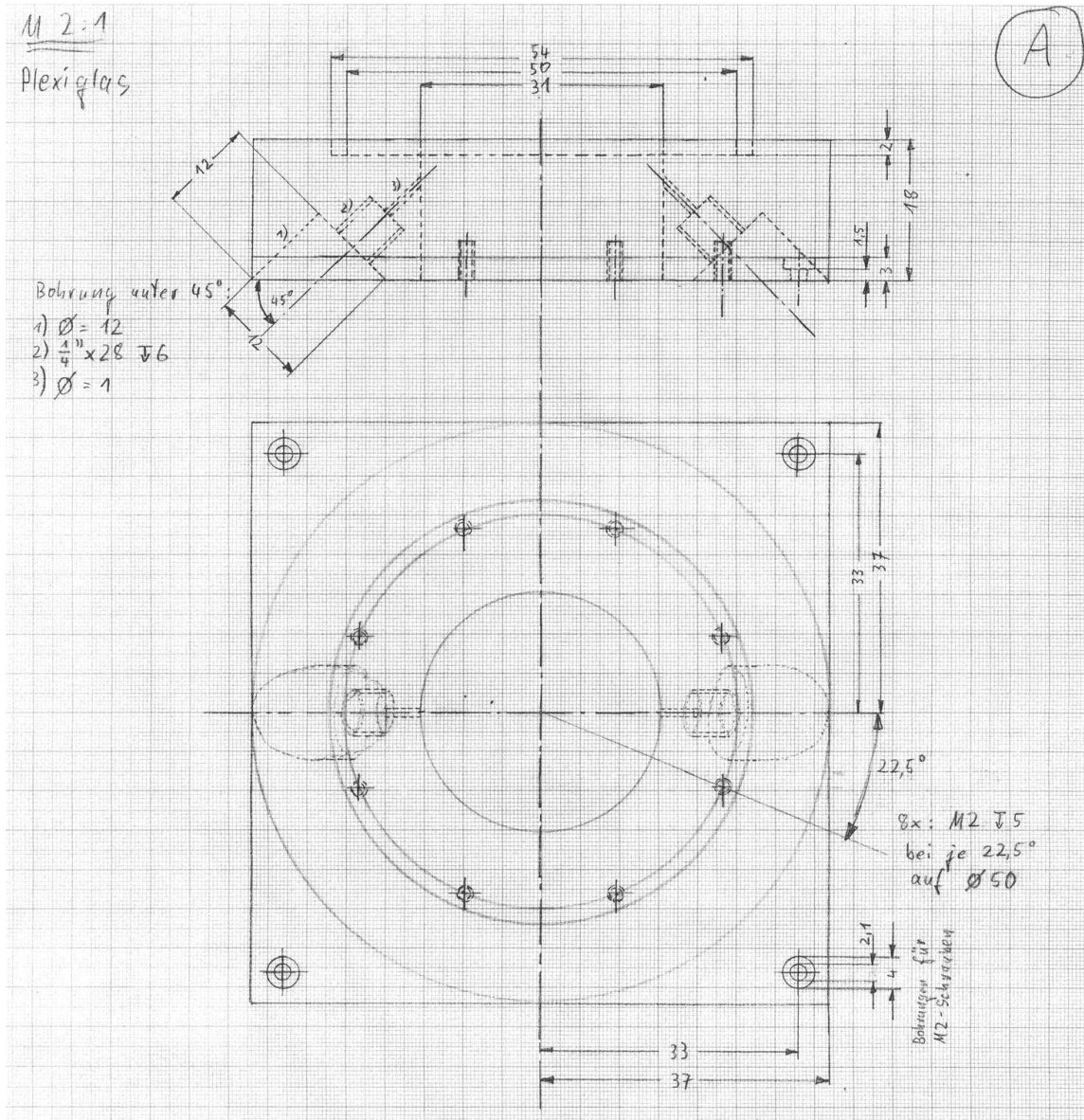
Einsatz für den Märzhäuser-Mikroskoptisch (Messing, schwarz eloxiert, M1:1):



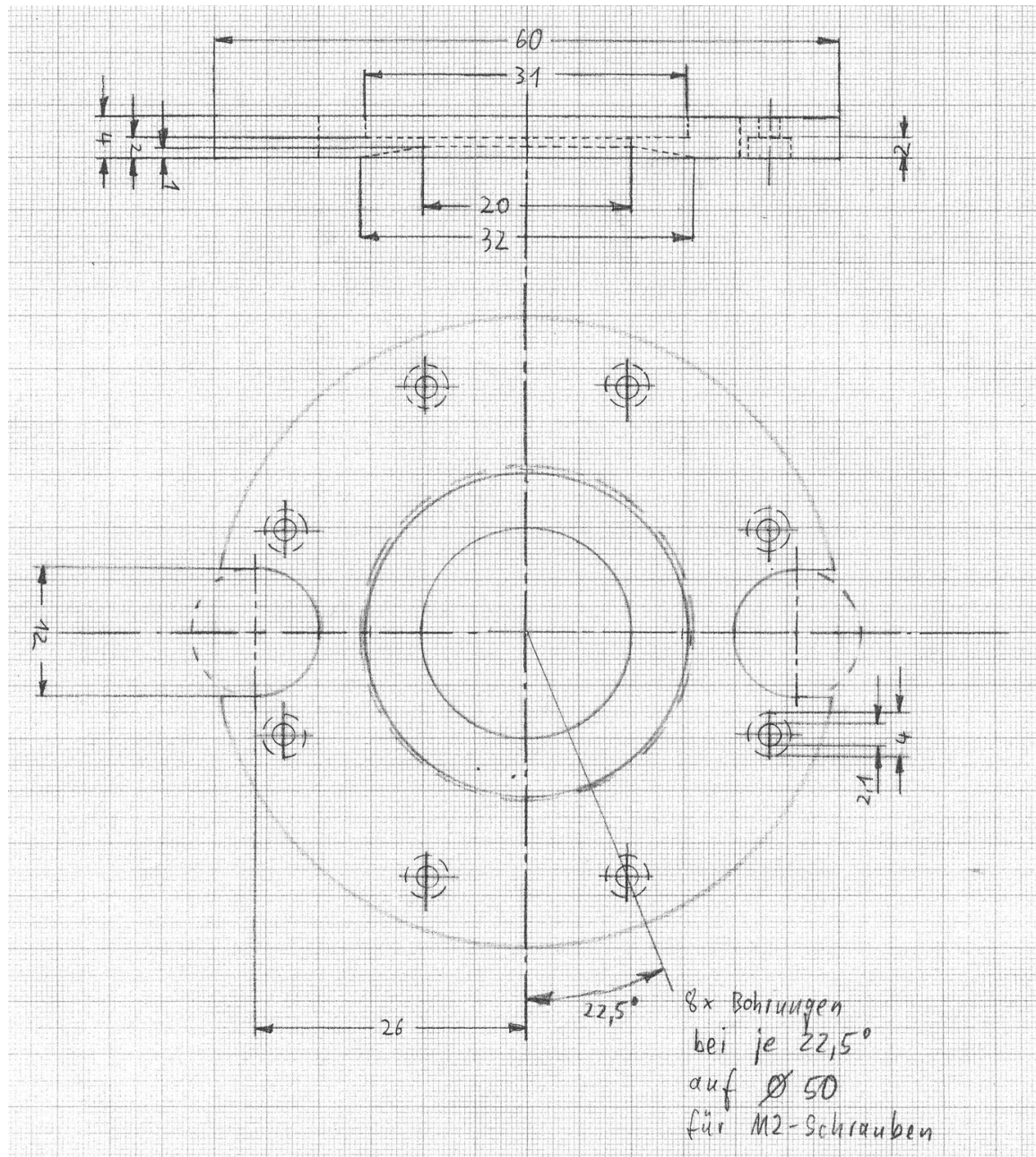
Montageplatte II (Aluminium, schwarz eloxiert, M1:1):



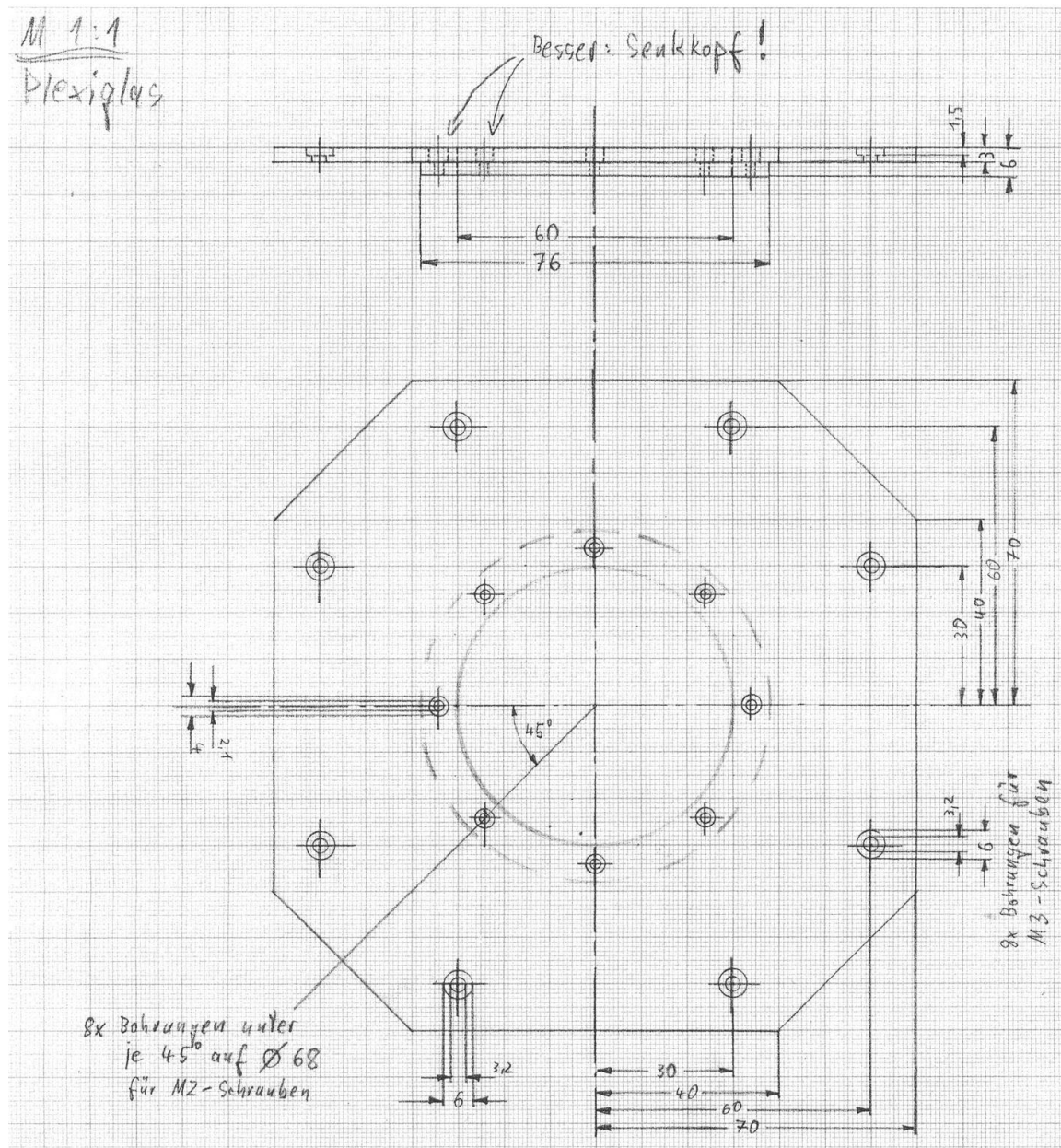
Bauteil A mit Schlauchanschlüssen (Plexiglas, M2:1):



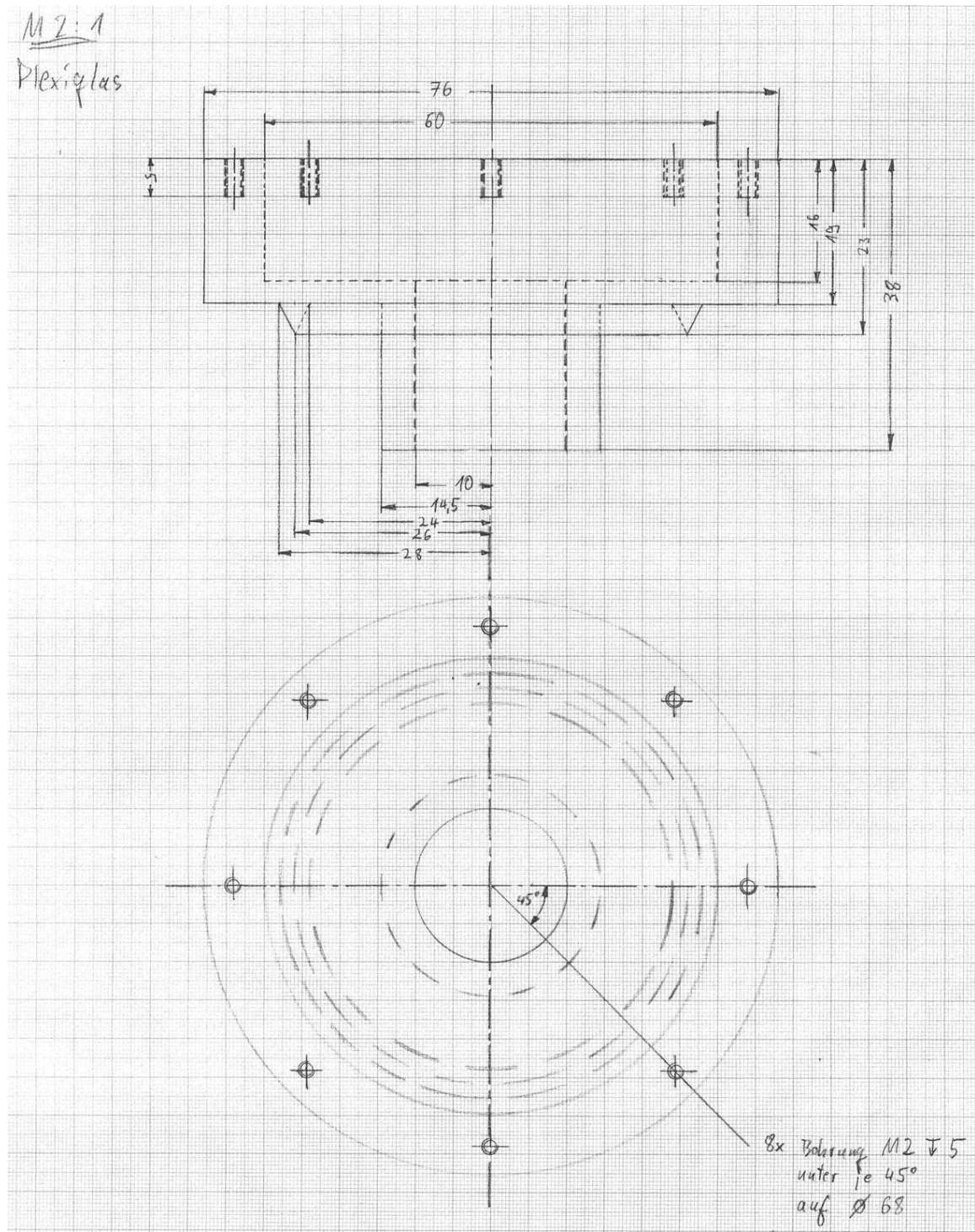
Bauteil B zur Aufnahme des unteren Substrats (Edelstahl, M2:1):



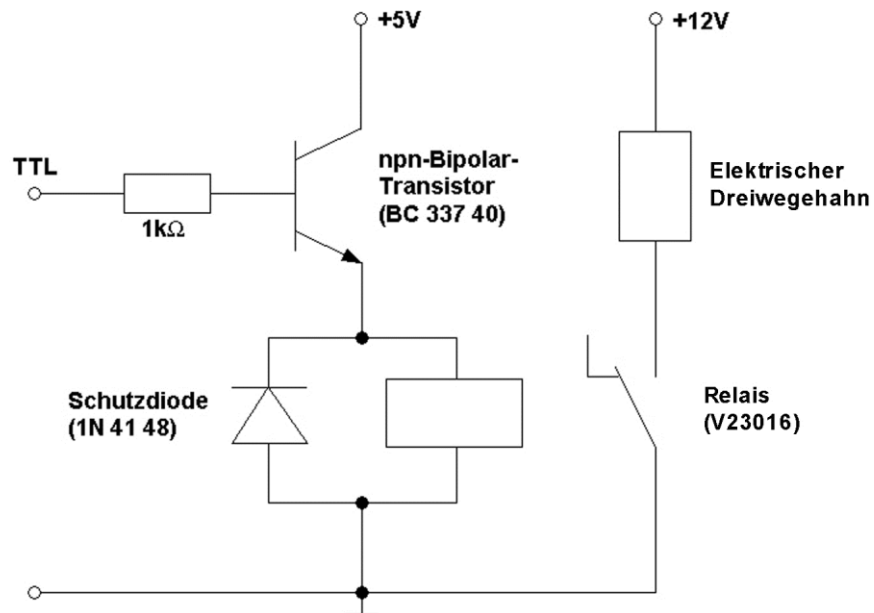
Bauteil C (Plexiglas, M1:1):



Bauteil D zur Fixierung des oberen Substrats (Plexiglas, M2:1):



Relais-Schaltung für die Verstärkung des TTL-Signals der Spritzenpumpe zur Schaltung des elektrischen Dreiwegehahns im Pumpkreislauf:



Als Eingangssignal dient das von der Spritzenpumpe ausgegebene TTL-Signal, welches abhängig von der Pumprichtung $U_{high} \sim 5V$ oder $U_{low} \sim 0V$ (Pin 2 der 9-poligen Steckverbindung) gegen Masse (Pin 3) beträgt. Der elektrische Dreiwegehahn erfordert hingegen für einen der beiden Schaltzustände eine Spannung $U_{high} > 10V$ und für den anderen $U_{low} < 10V$. Die Spannungsverstärkung wird dadurch erzielt, dass das TTL-Signal über das Relais ein 12V-Signal schaltet. Zur Vermeidung von Überspannungen aufgrund von Induktionsströmen beim Schalten des Relais ist eine Schutzdiode vorgesehen. Da die maximale Leistung des TTL-Ausgangssignals der Pumpe selbst zu gering ist, um das Relais zu schalten, sorgt der Transistor zunächst für eine Leistungsverstärkung.

C. Eigene Publikationen (siehe beiliegende CD)

Die folgenden, einem Peer-Review-Prozess unterzogenen Publikationen sind im Rahmen dieser Arbeit unter meiner wesentlichen Beteiligung entstanden:

- Reinmüller, A., Schöpe, H., Palberg, T.: Transient Moiré rotation patterns in thin colloidal crystals. *Soft Matter* 6, 5312-5315 (2010)
- Reinmüller, A., Oğuz, E., Messina, R., Löwen, H., Schöpe, H., Palberg, T.: Colloidal crystallization in the quasi-two-dimensional induced by electrolyte gradients. *J. Chem. Phys.* 136, 164505 (2012)
- Oğuz, E., Reinmüller, A., Schöpe, H., Palberg, T., Messina, R., Löwen, H.: Crystalline multilayers of charged colloids in soft confinement: experiment versus theory. *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 464123 (2012)
- Reinmüller, A., Schöpe, H., Palberg, T.: Self-Organized Co-operative Swimming at Low Reynolds Numbers. *Langmuir* 29, 1738-1742 (2013)

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

2D, 3D	zwei-/dreidimensional
AIEX	Anionentauscher
bcc	kubisch-raumzentriert (engl. 'body centered cubic')
fcc	kubisch-flächenzentriert (engl. 'face centered cubic')
hcp	hexagonal dicht gepackt (engl. 'hexagonal close packed')
IEX	Ionentauscher
KIEX	Kationentauscher
NaPSS	Natrium-Polystyrolsulfonat
PDADMAC	Poly-Diallyldimethylammoniumchlorid
PEG	Polyethylenglykol
PS	Polystyrol

Häufig verwendete Formelsymbole (im Text z. T. mit verschiedenen Indizes versehen):

a	Partikelradius
A	Fläche oder Strömungsamplitude
A_H	Hamaker-Konstante
c_S	Salzkonzentration
d	Zellhöhe oder Distanz
D	Schärfentiefe
D_0	Freier Diffusionskoeffizient
d_{NN}	Nächster-Nachbar-Distanz
e	Elementarladung
f	Brennweite, Frequenz oder Formfaktor
F	Freie Energie oder Kraft
g	Erdbeschleunigung oder Gitterkonstante
G	Schermodul oder Gitterkonstante
i, j	Zählvariable
I	Intensität
\vec{k}	Wellenvektor oder reziproker Gittervektor
K	Kontrast
k_B	Boltzmann-Konstante
K_{NN}	Koordinationszahl
l	Laterale Auflösungsgrenze oder Länge
l_S	Sedimentationslänge
m	Masse
M	Abbildungsmaßstab
M_W	Molekulargewicht
m, n	Ganze Zahl
n	Brechungsindex

N	Teilchenzahl
NA	Numerische Apertur
N_A	Avogadro-Konstante
n_A	Flächenanzahldichte
n_P	Volumenanzahldichte
$P(\vec{q})$	Partikelformfaktor
\vec{q}	Streuvektor
\vec{r}	Ortsvektor
r, R	Radius oder Distanz
Re	Reynolds-Zahl
S	Entropie
$S(\vec{q})$	Strukturfaktor
t	Zeit
T	absolute Temperatur
$\vec{u}(\vec{r})$	Strömungsfeld
U	Innere Energie
v	Geschwindigkeit
V	Paar-Wechselwirkungsenergie oder potentielle Energie
V_P	Partikelvolumen
x, y	Lateralkoordinaten
z	Vertikalkoordinate oder Ionenvalenz
Z	Partikelladung
Z^*	effektive Partikelladung
α	Winkel
γ	Reibungskoeffizient
δ	Distanz
ε	relative dielektrische Permittivität
ε_0	Permittivität des Vakuums
η	dynamische Viskosität oder reduzierte Anzahldichte
ϑ	Winkel
κ	inverse Abschirmlänge
λ	optische Wellenlänge, reduzierte inverse Abschirmlänge oder inverse charakteristische Zeitkonstante
λ_B	Bjerrum-Länge
μ	elektrophoretische Mobilität
Π	Osmotischer Druck
ρ	Massendichte oder Ladungsdichte
σ	Flächenladungszahldichte oder elektrische Leitfähigkeit
τ	Zeitskala
φ	Volumenbruch
ψ	elektrostatisches Potential

Literaturverzeichnis

1. Hofmann, T.: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen - Kolloide. Chem. Unserer Zeit 38, 24-35 (2004)
2. Antonietti, M., Horn, D., Iden, R., Müller-Mall, R., Winkler, E.: Broschüre: "Kolloide - Topics in Chemistry - Vorstoß in die Nanowelt". Hrsg.: BASF Aktiengesellschaft
3. Everett, D.: Grundzüge der Kolloidwissenschaft. Steinkopff Verlag Darmstadt, Darmstadt (1992)
4. Löwen, H.: Melting, freezing and colloidal suspensions. Physics Reports 237(5), 249—324 (1994)
5. Anderson, V., Lekkerkerker, H.: Insights into phase transition kinetics from colloid science. Nature 416, 811-815 (2002)
6. Yethiraj, A.: Tunable colloids: control of colloidal phase transitions with tunable interactions. Soft Matter 3, 1099-1115 (2007)
7. Löwen, H.: Colloidal soft matter under external control. J. Phys. Condens. Matter 13, R415-R432 (2001)
8. Löwen, H.: Colloidal dispersions in external fields: recent developments. J. Phys.: Condens. Matter 20, 404201 (2008)
9. Löwen, H.: Twenty years of confined colloids: from confinement-induced freezing to giant breathing. J. Phys.: Condens. Matter 21, 474203 (2009)
10. Löwen, H.: Particle-resolved instabilities in colloidal dispersions. Soft Matter 6, 3133–3142 (2010)
11. Löwen, H.: Colloidal dispersions in external fields. J. Phys.: Condens. Matter 24, 460201 (2012)
12. Sullivan, M., Zhao, K., Harrison, C., Austin, R., Megens, M., Hollingsworth, A., Russel, W., Cheng, Z., Mason, T., Chaikin, P.: Control of colloids with gravity, temperature gradients, and electric fields. J. Phys.: Condens. Matter 15, S11–S18 (2003)
13. Rice, S.: Structure in confined colloid suspensions. Chem. Phys. Lett. 479, 1-13 (2009)
14. Gasser, U.: Crystallization in three- and two-dimensional colloidal suspensions. J. Phys.: Condens. Matter 21, 203103 (2009)
15. Dörfler, H.-D.: Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2002)
16. Hamaker, H.: The London-van der Waals Attraction Between Spherical Particles. Physica IV 10, 1058-1072 (1937)
17. Hunter, R.: Foundations of Colloid Science. Oxford University Press, Oxford (1995)
18. Israelachvili, J.: Intermolecular and Surface Forces 2nd edn., London (1992)
19. Verwey, E., Overbeek, J.: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier

- Publishing Company, Amsterdam - New York (1948)
20. Derjaguin, B., Landau, L.: Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physico Chemica URSS* 14, 633 (1941)
 21. Royall, C., Louis, A., Tanaka, H.: Measuring colloidal interactions with confocal microscopy. *J. Chem. Phys.* 127, 044507 (2007)
 22. Bartlett, P., Campbell, A.: Three-Dimensional Binary Superlattices of Oppositely Charged Colloids. *Phys. Rev. Lett.* 95, 128302 (2005)
 23. Leunissen, M., Christova, C., Hynninen, A.-P., Royall, C., Campbell, A., Imhof, A., Dijkstra, M., van Roij, R., van Blaaderen, A.: Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles. *Nature* 437, 235-240 (2005)
 24. Zahn, K., Lenke, R., Maret, G.: Two-Stage Melting of Paramagnetic Colloidal Crystals in Two Dimensions. *Phys. Rev. Lett.* 82(13), 2721-2724 (1999)
 25. Asakura, S., Oosawa, F.: Interaction between Particles Suspended in Solutions of Macromolecules. *J. Polym. Sci.* 33, 183-192 (1958)
 26. Pusey, P., Pirie, A., Poon, W.: Dynamics of Colloid-Polymer Mixtures. *Physica A* 201, 322-331 (1993)
 27. Brady, J.: Brownian motion, hydrodynamics, and the osmotic pressure. *J. Chem. Phys.* 98, 3335-3341 (1993)
 28. Banchio, A., McPhie, M., Nägele, G.: Hydrodynamic and electrokinetic effects on the dynamics of charged colloids and macromolecules. *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 404213 (2008)
 29. Happel, J., Brenner, H.: *Low Reynolds number hydrodynamics.*, Englewood Cliffs, N.J. (1965)
 30. Pusey, P., van Megen, W.: Phase behavior of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature* 320, 340-342 (1986)
 31. Bartsch, E., Antonietti, M., Schupp, W., Sillescu, H.: Dynamic light scattering study of concentrated microgel solutions as mesoscopic model of the glass transition in quasiatomic fluids. *J. Chem. Phys.* 97, 3950-3963 (1992)
 32. Bartsch, E., Kirsch, S., Lindner, P., Scherer, T., Stölken, S.: Spherical microgel colloids - Hard spheres from soft matter. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 102, 1597-1602 (1998)
 33. Poon, W., Pusey, P.: Phase Transition of Spherical Colloids. In : *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids.* Kluwer Academic Publishers, Amsterdam (1995)
 34. van Megen, W., Pusey, P., Bartlett, P.: Phase behavior of dispersions of hard spherical particles. *Phase Transitions* 21, 207-227 (1990)
 35. Likos, C.: Effective Interactions in Soft Condensed Matter Physics. *Physics Reports* 348, 267-439 (2001)
 36. Hoover, W., Ree, F.: Melting Transition and Communal Entropy for Hard Spheres.

- J. Chem. Phys. 49(8), 3609-3617 (1968)
37. Bechinger, C., von Grünberg, H., Leiderer, P.: Entropische Kräfte. *Physikalische Blätter* 55(12), 53-56 (1999)
 38. Delgado, A., Gonzáles-Caballero, F., Hunter, R., Koopal, L., Lyklema, J.: Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Pure Appl. Chem.* 77(10), 1753–1805 (2005)
 39. Levin, Y.: Electrostatic correlations: from plasma to biology. *Rep. Prog. Phys.* 65, 1577-1632 (2002)
 40. Brunner, M., Dobnikar, J., von Grünberg, H.-H., Bechinger, C.: Direct Measurement of Three-Body Interactions amongst Charged Colloids. *Phys. Rev. Lett.* 92(7), 078301 (2004)
 41. Kreer, T., Horbach, J., Chatterji, A.: Nonlinear effects in charge stabilized colloidal suspensions. *Phys. Rev. E* 74, 021401 (2006)
 42. Shapran, L., Medebach, M., Wette, P., Palberg, T., Schöpe, H., Horbach, J., Kreer, T., Chatterji, A.: Qualitative characterisation of effective interactions of charged spheres on different levels of organisation using Alexander's renormalised charge as reference. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 270–271, 220-225 (2005)
 43. Klein, R., von Grünberg, H., Bechinger, C., Brunner, M., Lobaskin, V.: Macroion shielding and state-dependent pair potentials in colloidal suspensions. *J. Phys.: Condens. Matter* 14, 7631–7648 (2002)
 44. Alexander, S., Chaikin, P., Grant, P., Morales, G., Pincus, P., Hone, D.: Charge renormalization, osmotic pressure, and bulk modulus of colloidal crystals: Theory. *J. Chem. Phys.* 80(11), 5776-5781 (1984)
 45. Belloni, L.: Ionic condensation and charge renormalization in colloidal suspensions. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 140, 227–243 (1998)
 46. Diehl, A., Levin, Y.: Statistics versus dynamics: two methods for calculating the effective charge of colloidal particles. *J. Phys.: Condens. Matter* 17, S3309–S3316 (2005)
 47. Trizac, E., Bocquet, C., Aubouy, M., von Grünberg, H.-H.: Alexander's Prescription for Colloidal Charge Renormalization. *Langmuir* 19, 4027-4033 (2003)
 48. Manning, G.: Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions. 7. Electrophoretic Mobility and Conductance. *J. Phys. Chem.* 85, 1506-1515 (1981)
 49. Strubbe, F., Beunis, F., Marescaux, M., Neyts, K.: Charging mechanism in colloidal particles leading to a linear relation between charge and size. *Phys. Rev. E* 75, 031405 (2007)
 50. Wette, P., Schöpe, H.: Consistence of the Mean Field Description of Charged Colloidal Crystal Properties. *Progr. Colloid Polym. Sci.* 133, 88-94 (2006)
 51. Wette, P., Schöpe, H., Palberg, T.: Comparison of colloidal effective charges from

- different experiments. *J. Chem. Phys.* 116(24), 10981-10988 (2002)
52. Hessinger, D., Evers, M., Palberg, T.: Independent ion migration in suspensions of strongly interacting charged colloidal spheres. *Phys. Rev. E* 61(5), 5493-5506 (2000)
 53. Schöpe, H., Decker, T., Palberg, T.: Response of the elastic properties of colloidal crystals to phase transitions and morphological changes. *J. Chem. Phys.* 109(22), 10068-10074 (1998)
 54. Dubois-Violette, E., Pieranski, P., Rothen, F., Strzelecki, L.: Shear waves in colloidal crystals: I. Determination of the elastic modulus. *J. Physique* 41, 369-376 (1980)
 55. Joanicot, M., Jorand, M., Pieranski, P., Rothen, F.: Shear waves in colloidal crystals: II. Effects of finite height in cylindrical samples. *J. Physique* 45(9), 1413-1421 (1984)
 56. Robbins, M., Kremer, K., Grest, G.: Phase diagram and dynamics of Yukawa systems. *J. Chem. Phys.* 88(5), 3286-3312 (1988)
 57. Crocker, J., Grier, D.: Microscopic Measurement of the Pair Interaction Potential of Charge-Stabilized Colloids. *Phys. Rev. Lett.* 73(2), 352-355 (1994)
 58. Brunner, M., Bechinger, C., Strepp, W., Lobaskin, V., von Grünberg, H.: Density-dependent pair interactions in 2D colloidal suspensions. *Europhys. Lett.* 58(6), 926-932 (2002)
 59. Prieve, D., Frej, N.: Total Internal Reflection Microscopy: A Quantitative Tool for the Measurement of Colloidal Forces. *Langmuir* 6, 396-403 (1990)
 60. von Grünberg, H., Helden, L., Leiderer, P., Bechinger, C.: Measurement of surface charge densities on Brownian particles using total internal reflection microscopy. *J. Chem. Phys.* 114(22), 10094-10104 (2001)
 61. Sirota, E., Ou-Yang, H., Sinha, S., Chaikin, P., Axe, J., Fujii, Y.: Complete Phase Diagram of a Charged Colloidal System: A Synchrotron X-Ray Scattering Study. *Phys. Rev. Lett.* 62(13), 1524-1527 (1989)
 62. Monovoukas, Y., Gast, A.: The experimental phase diagram of charged colloidal suspensions. *J. Coll. Interf. Sci.* 128(2), 533-548 (1989)
 63. Woodcock, L.: Entropy difference between the face-centered cubic and hexagonal close-packed crystal structures. *Nature* 385, 141-143 (1997)
 64. Heitkam, S., Drenckhan, W., Fröhlich, J.: Packing Spheres Tightly: Influence of Mechanical Stability on Close-Packed Sphere Structures. *Phys. Rev. Lett.* 108, 148302 (2012)
 65. Palberg, T.: Crystallization kinetics of repulsive colloidal spheres. *J. Phys. Condens. Matter* 11, R323-R360 (1999)
 66. Sear, R.: Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions. *J. Phys. Condens. Matter* 19, 033101 (2007)
 67. van Siclen, C.: Random nucleation and growth kinetics. *Phys. Rev. B* 54(17), 11845-11848 (1996)

68. Kolmogorov, A.: *Izv. Akad. Nauk SSSR* 1, 355 (1937)
69. Johnson, W., Mehl, R.: *Trans. Am. Inst. Min. Metall.* 135, 416 (1939)
70. Avrami, M.: *J. Chem. Phys.* 7, 1103 (1939)
71. Hecht, E.: *Optik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München Wien (2005)
72. Biehl, R., Palberg, T.: Real space and Fourier microscopy of colloidal suspensions confined to a parallel plate geometry. *Rev. Sci. Instrum.* 75(4), 906-914 (2004)
73. Elliot, M., Poon, W.: Conventional optical microscopy of colloidal suspensions. *Advances in Colloids and Interface Science* 92, 133-194 (2001)
74. Fernández-Suárez, M., Ting, A.: Fluorescent probes for super-resolution imaging in living cells. *Nature Reviews* 9, 929-943 (2008)
75. Hell, S.: Microscopy and its focal switch. *Nature Methods* 6(1), 24-32 (2009)
76. Haferkorn, H.: *Optik*. Johann Ambrosius Barth, Leipzig Berlin Heidelberg (1994)
77. Biehl, R.: *Optische Mikroskopie an kolloidalen Suspensionen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz (2001)
78. van de Hulst, H.: *Light scattering by small particles*. Dover Publications Inc., New York (1981)
79. Carbajal-Tinoco, M., Lopez-Fernandez, R., Arauz-Lara, J.: Asymmetry in Colloidal Diffusion near a Rigid Wall. *Phys. Rev. Lett.* 99, 138303 (2007)
80. Berne, B., Pecora, R.: *Dynamic Light Scattering*. Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1990)
81. Dhont, J.: *Studies in Interface Science - An Introduction to Dynamics of Colloids 2*. Elsevier Science B. V., Amsterdam (1996)
82. Loose, W., Ackerson, B.: Model calculations for the analysis of scattering data from layered structures. *J. Chem. Phys.* 101(9), 7211-7220 (1994)
83. Schöpe, H., Barreira Fontecha, A., König, H., Marques Hueso, J., Biehl, R.: Fast Microscopic Method for Large Scale Determination of Structure, Morphology, and Quality of Thin Colloidal Crystals. *Langmuir* 22, 1828-1838 (2006)
84. Kepler, G., Fraden, S.: Video Microscopy Study of the Potential Energy of a Colloidal Particle Confined between Two Plates. *Langmuir* 10, 2501-2506 (1994)
85. Diamant, H., Cui, B., Lin, B., Rice, S.: Hydrodynamic interaction in quasi-two-dimensional suspensions. *J. Phys.: Condens. Matter* 17, S2787-S2793 (2005)
86. Aqua, J.-N., Cornu, F.: Dipolar effective interaction in a fluid of charged spheres near a dielectric plate. *Phys. Rev. E* 68, 026133 (2003)
87. Kepler, G., Fraden, S.: Attractive Potential between Confined Colloids at Low Ionic Strength. *Phys. Rev. Lett.* 73(2), 356-359 (1994)
88. Crocker, J., Grier, D.: When Like Charges Attract: The Effects of Geometrical Confinement on Long-Range Colloidal Interactions. *Phys. Rev. Lett.* 77(9), 1897-1900 (1996)

89. Squires, T., Brenner, M.: Like-Charge Attraction and Hydrodynamic Interaction. *Phys. Rev. Lett.* 85(23), 4976-4979 (2000)
90. Baumgartl, J., Arauz-Lara, J., Bechinger, C.: Like-charge attraction in confinement: myth or truth? *Soft Matter* 2, 631–635 (2006)
91. Polin, M., Grier, D., Han, Y.: Colloidal electrostatic interactions near a conducting surface. *Phys. Rev. E* 76, 041406 (2007)
92. Larsen, A., Grier, D.: Melting of Metastable Crystallites in Charge-Stabilized Colloidal Suspensions. *Phys. Rev. Lett.* 76(20), 3862-3865 (1996)
93. Larsen, A., Grier, D.: Like-charge attractions in metastable colloidal crystallites. *Nature* 385, 230-233 (1997)
94. Mermin, N.: Crystalline Order in Two Dimensions. *Phys. Rev.* 176(1), 250-254 (1968)
95. Strandburg, K.: Two-dimensional melting. *Rev. Mod. Phys.* 60, 161-207 (1988)
96. Nelson, D., Halperin, B.: Dislocation-mediated melting in two dimensions. *Phys. Rev. B* 19(5), 2457-2484 (1979)
97. Gribova, N., Arnold, A., Schilling, T., Holm, C.: How close to two dimensions does a Lennard-Jones system need to be to produce a hexatic phase? *J. Chem. Phys.* 135, 054514 (2011)
98. Israelachvili, J., Pashley, R.: Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces. *Nature* 306, 249-250 (1983)
99. Klapp, S., Grandner, S., Zeng, Y., von Klitzing, R.: Charged silica suspensions as model materials for liquids in confined geometries. *Soft Matter* 6, 2330–2336 (2010)
100. van Winkle, D., Murray, C.: Layering in colloidal fluids near a smooth repulsive wall. *J. Chem. Phys.* 89(6), 3885-3891 (1988)
101. Grandner, S., Klapp, S.: Freezing of charged colloids in slit pores. *J. Chem. Phys.* 129, 244703 (2008)
102. Courtemanche, D., Pasmore, T., van Swol, F.: A molecular dynamics study of prefreezing - Hard spheres at a smooth hard wall. *Molecular Physics* 80(4), 861-875 (1993)
103. Hug, J., van Swol, F., Zukoski, C.: The Freezing of Colloidal Suspensions in Confined Spaces. *Langmuir* 11, 111-118 (1995)
104. Grandner, S., Klapp, S.: Surface-charge-induced freezing of colloidal suspensions. *Europhys. Lett.* 90, 68004 (2010)
105. Stipp, A., Biehl, R., Preis, T., Liu, J., Barreira Fontecha, A., Schöpe, H., Palberg, T.: Heterogeneous nucleation of colloidal melts under the influence of shearing fields. *J. Phys.: Condens. Matter* 16, S3885–S3902 (2004)
106. Wette, P., Engelbrecht, A., Salh, R., Klassen, I., Menke, D., Herlach, D., Roth, S., Schöpe, H.: Competition between heterogeneous and homogeneous nucleation near a flat wall. *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 464115 (2009)
107. Barreira Fontecha, A., Schöpe, H., König, H., Palberg, T., Messina, R., Löwen, H.:

- A comparative study on the phase behaviour of highly charged colloidal spheres in a confining wedge geometry. *J. Phys.: Condens. Matter* 17, S2779-S2786 (2005)
108. Ramiro-Manzano, F., Bonet, E., Rodriguez, I., Meseguer, F.: Layering transitions in colloidal crystal thin films between 1 and 4 monolayers. *Soft Matter* 5, 4279–4282 (2009)
 109. Pieranski, P., Strzelecki, L., Pansu, B.: Thin colloidal crystals. *Phys. Rev. Lett.* 50(12), 900-903 (1983)
 110. Fortini, A., Dijkstra, M.: Phase behaviour of hard spheres confined between parallel hard plates: manipulation of colloidal crystal structures by confinement. *J. Phys.: Condens. Matter* 18, L371–L378 (2006)
 111. Schmidt, M., Löwen, H.: Phase diagram of hard spheres confined between two parallel plates. *Phys. Rev. E* 55(6), 7228-7241 (1997)
 112. Schmidt, M., Löwen, H.: Freezing between Two and Three Dimensions. *Phys. Rev. Lett.* 76(24), 4552-4555 (1996)
 113. Chou, T., Nelson, D.: Buckling instabilities of a confined colloid crystal layer. *Phys. Rev. E* 48(6), 4611-4621 (1993)
 114. Messina, R., Löwen, H.: Reentrant Transitions in Colloidal or Dusty Plasma Bilayers. *Phys. Rev. Lett.* 91(14), 146101 (2003)
 115. Nesper, S., Bechinger, C., Leiderer, P., Palberg, T.: Finite-Size Effects on the Closest Packing of Hard Spheres. *Phys. Rev. Lett.* 79(12), 2348-2351 (1997)
 116. Oğuz, E., Marechal, M., Ramiro-Manzano, F., Rodriguez, I., Messina, R., Meseguer, F., Löwen, H.: Packing confined hard spheres denser with adaptive prism phases. *Phys. Rev. Lett.* (2012 - accepted)
 117. Ramiro-Manzano, F., Meseguer, F., Bonet, E., Rodriguez, I.: Faceting and Commensurability in Crystal Structures of Colloidal Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* 97, 028304 (2006)
 118. Barreira Fontecha, A., Palberg, T., Schöpe, H.: Construction and stability of a close-packed structure observed in thin colloidal crystals. *Phys. Rev. E* 76, 050402 (2007)
 119. Ramiro-Manzano, F., Bonet, E., Rodriguez, I., Meseguer, F.: Layering transitions in confined colloidal crystals: The hcp-like phase. *Phys. Rev. E* 76, 050401 (2007)
 120. Barreira Fontecha, A., Schöpe, H.: Exotic crystal superstructures of colloidal crystals in confinement. *Phys. Rev. E* 77, 061401 (2008)
 121. van Winkle, D., Murray, C.: Layering transitions in colloidal crystals as observed by diffraction and direct-lattice imaging. *Phys. Rev. A* 34(1), 562-573 (1986)
 122. Oğuz, E., Messina, R., Löwen, H.: Crystalline multilayers of the confined Yukawa system. *Europhys. Lett.* 86, 28002 (2009)
 123. Oğuz, E., Messina, R., Löwen, H.: Multilayered crystals of macroions under slit confinement. *J. Phys.: Cond. Matter* 21, 424110 (2009)
 124. Cottin, X., Monson, P.: Substitutionally ordered solid solutions of hard spheres. *J. Chem. Phys.* 102(8), 3354-3360 (1995)

125. B., S., Pusey, P., Radcliffe, P.: Stability of the binary colloidal crystals AB₂ and AB₁₃. *Phys. Rev. E* 72, 031407 (2005)
126. Lorenz, N., Schöpe, H., Reiber, H., Palberg, T., Wette, P., Klassen, I., Holland-Moritz, D., Herlach, D., Okubo, T.: Phase behaviour of deionized binary mixtures of charged colloidal spheres. *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 464116 (2009)
127. Likos, C., Henley, C.: Complex alloy phases for binary hard-disc mixtures. *Philos. Mag. B* 68(1), 85-113 (1993)
128. Assoud, L., Messina, R., Löwen, H.: Binary crystals in two-dimensional two-component Yukawa mixtures. *J. Chem. Phys.* 129, 164511 (2008)
129. Fornleitner, J., Lo Verso, F., Kahl, G., Likos, C.: Ordering in Two-Dimensional Dipolar Mixtures. *Langmuir* 25(14), 7836–7846 (2009)
130. Law, A., Buzza, D., Horowitz, T.: Two-Dimensional Colloidal Alloys. *Phys. Rev. Lett.* 106, 128302 (2011)
131. Stirner, T., Sun, J.: Molecular Dynamics Simulation of the Structural Configuration of Binary Colloidal Monolayers. *Langmuir* 21, 6636-6641 (2005)
132. Hoogenboom, J., van Langen-Suurling, A., Romijn, J., van Blaaderen, A.: Hard-Sphere Crystals with hcp and Non-Close-Packed Structure Grown by Colloidal Epitaxy. *Phys. Rev. Lett.* 90(13), 138301 (2003)
133. Hoogenboom, J., Yethiraj, A., van Langen-Suurling, A., Romijn, J., van Blaaderen, A.: Epitaxial Crystal Growth of Charged Colloids. *Phys. Rev. Lett.* 89(25), 256104 (2002)
134. van Blaaderen, A., Hoogenboom, J., Vossen, D., Yethiraj, A., van der Horst, A., Visscher, K., Dogterom, M.: Colloidal epitaxy: Playing with the boundary conditions of colloidal crystallization. *Faraday Discuss.* 123, 107–119 (2003)
135. Bechinger, C., Frey, E.: Phase behaviour of colloids in confining geometry. *J. Phys.: Condens. Matter* 13, R321–R336 (2001)
136. Mikhael, J., Roth, J., Helden, L., Bechinger, C.: Archimedean-like tiling on decagonal quasicrystalline surfaces. *Nature* 454, 501-504 (2008)
137. Chen, L., Zukoski, C., Ackerson, B., Hanley, H., Straty, G., Barker, J., Glinka, C.: Structural Changes and Orientational Order in a Sheared Colloidal Suspension. *Phys. Rev. Lett.* 69(4), 688-691 (1992)
138. Vermant, J., Solomon, M.: Flow-induced structure in colloidal suspensions. *J. Phys.: Condens. Matter* 17, R187–R216 (2005)
139. Ackerson, B.: Shear induced order and shear processing of model hard sphere suspensions. *J. Rheol.* 34(4), 553-590 (1990)
140. Ackerson, B., Clark, N.: Sheared colloidal suspensions. *Physica A* 118, 221-249 (1983)
141. Cohen, I., Mason, T., Weitz, D.: Shear-Induced Configurations of Confined Colloidal Suspensions. *Phys. Rev. Lett.* 93(4), 046001 (2004)
142. Messina, R., Löwen, H.: Confined colloidal bilayers under shear: Steady state and

- relaxation back to equilibrium. *Phys. Rev. E* 73, 011405 (2006)
143. Biehl, R., Palberg, T.: Modes of motion in a confined colloidal suspension under shear. *Europhys. Lett.* 66(2), 291-295 (2004)
 144. Holmqvist, P., Lettinga, M., Buitenhuis, J., Dhont, J.: Crystallization Kinetics of Colloidal Spheres under Stationary Shear Flow. *Langmuir* 21, 10976-10982 (2005)
 145. Blaak, R., Auer, S., Frenkel, D., Löwen, H.: Crystal Nucleation of Colloidal Suspensions under Shear. *Phys. Rev. Lett.* 93(6), 068303 (2004)
 146. Velev, O., Bhatt, K.: On-chip micromanipulation and assembly of colloidal particles by electric fields. *Soft Matter* 2, 738–750 (2006)
 147. Evers, M., Garbow, N., Hessinger, D., Palberg, T.: Electrophoretic mobility of interacting colloidal spheres. *Phys. Rev. E* 57(6), 6774-6784 (1998)
 148. Palberg, T., Medebach, M., Garbow, N., Evers, M., Barreira Fontecha, A., Reiber, H., Bartsch, E.: Electrophoresis of model colloidal spheres in low salt aqueous suspension. *J. Phys.: Condens. Matter* 16, S4039-S4050 (2004)
 149. Roa, R., Carrique, F., Ruiz-Reina, E.: dc electrokinetics for spherical particles in salt-free concentrated suspensions including ion size effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 19437–19448 (2011)
 150. Anderson, J., Prieve, D.: Diffusiophoresis: Migration of Colloidal Particles in Gradients of Solute Concentration. *Separation and Purification Methods* 13(1), 67-103 (1984)
 151. Anderson, J.: Colloid Transport by Interfacial Forces. *Ann. Rev. Fluid Mech.* 21, 61-99 (1989)
 152. Prieve, D., Anderson, J., Ebel, J., Lowell, M.: Motion of a Particle Generated by Chemical Gradients. Part 2. Electrolytes. *J. Fluid Mech.* 148, 247-269 (1984)
 153. Sen, A., Ibele, M., Hong, Y., Velegol, D.: Chemo and phototactic nano/microbots. *Faraday Discuss.* 143, 15–27 (2009)
 154. Ibele, M., Mallouk, T., Sen, A.: Schooling behavior of Light-Powered Autonomous Micromotors in Water. *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 3308-3312 (2009)
 155. Barreira Fontecha, A.: Charged Colloidal Suspensions in Confined Geometries. Dissertation, Johannes Gutenberg Universität, Mainz (2009)
 156. Löwen, H., Härtel, A., Barreira Fontecha, A., Schöpe, H., Allahyarov, E., Palberg, T.: Charged colloidal particles in a charged wedge: do they go in or out? *J. Phys.: Condens. Matter* 20, 404221 (2008)
 157. Zahn, K., Méndez-Alcaraz, J., Maret, G.: Hydrodynamic Interactions May Enhance the Self-Diffusion of Colloidal Particles. *Phys. Rev. Lett.* 79(1), 175-178 (1997)
 158. Sun, J., Stirner, T.: Molecular Dynamics Simulation of the Surface Pressure of Colloidal Monolayers. *Langmuir* 17(10), 3103-3108 (2001)
 159. Palberg, T., Härtl, W., Wittig, U., Versmold, H., Würth, M., Simnacher, E.: Continuous Deionization of Latex Suspensions. *J. Phys. Chem.* 96, 8180-8183 (1992)

160. Kose, A., Ozaki, M., Takano, K., Kobayashi, Y., Hachisu, S.: Direct Observation of Ordered Latex Suspension by Metallurgical Microscope. *J. Coll. Interf. Sci.* 44(2), 330-338 (1973)
161. Palberg, T., Würth, M.: Comment on "Vapor-Liquid Condensation in Charged Colloidal Suspensions". *Phys. Rev. Lett.* 72(5), 786 (1994)
162. Wu, Y., Brand, J., van Gemert, J., Verkerk, J., Wisman, H., van Blaaderen, A., Imhof, A.: A new parallel plate shear cell for in situ real-space measurements of complex fluids under shear flow. *Rev. Sci. Instrum.* 78, 103902 (2007)
163. Patrício, S., Cruz, A., Biernacki, K., Ventura, J., Eaton, P., Magalhaes, A., Moura, C., Hillman, A., Freire, C.: Novel Layer-by-Layer Interfacial [Ni(salen)]-Polyelectrolyte Hybrid Films. *Langmuir* 26(13), 10842–10853 (2010)
164. Wette, P., Schöpe, H.-J., Biehl, R., Palberg, T.: Conductivity of deionized two-component colloidal suspensions. *J. Chem. Phys.* 114(17), 7556-7562 (2001)
165. Reinmüller, A., Oğuz, E., Messina, R., Löwen, H., Schöpe, H., Palberg, T.: Colloidal crystallization in quasi-2D induced by electrolyte gradients. *J. Chem. Phys.* 136, 164505 (2012)
166. van Roij, R.: Defying gravity with entropy and electrostatics: sedimentation of charged colloids. *J. Phys.: Condens. Matter* 15, S3569–S3580 (2003)
167. Tang, Y., Armstrong, A., Mockler, R., O'Sullivan, W.: Free-Expansion Melting of a Colloidal Monolayer. *Phys. Rev. Lett.* 62(20), 2401-2404 (1989)
168. Ashkin, A.: Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 94, 4853–4860 (1997)
169. Oğuz, E., Reinmüller, A., Schöpe, H., Palberg, T., Messina, R., Löwen, H.: Crystalline multilayers of charged colloids in soft confinement: experiment versus theory. *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 464123 (2012)
170. Schöpe, H., Wette, P.: Seed- and wall-induced heterogeneous nucleation in charged colloidal model systems under microgravity. *Phys. Rev. E* 83, 051405 (2011)
171. Medebach, M., Shapran, L., Palberg, T.: Electrophoretic flow behaviour and mobility of colloidal fluids and crystals. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 56, 210-219 (2007)
172. Lide, D.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 75th edn. CRC Press, Inc., Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo (1994)
173. Hansen, J.-P., Löwen, H.: Effective interactions between electric double layers. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 51, 209-242 (2000)
174. Prabhu, V., Muthukumar, M., Wignall, G., Melnichenko, Y.: Polyelectrolyte chain dimensions and concentration fluctuations near phase boundaries. *J. Chem. Phys.* 119(7), 4085-4098 (2003)
175. Cammarata, R.: Surface and interface stress effects in thin films. *Progress in Surface Science* 46(1), 1-38 (1994)
176. Piazza, R., Parola, A.: Thermophoresis in colloidal suspensions. *J. Phys.: Condens.*

- Matter 20, 153102 (2008)
177. Medebach, M., Chuliá Jordán, R., Reiber, H., Schöpe, H.-J., Biehl, R., Evers, M., Hessinger, D., Olah, J., Palberg, T., Schönberger, E., Wette, P.: Drude-type conductivity of charged sphere colloidal crystals: Density and temperature dependence. *J. Chem. Phys.* 123, 104903 (2005)
 178. Reinmüller, A., Schöpe, H., Palberg, T.: Transient Moiré rotation patterns in thin colloidal crystals. *Soft Matter* 6, 5312-5315 (2010)
 179. Reinmüller, A., Schöpe, H., Palberg, T.: Self-Organized Co-operative Swimming at Low Reynolds Numbers. (2012)
 180. Groh, C., Rehberg, I., Kruelle, C.: How attractive is a barchan dune? *New Journal of Physics* 11, 023014 (2009)
 181. Groh, C., Wierschem, A., Aksel, N., Rehberg, I., Kruelle, C.: Barchan dunes in two dimensions: Experimental tests for minimal models. *Phys. Rev. E* 78, 021304 (2008)
 182. Ashcroft, N., Mermin, N.: *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Fort Worth (1976)
 183. Blum, W., Eisenlohr, P.: Dislocation mechanics of creep. *Materials Science and Engineering A510-11*, 7-13 (2009)
 184. Blum, W.: Creep of crystalline materials: experimental basis, mechanisms and models. *Materials Science and Engineering A319-321*, 8-15 (2001)
 185. Ucke, C., Schlichting, H.: Atomix – handliche Festkörperphysik. *Phys. Unserer Zeit* 4/2011, 192-195 (2011)
 186. Dziomkina, N., Vancso, G.: Colloidal crystal assembly on topologically patterned templates. *Soft Matter* 1, 265-279 (2005)
 187. Xia, Y., Yin, Y., Lu, Y., McLellan, J.: Template assisted self-assembly of spherical colloids into complex and controllable structures. *Adv. Funct. Mater.* 13(12), 907-918 (2003)
 188. Fustin, C., Glasser, G., Spiess, H., Jonas, U.: Parameters Influencing the Templated Growth of Colloidal Crystals on Chemically Patterned Surfaces. *Langmuir* 20, 9114-9123 (2004)
 189. Huwiler, C., Halter, M., Rezwan, K., Falconnet, D., Textor, M., Vörös, J.: Self-assembly of functionalized spherical nanoparticles on chemically patterned microstructures. *Nanotechnology* 16, 3045-3052 (2005)
 190. Zheng, H., Rubner, M., Hammond, P.: Particle Assembly on Patterned “Plus/Minus” Polyelectrolyte Surfaces via Polymer-on-Polymer Stamping. *Langmuir* 18, 4505-4510 (2002)
 191. Lee, I., Zheng, H., Rubner, M., Hammond, P.: Controlled Cluster Size in Patterned Particle Arrays via Directed Adsorption on Confined Surfaces. *Adv. Mater.* 14(8), 572-577 (2002)
 192. Hanske, C., Schneider, C., Drechsler, M., Wittemann, A., Fery, A.: Salt-regulated attraction and repulsion of spherical polyelectrolyte brushes towards polyelectrolyte

- multilayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 4196–4203 (2012)
193. Pompe, T., Fery, A., Herminghaus, S., Kriele, A., Lorenz, H., Kotthaus, J.: Submicron Contact Printing on Silicon Using Stamp Pads. *Langmuir* 15, 2398-2401 (1999)
194. Ebbens, S., Howse, J.: In pursuit of propulsion at the nanoscale. *Soft Matter* 6, 726-738 (2010)
195. Lauga, E.: Life around the scallop theorem. *Soft Matter* 7, 3060-3065 (2011)
196. Ishikawa, T.: Suspension biomechanics of swimming microbes. *J. R. Soc. Interface* 6, 815–834 (2009)
197. Koch, D., Subramanian, G.: Collective Hydrodynamics of Swimming Microorganisms: Living Fluids. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 43, 637-659 (2011)
198. Leptos, K., Gasto, J., Gollub, J., Pesci, A., Goldstein, R.: Dynamics of Enhanced Tracer Diffusion in Suspensions of Swimming Eukaryotic Microorganisms. *Phys. Rev. Lett.* 103, 198103 (2009)
199. Angelani, L., Maggi, C., Bernardini, M., Rizzo, A., Di Leonardo, R.: Effective Interactions between Colloidal Particles Suspended in a Bath of Swimming Cells. *Phys. Rev. Lett.* 107, 138302 (2011)
200. Sokolov, A., Apodaca, M., Grzybowski, B., Aranson, I.: Swimming bacteria power microscopic gears. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107(3), 969–974 (2010)
201. Fliermans, C.: Ecology of Legionella: From Data to Knowledge with a Little Wisdom. *Microb. Ecol.* 32, 203-228 (1996)
202. Heller, R., Höller, C., Süßmuth, R., Gundermann, K.-O.: Effect of salt concentration and temperature on survival of Legionella pneumophila. *Letters in Applied Microbiology* 26, 64-68 (1998)
203. Pong, W., Durkan, C.: A review and outlook for an anomaly of scanning tunnelling microscopy (STM): superlattices on graphite. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, R329–R355 (2005)
204. Fujii, S., Ryan, A., Armes, S.: Long-Range Structural Order, Moiré Patterns, and Iridescence in Latex-Stabilized Foams. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 7882-7886 (2006)
205. Chen, Z., Xu, Z., Zhang, M., Zhou, Y., Liu, M., Patten, T., Liu, G.-Y., Li, H., Zeng, X., Tan, L.: Two-Dimensional Crystallization of Hexagonal Bilayer with Moiré Patterns. *J. Phys. Chem. B* 116, 4363-4369 (2012)
206. Oeckler, O., Bauer, J., Duppel, V., Mattausch, H., Simon, A.: Twinning and intergrowth of rare earth boride carbides. *Acta Crystallographica Section B* 58, 161-167 (2002)
207. Kahn, M., Weis, J.-J., Kahl, G.: Ordered equilibrium structures of soft particles in thin layers. *J. Chem. Phys.* 133, 224504 (2010)
208. Curk, T., de Hoogh, A., Martinez-Veracoechea, F., Eiser, E., Frenkel, D., Dobnikar, J., Leunissen, M.: Layering, freezing, and re-entrant melting of hard spheres in soft confinement. *Phys. Rev. E* 85, 021502 (2012)

209. Zoorob, M., Charlton, M., Parker, G., Baumberg, J., Netti, M.: Complete photonic bandgaps in 12-fold symmetric quasicrystals. *Nature* 404, 740-743 (2000)
210. Kaliteevski, M., Brand, S., Abram, R., Krauss, T., Millar, P., De La Rue, R.: Diffraction and transmission of light in low-refractive index Penrose-tiled photonic quasicrystals. *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 10459–10470 (2001)
211. Ibach, H., Lüth, H.: *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Verlag, Berlin (2002)
212. Kittitheeranun, P., Potiyaraj, P., Bunaprasert, T., Sanchavanakit, N., Dubas, S.: Improved L-929 Cell Growth from Self Assembled PDADMAC/Gelatin Thin Films. *Journal of Metals, Materials and Minerals* 18(1), 39-45 (2007)
213. Lorenčák, I.: Phasendiagramm und Kristallmorphologie einer geladenen kolloidalen Suspension. Staatsexamensarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz (2011)
214. Lee, S., Kim, S.: Advanced particle-based velocimetry techniques for microscale flows. *Microfluid Nanofluid* 6, 577–588 (2009)
215. Krug, D., Lüthi, B., Seybold, H., Holzner, M., Tsinober, A.: 3D-PTV measurements in a plane Couette flow. *Exp. Fluids* 52, 1349–1360 (2012)
216. Royall, C., Leunissen, M., van Blaaderen, A.: A new colloidal model system to study long-range interactions quantitatively in real space. *J. Phys.: Condens. Matter* 15, S3581-S3596 (2003)
217. Crocker, J., Weeks, E.: Particle tracking using IDL. (Accessed April 27, 2010) Available at: <http://www.physics.emory.edu/~weeks/idl/>
218. Crocker, J., Grier, D.: Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies. *J. Colloid Interface Sci.* 179, 298-310 (1996) Entsprechende Software-Tools für IDL sind frei verfügbar unter "<http://www.physics.emory.edu/~weeks/idl/>".
219. Steinhardt, P., Nelson, D., Ronchetti, M.: Bond-orientational order in liquid and glasses. *Phys. Rev. B* 28(2), 784-805 (1983)
220. Lechner, W., Dellago, C.: Accurate determination of crystal structures based on averaged local bond order parameters. *J. Chem. Phys.* 129, 114707 (2008)
221. de Berg, M., Cheong, O., van Kreveld, M., Overmars, M.: *Computational Geometry: Algorithms and Applications* 3rd edn. Springer, Berlin (2008)
222. Assoud, L., Ebert, F., Keim, P., Messina, R., Maret, G., Löwen, H.: Ultrafast Quenching of Binary Colloidal Suspensions in an External Magnetic Field. *PRL* 102, 238301 (2009)
223. Drenckhan, W., Weaire, D., Cox, S.: The demonstration of conformal maps with two-dimensional foams. *Eur. J. Phys.* 25, 429-438 (2004)
224. Rothen, F., Pieranski, P.: Mechanical equilibrium of conformal crystals. *Phys. Rev. E* 53(3), 2828-2842 (1996)
225. Garstecki, P., Cieplak, M.: Swimming at low Reynolds numbers - motility of microorganisms. *J. Phys. Cond. Matter* 21, 200301 (2009)

226. Anderson, P.: Physics: The opening to complexity. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 92, 6653-6654 (1995)
227. Balazs, A., Epstein, I.: Emergent or Just Complex? *Science* 325, 1632-1634 (2009)
228. Purcell, E.: Life at low Reynolds number. *Am. J. Phys.* 45, 3-11 (1977)
229. Oswald, P.: *Rheophysics - The Deformation and Flow of Matter*. Cambridge University Press, Cambridge (2009)
230. Lauga, E., Powers, T.: The hydrodynamics of swimming microorganisms. *Rep. Prog. Phys.* 72, 096601 (2009)
231. Dreyfus, R., Baudry, J., Roper, M., Fermigier, M., Stone, H., Bibette, J.: Microscopic artificial swimmers. *Nature* 437, 862-865 (2005)
232. Gauger, E., Downton, M., Stark, H.: Fluid transport at low Reynolds number with magnetically actuated artificial cilia. *Eur. Phys. J. E* 28, 231-242 (2009)
233. Najafi, A., Golestanian, R.: Simple swimmer at low Reynolds number: Three linked spheres. *Phys. Rev. E* 69, 062901 (2004)
234. Alexander, G., Pooley, C., Yeomans, J.: Hydrodynamics of linked sphere model swimmers. *J. Phys.: Condens. Matter* 21, 204108 (2009)
235. Córdova-Figueroa, U., Brady, J.: Osmotic propulsion: The osmotic motor. *Phys. Rev. Lett.* 100, 158303 (2008)
236. Golestanian, R., Liverpool, T., Ajdari, A.: Propulsion of a molecular machine by asymmetric distribution of reaction products. *Phys. Rev. Lett.* 94, 220801 (2005)
237. Golestanian, R., Liverpool, T., Ajdari, A.: Designing phoretic micro- and nano-swimmers. *New J. Phys.* 7, 126 (2007)
238. Paxton, W., Kistler, K., Olmeda, C., Sen, A., St. Angelo, S., al., e.: Catalytic nanomotors: Autonomous movement of striped nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* 98, 13424-13431 (2004)
239. Rückner, G., Kapral, R.: Chemically powered nanodimers. *Phys. Rev. Lett.* 98, 150603 (2007)
240. Howse, J., Jones, R., Ryan, A., Gough, T., Vafabakhsh, R., Golestanian, R.: Self-motile colloidal particles: From directed propulsion to random walk. *Phys. Rev. Lett.* 99, 048102 (2007)
241. Pooley, C., Alexander, G., Yeomans, J.: Hydrodynamic interaction between two swimmers at low Reynolds number. *Phys. Rev. Lett.* 99, 228103 (2007)
242. Lauga, E., Bartolo, D.: No many-scallop theorem: Collective locomotion of reciprocal swimmers. *Phys. Rev. E* 78, 030901 (2008)
243. Alexander, G., Yeomans, J.: Dumb-bell swimmers. *Europhys. Lett.* 83, 34006 (2008)
244. Trizac, E., Belloni, L., Dobnikar, J., von Grünberg, H., Castaneda-Priego, R.: Macroion virial contribution to the osmotic pressure in charge-stabilized colloidal suspensions. *Phys. Rev. E* 75, 011401 (2007)
245. Baskaran, A., Hernandez-Ortiz, J., Graham, M.: Diffusion and spatial correlations in

- suspensions of swimming particles. *Phys. Rev. Lett.* 100, 248101 (2008)
246. Baskaran, A., Marchetti, M.: Statistical mechanics and hydrodynamics of bacterial suspensions. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 106, 15567-15572 (2009)

