

geladene Kugeln, Oberflächen, elektrische Felder:
Transport und Strukturbildung
in
kolloidalen Modellsystemen

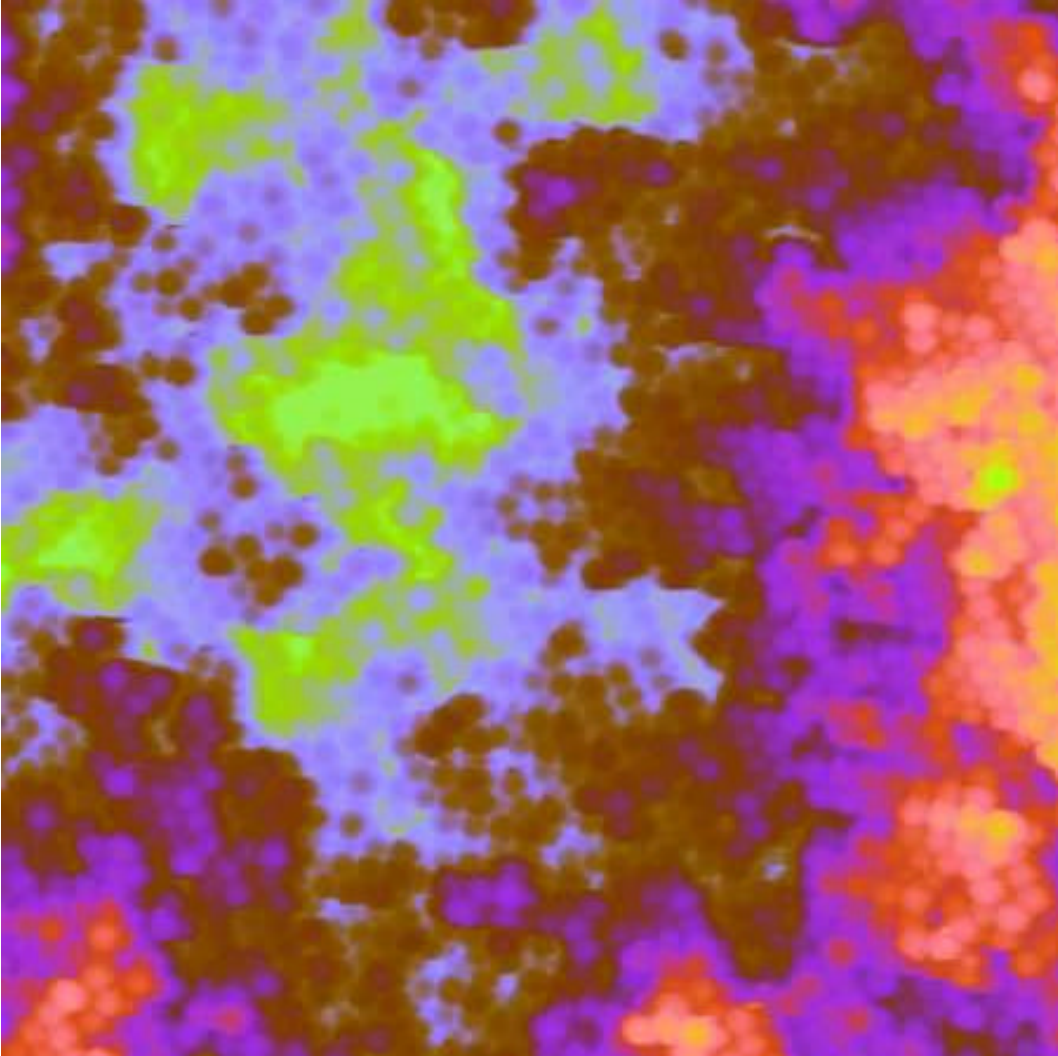
Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Martin Evers

Mainz, September 2000



Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis populärer Abkürzungen.....	5
1 Kolloidale Suspensionen.....	7
2 Elektrokinetische Eigenschaften kolloidaler Systeme	11
2.1 Konduktometrie	11
2.1.1 Leitfähigkeitsmodell	12
2.1.2 Probenpräparation.....	16
2.1.2.1 Verdünnung und Filtration.....	16
2.1.2.2 Entsalzung.....	17
2.1.2.3 Lagerung	19
2.1.3 Experimente	19
2.1.3.1 Volumenbruchabhängige Messung der Leitfähigkeit.....	20
2.1.3.2 Leitfähigkeitsmessungen in unterschiedlichen Elektrolyten	23
2.1.3.3 Variation der Oberflächenladung.....	27
2.1.3.4 NaOH Titration.....	28
2.1.4 Ergebnisse	32
2.2 Elektrophorese – Mobilität kolloidaler Partikel	33
2.2.1 Laser Doppler Velocimetrie	35
2.2.2 Volumenbruchabhängigkeit.....	38
2.2.3 Diskussion der Meßergebnisse	44
2.2.3.1 Renormalisierungskonzept und numerische Berechnungen.....	44
2.2.3.2 Messung an einzelnen Teilchen.....	47
2.2.3.3 Verschwindende Relaxations Effekte	49
2.2.3.4 Position der Scherfläche	51
2.2.4 Zusammenfassung	54
3 Strukturen.....	55
3.1 Untersuchungsmethoden im Volumen.....	56
3.1.1 Lichtstreuung	56
3.1.2 Small Angle X-ray Scattering (SAXS)	59
3.2 Charakterisierung adsorbierter Kolloidlagen	60
3.2.1 Rasterkraftmikroskopie	60
3.2.2 Schnellanalyse von Kolloidsystemen.....	68
3.2.3 Strukturbildung in adsorbierten Monolagen.....	73

3.2.3.1	Kapillarkräfte	77
3.2.3.2	Coulombkräfte.....	78
3.2.3.3	Suspension Substrat Wechselwirkung	79
3.2.3.4	Sedimentation.....	82
3.2.3.5	elektrische Felder	83
3.2.4	Meßaufgaben.....	85
3.3	Monolagen als Referenzsystem	85
3.3.1	Reinigungsprozeduren	86
3.3.2	Substrat Charakterisierung.....	88
3.3.3	Langreichweitig geordnete Monolagen	89
3.4	Offene Strukturen	96
3.4.1	Coulomb Wechselwirkung.....	97
3.4.2	Tensid als Spacer	99
3.4.3	Abdrucktechnik	102
3.5	kristalline und amorphe Systeme	105
3.5.1	Amorphe Monolagen	106
3.5.2	Übergang von Mono- zur Multilage	108
3.5.3	Strukturbestimmung in Multilagen.....	112
3.5.4	Einfluß der Polydispersität – Restordnung	119
3.5.4.1	Polydispersität	120
3.5.4.2	Restordnung in glasartigen dicken Filmen.....	123
3.5.4.3	Lagenbildung.....	127
3.6	Zusammenfassung	130
4	Ausblicke	131
4.1	Erweiterung des Leitfähigkeitmodells	131
4.2	Elektrophorese mit stark wechselwirkenden Kolloiden.....	132
4.3	Rasterkraftmikroskopie an kolloidalen Suspensionen.....	132
4.4	Strukturbildung	135
4.4.1	Amorphe Strukturen.....	135
4.4.2	Kristalline Strukturen.....	137
4.5	Suspendierte Monolagen und deren Manipulation.....	140
5	Zusammenfassung	143
Anhang	145
Literatur.....	149

Verzeichnis populärer Abkürzungen

AFM	Atomic force microscopy
AT	Abdruck vom Tropfen Technik
bcc	body centered cubic (kubisch raumzentriert)
CM	Contact Mode
DH	Debye-Hückel
EDS	Elektrische Doppelschicht
fcc	face centered cubic (kubisch flächenzentriert)
FEP	Tetrafluorethylen-Perfluorpropylen
HKS	Hart-Kugel System
IT	Ionentauscher
LDV	Laser Doppler Velocimetrie
LM	Lichtmikroskopie
PB	Poisson-Boltzmann
PE	Polyethylen
PF	Partikel Fixierungs Technik
PFA	Perflouralkoxy
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
rcp	random closed packing (zufällig dichteste Packung)
SAXS	Small Angle x-ray Scattering
sc	simple cubic (einfach kubisch)
SLS	Statische Lichtstreuung
TEM	Tunnelelektronenmikroskop
TM	Tapping Mode
TOC	Total Organic Carbonate
TT	Tropfen Trocknungs Technik
WS	Wigner-Seitz
ZÖ	Zweistufige Präparation auf Öl

1 Kolloidale Suspensionen

Ein aus vielerlei Hinsicht faszinierendes Gebiet der Festkörperphysik ist die Physik kolloidaler Suspensionen. Was für den Astrophysiker die Himmelskörper bzw. den Atomphysiker die Atome, sind für Kolloidphysiker in einem Lösungsmittel suspendierte Partikel mit Längenausdehnungen zwischen 10 nm und 10 μm . Ein großer Vorteil dieser Systeme ist die meßtechnische Zugänglichkeit und die Möglichkeiten zur individuellen Modellierung der Partikeleigenschaften. Das Studium von Vielteilchensystemen stellt die experimentelle Alternative zu aufwendigen und letztlich durch verfügbare Rechenleistung beschränkte Computersimulationen [1].

Schon im ausklingenden 19. Jahrhundert beschäftigte daß Verhalten solcher Partikel die Wissenschaft, aber erst nach 1950 stieg das Interesse deutlich an, als man begann neue Techniken zur Synthese von Farben, Kunststoffen, Beschichtungen und Treibstoffen zu entwickeln [2]. Heute trifft man kolloidale Systeme in fast allen industriellen Bereichen an und die zur Charakterisierung entwickelten Meßverfahren sowie das Verständnis der den Partikeln inhärenten Eigenschaften und der daraus resultierenden Wechselwirkungen sind entsprechend weit ausgereift. Das aktuelle Zusammentreffen von Mikrostrukturierung und gezielter Partikelsynthese einerseits und physikalischen Analysemethoden sowie die Ausnutzung von entsprechenden Systemen in Elektronik und Sensorik andererseits, schafft die Plattform für zukünftige Herstellung innovativer und komplexer Nanosysteme mit außergewöhnlichen Eigenschaften [3].

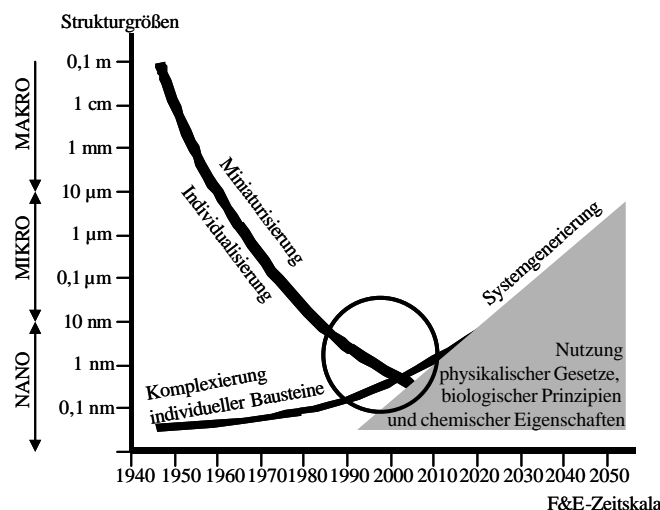


Abbildung 1.1: Die Generierung und Komplexierung von Makromolekülen hat Ihren Ursprung in der Funktionalisierung von Molekülen mit nur wenigen Atomen. Die Miniatursierung physikalischer Meß- und Strukturierungstechniken dringt heute bis in den Bereich der Nanosysteme vor. Die Kombination beider Wege stellt das Potential für die zukünftige Entwicklung dar (nach [3]).

Für analytische Untersuchungen an solchen Systemen ist die Kenntnis möglichst vieler Suspensionsparameter (Größenverteilung, Oberflächenladung, Vernetzung, Ionenstärke) unumgänglich. Gerade Polystyrol Systeme in wäßrigen Elektrolyten haben aufgrund der wohldefinierten Synthesemethoden, in Bezug auf Durchmesser und Oberflächeneigenschaften einen hohen Stellenwert als Modellsystem [4,5].

Die vorliegende Arbeit widmet sich dem Einsatz geladener kolloidaler Partikel zur Präparation verschiedenartiger geordneter Mono- und Multischichten. Dieses globale Ziel wird auf zwei einander ergänzenden Wegen angesteuert. Einerseits werden neue Ansätze zur Charakterisierung kolloidaler Partikel mit elektrokinetischen Methoden verfolgt (Kapitel 2), andererseits werden die so untersuchten Partikel als Modellsysteme in Versuchen zur reproduzierbaren Präparation von Schichtsystemen eingesetzt (Kapitel 3). Im letzten Punkt wurde von uns Neuland betreten, insofern, als bisherige Arbeiten sich praktisch ausschließlich mit den Volumeneigenschaften von suspendierten Partikeln beschäftigt hatten. Die beiden dargestellten Untersuchungsgegenstände sind zudem eng verknüpft mit anderen Arbeiten im Rahmen des SFB 262 „Glaszustand und Glasübergang nichtmetallischer amorpher Materialien“.

Kapitel 2 dieser Arbeit beschreibt zwei fundamentale Techniken zur Bestimmung von Suspensionsparametern. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit einer Suspensionen geladener Partikel ermöglicht die Bestimmung der Anzahl funktioneller Gruppen an der Oberfläche, sowie eine Bestimmung der für die Coulombwechselwirkung zwischen den Teilchen charakteristischen effektiven Ladungszahl. Obwohl eine Vielzahl von Modellen zur theoretischen Beschreibung von Leitfähigkeiten kolloidaler Suspensionen existieren [6,7,8,9], führen unsere umfangreichen Messungen zu einem neuen, äußerst praktikablen Modell der Leitfähigkeit als Funktion der Anzahldichte. Die auf diese Weise geschaffene analytische Basis ermöglicht die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Suspensionen. Die gleichzeitig beobachteten Phasenübergänge, veranschaulichen die Gültigkeit des Modells unabhängig von der beobachteten Phase und motivieren weitere konduktometrische Messungen an unterschiedlichen Systemen in Hinblick auf die analytische Bestimmung der Phasengrenzen.

Die Messung der elektrophoretischen Mobilität gehört ebenfalls zu den etablierten Methoden elektrokinetischer Charakterisierungen kolloidaler Partikel [10]. Zahlreiche kommerzielle Meßgeräte leisten heute in den unterschiedlichsten Laboratorien und industriellen Produktionsanlagen ihren Dienst [11]. Das theoretische Verständnis im Rahmen des sogenannten Standard Elektrokinetischen Modells (SEM) geht zurück auf die Arbeiten von O'Brien and White, welches für beliebige Salzkonzentrationen und Zetapotentiale gültig ist [12]. Die Gültigkeit dieses Modells bei hochgeladenen Systemen mit Oberflächenladungsdichten von mehr als 10^4 Ladungen pro Quadratmikrometer ist jedoch fraglich. Unsere Messungen an vollständig deionisierten Suspensionen und dadurch verursachter starker Coulombwechselwirkung zwischen den Partikeln zeigen signifikante Abweichungen von diesem Modell. Untersuchungen von Garbow zeigen daß selbst im Falles von Einteilchen Systemen die Vorhersagen nach SEM nicht im Einklang mit den Messungen liegen [13]. Die umfangreichen Messungen in

Abhängigkeit von der Konzentration (Ein- oder Vielteilchensystem) sowie des Salzgehaltes (Stärke der Partikel-Partikel Wechselwirkung) werden in 2.2 vorgestellt.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Meßdaten wurden während der 90er Jahre von verschiedenen Arbeitsgruppen und Physikern ermittelt. Insbesondere in den Diplomarbeiten von D. Hessinger und T. Decker sowie in den Dissertationen von N. Garbow, M. Deggelmann und H. J. Schöpe finden sich detaillierte Beschreibungen der verwendeten Meßanordnungen und ergänzende Datensätze.

Doch nicht nur die im Volumen auftretenden Effekte einer Suspension stehen im Fokus dieser Arbeit. Wie in Abbildung 1.1 gezeigt sind die physikalischen Meßmethoden durchaus in der Lage auch die konkrete Struktur von getrockneten Nanosystemen abzubilden. Die Untersuchung strukturgebender Mechanismen und dadurch entstandener geordneter dünner Filme treibt derzeit das Verständnis von Be- und Entnetzungsphänomenen [14] genauso voran wie die Erzeugung von lithographischen Masken [15] und molekularen Beschichtungsverfahren [16,17].

Mit der 1986 von Binning et al. vorgestellten Rasterkraftmikroskopie (AFM) [18] steht der Kolloidphysik ein inzwischen in hoher Qualität auch kommerziell erhältliches Instrument zur Untersuchung von Mikrostrukturen zur Verfügung. Sowohl aufgetrocknete Schichten als auch dispergierte Systeme lassen sich damit mehr oder weniger zerstörungsfrei abbilden [19,20].

Kapitel 3 stellt zunächst verschiedene Lichtstreutechniken zur Bestimmung der Struktur kolloidaler Suspensionen vor und gibt einen Überblick über das Phasenverhalten kolloidaler Suspensionen. In 3.2 wird die für diese Arbeit neu aufgebaute und an die Meßbedingungen angepaßte AFM-Apparatur vorgestellt und die Herstellung und Charakterisierung von kolloidalen Substraten beschrieben. Besonders das Studium der während dem dynamischen Eintrocknungsprozeß beteiligten Kräfte steht hier im Vordergrund. Die Reihenfolge in der Kapillar-, Coulomb- und Gravitationskräfte wirken ist ausschlaggebend für die Struktur der eingetrockneten Suspension.

Im Abschnitt 3.3 werden die Ergebnisse dieser Beobachtungen genutzt, um gezielt kolloidale Monolagen herzustellen. Die angewandte Technik und die Charakterisierung der Lagen werden dokumentiert. Der Einfluß der verwendeten Substrate, sowie die Präparation der Partikel ist maßgebend für die erhaltene Struktur [21,22]. In der Literatur finden sich gerade in den letzten Jahren viele Artikel über Techniken zur Adsorption von kolloidalen Suspensionen, deren Ideen teilweise aufgegriffen wurden [23,24,25,26].

Durch sorgfältige Präparation von Suspension und Substrat läßt sich wie schon in Kapitel 2 gezeigt die Stärke der Wechselwirkung erhöhen. Die Auswirkung einer starken Coulombrepulsion wird im Abschnitt 3.4 untersucht. Doch nicht nur Wechselwirkung sondern auch mehrkomponentige Suspensionen zeigen bei monolagiger Adsorption offene Strukturen. Solche Systeme bieten die Möglichkeit, wie im hier vorgestellten Beispiel durch den Tensidgehalt, variable Strukturen auf Nanometerskala zu generieren. Ihre Anwendung als optische Devices liegt auf der Hand [27].

Neben den wohlgeordneten wurden auch amorphe Mono- und Multilagen als Modellsystem für 2D und 3D Gläser untersucht. Dabei zeigt sich, daß monodisperse Partikel keine amorphe Monolage bilden [28]. Erst die Verwendung polydisperser Partikel, bzw. der Übergang zu bidispersen Proben zeigt den Rückgang der Strukturreichweite. Die in Karlsruhe durchgeführten Kleinwinkel Röntgenstreuungsmessungen an konzentrierten Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) Systemen die glasartige Strukturen aufzeigten, waren Anlaß für AFM Untersuchungen an kompakten Brocken eingetrockneter PS Suspension [29,30]. Der Verlust langreichweitiger Ordnungen wird bestätigt, obgleich die Nahordnung über zwei bis drei Partikelabstände hinweg erhalten bleibt.

Das 4. Kapitel resümiert die Ergebnisse und zeigt darauf aufbauende, weiterführende Ideen auf, die Ausgangspunkt zukünftiger Forschung sein werden. Dabei werden vor allem Messungen zur Partikelstrukturierung in beschränkten Geometrien diskutiert, also mikroskopische Strukturen zur Nanostrukturierung der Partikel eingesetzt.

2 Elektrokinetische Eigenschaften kolloidaler Systeme

Die Wechselwirkung von elektrischen Feldern und elektrisch geladenen Kolloiden ist bei vielen technischen, chemischen und biologischen Prozessen die Ursache mesoskopischer Phänomene. Sie verursacht Transportprozesse in Elektrolyten mit einem komplexen Zusammenspiel der beteiligten Ionensorten. Neben einer Vielzahl grundlegender physikalischer Fragestellungen, die durch das Studium der Wechselwirkung beantwortet werden können, findet man Anwendungen in den unterschiedlichsten industriellen Bereichen wie z.B. Farben und Lacke, Beschichtungen, klinische Diagnostik (Tracerpartikel) und Lebensmittelchemie (Farbstoffe) [31].

Elektrokinetische Meßgrößen kolloidaler Systeme sind unter anderem die Leitfähigkeit (2.1) und die elektrothoretische Mobilität (2.2). Sie liefern den Zugang zu Partikelcharakteristika wie Oberflächenpotential und effektive Ladungen und ermöglichen somit Aussagen über Stabilität und Phasenverhalten kolloidaler Suspensionen. Während bei den Untersuchungen zur Leitfähigkeit die Entwicklung eines einfachen, praktikablen Modells und der Vergleich mit umfangreichen systematischen Messungen im Vordergrund stehen, werden im Abschnitt 2.2 Ergebnisse elektrothoretischer Mobilitätsmessungen mit den Vorhersagen des elektrokinetischen Standardmodells verglichen und die Abweichungen diskutiert. Obgleich eine Erweiterung der Theorie, zur Beschreibung unserer Daten nicht angegeben werden kann, werden die Ursachen analysiert und somit eine Basis für neue Modellrechnungen gelegt.

2.1 Konduktometrie

Kolloidale Suspensionen mit geladenen Teilchen und entsprechenden Ko- und Gegenionen sind komplizierte physikalische Systeme. Eine analytische Erfassung im Sinne einer universalen Theorie, ist bislang nicht möglich. Dieser Abschnitt stellt ein Modell der Leitfähigkeit kolloidaler Suspension vor, mit dem gültige Vorhersagen über den Zusammenhang von Anzahldichte, Salzgehalt und Leitfähigkeit getroffen werden können. Dazu betrachten wir zunächst die Situation in einfachen verdünnten, wäßrigen 1:1 Elektrolyten, wie z.B. HCl. Dort beobachtet man Additivität der Leitfähigkeiten der jeweiligen Ionensorte. Berechnen wird sie als Summe der molaren Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung $\mathbf{I}_{\infty,i}$, multipliziert mit der jeweiligen molaren Konzentration c_i :

$$\mathbf{s} = \sum_i \mathbf{I}_{\infty,i} \cdot c_i = \sum_i e n_i z_i \mathbf{m} \quad (2.1)$$

Dazu äquivalent ist die Definition als Summe über das Produkt von Elementarladung e , Anzahldichte der Ionensorte n_i mit Valenz z_i (hier also 1) und Mobilität μ_i . Die Additivität und der einfach lineare Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Konzentration, motivieren die Bemühungen, ähnliches Verhalten auch bei Kolloiden zu finden und somit eine effiziente Methode zur Konzentrationsbestimmung mittels Konduktometrie zu haben.

Kolloidale Suspensionen stellen aber weitaus kompliziertere Systeme dar, als einfach Elektrolyte. So muß eine Wechselwirkung zwischen den Kolloiden berücksichtigt werden. Will man eine korrekte Summe der beteiligten Ionensorten aufstellen, so stößt man mit der aufgrund der Partikel-Partikel-Wechselwirkung nicht mehr radialsymmetrischen Verteilung der kleinen Gegenionen der Makroionen an die Grenzen der analytischen Beschreibbarkeit. Bislang nicht beschreibbare physische Adsorptionen kleiner Ionen, die zu effektiven Ladungen und entsprechend effektiven Oberflächenpotentialen führen werden besonders bei fremdionenfreien Suspensionen zum Problem. Das kolloidale Suspensionen ein von der Packungsdichte abhängiges Phasenverhalten zeigen, stellt eine weitere, theoretisch nur schwer formulierbare Komplikation dar.

In Abschnitt 2.1.1 wird zunächst die Gleichung (2.1) weiterentwickelt und der erhaltene Ausdruck diskutiert. Daran schließen sich umfangreiche Untersuchungen an, die bei denen die in Gleichung (2.1) auftretenden Parameter Salzgehalt, Partikelanzahldichte und Partikelladung systematisch variiert werden. Die zuvor erhaltene Formel für die Leitfähigkeit (2.5) wird mit den gemessenen Leitfähigkeiten verglichen. Der zur reproduzierbaren Untersuchung von Latexsuspensionen notwendige, präparative Aufwand wird zuvor in Abschnitt 2.1.2 beschrieben.

2.1.1 Leitfähigkeitsmodell

Die Darstellung der Leitfähigkeit als Summe der Eigenschaften aller beteiligter Ionen ist zumindest bei einfachen Elektrolyten, wie oben schon erwähnt seit langem bekannt. 1991 gaben Deggelmann et al. [32] eine empirische Formel zur Beschreibung der Leitfähigkeit kolloidaler Suspensionen an, die ebenfalls von einer unabhängigen Bewegung einer jeden Ionensorte einer Suspension ausgeht:

$$\mathbf{s} = neZ_s^*(\mathbf{m}_P + \mathbf{m}_{H^+}) + c\mathbf{I}_\infty + \mathbf{s}_{H_2O} + \mathbf{s}_B \quad (2.2)$$

wobei n die Partikelanzahldichte, e die Elementarladung und Z_s^* die effektive Ladungszahl ist. Letztere beinhaltet alle Abweichungen von idealer Additivität. μ_P und μ_{H^+} sind die Mobilitäten der Partikel und der protonischen Gegenionen. c ist die molare Konzentration des zugegebenen Elektrolyten mit der molaren Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung \mathbf{I}_∞ . Die Leitfähigkeit des reinen Wassers \mathbf{s}_{H_2O} ist durch das Dissoziationsprodukt von Wasser bei $pH = 7$ gegeben als $-\log_{10}(c_{H^+}c_{OH^-}) = 14$ und \mathbf{s}_B ist die Hintergrundleitfähigkeit nicht identifizierter kleiner Ionensorten. Die Einführung einer effektiven Ladung geht auf Arbeiten von

Schäfer [33] zurück und bedingt einen expliziten Partikelbeitrag in der Beschreibung der Leitfähigkeit.

Die durch Gleichung (2.2) gegebene Salzabhängigkeit und vor allem die daraus resultierende Linearität von $d\mathbf{S}/dc = \mathbf{I}_\infty$ wird in unseren Experimenten nicht beobachtet wie die in 2.1.2 vorgestellten Messungen und Abbildung 2.1 belegen.

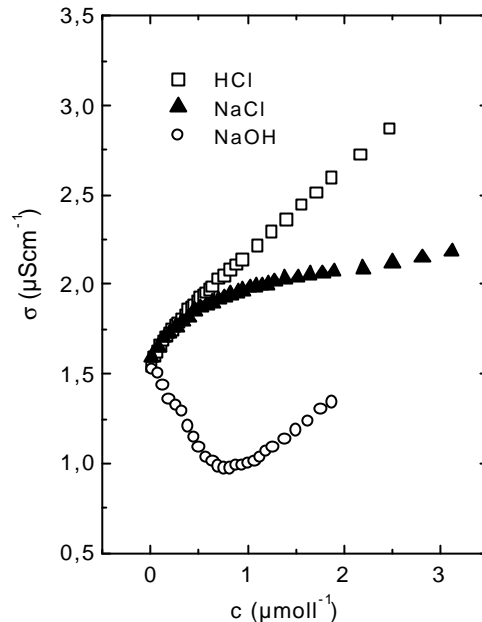


Abbildung 2.1: Leitfähigkeit als Funktion der Konzentration des zugegebenen Elektrolyts. Verwendet wurden PS109 mit $n = 4,36 \mu\text{m}^{-3}$. Während bei Zugabe von HCl der gemäß Gleichung (2.1) erwartete lineare Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet wird, sieht man bei Zugabe von NaCl einen zunächst parallel zur HCl Zugabe verlaufenden Anstieg, der dann aber bei höheren Salzkonzentrationen schwächer wird. Die Abhängigkeit des Übergangpunktes von der Partikelkonzentrationen ist in Abbildung 2.7 zu sehen. Bei Zugabe von NaOH ist ein deutlich nichtlinearer Anstieg zu sehen. (aus [32])

Um dennoch eine einfache aber über einen großen Parameterbereich zutreffende Beschreibung der Leitfähigkeit zu gelangen, nehmen wir, wie Deggelmann, zunächst folgendes an: Die um ein Partikel bestehende elektrische Doppelschicht (EDS) läßt sich in einen äußeren Bereich, der Z_s^* Gegenionen mit der Mobilität μ_+ und einem inneren Bereich der $Z - Z_s^*$ unbewegliche, d.h. an das Partikel gebundene Gegenionen enthält. Die Unbeweglichkeit oder auch Physisorption kann mehrere Ursachen haben. Zum einen können haarige Oberflächen, bei denen Polymerketten wenige Nanometer vom Partikel weg in den Elektrolyten hinausreichen, ein Grund dafür sein [34], zum anderen führen auch nichtspezifische Ionenbindungen zu Schichten von mit dem Partikel mitbewegten kleinen Ionen [6,35]. Wieder andere sehen die Möglichkeit, daß sich die Diffusion der kleinen Ionen in der Nähe der Partikeloberfläche

verlangsamt, verursacht durch deren Wechselwirkung untereinander, aufgrund der erhöhten Konzentration kleiner Ionen [8,9,35].

Das Konzept der Gegenionenkondensation, welches bei Renormalisierungsmodellen [36,37,38] verwendet wird, geht von einer elektrostatischen Bindung der dissoziierten Gegenionen aus. Demnach wäre die numerisch berechnete renormalisierte Ladung Z_{DH}^* sehr nahe an der effektiv transportierten Ladungen in einem Leitfähigkeitsexperiment. Man legt sich dabei jedoch nicht auf immobilisierte kleine Ionen fest, sondern es reicht die Behauptung daß die Translationsfreiheitsgrade von $Z-Z_s^*$ Ionen mit dem Partikel gekoppelt sind und Z_s^* Gegenionen sich weiterhin frei, d.h. mit ihrer Volumenmobilität, bewegen können. Diese Annahme ist nicht neu, sondern wurde schon 1986 von Zukoski und Saville für ein dynamisches Sternschichtmodell der Elektrophorese gemacht, in dem Polarisierungseffekte hinter der elektrophoretischen Scherschicht explizit berechnet wurden [6].

Im Gegensatz zu Deggelmann erlauben wir nun den Austausch kleiner Ionen, von der inneren zur äußeren Schicht bei erhaltener radialer Gesamtladungsverteilung. Gibt man zu einem solchen System Salz hinzu, so können Salzionen bei hinreichend langer Kontaktzeit mit den entsprechend geladenen Gegenionen der inneren Schicht austauschen, während Koionen aufgrund der elektrostatischen Repulsion ohnehin nicht in die innere Schicht gelangen. Zur einfacheren Rechenweise führen wir an dieser Stelle eine Anzahldichte kleiner Ionen pro Partikel M ein, die gegeben ist durch:

$$M = \frac{1000 \cdot c \cdot N_A}{n} \quad (2.3)$$

wobei c die Salzkonzentration, N_A die Avogadrokonstante und n die Anzahldichte der Partikel ist. Die vorhandenen kleinen Ionen mögen verschiedene Mobilitäten besitzen, deren arithmetisches Mittel sich ausdrücken läßt durch:

$$\bar{m}^+ = \frac{\sum m_i^+ M_i^+}{\sum M_i^+} \quad \bar{m}^- = \frac{\sum m_i^- M_i^-}{\sum M_i^-} \quad (2.4)$$

Summiert wird über alle kleinen Ionen i inklusive der Z Gegenionen, wo bei man aber beachten muß, daß im Fall einer Titration aufgrund chemischer Reaktionen die Anzahl überschüssiger kleiner Ionen die pro Partikel vorhanden sind (M) nicht notwendigerweise gleich der Anzahl zugegebener Ionen pro Partikel (M') ist. Setzt man weiterhin die Additivität der Leitfähigkeiten (vgl. (2.1)) voraus, kann man \mathbf{s} schreiben als:

$$\mathbf{s} = ne \left[Z_s^* (\mathbf{m}^+ + \bar{\mathbf{m}}^+) + M (\bar{\mathbf{m}}^+ + \bar{\mathbf{m}}^-) \right] + \mathbf{s}_{H_2O} + \mathbf{s}_B \quad (2.5)$$

Obwohl auf geradliniger Weise aus dem einfachen Modell der linearen Additivität von Leitfähigkeiten verdünnter Elektrolyte abgeleitet, enthält diese Gleichung einen komplexen Zusammenhang zwischen M und n der im folgenden, anhand einiger Simulationen dargestellt wird.

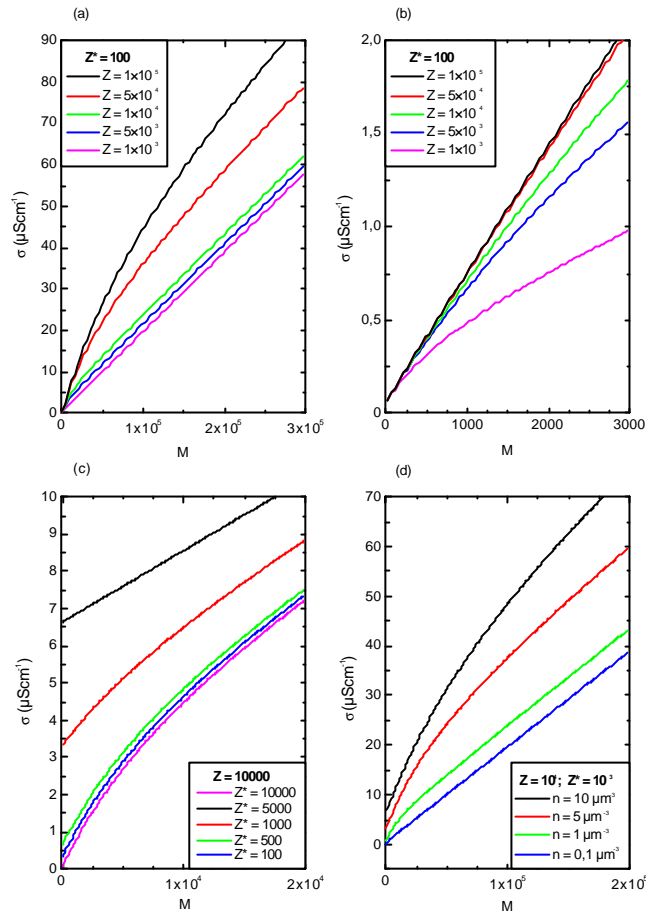


Abbildung 2.2: Ergebnisse der numerischen Berechnungen mittels (2.4) und (2.5). Aufgetragen ist die Leitfähigkeit gegen die Konzentration neutralen Elektrolyts ausgedrückt durch M . Bei den Berechnungen (a)-(c) ist die Anzahldichte $n = 1 \mu\text{m}^{-3}$ konstant. (a) Effektive Ladung Z^* konstant, Anzahl der dissoziierten Ladungen Z nimmt von oben nach unten ab; (b) wie (a) nur über einen kleineren Bereich von M ; (c) Konstantes Z und von oben nach unten abnehmendes Z^* ; (d) Z und Z^* fest, die Anzahldichte n nimmt von oben nach unten ab.

In jedem Teil der Abbildung 2.2 wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ionenkonzentration pro Partikel gezeigt. Abbildung 2.2 (a) zeigt die Variation der Oberflächenladung Z bei konstantem Z^* und n . Im Teil (b) wird noch einmal die selbe Variation, diesmal jedoch nur über einen deutlich kleineren Bereich von M (0-3000). Der für kleine Z linear scheinende Zusammenhang aus (a) zeigt bei sehr kleinen M in (b) einen abknickenden Anstieg. Umgekehrt sieht es für große Z im Bereich kleiner M nach linearem Anstieg aus, der Knick wird erst bei $M \approx 10^5$ sichtbar. Das charakteristische Verhalten erst steiler Anstieg, dann Abschwächung zeigen jedoch alle Parametersätze, wobei der Knickpunkt mit abnehmendem Ladungsverhältnis Z^*/Z sich zu größeren M verschiebt.

Streng lineares Verhalten mit einem kleinen Anstieg, der von der Zugabe von NaCl zu reinem Wasser herrührt wird nur dann beobachtet, wenn das Ladungsverhältnis 1 ist wie die schwarze Kurve von (c) zeigt. Nimmt das Verhältnis ab, entspricht der Verlauf dem, für die Zugabe von HCl zu reinem Wasser erwarteten. Die Abhängigkeit von der Packungsdichte bei konstanter Ladung und konstantem Ladungsverhältnis wird schließlich in (d) dargestellt. Alle Kurven zeigen ein Abknickverhalten, welches für zunehmende n zu höheren M Werten schiebt.

Im Folgenden wird zunächst die Präparationstechnik erläutert, mit deren Hilfe die systematische Messungen von Abschnitt 2.1.3 durchgeführt wurden. Daran schließt sich der Vergleich der Meßwerte mit der Formel für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von den Ionensorten (2.5) an.

2.1.2 Probenpräparation

Bei allen Messungen an kolloidalen Suspensionen ist die Kenntnis und Kontrollmöglichkeit möglichst vieler Parameter wünschenswert. Kommerzielle Proben, wie z.B. die häufig verwendeten von IDC (Interfacial Dynamics Cooperation, Portland, USA), werden in Polyethylen- oder Polypropylen-Behältnissen geliefert. Durch einen an die Synthese anschließenden Dialysiervorgang wird eine schwache Salzkonzentration eingestellt. Immer wieder finden sich in diesen Proben jedoch Reststoffe aus dem Syntheseprozess, Verunreinigungen aus der Atmosphäre (Staubpartikel) und nicht zuletzt nach mehrmaligem Öffnen des Gefäßes auch koagulierte Partikel, die sich im Gewinde und Deckel des Behälters gebildet haben. Aber auch die bei den Messungen verwendeten Gefäße müssen mit großer Sorgfalt gereinigt und befüllt werden, um reproduzierbare Meßbedingungen zu erhalten. Zur Vorbereitung einer Messung an „reiner“ Kolloidsuspension werden folgende Prozeduren angewandt.

2.1.2.1 Verdünnung und Filtration

Die Konzentration der an uns gelieferten Proben liegt zwischen 4% und 50% Feststoffanteil. Für nahezu alle Charakterisierungsmessungen sind Konzentration oberhalb 1% nicht notwendig, bei Lichtstremessungen sogar eher hinderlich. Preßt man kolloidale Suspensionen durch Membranfilter (Cellulose-Acetat), deren Porengröße mindestens fünf Partikeldurchmesser betragen sollte, führt eine hohe Konzentration der Suspension zur schnellen Verstopfung der Poren und entsprechend hohem Partikelverlust. Daher wird die gelieferte Suspension mit Reinstwasser aus einer Milli-Q Anlage (Millipore, Frankfurt) verdünnt und, um eine staub- und koagulatfreie Präparation zu gewährleisten, in einer Laminar-Flow-box mit sanftem Druck* durch einen Membranfilter gedrückt. Die erhaltenen Stammsuspensionen sollten dann

* Der Filter wird auf eine Einmalspritze aufgeflanscht und für die Filtration von 10 ml sollte eine Dauer von 100 s bei möglichst gleichmäßigem Druck eingehalten werden.

Konzentrationen knapp unterhalb 1% haben. Mit ihnen können dann Meßzellen befüllt, bzw. Substrate beschichtet werden. Eine nachfolgende Aufkonzentrierung der gereinigten Stammsuspension ist möglich. Am einfachsten gelingt es durch Verdunstung, was durch vorsichtige Wärmezufuhr beschleunigt werden kann.

2.1.2.2 Entsalzung

Nachdem alle makroskopischen Verunreinigungen durch die oben beschriebenen Prozeduren entfernt wurden kann nun mit Hilfe von Ionentauscher (Amberlite UP604, Rohm&Haas, Frankfurt), der hier verwendete Ionentauscher ist ein Halbleiter Mischbettharz aus hochregenerierten stark sauren Kationenaustauscher und stark basischem Anionentauscher Typ 1 mit Korngrößen zwischen 0,3 und 1,2 mm und einem TOC-Gehalt kleiner 20 ppb [39], die Einstellung des Salzgehaltes erfolgen.

Das ist bei geladenen Partikel von außerordentlich hoher Bedeutung, da die Debyesche Abschirmlänge direkt mit der Anzahl der in der Suspension enthaltenen Ionen verbunden ist. Die einfachste Möglichkeit der Entsalzung besteht in der Zugabe einer kleinen Menge Ionentauscher zur Stammsuspension. Um eine schnellere Entsalzung zu erzielen, kann man einen Taumelrollenmischer oder zumindest eine Drehscheibe mit horizontaler Drehachse verwenden. Durch die ständige Durchmischung von Suspension und Ionentauscher erreicht man schon nach einer Stunde deutlich abgesenkte Leitfähigkeiten.

Ein Problem das immer wieder bei der Verwendung von Ionentauscher auftritt ist die starke Affinität zwischen geladenen Kolloiden und den porösen Ionentauscher Kugeln. Bei Erstkontakt zwischen beiden kann es zu einer drastischen Volumenbruchabsenkung aufgrund von am Ionentauscher haftenden Partikeln kommen, die bis zu 24 Stunden andauern kann. Was dabei genau geschieht ist bislang noch nicht untersucht worden. Durch vorheriges, mehrmaliges Waschen des Ionentauschers mit destilliertem Wasser kann dieses Phänomen vermindert, wenn gleich auch nicht ausgeschlossen werden. Wäscht man den Ionentauscher zudem noch auf Teflonnetzen mit Maschenweiten um 200 μm entfernt man wirkungsvoll Produktionsstaub, zerbrochene Ionentauscherkugeln und andere kleine Verunreinigungen.

Diese Präparationstechnik, auch Standpräparation genannt, ermöglicht keine in situ Leitfähigkeitskontrolle. Ein Nachteil, der vor allem dann verhängnisvoll wird, wenn man Messungen in Abhängigkeit von Partikelanzahldichte oder Salzgehalt machen möchte. Solche Messungen lassen sich gemäß dem von Palberg [40] schon 1992 angegebenen Verfahren zur kontinuierlichen Deionisation durchführen.

Der Aufbau des für die Leitfähigkeitsmessung verwendeten Umpumpkreislaufs ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die verwendeten Gefäße wurden in der mechanischen Werkstatt des Institut für Physik aus Plexiglas gefertigt. Alle Gefäße besitzen Schraubverschlüsse die mit Viton-Dichtringen (Fluorkautschuk) [41] schließen. Im Ionentauschergefäß (IT) befinden sich zum Rückhalt der Ionentauscherkugeln an Ober- und Unterseite Teflonnetze mit 250 μm Maschenweite.

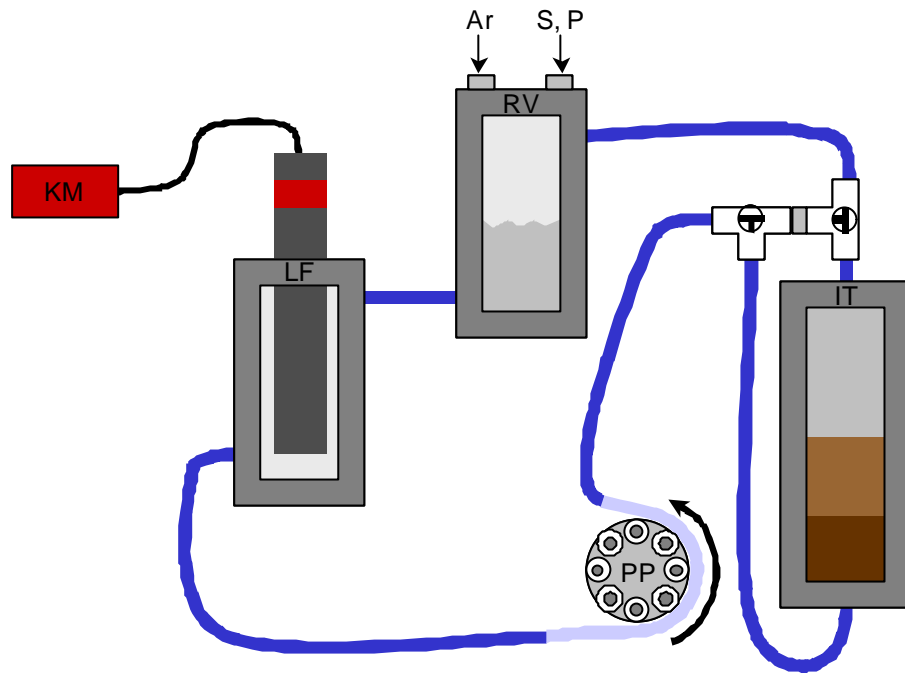


Abbildung 2.3: Umpumpkreislauf mit Peristaltikpumpe (PP), Ionentauschergefäß (IT), Reservoirgefäß (RV) mit der Möglichkeit Schutzgas (Ar), Salz (S) oder Partikel (P) zuzugeben, Leitfähigkeitsmeßzellengefäß (LF) und Konduktometer (KM).

Die Schlauchverbindungen zwischen den Gefäßen und die Hähne zur Umgehung des IT sind ebenfalls aus Teflon (Bohlender, Lauda). Das Reservoirgefäß bietet die Möglichkeit, dem Kreislauf Partikel und Salz zu zufügen. Um Kontaminationen mit der Raumluft zu verhindern, insbesondere die Einlagerung von Calciumionen aus dem Luft CO_2 , wird durch eine zweite Öffnung Argon über die Suspension geleitet. Im Leitfähigkeitsmeßzellengefäß (LF) können je nach Ionenkonzentration unterschiedliche Leitfähigkeitsmeßzellen durch eine Schraubquetschung gehalten werden. Die verwendeten Leitfähigkeitsmeßzellen LTA01 (0,05-1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) und LTA1 (0,001-100 mS/cm) decken den bei den Suspensionen vorkommenden Bereich hinreichend gut ab. Die Ermittlung der Leitfähigkeit erfolgt mittels Konduktometer (KM) (LF531, LF537 oder LF538, WTW, Weinheim), daß vom Prinzip her eine Wheatstonesche Meßbrücke darstellt. Hierbei wird parallel zu einer Suspensionsstrecke, die durch die Zellkonstante gegeben ist ein Wechselstromwiderstand mit veränderlichen Eigenschaften angelegt. Man verändert den Widerstand solange, bis die Stromstärke durch den Widerstand gleich der durch die Suspension ist, da dann auch die ohmschen Anteile der Widerstände gleich sind. Mit dieser Stromstärke errechnet sich die Leitfähigkeit als Produkt von Zellkonstante und Stromstärke geteilt durch die Spannung [42]:

$$s = \frac{I}{U} \cdot K \quad (2.6)$$

Mit dem LF538 ist auch gleichzeitig auch die Bestimmung der Suspensionstemperatur möglich. Was besonders bei nicht temperierbaren Kreisläufen notwendig ist um eine korrekte Temperaturkompensation auf die Referenztemperatur durchführen zu können.

Die Gefäße sind durch Teflonschläuche verbunden, die thermisch aufgebördelt und mit PE-Hohlschrauben angeflanscht werden. Alle Komponenten werden vor dem Zusammenbau einer Reinigung mit Mucosol (Labotec, Wiesbaden) im Ultraschallbad unterzogen. Die Leitfähigkeitsmeßzellen werden getrennt mit Aceton gereinigt.

Angetrieben wird die Suspension durch eine Peristaltikpumpe (KBL, Karlstein). Dazu wird in das Teflonschlauchsystem ein elastisch komprimierbarer Schlauch aus Tygon R3603 eingebracht. Der elliptisch geschliffene Schlauchsattel der Pumpe sorgt für eine pulsationsarme Förderung der Suspension.

2.1.2.3 Lagerung

Die verdünnten und filtrierten Stammsuspensionen werden in Quarzglas-Schraubdeckelgläsern (Supelco, Steinheim) mit Teflondichtung im Kühlschrank bei ca. 6°C gelagert. Damit die Fremdionenkonzentration niedrig gehalten wird, kann ein mit Ionentauscher gefüllter Beutel aus Teflonnetz zugegeben werden und das Luftvolumen im Glas durch Argon ersetzt werden.

Generell ist Sonneneinstrahlung auf oder übermäßige Erwärmung ($T > 28^{\circ}\text{C}$) von, mit Ionentauscher in Kontakt stehender Suspension zu vermeiden. Experimente an Standpräparationen mit Ionentauscher zeigen bei Sonneneinstrahlung deutliche Konzentrationsgradienten in der Nähe des Ionentauschers. Auch die Bildung und der Wachstum von Bakterien wird dadurch gefördert und kann zur starken Koagulat Bildung führen. Bei dunkler und kühler Lagerung hingegen bleiben die Eigenschaften der Stammsuspensionen über Monate und Jahre konstant.

2.1.3 Experimente

Die Experimente wurden über einen langen Zeitraum hinweg an einer Vielzahl von Partikelarten durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Varianten des in 2.1.2.2 beschriebenen Kreislaufs verwendet und die Messungen mit unterschiedlichen Konduktometern durchgeführt. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, wurden Vergleichsmessungen mit den unterschiedlichen elektrischen Komponenten durchgeführt. Insbesondere die Überprüfung von Zellkonstanten und Temperaturkompensationen zeigten keine systematischen Abweichungen der verschiedenen Meßapparaturen.

2.1.3.1 Volumenbruchabhängige Messung der Leitfähigkeit

Bei allen verwendeten Partikelsorten wurden Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Die entsprechenden Meßreihen sind in Abbildung 2.4 als Funktion des Volumenbruchs dargestellt. Ein linearer Zusammenhang zwischen \mathbf{s} und \mathbf{F} ist offensichtlich.

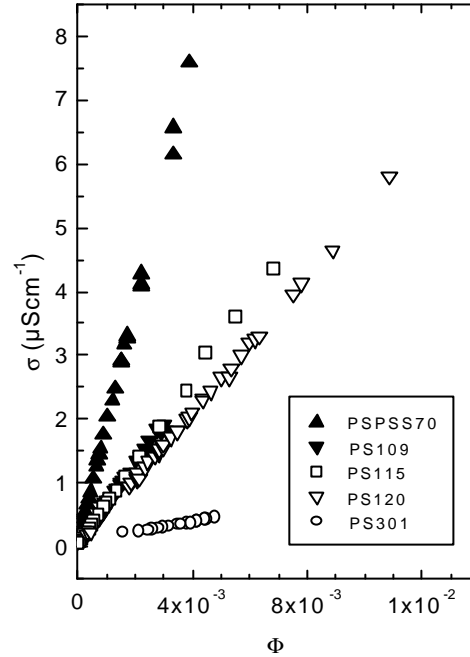


Abbildung 2.4: Volumenbruchabhängigkeit der Leitfähigkeit aller untersuchter Proben. Über einen weiten Bereich von Φ zeigen alle Proben einen linearen Zusammenhang zwischen σ und Φ .

Aus den Geradensteigungen läßt sich die effektive Leitfähigkeitsladung Z_s^* mit Hilfe von (2.5) berechnen: Die Anzahldichte n läßt sich nach folgender Gleichung aus dem Volumenbruch \mathbf{F} berechnen:

$$n = \frac{\Phi}{\frac{4}{3} \cdot \mathbf{p} \cdot a^3} \quad (2.7)$$

wobei a der Partikelradius ist. Da alle Messungen im vollentsalzten Zustand stattfanden, reduziert sich (2.5) zu

$$\mathbf{s} = neZ_s^* (\mathbf{m}_p + \mathbf{m}_{H^+}) + \mathbf{s}_{H_2O} + \mathbf{s}_B \quad (2.8)$$

mit der sich die Geradensteigungen in effektive Ladungszahlen Z_s^* der jeweiligen Partikel-sorte überführen lassen. Auswirkungen von \mathbf{s}_{H_2O} auf \mathbf{s} werden nur bei sehr kleinen Anzahl-dichten und niedrigem Salzgehalt beobachtet. Sehr oft kann \mathbf{s}_{H_2O} gegenüber \mathbf{s}_B vernachlässigt werden. Die Mobilitäten der Partikel wurden in einer Laser-Doppler-Velocimetrie bestimmt, die in 2.2.1 näher vorgestellt wird. Bei hinreichend hohem n kann man von konstan-

ten Mobilitäten ausgehen, die im Bereich $5\text{-}10 \times 10^{-8}$ m^2/Vs liegen [45]. Mobilitäten der Ionensorten finden sich in [43] und sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Mobilitäten verschiedener Ionensorten bei $T = 25^\circ\text{C}$ [43].

Ionensorte	Mobilität (m^2/Vs)
H^+	$36,23 \times 10^{-8}$
OH^-	$20,64 \times 10^{-8}$
Na^+	$5,19 \times 10^{-8}$
Cl^-	$7,91 \times 10^{-8}$

Die Ergebnisse der linearen Regression sowie weitere Daten der Partikel finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2: Eigenschaften der Partikel für die Leitfähigkeitsuntersuchungen. a ist der vom Hersteller angegebene Nominalradius, der meist durch TEM-Messungen bestimmt wird. Auch der pK -Wert wird vom Hersteller angegeben. μ_P ist die Sättigungsmobilität [44,45], N die Anzahl der titrierten Oberflächenladungsgruppen. Z_{PBC} ist die Anzahl der dissoziierten Oberflächenladungen berechnet mit dem PBC-Programm, Z_{DH}^ die renormalisierte Ladungszahl ebenfalls mit dem PBC-Programm berechnet, mit a , N , und pK wie gezeigt bei $\mathbf{F} = 10^{-4}$ und $c_B = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$. Z_s^* ist die nach (2.8) berechnete Leitfähigkeitsladung.*

Probe	a (nm)	pK	μ_P (m^2/Vs)	N	Z_{PBC}	Z_{DH}^*	Z_s^*
PS109	54,5	0,5	$5,0 \times 10^{-8}$	1200 ± 50	1195 ± 40	672 ± 5	510 ± 10
PS115	57,5	0,5	$6,7 \times 10^{-8}$	3600 ± 100	3440 ± 70	777 ± 2	730 ± 10
PS120	60,1	0,5	$6,7 \times 10^{-8}$	3600 ± 100	3460 ± 70	807 ± 2	685 ± 10
PS301	150,5	0,5	$6,8 \times 10^{-8}$	23100 ± 300	21800 ± 300	1888 ± 1	1850 ± 50
FEP(PFOA)78	39,0	4	$5,2 \times 10^{-8}$	75-1400	75-485	72-408	110-372

Die Messungen an den PS109, PS115 und PS120 wurden über einen sehr weiten Partikelanzahl-dichtenbereich von $0,003\text{-}12$ Partikel/ μm^3 durchgeführt (s. Abbildung 2.5 und 2.6). Dabei wurden sowohl fluide als auch kristalline Phasen beobachtet. Die Linearität der Leitfähigkeit bleibt aber bis auf den Fall sehr kleiner Konzentrationen erhalten. Abweichungen bei $n < 0,1 \mu\text{m}^3$ sind in der Hauptsache auf eine geringe Anzahl von Fremdionen durch Verunreinigungen zurückzuführen.

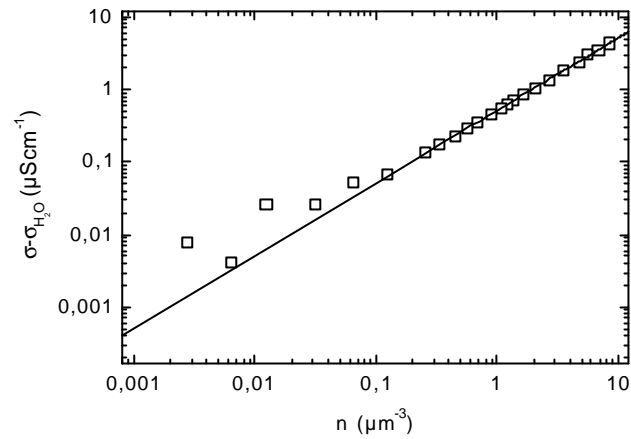


Abbildung 2.5: Doppellogarithmische Darstellung der Leitfähigkeit der PS115 bei kleinen Anzahldichten, korrigiert um den Beitrag von Wasser durch Autoprotolyse. Die Gerade ist ein Fit mit Steigung 1 durch die Daten $n > 0,1 \mu\text{m}^3$. Die Abweichungen unterhalb $0,1 \mu\text{m}^3$ sind die Folge kleinster Verunreinigungen, die meßtechnischen Fehlerbalken liegen bei $0,01 \mu\text{S/cm}$.

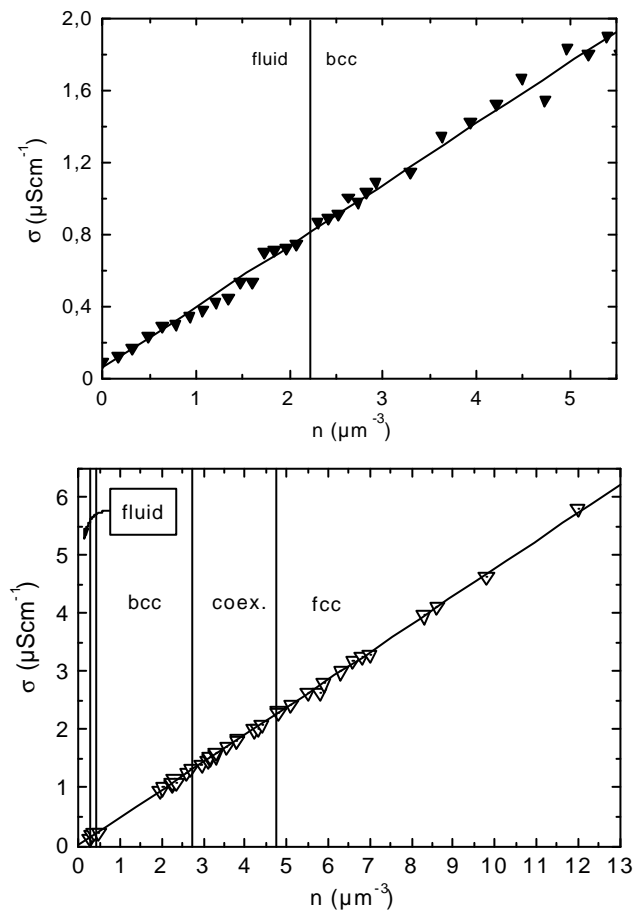


Abbildung 2.6: Linearität der Leitfähigkeit über einen weiten Bereich von Anzahldichten und über den Phasenübergang fluid-kristallin hinweg. Aufgenommen bei den PS109 oben [46] und PS120 unten [47].

Die Daten zeigen die erwartete und auch von anderen Autoren bereits gemessene Linearität. Hier ist jedoch erstmals auch die Unabhängigkeit vom Phasenzustand explizit gezeigt. Diese Beobachtung ist, wenn man z.B. an die Leitfähigkeit in Metallen bei Änderung des Phasenzustandes denkt, unerwartet. Die Messungen belegen jedoch deutlich, daß Gleichung (2.8) erfolgreich zur Beschreibung der Leitfähigkeit einer vollentsalzten Suspension verwendet werden kann.

2.1.3.2 Leitfähigkeitsmessungen in unterschiedlichen Elektrolyten

Die vom Modell geforderte Linearität der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von n wird, wie der vorangegangene Abschnitt zeigte von unseren Partikeln im vollentsalzten Fall erfüllt. Bei der Zugabe von Salz (hier NaCl) steigt die Leitfähigkeit zunächst stark an um dann mit schwächerer Steigung linear zur Salzkonzentration weiter zu steigen. Schon 1996 stellten Sumaru et al. Untersuchungen an Suspensionen von PS-Partikeln vor bei denen diese Abhängigkeiten gefunden wurden. Ihre Beschreibung der Leitfähigkeit, abgeleitet aus dem Modell von Ohshima, Healy und White, welches für salzhaltige Suspensionen gültig ist, erfordert allerdings einen enormen Rechenaufwand [48]. Dennoch beschreiben auch sie den Rückgang der Leitfähigkeitssteigung ab einer bestimmten Salzkonzentration und erklären ihn mit dem Austausch von adsorbierten H^+ Ionen durch zugegebene Na^+ Ionen. D.h. die zusätzliche Abschirmung der Partikel durch Salzionen sorgt für eine breitere Verteilung der Gegenionen und die höhere molare Leitfähigkeit der H^+ Ionen sorgt für einen zunächst sehr starken Leitfähigkeitsanstieg [9].

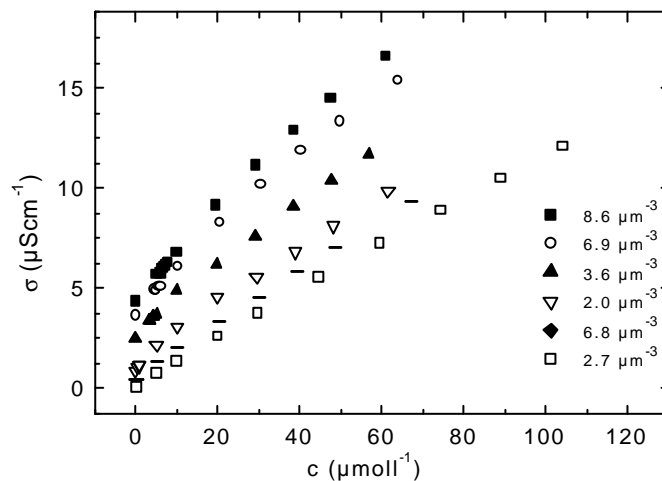


Abbildung 2.7: Leitfähigkeit der PS115 bei verschiedenen Anzahlichten, als Funktion der NaCl-Konzentration. Je geringer die Konzentration der Partikel wird, desto früher wird die Steigung für hohe Salzkonzentrationen erreicht. Bei kleinen Salzkonzentrationen ist die Steigung stärker.

Da wir mit M die Konzentration kleiner Ionen pro Partikel unabhängig von der Ionensorte eingeführt haben (s. (2.3)) sind Gegenionen und zugefügte Elektrolytionen in gleicher Weise in die Beschreibung der Leitfähigkeit integriert. Da nach (2.5) die Leitfähigkeit linear mit der Partikelanzahldichte n steigt, unabhängig von der Elektrolytzusammensetzung, können wir alle Meßwerte in einem Plot M gegen \mathbf{s}/n gemeinsam darstellen. (s. Abbildung 2.8)

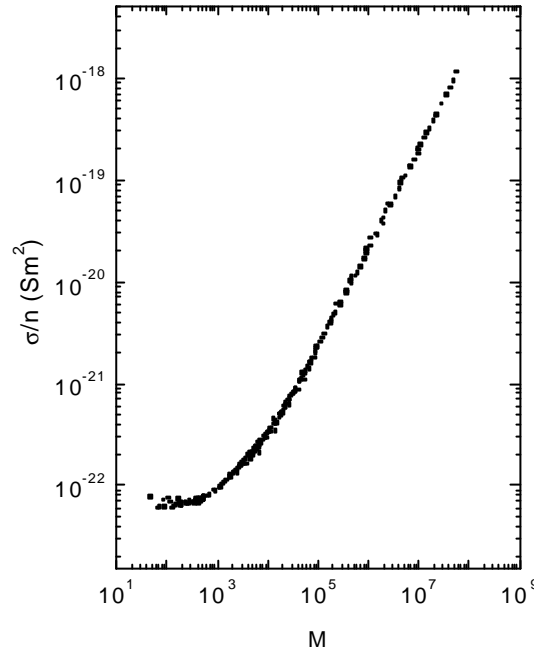


Abbildung 2.8: Die Meßwerte sämtlicher PS115 Messungen (sowohl n - als auch c -abhängig) liegen, aufgetragen als Leitfähigkeitsbeitrag pro Partikel in Abhängigkeit von M auf einer Kurve.

Alle Messungen die an den PS115 durchgeführt wurden fallen in einer einzigen Kurve zusammen. Das untere Ende der M Skala repräsentiert den Fall einzelner Partikel die von einer EDS umgeben sind. Diese Darstellung ergänzt den schon in 2.1.3.1 beobachteten linearen Zusammenhang von Leitfähigkeit und Partikelanzahldichte (Abbildung 2.4 bis 2.6).

Um diese Abhängigkeit von M auch formell herauszuarbeiten greifen wir (2.5) erneut auf und separieren den Partikelbeitrag im vollentsalzten Zustand $\mathbf{s}_0 = neZ_s^* (\mathbf{m}_p + \mathbf{m}_{H^+})$, wobei der Beitrag des Wassers aus der Autoprotolyse im Folgenden als Teil von \mathbf{s}_B betrachtet wird. Somit ist die Gesamtleitfähigkeit:

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}_0 + ne[Z_s^* (\bar{\mathbf{m}}^+ - \mathbf{m}_{H^+}) + M(\bar{\mathbf{m}}^+ + \bar{\mathbf{m}}^-)] + \mathbf{s}_B \quad (2.9)$$

der erste Term des Elektrolytbeitrages wird 0, wenn $\bar{\mathbf{m}}^+ = \mathbf{m}_{H^+}$ wird, was bei kleinen Ladungsverhältnissen Z^*/Z und für $M \ll Z$ der Fall ist. Die Auftragung des Elektrolytbeitrages $(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0)/n$ gegen M sollte demnach für kleine M den gleichen Verlauf wie die Leitfähigkeitskurve bei der Zugabe von HCl zu reinem Wasser haben. Steigert man die Zugabe weiter, so bleibt die Anzahl der Gegenionen erhalten, ihr Beitrag zur Leitfähigkeit wird aber gemäß (2.4) be-

rücksichtigt. Anhand der PS115, bei denen die meisten salzabhängigen Untersuchungen durchgeführt wurden, wird diese Aussage getestet.

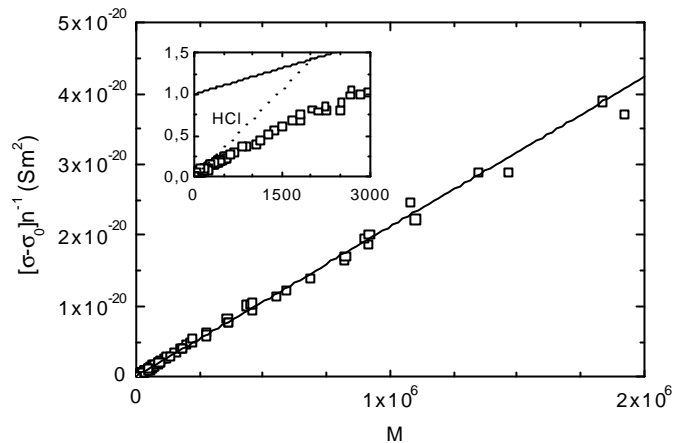


Abbildung 2.9: Leitfähigkeitsverteilung in Abhängigkeit des zugegebenen Elektrolyten M bei den PS115. Die durchgezogene Linie ist ein Fit von (2.2) für NaCl an die Daten für $M > 100$. Der Ausschnitt zeigt die Abweichungen für kleine M , die einen zu einem zu hohen Untergrund führen. Besser trifft die Vorhersage für HCl, die auf gleiche Weise (jedoch $s_B = 0$), als gepunktete Linie eingezeichnet ist.

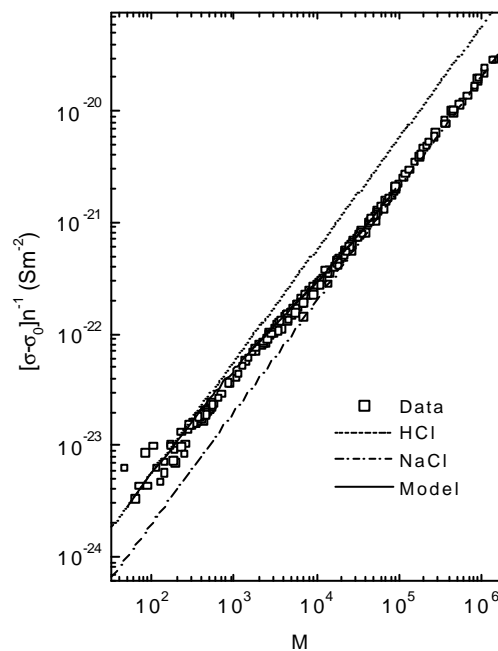


Abbildung 2.10: Doppelt logarithmische Auftragung der gleichen Daten wie in Abbildung 2.9 um den Übergang der beiden begrenzenden Fälle herauszustreichen. Die dicke Linie ist gemäß (2.5) berechnet und an die Daten oberhalb des Übergangs angepaßt.

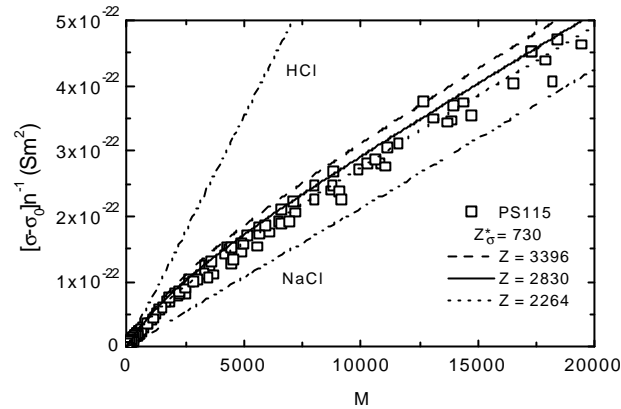


Abbildung 2.11: Bei den hier gezeigten Rechnungen nach (2.4) und (2.5) wurde $Z_s^* = 730$ verwendet. Die dicke Linie entspricht dem Fit aus Abbildung 2.10. Variationen der Anzahl dissoziierter Ladungen Z führen zu einer etwas besseren Übereinstimmung mit den Daten bei kleinem M . Ebenfalls dargestellt sind die Erwartungen für HCl und NaCl nach (2.2) mit $s_B = 0$

Abbildung 2.9 zeigt die Abhängigkeit zwischen $(s - s_0)/n$ und M in doppeltlinearer Auftragung über sechs Größenordnungen in M . Für hinreichend große M folgt die Leitfähigkeit dem erwarteten Zusammenhang für die Zugabe von NaCl zu reinem Wasser. Wie in der Ausschnittsvergrößerung für kleine M ersichtlich, entspricht die Lage der Meßpunkte zu Beginn der M -Skala eher der Geraden für die HCl-Zugabe. In der Doppellogarithmischen Darstellung von Abbildung 2.10 kommt der Übergang der zwischen den beiden Grenzsituation HCl und NaCl-Zugabe deutlich zum Vorschein. Ein Fit von (2.9) zeigt eindrucksvoll wie gut unser Modell in der Lage ist die Meßpunkte und den Übergang zwischen den Grenzbereichen qualitativ zu beschreiben.

Um dafür auch eine quantitative Aussage zu treffen, wird für die Modellrechnungen das aus den n -abhängigen Messungen gewonnene Z_s^* verwendet und ausschließlich die Anzahl dissoziierter Ladungen Z variiert. Ein Fit an alle Daten aus Abbildung 2.10 liefert $Z = 2830$. Schaut man jedoch auf den Bereich kleiner M (Abbildung 2.11), sieht man eine deutliche Abweichung der Daten nach unten. Variationen von Z zu kleineren Werten zeigen, daß ein Wert von 2264 die Daten deutlich besser beschreibt als der ursprüngliche Fit. In Hinblick auf das Ladungsverhältnis Z^*/Z bedeutet dies, daß der Dissoziationsgrad im Bereich kleiner M geringer sein könnte, was sowohl den Oberflächen pH-Wert erniedrigen, als auch die Elektrolytzusammensetzung verändern würde.

Ebenfalls denkbar ist eine Variation der effektiven Ladungszahl (diese wird von uns gem. 2.1.3.1 als konstant angenommen) als Funktion von M . Derzeit beinhaltet das Modell keine solche direkte Abhängigkeit, sondern geht von einem konstanten Verhältnis von Z^*/Z aus.

Zukünftige Messungen mit geringerer Streuung der Meßwerte bei hohen Salzkonzentrationen werden zeigen, wie die Abweichung der Daten von den Fitkurven zu erklären ist.

2.1.3.3 Variation der Oberflächenladung

Die an entsprechende funktionale Oberflächengruppen gebundene Ladungszahl Z zu variieren ist schwierig. Anders als bei Konzentrationsveränderungen oder Salzzugaben muß hier eine chemisch Eigenschaft des Partikels selbst verändert werden. Ideen von Okubo [49,50] folgend könnte man ein Assoziationsgleichgewicht einführen, bei dem Gegenionen an die Oberfläche gebunden werden und dadurch die Oberflächenladungszahl reduzieren. Leider finden sich nur sehr wenige systematische Untersuchungen zu Variationen der Oberflächenladung bei fester Partikelgröße und -konzentration [44,51].

Die Leitfähigkeitsmessungen an den FEP(PFOA)78, die von der Gruppe von Degiorgio synthetisiert und von Palberg et al. bereits 1994 durchgeführt wurden, werden in dieser Arbeit verwendet um die Verträglichkeit mit unserem Modell zu testen. FEP(PFOA)78 ist ein Tetrafluorethylen Copolymer mit Hexafluorpropen. Zusätzlich zu einer kleinen Menge perfluorierter Carboxyl Gruppen wurden die FEP Kugeln mit einem stark physisorbierenden perfluorinierten anionischen Lösungsmittel, Perfluoro-Oktan-Säure (PFOA) ladungsstabilisiert, welches nur bei pH -Werten oberhalb 7 wasserlöslich ist [44,52,53]. Beim Kontakt der FEP(PFOA)78 mit Ionentauscher wurde eine Abnahme der adsorbierten ionischen Gruppen um mehr als eine Größenordnung innerhalb von vier Tagen beobachtet. Der Prozeß ist zwar irreversibel, bietet aber, da er sehr langsam stattfindet, die Möglichkeit während der Desorption Leitfähigkeitsmessungen durchzuführen und somit Partikel konstanter Größe bei konstanter Anzahldichte zu untersuchen.

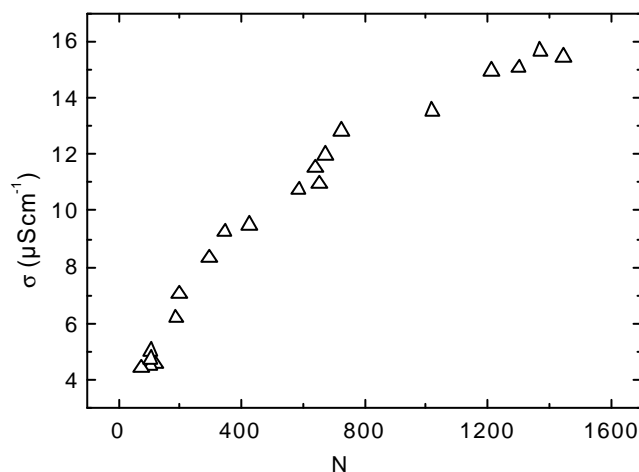


Abbildung 2.12: Leitfähigkeit der vollentsalzten FEP(PFOA)78 in Abhängigkeit der Anzahl titrierter Oberflächengruppen N bei konstanter Anzahldichte $n = 6,3 \cdot 10^9 \text{ m}^{-3}$. (aus [53])

Um die Desorptionsgeschwindigkeit niedrig zu halten, wurde bei den salzabhängigen Messungen keine Deionisation zwischen den Meßpunkten durchgeführt, sondern die Salzmenge um den natürlichen Eintrag aufgrund von Kreislaufparametern, korrigiert.

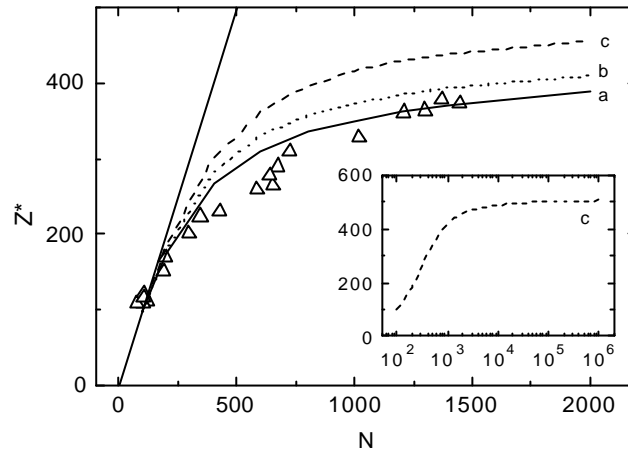


Abbildung 2.13: Effektive Ladungszahl, berechnet aus der Leitfähigkeit, als Funktion der titrierten Ladungszahl der FEP(PFOA)78. Die durchgezogene Linie stellt den linearen Zusammenhang für $Z^* = N$ dar. Die drei Modellrechnungen wurden bei einem Volumenbruch $\mathbf{F} = 0,016$ und a) $pK = 4,0$, $c_B = 2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$; b) $pK = 4,0$, $c_B = 1 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$; c) $pK = 2,3$, $c_B = 2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$ durchgeführt. Der Ausschnitt zeigt für den Fall c) Berechnungen über 6 Größenordnungen. Ab $N > 10^5$ erreicht die effektive Ladungszahl einen Plateauwert.

In Abbildung 2.12 sind die vollentsalzten Leitfähigkeiten der FEP(PFOA)78 Probe in Abhängigkeit von N dargestellt. Die entsprechenden Z_s^* sind in Abbildung 2.13 gegen N aufgetragen, zeigen jedoch nur für sehr kleine Werte eine lineare Beziehung. Schon bei Werten oberhalb 370 setzt ein Sättigungsverhalten von Z_s^* ein, ohne jedoch einen Plateauwert zu erreichen. Erst Simulationen mit dem PBC-Programm verdeutlichen den charakteristischen Zusammenhang zwischen Z_s^* und N . Ab $N > 10^5$ kann man von einem Plateauwert sprechen.

2.1.3.4 NaOH Titration

Von besonderem Interesse für die Partikel Charakterisierung ist die Titration einer kolloidalen Suspension mit NaOH. Aus der Aufnahme der NaOH-konzentrationsabhängigen Leitfähigkeitskurve lassen sich alle drei Ladungszahlen N , Z und Z_s^* bestimmen.

Bei der Zugabe von NaOH zu einer vollentsalzten kolloidalen Suspension kommt es zunächst zu einem diffusiven Austausch von Na^+ -Ionen mit den an den Partikeln physisorbierten H^+ -Ionen. Die in den Elektrolyten wandernden H^+ werden durch die OH Gruppen neutralisiert. Eine Veränderung der Leitfähigkeit bei dieser anfänglichen Zugabe von NaOH, ist somit nur

durch den Austausch der H^+ - durch Na^+ -Ionen am Partikel zu erklären. Das Absinken der Leitfähigkeit folgt aus der geringeren Mobilität des Natriums. Die Anzahl überschüssiger kleiner Ionen pro Partikel M bleibt folglich bei null. Schon in Abbildung 2.1 war dieses Verhalten bei der Titration der PS109 deutlich zu erkennen.

Erst wenn alle H^+ -Ionen am Partikel ausgetauscht wurden und weitere NaOH zugegeben wird, enthält auch der Elektrolyt zusätzliche positive und negative Ionen, die einen Leitfähigkeitsanstieg bewirken. Da bei allen funktionellen Gruppen das H^+ ausgetauscht wird, gilt für M :

$$M = M' - N \quad (2.10)$$

Bei der Berechnung der mittleren Ionenmobilitäten muß M' wie folgt berücksichtigt werden:

$$\bar{m} = \frac{(Z - M')m_{H^+} + M'm_{Na^+}}{Z} = m_{H^+} + \frac{M'}{Z} \Delta m \quad (2.11)$$

mit

$$\Delta m = m_{Na^+} - m_{H^+} \quad (2.12)$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Gleichung für die Leitfähigkeit vollentsalzter Suspensionen (2.8) ein, ergibt sich folgender Ausdruck für die Abnahme der Leitfähigkeit bei Zugabe von NaOH:

$$s = s_0 + neM' \frac{Z_s^*}{Z} \Delta m + s_B \quad (2.13)$$

Die Anfangssteigung dieser Gleichung, ds/dM' hängt also nicht nur vom Unterschied der Mobilitäten der kleinen Ionen Δm und der Anzahldichte sondern genauso auch vom Verhältnis der Ladungen Z_s^*/Z ab. Damit bietet eine Leitfähigkeitstitration nicht nur Zugang zu N sondern auch zu den beiden Ladungszahlen. Die FEP(PFOA)78 bieten aufgrund ihrer variablen Ladungszahlen hierfür ein ideales Modellsystem. Bei einer Vielzahl von Titrations wurde die Anzahl der Oberflächenladungsgruppen N aus dem Schnittpunkt der Anfangs- und Endsteigung ermittelt (s. Abbildung 2.14).

Aus dem Anfangsgefälle der Kurven in Abbildung 2.14 kann über (2.13) das Ladungsverhältnis Z_s^*/Z bestimmt werden. In Abbildung 2.15 ist es gegen N aufgetragen. Wie auch schon aus Abbildung 2.13 ersichtlich sinkt es für große Werte von N bis zu einem Wert um 0,2 ab. Widersprüchlich hingegen ist die Lage der ersten drei Datenpunkte, die über der 1 liegen, die keine Folge von Meßfehlern sein kann (vgl. dazu Abbildung 2.14). Der Grund ist vielmehr, in der Chemie der Suspension zu suchen.

Nimmt man an, daß beim Austausch der Gegenionen ebenfalls eine Reihe von funktionellen Oberflächengruppen desorbieren, müßte man diese in der Berechnung der Mobilität berücksichtigen. Obwohl perfluorinierte Säuren in protonischer Form nicht wasserlöslich sind, können sie sich in Verbindung mit Na^+ in kleinen Mengen lösen.

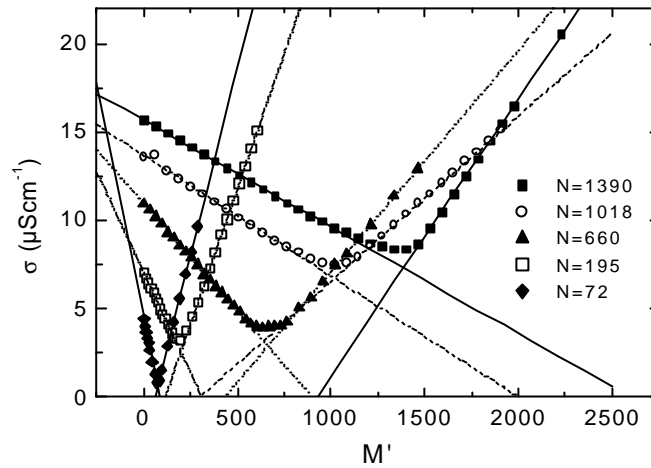


Abbildung 2.14: Ausgewählte Titrationskurven der FEP(PFOA)78. Die Leitfähigkeit σ ist aufgetragen gegen die Anzahl hinzugefügter Na^+ pro Partikel. Je länger die Partikel in Kontakt mit Ionentauscher standen, desto geringer wird die Anzahl titrierbarer Oberflächengruppen.

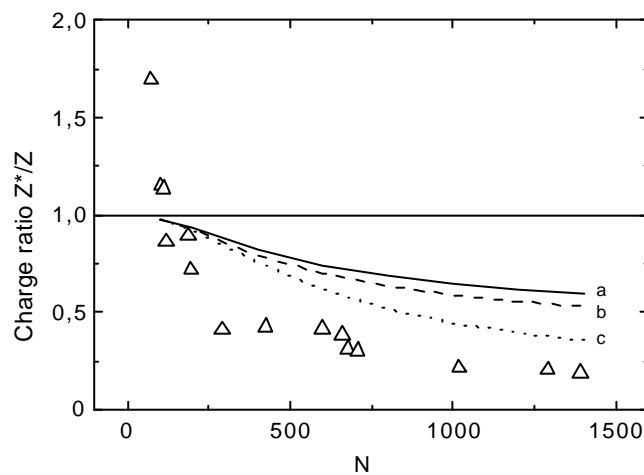


Abbildung 2.15: Vergleich der gemessenen Ladungsverhältnisse mit Berechnungen für $F=0,016$, $a=39 \text{ nm}$ und a) $pK=4,0$, $c_B=2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$, b) $pK=4,0$, $c_B=1 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$ und c) $pK=2,3$, $c_B=2 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ l}^{-1}$. Wie erwartet sinkt das Ladungsverhältnis für größer werdende N . Die Überhöhung bei kleinen N lässt sich durch freies Tensid mit $\tilde{m} > m$ erklären.

Die freien Tenside tragen nun zwar nicht zu einer Verschiebung des Äquivalenzpunktes bei, vorausgesetzt man führt vor Erreichen des Äquivalenzpunktes keine, die freien Tenside entfernende Deionisation durch, jedoch besitzen sie eine von der Partikelmobilität abweichende Mobilität \tilde{m} . Ist $\tilde{m} > m$ kann der Rückgang von Ladung und Mobilität der Partikel nicht nur kompensiert sondern durch entsprechende Verteilung des Tensids umgekehrt werden. Bei hohen Partikelladungen hingegen wäre dieser Effekt aufgrund der schlechten Löslichkeit der Tenside nicht sichtbar.

Weit oberhalb des Äquivalenzpunktes, wenn alle Protonen durch Na^+ ersetzt und anschließend durch OH^- neutralisiert wurden, gilt für die Leitfähigkeit:

$$\mathbf{s} = ne[Z_s^*(\mathbf{m}_p + \mathbf{m}_{\text{Na}^+}) + M(\mathbf{m}_{\text{OH}^-} + \mathbf{m}_{\text{Na}^+})] + \mathbf{s}_B \quad (2.14)$$

Gegenionen und weiterhin zugefügte Kationen sind gleich und man erwartet keine Nichtlinearität von \mathbf{s} in Abhängigkeit von M . Die gemessene Steigung bei großen M sollte der Steigung bei Zugabe von NaOH zu reinem Wasser gleichen. Doch schon aus Abbildung 2.14 ist deutlich, daß die Endsteigung, zumindest bei den von uns realisierten Konzentrationen von NaOH pro Partikel, von N abhängt.

Auch ein Vergleich der molaren Leitfähigkeiten mit dem Literaturwert für $\lambda_{\infty, \text{NaOH}} = 247,7 \times 10^{-4} \text{ Sm}^2/\text{mol}$ [54], zeigt diese Abweichung für kleine N . In sind die entsprechenden Werte für alle FEP(PFOA)78 und die PS115 und PS301 Proben dargestellt. Während sich die Werte der FEP(PFOA)78 langsam dem Literaturwert nähern, treffen die Polystyrol Proben den Wert sehr gut. Die Ladungsverhältnisse der PS-Proben überschreiten den einen Wert von 0,25 jedoch nie. Die Gültigkeit unseres Modells bei kleinen M und N bleibt auch in Hinblick auf die molare Leitfähigkeit problematisch.

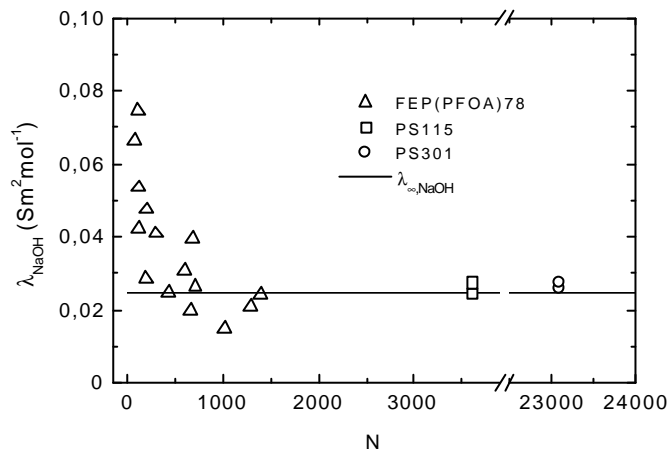


Abbildung 2.16: Molare Leitfähigkeit von NaOH , berechnet aus den Steigungen der Titrationsgeraden oberhalb des Äquivalenzpunktes. Die durchgezogene Linie repräsentiert den Referenzwert bei infinitesimaler Verdünnung und $T = 25^\circ\text{C}$. Während alle PS Proben den Referenzwert erreichen, wird er von der FEP(PFOA)78 erst für $N > 500$ erreicht.

Mit unserer oben eingeführten Überlegung zur Desorption der Tenside der FEP(PFOA)78, läßt sich (2.14) jedoch modifizieren. Erlaubt man die Desorption von S Tensidmolekülen pro Partikel bei hinreichend großem $p\text{H}$ und nimmt man für kleine N ein Ladungsverhältnis nahe 1 an ($Z_s^* = Z$), so kann man (2.14) schreiben als:

$$\begin{aligned} \mathbf{s} &= ne[(Z - S)(\mathbf{m}_p + \mathbf{m}_{\text{Na}^+}) + S(\mathbf{m}_p + \mathbf{m}_{\text{Na}^+}) + M(\mathbf{m}_{\text{OH}^-} + \mathbf{m}_{\text{Na}^+})] + \mathbf{s}_B \\ &= ne[Z(\mathbf{m}_p + \mathbf{m}_{\text{Na}^+}) + S\Delta\mathbf{m} + M(\mathbf{m}_{\text{OH}^-} + \mathbf{m}_{\text{Na}^+})] + \mathbf{s}_B \end{aligned} \quad (2.15)$$

mit $\Delta m = m_+ - m_-$ dem Mobilitätsunterschied von Tensid und Partikel. Somit steigt die Leitfähigkeit bei großen M stärker an, als man aus der Zugabe von NaOH zu reinem Wasser erwarten würde. Der Anstieg ist proportional zur Anzahl desorbierter Tensidmoleküle und durch die begrenzte Löslichkeit der Tenside, im Falle großer Z vernachlässigbar.

Um die Universalität dieser Modifikation (2.15) zu zeigen, stehen noch weitere Test mit Tensiden bekannter Mobilität aus. Die Möglichkeit somit über die Leitfähigkeit die Adsorptions- und Desorptionskinetik von Kolloid-Tensid-Systemen zu studieren bietet einen meßtechnisch einfachen Zugang zu komplizierten chemischen Prozessen. Ebenso bedingt diese Interpretation die Berücksichtigung von beiden Ionensorten, kleinen Ionen und Makroionen, bei der Beschreibung der Leitfähigkeit.

2.1.4 Ergebnisse

Es wurden umfangreiche Messungen an Mischungen aus 1:1 Elektrolyten und geladenen Kolloiden ($10^2 < Z < 10^4$), über einen weiten Bereich von unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen und Partikelanzahldichten durchgeführt. Darunter waren sowohl Systeme bei denen die Partikel als praktisch isolierte Teilchen zu betrachten waren, als auch fluid und kristallin geordnete Suspensionen. Praktisch alle Daten konnten mit dem in 2.1.1 entwickelten Modell beschrieben werden, daß von einer Additivität der Leitfähigkeit aller beteiligter Ionensorten ausgeht. Die gesamten Wechselwirkungen zwischen Makroionen und kleinen Ionen können in der effektiven Ladungszahl Z_s^* berücksichtigt werden, die in der selben Größenordnung wie die renormalisierte Ladungszahl Z_{DH}^* liegt, die das Resultat von PBC Modellrechnungen ist (2.1.3.1). Z_s^* ist partikelspezifisch und unabhängig von c und n .

Das Modell geht von einer Teilung der EDS in einen inneren nichtleitenden und einen äußeren Teil mit Volumenmobilität aus. Um unsere Daten korrekt beschreiben zu können, erlauben wir, abweichend von Deggelmans Modell, den Austausch von Gegenionen zwischen beiden Schichten. Dadurch gelingt uns die korrekte Beschreibung der Packungsdichteabhängigkeit, sowie die Beschreibung der Linearität in M für unveränderliche EDS (z.B. bei HCl oder NaOH Zugabe nach dem Äquivalenzpunkt). Die erwartete Nichtlinearität in M bei Zugabe neutraler Elektrolyte (z.B. NaCl) wird ebenfalls beschrieben (2.1.3).

Aus den Titrationskurven von Kolloiden mit chemisch gebundenen Oberflächenladungen lassen sich, bei niedrigem Salzgehalt, drei relevante Ladungszahlen mit unserem Modell ableiten: Die Anzahl der Oberflächenladungsgruppen N folgt aus dem Schnittpunkt von Anfangs- und Endsteigung (Abbildung 2.14), die effektive Ladungszahl Z_s^* aus der Leitfähigkeit im vollentsalzten Fall (Abbildung 2.4) und aus der anfänglichen Steigung läßt sich das Ladungsverhältnis Z_s^*/Z bestimmen und somit die Anzahl dissoziierter Ladungen Z berechnen (Abbildung 2.2).

2.2 Elektrophorese – Mobilität kolloidaler Partikel

Die Untersuchung elektrokinetischer Eigenschaften kolloidaler Systeme bietet, wie schon das vorangegangene Kapitel gezeigt hat, einen sehr zuverlässigen Zugang zu unterschiedlichen Suspensionscharakteristika. Während die Konduktometrie im Prinzip den Wechselstromwiderstand einer Suspension mißt und diese dabei im Prinzip nicht beeinflußt, werden bei der Elektrophorese die elektrisch geladenen Komponenten einer kolloidalen Suspension, durch starke elektrische Felder zu einer gerichteten Bewegung gezwungen. Der Quotient aus Geschwindigkeit und elektrischer Feldstärke wird als Mobilität der Partikel wie folgt definiert:

$$\mathbf{m} = \frac{v}{E} \quad (2.16)$$

Auf dieser einfachen Gleichung bauen heute eine Vielzahl von Analysegeräten auf, die in praktisch allen industriellen Bereichen zu finden sind. Dort werden Mobilitätsmessungen hochkonzentrierter Suspensionen zur Ermittlung von Stabilitätskriterien herangezogen. Im biologischen und medizinischen Sektor werden vor allem Bestimmungen des Zetapotentials, welches aus der Mobilität errechnet wird, zum Studium komplexer Transportphänomene im lebenden Organismus verwendet. Nicht nur die Vielzahl somit analysierbarer Systemeigenschaften sondern auch die Möglichkeit, nahezu identische Meßmethoden sowohl in technischen, biologischen, chemischen als auch physikalischen Systemen anzuwenden, verdeutlicht die exponierte Stellung dieser Meßmethoden [55].

Schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts gab es theoretische Ausdrücke zur Bestimmung der Mobilität in Abhängigkeit des Potentials. Allerdings war für die damaligen Modelle eine wichtige Voraussetzung, daß entweder sehr dünne EDS oder sehr dicke EDS das Partikel umgeben [56,57]. Etwas später kombinierte Henry beide Bereiche in einer Formel [58], die damit auch Retardationseffekte aufgrund der EDS berücksichtigte und das Potential der geladenen Kugeln als Zetapotential beinhaltet, wodurch eine Beschreibung der Mobilität über einen deutlich größeren Parameterbereich möglich wurde:

$$\mathbf{m} = \frac{2\epsilon\epsilon_0 z}{3\mathbf{h}} \left[1 + \frac{(\mathbf{k}a)^2}{16} - \frac{5(\mathbf{k}a)^3}{48} - \frac{(\mathbf{k}a)^4}{96} + \frac{(\mathbf{k}a)^5}{96} + \left(\frac{(\mathbf{k}a)^4}{8} - \frac{(\mathbf{k}a)^6}{96} \right) \exp(\mathbf{k}a) \int_{\infty}^{\mathbf{k}a} \frac{\exp(t)}{t} dt \right] \quad (2.17)$$

dabei sind $\epsilon\epsilon_0$ die dielektrische Permittivität von Wasser, \mathbf{h} die Viskosität der Suspension, a der Radius der Partikel und \mathbf{k} die Debyesche Abschirmlänge, die folgendermaßen definiert wird:

$$\mathbf{k}^2 = \frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \sum_i n_i z_i^2 \quad (2.18)$$

mit der thermischen Energie $k_B T$, der Elementarladung e , der Anzahldichte n_i und der Valenz der kleinen Ionen z_i . Gleichung (2.17) gilt für beliebige Zetapotentiale und interpoliert zwischen den Bereichen $\mathbf{k}a \gg 1$ (von Smoluchowski) und $\mathbf{k}a \ll 1$ (Hückel).

Betrachtet man Partikel mit ausgedehnter EDS so muß man einen weiteren Effekt berücksichtigen, der bremsend auf das Partikel wirkt. Die elektrische Relaxation ist die Kraft die entsteht, wenn durch die Bewegung des Partikels die Schwerpunkte von Partikel und EDS gegeneinander verschoben werden. Diese bremsende Kraft ist zwar kleiner als die Reibungskraft nach Stokes jedoch eben so merklich wie die elektrische Retardation durch die elektrische Wechselwirkung der kleinen Ionen mit dem bewegten Partikel.

Bei dem Versuch immer genauer die Wechselwirkung rund um das Partikel besser zu verstehen, spielt das Potential der Kugeln die Hauptrolle. Während Henry in seiner Theorie von nicht wechselwirkenden Teilchen Reibungs- und Retardationskräfte sowie ein äußeres Feld berücksichtigen konnte, blieb es anderen überlassen auch noch die Relaxationskräfte zu implementieren. Durch numerische Berechnungen gelang es Booth [59], Wiersema *et al.* [60] und O'Brien und White [12] den Verlauf des Zetapotentials, in Abhängigkeit von $\mathbf{k}a$ zu berechnen. Eine starke, aber auch komplexe Abhängigkeit zwischen Mobilität, Salzkonzentration und Zetapotential wird bei allen Vorhersagen erwartet. Die Einführung des Zetapotentials ist zwar notwendig um die Trennung zwischen innerer, mit dem Partikel mit bewegter Doppelschicht und äußerer EDS zu machen, sie wirft aber auch eine Reihe von Fragen auf. Zum einen ist die Annahme einer scharfen Grenze zwischen innerer und äußerer EDS nur eine grobe Näherung der realen Verhältnisse, die durch eine Geschwindigkeitsverteilung besser zu beschreiben wäre, zum anderen wird dadurch ein neuer Radius definiert, der größer als der aus der dynamischen Lichtstreuung bestimmbar sein muß, aber letztlich nicht exakt positioniert werden kann.

Zur dimensionslosen Auftragung der Mobilität gegen $\mathbf{k}a$ verwendet man reduzierte Mobilitäten und Potentiale:

$$\mathbf{m}_{red} = \frac{2}{3} \frac{\mathbf{h}}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \mathbf{m}, \quad \mathbf{z}_{red} = \frac{e}{k_B T} \mathbf{z} \quad (2.19)$$

In Abbildung 2.17 sind die Mobilitäten als Funktion von $\mathbf{k}a$ bei verschiedenen Zetapotentialen eingetragen.

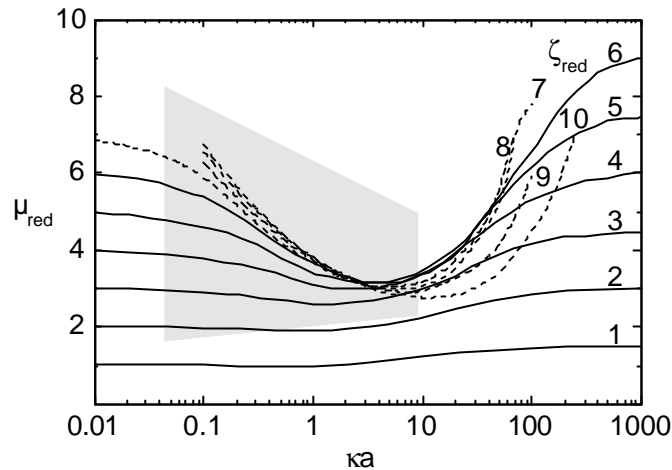


Abbildung 2.17: Vergleich der theoretischen Vorhersagen für die reduzierte Mobilität mit dem Bereich der experimentell gefundenen Mobilitäten (schattierter Bereich) als Funktion von ka . Die Vorhersagen für verschiedene Zetapotentiale, die auch Relaxationseffekte berücksichtigen, sind als durchgezogene Linien [60] und gestrichelte Linien [12] eingetragen. Mehr als 30% unserer Meßdaten liegen außerhalb des, mit den Theorien zugänglichen Bereiches.

Alle Kurven für Zetapotentiale $\zeta_{red} > 3$ zeigen ein Minimum bei ka Werten zwischen 1 und 10, daß um so tiefer wird, je höher das Zetapotential steigt. Grund dafür sind Relaxationseffekte, also eine Verzerrung der EDS durch ein äußeres elektrisches Feld. Die Folge ist die Reduzierung der lokalen Feldstärke und eine somit sinkende Mobilität der Partikel. Aus den Modellrechnungen ergibt sich eine obere Grenze der Mobilitäten von 4 im Bereich $0,5 \ll ka \ll 20$, die zumindest in den Messungen von Russel et al. [61] experimentelle Bestätigung findet. Bekannt sind aber auch eine Reihe von Messungen, bei denen Abweichungen von diesen Vorhersagen und dementsprechend hohe Mobilitäten im ka Bereich um 1 gefunden wurden.

Der folgende Abschnitt 0 beschreibt unsere präzise Methode zur Ermittlung der elektrophoretischen Mobilität. Daran schließen sich die systematischen Messungen an vier Modellsuspensionen geladener Kolloide an. Abschnitt 2.2.3 zeigt verschiedene Erklärungsmodelle auf, die in 2.2.4 zusammengefaßt werden.

2.2.1 Laser Doppler Velocimetrie

Die einfachste Methode elektrophoretische Mobilitäten zu bestimmen ist, die Partikel mittels Mikroskop und Längenmaßstab zu beobachten und bei bekannter Feldstärke die Geschwindigkeit durch Zeitmessung zu bestimmen. Bei hinreichend vielen Messungen reicht die Statistik für eine genaue Geschwindigkeitsangabe aus. Voraussetzung für eine solche Messung

sind jedoch ausreichend große Partikel, in einer Konzentration die es ermöglicht einzelne Partikel zu beobachten.

Die schon bei den Leitfähigkeitsmessungen verwendeten PS115 und PS301, sind für eine optische Beobachtung aufgrund ihrer Größe nur schlecht geeignet und erfordern eine andere Meßmethode. Wohl etabliert auf dem klassischen Gebiet der elektrokinetischen Charakterisierung kolloidaler Suspensionen ist die Laser Doppler Velocimetrie (LDV).

Wie schon aus dem Namen hervorgeht, handelt es sich bei der LDV, um eine Methode bei der Laserlicht zur Bestimmung der Geschwindigkeit, aus der durch die bewegten Partikel hervorgerufenen Dopplerverschiebung genutzt wird. Dazu wird das Licht zweier paralleler, kohärenter Laserstrahlen im Meßvolumen gekreuzt. Man beobachtet ein reelles Interferenzstreifenmuster, dessen Streuwellenvektor als Differenzvektor der einfallenden Wellen gegeben ist:

$$\vec{q} = \vec{k}_{1e} - \vec{k}_{2e}, \quad |\vec{q}| = \frac{4\mathbf{p}n}{\mathbf{l}} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (2.20)$$

wobei n der Brechungsindex, \mathbf{l} die Lichtwellenlänge und Θ der Winkel zwischen den einfallenden Wellenvektoren \vec{k}_{1e} und \vec{k}_{2e} ist. Der Streifenabstand s der reellen Interferenzstreifen läßt sich daraus berechnen zu:

$$s = \frac{2\mathbf{p}}{|\vec{q}|} = \frac{\mathbf{l}}{2n \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right)} \quad (2.21)$$

Trifft nun ein Partikel auf einen dieser reellen Interferenzstreifen, so wird das Partikel selbst zum Zentrum einer auslaufenden Kugelwelle mit nahezu unveränderter Frequenz. Dieser Vorgang alleine, auch als quasielastische Lichtstreuung bezeichnet, sorgt bereits dafür das ein von der Geschwindigkeit der Partikel abhängiges Aufklackern im Streulicht detektiert werden kann. Um nicht nur frei von diffusionsbedingten Störungen, sondern auch frei von weiteren niederfrequenten Einflüssen wie Netzbrummen (50 Hz) und Erschütterungen (< 200 Hz) arbeiten zu können, verwendet man Licht mit geringfügig differierender Frequenz. Dadurch wird das zuvor stationäre Interferenzstreifenmuster zum laufenden. Die Frequenz beträgt bei unserem Aufbau $f_D = 1000$ Hz. Ein im Meßvolumen nicht bewegtes Streuzentrum sendet demnach mit einer Frequenz von 1 kHz Lichtsignale.

Die Entstehung der Interferenzstreifen und die Situation im Meßvolumen sind in Abbildung 2.18 dargestellt. Bewegt sich ein Teilchen durch ein solches Interferenzstreifenmuster, so erzeugt es ein periodisches Signal das um

$$\Delta f = \frac{1}{2\mathbf{p}} \vec{q} \cdot \vec{v} \quad (2.22)$$

gegen die Frequenz eines unbewegten Teilchens verschoben ist. Mißt man diese Frequenzverschiebung, kann man die Geschwindigkeit bei bekanntem q berechnen. Wird die Geschwin-

digkeit durch ein elektrisches Feld verursacht, so kann nach (2.16) die Mobilität des Partikels ausgerechnet werden.

$$\mathbf{m} = 2\mathbf{p} \frac{\Delta f}{\vec{q} \cdot \vec{E}} \quad (2.23)$$

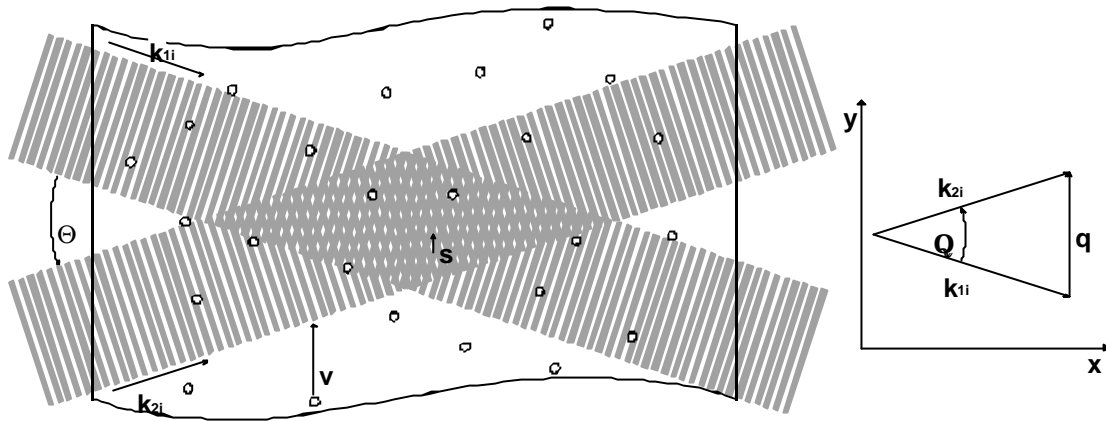


Abbildung 2.18: Statische Lichtstreuung im Meßvolumen. Die von links einfallenden Laserstrahlen sind durch ihre Wellenfronten schematisch dargestellt. Im Interferenzgebiet entsteht ein reelles Streifenmuster, dessen Streifenabstand vom Kreuzungswinkel der Strahlen abhängt. Der obere Lichtstrahl besitzt die höhere Frequenz, dargestellt durch kürzere Abstände der Wellenfronten. Im Schema führt dieser Unterschied zu einer leichten Schräglage der Streifen, real ist die Auswirkung des Frequenzunterschieds jedoch nicht wahrnehmbar ($f_{\text{Laser}} = 5,64 \cdot 10^1$ kHz, $f_D = 1$ kHz).

Eine Skizze der zur Realisation der LDV verwendeten Apparatur nach [62], ist in Abbildung 2.19 gezeigt. Der komplette Versuchsaufbau steht auf einer aktiv schwingungsgedämpften Granitplatte. Alle optischen Komponenten befinden sich unter einem Kunststoffgehäuse um Streulicht und Staubverschmutzungen so gering wie möglich zu halten. Die Laserquelle unserer Meßvolumenbeleuchtung ist ein frequenzverdoppelnder Nd:YAG Laser (ADLAS, DPY315II), der Licht mit 532 nm bei mehr als 100 mW Ausgangsleistung produziert. Nach zwei Sammellinsen zur Optimierung der Strahldivergenz werden in einem Strahlteiler zwei parallele Strahlen erzeugt. Diese werden in den dann durchlaufenen Bragg-Zellen durch hochfrequente Kristallschwingungen gebeugt. Da die Bragg-Zellen mit geringfügig unterschiedlichen Frequenzen betrieben werden, hat das gebeugte Licht der jeweils ersten Beugungsmaxima die gleiche Frequenzverschiebung (Debye-Sears-Effekt [63]). Eine Sammellinse ($f = 100$ mm) fokussiert die beiden Strahlen in eine auf einem x-y-z-Tisch gelagerte Rank-Zelle (Rank Brothers Ltd., Bottisham, England). Der Streifenabstand im inneren der Rank-Zelle beträgt bei $q = (3,7 \pm 0,2) \mu\text{m}^{-1}$ $s = 1,9 \mu\text{m}$, das beleuchtete Volumen ist ellipsoidförmig und umfaßt

ca. $50 \times 50 \times 350 \mu\text{m}^3$. Schlitzblenden hinter der Sendelinse sorgen dafür, daß nur die ersten Beugungsmaxima die Rank-Zelle beleuchten. Hinter dieser stehen Strahlblocker für die Primärstrahlen. Die Beobachtung des Meßvolumens erfolgt inkohärent mit einem gewöhnlichen Kamera Makroobjektiv ($f = 102 \text{ mm}$), welches unter einem kleinen Winkel gegen die Strahlebene verkippt, von oben auf den Kreuzungsbereich schaut. Ein Photomultiplier (PF1023, RCA) verwandelt die Lichtinformationen der Partikel in elektrische Ströme die mit einem FFT-Analyzer (CF-350, Ono Sokki) ausgewertet werden. Die durch schnelle Fourier-Transformation ermittelten Leistungsspektren können abgespeichert werden, um sie einer späteren Auswertung [64,65] am PC zugänglich zu machen.

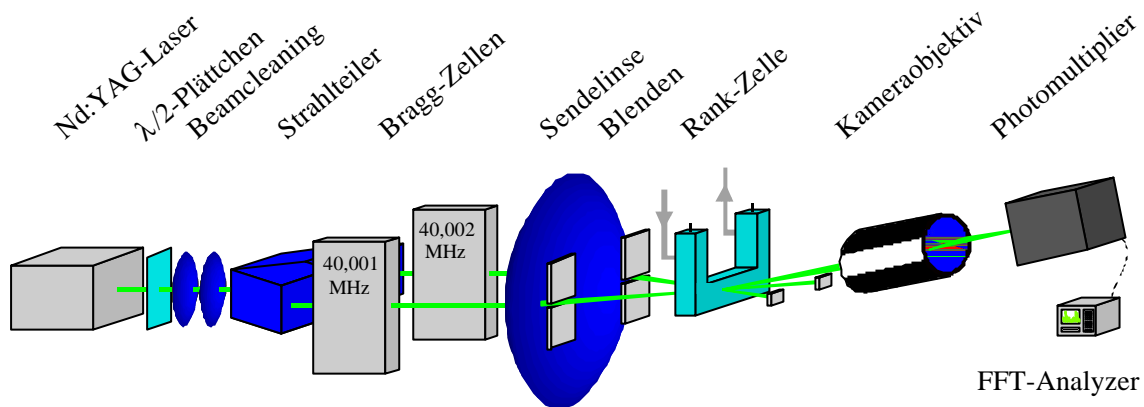


Abbildung 2.19: Apparatur zur Bestimmung der Mobilität mittels elektrophoretischer Lichtstreuung. Hinter dem Strahlteiler befindliche Braggzellen sorgen für eine Beugung des einfallenden Lichtes. Da die Akusto-optischen Modulatoren mit um 1kHz differierender Frequenz betrieben werden, weist das Licht der 1. Beugungsmaxima ebenfalls diese Frequenzdifferenz auf.

Zur Erzeugung des an die Elektroden der Rank-Zelle angelegten elektrischen Feldes wurde ein Funktionsgenerator (Wavetek) und ein 1:100-Verstärker (DSG 2000S, Detector Systems GmbH, Mainz) verwendet, womit Feldstärken von bis zu 100 V/cm ermöglicht wurden. Die Standardfeldstärke, bei der nahezu alle Mobilitätsmessungen durchgeführt wurden, lag bei 38 V/cm. Negative Einflüsse durch Elektrosmose wurden durch Verwendung von Frequenzen um 20 Hz verhindert. Weitere Details zur Wahl der optimalen Parameter finden sich in [66].

2.2.2 Volumenbruchabhängigkeit

Die Rank-Zelle des in 0 beschriebenen Aufbau zur LDV wurde mit dem in 2.1.2.2 beschriebenen Umpumpkreislauf verbunden um möglichst genaue Kenntnis verschiedener Suspensionsparameter zu bekommen. Schon bei den ersten Messungen an den PS301, die als Standard für geladene Kugeln angesehen werden können und sich in vielerlei Hinsicht als ladungsstabi-

le und gegenüber Kontaminationen unempfindliche Partikel erwiesen haben, zeigten sich unerwartet hohe Mobilitäten und ein deutlicher Einfluß der Partikelkonzentration. Während zu hohe Mobilitäten schon von anderen beobachtet wurden, ist die funktionelle Abhängigkeit der Mobilität vom Volumenbruch unerwartet [32, 44,67,68].

In Abbildung 2.20 sind mehrere konzentrationsabhängige Meßreihen der Mobilität, als Funktion des Logarithmus des Volumenbruchs (Volumenbruch und Anzahldichte sind über (2.7) miteinander verknüpft) bei minimaler Salzkonzentration, dargestellt. Die Bestimmung der Mobilität ist sehr gut reproduzierbar, obwohl der Fehler einer Einzelmessungen, verdeutlicht durch den exemplarischen Fehlerbalken, bei bis zu 20% liegen kann.

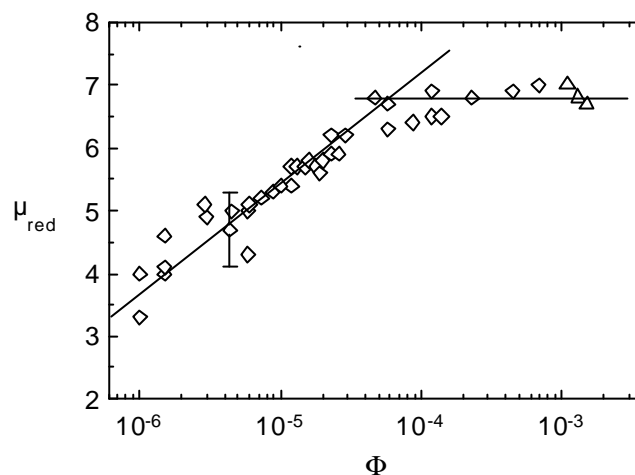


Abbildung 2.20: Reduzierte elektrophoretische Mobilität der PS301 als Funktion des Volumenbruchs Φ . Der Fremdionengehalt liegt während der gesamten Messung, dank Deionisierungstechnik (s. 2.1.2.2) unter 10^{-6} M. Die durchgezogenen Linien verdeutlichen den qualitativen Verlauf der aus einem exponentiellen Anstieg mit anschließendem Plateauwert besteht. Die Dreiecke bei sehr hohen Volumenbrüche repräsentieren Messungen bei denen die Suspension in der Meßzelle kristallin war.

Die niedrigsten Konzentrationen, bei denen die Streuintensität der PS301 noch groß genug war, um mit der LDV messen zu können, liegen im Bereich $\Phi = 10^{-6}$. Bis zu Volumenbrüchen um 7×10^{-5} beobachtet man in halblogarithmischer Darstellung einen linearen Anstieg der Mobilität von Werten um $\mu_{red} = 3,3$ bis zum Sättigungswert $\mu_{red} = 6,8 \pm 0,4$. Geht man von einem konstanten Zetapotential aus, so liegen die Mobilitäten bei kleinen Konzentrationen zu niedrig und bei hohen Konzentrationen deutlich über dem theoretischen Verlauf (Abbildung 2.17).

Interessant ist, daß der Übergang zu volumenbruchunabhängigen Mobilitäten mit dem Einsetzen der Partikel-Partikel Wechselwirkungen koinzidiert. Bei sehr kleinen Volumenbrüchen ist der Abstand der Partikel untereinander so groß, daß sie als praktisch nicht untereinander wechselwirkend angesehen werden können, was eine isotrope Struktur der Suspension mit einem Strukturfaktor von 1 bedingt. Mit steigendem Volumenbruch bildet sich ein immer

deutlich werdender fluider Strukturfaktor aus. Bei $F \geq 9 \times 10^{-4}$ wechselt die Suspension schließlich in die kristalline Phase. Ein Einfluß des fluid-kristallin Phasenübergangs kann im Rahmen unserer Messungen nicht festgestellt werden.

Stellt man die volumenbruchabhängigen Messungen als Funktion von κa dar (Abbildung 2.21), liegt der Übergang von monoton steigender zu konstanter Mobilität in dem Bereich, wo der Einfluß der Makroionen auf κa signifikant wird. Da diese Messungen bei minimaler Fremdionenstärke durchgeführt werden*, sind die in κ gemäß (2.18) berücksichtigten Ionen in der Hauptsache H^+ und OH^- aus der Autoprotolyse. Ab $F \geq 2 \times 10^{-5}$ ist der Beitrag in der Kolloide in gleicher Größenordnung und der Wert von κ erhöht sich.

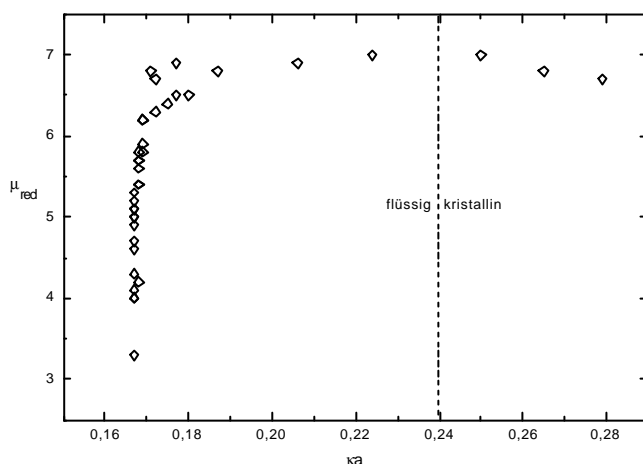


Abbildung 2.21: Volumenbruchabhängige reduzierte elektrophoretische Mobilität als Funktion der reziproken Abschirmlänge. Zur Vergleichbarkeit mit Abbildung 2.17, bzw. den theoretischen Vorhersagen, trägt man gegen κa auf.

Die Messungen an den PS301 zeigen sehr deutlich, daß die Mobilität elektrisch geladener Kugeln bei kleinen Volumenbrüchen konzentrationsabhängig ist. Von drei weiteren Partikel-sorten, deren Eigenschaften in Tabelle 3 aufgelistet sind, wurden volumenbruchabhängige elektrophoretische Mobilitäten gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.22 als Funktion des Volumenbruchs dargestellt.

* Ca. 15 s vor Beginn der rund 200 s dauernden Messungen wird der Umpumpkreislauf gestoppt und die Elektrophoresezelle mittels Schlauchklemmen vor Störungen aus dem Kreislauf geschützt.

Tabelle 3: Partikeleigenschaften der untersuchten Partikel. a: Radius der Partikel; N: Anzahl der Oberflächengruppen, bestimmt durch Leitfähigkeitstirration; Z_{PBC} : Anzahl der dissoziierten Oberflächengruppen, numerisch berechnet mit dem Programm von Belloni mit $pK = 0.5$, $n_p = 5 \cdot 10^6 \text{ m}^{-3}$ (F somit von Probe zu Probe unterschiedlich); Z_{DH}^ , Z_s^* , Z_z^* : effektive Ladungszahlen. Da die PS(SDS)102 während der Deionisierung Desorption von Oberflächengruppen zeigen, können nur obere Grenzen der Werte angegeben werden.*

Probe	a (nm)	N	Z_{PBC}	Z_{DH}^*	Z_s^*	Z_z^*
PS115	57,5	3600±100	3440±70	777±2	730±10	920
PS301	150,5	23100±300	22005±300	1864±1	1850±50	1990
PSSSL3	35,0	11800±200	5380±50	553±1	790	495
PS(SDS)102	51,0	<700	<698	<560	<350	<500

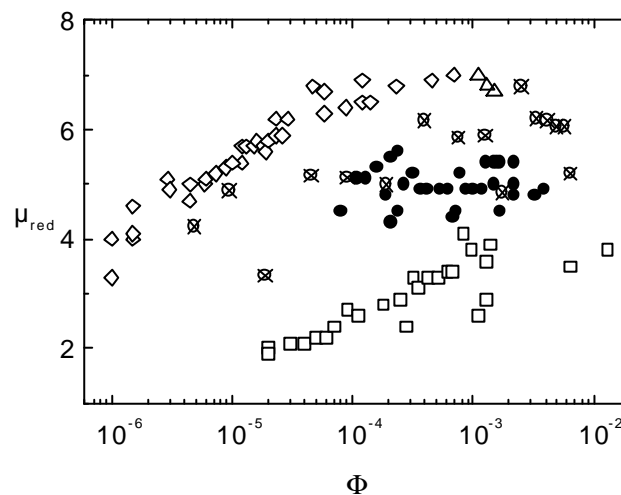


Abbildung 2.22: Volumenbruchabhängigkeit aller untersuchter Partikel. PS301 fluid ◇ und kristallin △, sowie PS(SDS)102 □ zeigen sehr deutlich den logarithmischen Anstieg, bei PS115 ⊗ läßt er sich nur qualitativ erahnen. Die Messungen an den PSSSL3 ● wurden nur bei relativ hohen Volumenbrüchen durchgeführt und zeigen den Plateauwert.

Da die Mobilitätsmessungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten mit unterschiedlicher Zielsetzung durchgeführt wurden, liegen nur von den PS301 Daten über den gesamten Meßbereich der LDV vor. Die hauptsächlich zur Leitfähigkeitsuntersuchung verwendeten PS115 wurden bei mittleren bis hohen Volumenbrüchen vermessen, also dort wo die Mobilität volumenbruchabhängig ist. Ebenso die PSSSL3, bei denen der Untersuchungszweck eigentlich nur der

Nachweis ihrer Ladung war. Von den PS(SDS)102 stand nur eine sehr geringe Menge zur Verfügung, mit der die kristalline Phase nicht erreicht werden konnte. Obwohl umfassendere Daten für eine universelle, quantitative Aussage über das Auftreten des Knicks notwendig sind, demonstrieren diese Messungen jedoch eindrucksvoll die Zunahme der Mobilität bei steigendem Volumenbruch.

Es gibt eine Reihe von meist technischen Gründen, warum der volumenbruchabhängige Verlauf (s. Abbildung 2.20) nicht bei allen Proben beobachtet werden konnte:

1. Bei der LDV wird ein reelles Interferenzstreifenmuster mit begrenzter Ausdehnung verwendet. Die Detektion erfolgt, wie in 0 beschrieben inkohärent. Bei sehr kleinen Volumenbrüchen ist das Signal zu Rausch Verhältnis die beschränkende Größe. Das ausgewertete Frequenzspektrum ist das gemittelte Summenspektrum aus ca. 200 Einzelmessungen. Ist die Anzahl der zum Signal beitragenden Kolloide, also der pro Spektromaufnahme durch das Interferenzstreifenmuster wandernden Teilchen, kleiner 1, ist im Summenspektrum keine präzise Bestimmung der Peaklage mehr möglich.
2. Bei kleinen Volumenbrüchen wird eine Abnahme der Mobilität also eine Verlangsamung der Partikel beobachtet. Das Signal, aus dem die Geschwindigkeit der Partikel über die Dopplerverschiebung des Peaks für unbewegte Partikel bestimmt wird, wird von den Partikeln beim durchqueren der Interferenzstreifen hervorgerufen. Je kleiner die Geschwindigkeit der Partikel ist, desto weniger Streifen werden durchlaufen, wodurch das Signal zu Rausch Verhältnis ebenfalls beeinträchtigt wird.
3. Zur Vermeidung von elektroosmotischen Effekten, muß mit einem Wechselfeld gearbeitet werden, dessen Frequenz bei 20 Hz liegen sollte. Mathematisch bedeutet dies eine Faltung des Spektrums mit einem Deltakamm, was die Auflösung in Bezug auf die Dopplerverschiebung herabsetzt. Bei hohen Mobilitäten (Partikelgeschwindigkeiten um 300 $\mu\text{m/s}$) ist das nicht weiter schlimm, aber im Falle kleiner Dopplerverschiebungen sind der Auflösungen auch hier Grenzen gesetzt.
4. Bei zu hohen Volumenbrüchen, sorgt Mehrfachstreuung und die Trübung der Suspension, daß Meßvolumen liegt in der Mitte eine 10 mm breiten Zelle, für eine Abschwächung des Elektrophorese Signals.
5. Die Messungen an den PS(SDS)102 und den PSSSL3 wurden nicht in erster Linie für die Untersuchung der Volumenbruchabhängigkeit durchgeführt und somit nicht auf Messungen bei möglichst niedrigen Konzentrationen hin optimiert.

Die PS(SDS)102 zeigen, wie die P301 sehr deutlich den, in der logarithmischen Auftragung linearen Anstieg der Mobilität mit zunehmendem Volumenbruch. Der Plateauwert jedoch ist nicht so ausgeprägt. Ferner finden sich im Bereich $F \approx 5 \times 10^{-4}$ einige vom qualitativen Ver-

lauf stark abweichende Werte*. Die generell geringere Mobilität resultiert aus den Partikeleigenschaften kleinerer Durchmesser und deutlich geringere Ladung.

Die starke Streuung der PS115 Werte erklärt sich aus dem eigentlichen Ziel der Messungen. Dieses bestand darin die Mobilität der PS115 bei mittleren Volumenbrüchen für die Berechnung der Leitfähigkeit (2.1) zu bestimmen. Dafür sind die Anforderungen an die Qualität der Probenpräparation deutlich geringer als bei Messungen im unteren Grenzbereich der LDV. Ioneneinträge aus Luft oder Gefäßwänden sind somit Ursache der Schwankungen.

Grund genug den volumenbruchabhängigen Verlauf der Mobilität bei verschiedenen Salzkonzentrationen zu messen. Die Zugabe von kleinen Mengen NaCl zeigt eindrucksvoll den Einfluß der Salzionen auf Mobilität. In Abbildung 2.23 sind volumenbruchabhängige Messungen bei verschiedenen konstanten Salzkonzentrationen dargestellt. Schon bei der Zugabe von geringen Mengen NaCl sinkt der Sättigungswert von ca. 7 auf 6 ab. Dennoch bleibt die charakteristische Volumenbruchabhängigkeit erhalten.

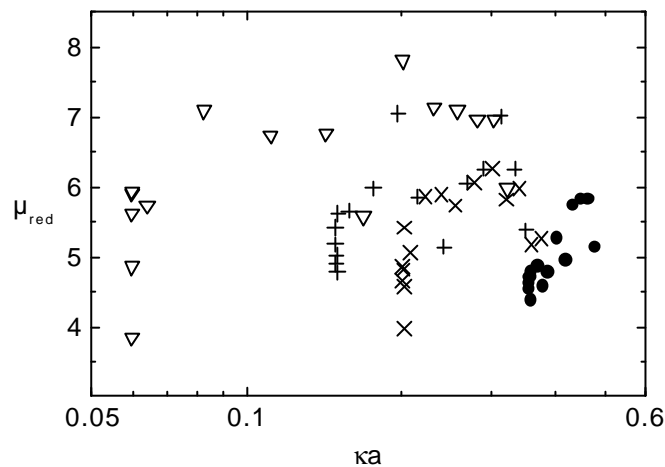


Abbildung 2.23: Volumenbruchabhängige elektrophoretische Mobilität bei verschiedenen Salzkonzentrationen aufgetragen gegen ka . ∇ : $c = 0 \mu\text{M}$; $+$: $c = 0,5 \mu\text{M}$; \times : $c = 0,8 \mu\text{M}$; \bullet : $c = 1,3 \mu\text{M}$. Alle Kurven zeigen qualitativ gleiches Verhalten, wobei der Knickpunkt mit dem Auftreten der fluiden Phase koinzidiert. Der Sättigungswert der Mobilität geht jedoch bei Salzzugabe zurück.

Die Messungen bei verschiedenen Salzgehalten wurden jeweils über den gleichen Volumenbruchbereich variiert. Die Auftragung gegen ka zeigt nicht nur das Knickverhalten deutlicher (s. Abbildung 2.21), sondern berücksichtigt die Salzkonzentration in k , daß sich wie folgt berechnet:

$$\mathbf{k} = \sqrt{\frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} (nZ^* + 2 \cdot 1000 N_A c)} \quad (2.24)$$

* Ursache ist die Desorption von Oberflächenladungsgruppen, die nach hinreichend langem Kontakt zwischen

Der erste Term berücksichtigt mit Z^* die Anzahl der Gegenionen, verursacht durch die Partikel. Z^* kann entweder berechnet oder aus volumenbruchabhängigen Leitfähigkeitsmessungen gewonnen werden (s. 2.1.1, [32,69,70]).

Vergleicht man die Kurven bei unterliegendem Salz mit der obersten Kurve im vollentsalzten Zustand, so verschlechtert sich die Qualität deutlich. Die zugegebenen Salzkonzentrationen sind sehr gering, aber dennoch oberhalb der Ionenstärken die durch Undichtigkeiten oder Verunreinigungen verursacht werden. Abbildung 2.23 verdeutlicht jedoch, wie umsichtig bei Zusammenbau und Befüllung der Kreisläufe gearbeitet werden muß.

Diese Experimente zeigen, daß es einen deutlichen Einfluß des Volumenbruchs auf die elektrothoretische Mobilität kolloidaler Suspensionen gibt. Bei kleinen Volumenbrüchen und somit nicht untereinander wechselwirkenden Partikeln sind die Mobilitäten gering. Gleichzeitig mit dem beginnenden Überlapp der EDS und dem damit korrespondierenden Übergang zur fluiden Ordnung, erreicht die Mobilität ihren Maximalwert und behält diesen auch noch in der kristallinen Phase. Er liegt deutlich oberhalb der theoretisch vorhergesagten Werte [12,59,60]. Ferner steht die volumenbruchabhängige Mobilität im Widerspruch zu den Arbeiten von Levine und Neal, die den Effekt der bei erhöhtem Volumenbruch stärkeren Reibung studiert haben [71]. Das beobachtete Anstiegs- und Sättigungsverhalten wird bei unterschiedlichen Systemen beobachtet und scheint somit, unabhängig von Radius, Oberflächenladungsdichte und -chemie und möglicherweise auch unabhängig von ihrer Form, eine generelle Eigenschaft wechselwirkender kolloidaler Systeme zu sein.

2.2.3 Diskussion der Meßergebnisse

2.2.3.1 Renormalisierungskonzept und numerische Berechnungen

Die gemessenen Mobilitäten und daraus berechnete Potentiale sowie effektive Ladungszahlen sollen nun mit theoretischen Vorhersagen verglichen werden. Um das elektrostatische Potential $\Psi(r)$ einer hochgeladenen Kugel mit Radius a im äußeren Teil der diffusen EDS zu berechnen, muß die nichtlineare Poisson-Boltzmann (PB) Gleichung numerisch gelöst werden. Folgt man den Ansätzen von Alexander et al. [6], so läßt sich eine selbstkonsistente Lösung der PB-Gleichung in einer sphärischen Wigner-Seitz Zelle mit Radius r_{WSZ} , der sich aus der Partikelanzahldichte ergibt, angeben. Für kleine Ladungen Z und große Partikel zeigt diese Näherung eine Übereinstimmung mit Simulationen des primitiven Modells [37,38].

Um einen handhabbaren analytischen Ausdruck für das Potential zu gewinnen, wird ein Debye-Hückel (DH) Potential an die numerische Lösung angefitet:

$$\Psi_{DH}(r) = \Psi_s \frac{a}{r} \exp[-\mathbf{k}(r-a)] \quad (2.25)$$

mit dem Oberflächenpotential

$$\Psi_s = \Psi_{DH}(a) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{(a + \mathbf{k}a^2)} \quad (2.26)$$

Das DH-Potential (2.25) wird im Grenzwert $a \rightarrow 0$ zu einem Yukawa Potential und (2.26) wird durch anfügen eines van-der-Waals Term zum wohlbekannten Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) Paarpotential zweier isolierter elektrisch geladener Kugeln [72,73].

Ergebnis der Anpassung von (2.25) an die numerischen Lösungen, wobei \mathbf{k} aus den exakten Konzentrationen am Zellrand mit darauffolgender Integration vom Zellrand bis zur Oberfläche berechnet wird, führt zu einer effektiven Ladungszahl Z_{DH}^* , die dann die viel größere Anzahl dissoziierter Ladungen Z in (2.26) ersetzt. Der Nomenklatur von [6] folgend, wird Z_{DH}^* auch renormalisierte Ladung genannt und erfolgreich angewendet, um verschiedene wechselwirkungsabhängige Eigenschaften wie z.B. Phasenverhalten [74], Phasenübergangskinetik [75], Struktur binärer Mischungen [76], Elastizität kolloidaler Kristalle [70,77] und diffusive Dynamik [78] zu beschreiben. Für elektrokinetische Phänomene hingegen fand sie bislang noch keine Anwendung.

Die Berechnungen werden mit Hilfe eines, von Belloni zur Verfügung gestellten Programmes [79] durchgeführt, daß zudem die Oberflächenchemie durch einen konstanten pK Wert berücksichtigt, anstatt die Anzahl dissoziierter Ladungen Z zu verwenden. Durch die Ansammlung von Gegenionen in der Nähe der Oberfläche, ist der Oberflächen pH Wert deutlich erniedrigt wodurch der Dissoziationsgrad verändert wird, sobald er dem pK Wert vergleichbar wird. Somit wird die PB Gleichung durch Anpassung der Ladung gelöst und man erhält aus den Eingabeparameter \mathbf{e} , T , c , \mathbf{F} , a und N die Größen Z , Z_{DH}^* und $\mathbf{Y}(r)$. Da das Programm nicht direkt das effektive Potential ausgibt, wird es durch Einsetzen von (2.26) in (2.25) unter Benutzung von Z_{DH}^* und \mathbf{k} gemäß (2.24) ausgerechnet. Die Ergebnisse sind für die PS301 im vollentsalzten Zustand (Anzahl der Fremdionen: 10^{-7} M) in Abbildung 2.24 dargestellt. Die effektive Ladungszahl ist über den gesamten experimentellen Bereich ungefähr eine Größenordnung kleiner, als die Anzahl der dissoziierten Ladungen, welche wiederum geringfügig kleiner als die Anzahl N der Oberflächengruppen (23100) ist. Bei hohen Volumenbrüchen steigt jedoch der Dissoziationsgrad und Z nähert sich N . Bei noch höheren Volumenbrüchen, steigt auch die effektive Ladungszahl an und nähert sich Z [80].

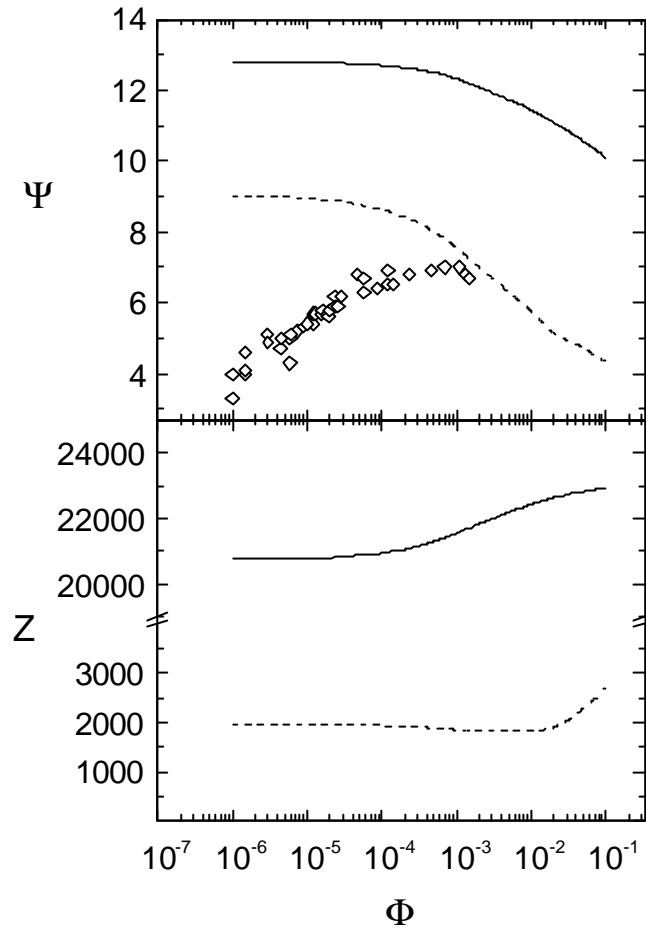


Abbildung 2.24: Oben: Vergleich des numerisch berechneten Oberflächenpotentials $\mathbf{Y}(r)$ (—) und des effektiven Oberflächenpotentials $\mathbf{Y}_{DH}(r)$ (---) mit dem Zeta-potential welches man aus den Mobilitäten über (2.17) erhält (\diamond). Unten: Numerische Berechnungen der entsprechenden Ladungszahlen. Während der Dissoziationsgrad mit zunehmendem \mathbf{F} ebenfalls zunimmt, geht die effektive Ladungszahl (---) bei steigendem \mathbf{F} zunächst durch ein Minimum, bevor sie dem Verlauf von Z (—) folgt und ebenfalls ansteigt.

Das interessanteste Ergebnis der Mobilitätsmessungen ist die Volumenbruchabhängigkeit des Potentials. Bis zu einem $\mathbf{F} \approx 10^{-3}$ bleibt das Potential konstant, um dann abzusinken. Dieses Verhalten setzt genau dann ein, wenn die Anzahl der Gegenionen bei r_{WZS} größer als die Anzahl der kleinen Ionen c wird. Da bei steigendem Volumenbruch der Abstand zwischen den Partikeln kleiner wird, beginnt die Abnahme des Potentials ab dem \mathbf{F} , bei dem der Einfluß der Partikel untereinander in den Berechnungen deutlich sichtbar wird.

Um unsere gemessene Mobilitäten quantitativ in dieses Bild einzufügen, gibt es mehrere Möglichkeiten sie in Zetapotentiale umzurechnen. Dem Standardmodell der Elektrokinetik (SEM) folgend [12,60] (s. Abbildung 2.17), führt dies im Bereich kleiner Packungsdichten offensichtlich zum Widerspruch zwischen Theorie und Experiment, bei $\mathbf{F} = 10^{-6}$ ist z_{red} gerade mal 3,6. Das heißt, gerade dort wo das Standard Modell für nichtwechselwirkende Partikel

greifen sollte, ist die Mobilität um den Faktor drei zu klein. Bei Volumenbrüchen oberhalb 2×10^{-5} und $z_{red} > 10$ ist eine Umrechnung gar nicht mehr möglich. Auch Experimente in anderen Gruppen stießen auf diese Probleme. Während Zetapotential Messungen über den Leitfähigkeitsanstieg im Einklang mit numerischen Berechnungen des Oberflächenpotentials zu stehen schienen, wurden bei nichtwechselwirkenden Systemen [$S(k) = 1$] viel zu niedrige salzkonzentrationsabhängige Mobilitäten und somit auch zu kleine Potentiale beobachtet [13,49,81]. Andere wiederum fanden bei geordneten Systemen deutlich überhöhte Mobilitäten [32].

Eine andere Möglichkeit aus den gemessenen Mobilitäten Zetapotentiale abzuschätzen ist, die von Henry entwickelte Gleichung (2.17) zu verwenden [58]. Man erhält ein mit F zunächst stark ansteigendes Potential, daß bei Volumenbrüchen $F \geq 2 \times 10^{-5}$ eine nahezu konstanten Wert von $z_{red} = 6,8$ hat. Sowohl dieser Wert, als auch die zugehörige Ladungszahl von $Z_z^* = 1990$ sind deutlich kleiner als das Oberflächenpotential $\Psi(a) \approx 12$ und $Z = 21800$ ($F = 10^{-4}$), stimmen jedoch mit den numerisch berechneten effektiven Größen überein. Diese Übereinstimmung wird auch bei den PS115 und PSSSL3 gefunden (s. Tabelle 3).

Zwei generelle Beobachtungen resultieren aus dieser Untersuchung:

- Die aus den Experimenten ermittelten Potentiale steigen, wenn die numerisch berechneten Potentiale konstant sind und sind konstant, wenn die numerischen absinken.
- Die gemessenen Mobilitäten steigen, wenn das numerisch ermittelte Potential konstant ist und sind konstant, wenn die Potentiale absinken.

Der Übergangsbereich bei beiden Phänomenen erstreckt sich über ca. eine Dekade im Volumenbruch. Fraglich bleibt jedoch ob die Anwendung der Ladungsrenormalisierung bei elektrophoretischen Experimente einen Ausweg aus den Differenzen zum elektrokinetischen Standardmodell bietet.

2.2.3.2 Messung an einzelnen Teilchen

Das Absinken der Mobilität zu kleinen Volumenbrüchen hin läßt sich mit den LDV Messungen eindeutig nachweisen. Doch gerade um die Ursache des Phänomens zu finden, sind Messungen bei extrem niedrigen Volumenbrüchen notwendig um das Verhalten geladener Partikel zu verstehen. Die von Garbow betriebene Einzelteilchen Verfolgung (ETV) bietet die erforderliche Meßgenauigkeit bei Volumenbrüchen unterhalb 2×10^{-7} [13,86]. Dabei wird ein Partikel im Fokus eines durch ein Mikroskopobjektiv eingekoppelten Laserstrahls gefangen. Eine Rückkopplungsschleife erlaubt die Verfolgung des Partikels über 10 bis 20 Sekunden, bevor es durch die Stärke des Lichtdrucks in Strahlrichtung aus dem Fokus getrieben werden. Bei gleichzeitig angelegtem elektrischen Feld läßt sich aus dem mittleren Verrückungsquadrat die Mobilität des Partikel bestimmen.

Da jeweils einzelne Teilchen verfolgt und deren Mobilität bestimmt wurde, konnten die Messungen gleichzeitig an einer Mischung von PS-Partikeln unterschiedlicher Radien durchge-

führt werden. Abbildung 2.25 zeigt die Korrelation zwischen ermitteltem Radius und Mobilität. Ein Einfluß des Radius auf die Mobilität wird nicht beobachtet.

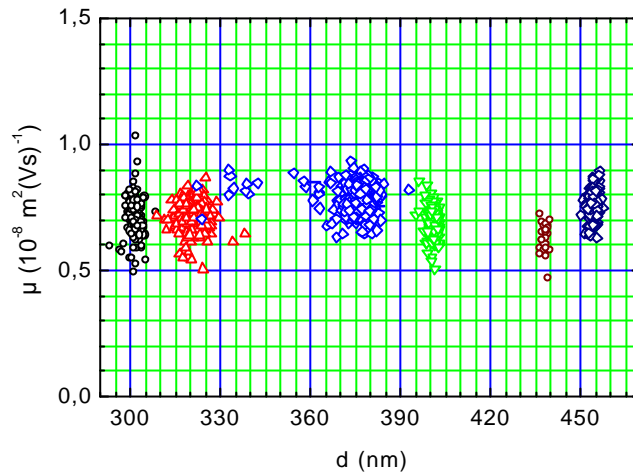


Abbildung 2.25: ETV Messungen an einer Mischung von 6 verschiedenen IDC PS-Partikeln mit unterschiedlichen Radien. Jeder Meßpunkt stellt eine einzelne erfolgreiche ETV über mehr als 20 s dar.

Die erhaltenen Mobilitäten liegen in dem vom SEM beschriebenen Bereich. Interpoliert man die mit der LDV gemessenen Leitfähigkeiten auf die mit der ETV zugänglichen Volumenbrüche, so findet man Übereinstimmung. Damit ist der Grund für die ansteigende Mobilität in stark wechselwirkenden Systemen in der einsetzenden interpartikulären Wechselwirkung zu suchen.

Wie Abbildung 2.25 verdeutlicht, besteht kein Zusammenhang zwischen Mobilität und Radius einzelner Teilchen. Berechnet man jedoch nach Henry aus den gemessenen Mobilitäten die effektive Ladung Z_z^* , so findet man einen linearen Zusammenhang zwischen Radius und effektiver Ladungszahl (Abbildung 2.26). Ein Fit an die Meßpunkte liefert:

$$Z_z^* = 1,15 \frac{d}{\mathbf{I}_B} \quad (2.27)$$

wobei \mathbf{I}_B die Bjerrumlänge ist:

$$\mathbf{I}_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T} \quad (2.28)$$

In wäßrigen Suspensionen ist $\mathbf{I}_B = 0,71$ nm, in der hier verwendeten 35%-igen Glycerin/Wasser Lösung ist $\mathbf{I}_B = 0,85$ nm. Vergleicht man unsere Messungen mit denen von Okubo, der ebenfalls bei sehr niedrigen Volumenbrüchen Partikel mit Radien zwischen 0,08 und 3 μm vermessen hat, findet man eine analoge Abhängigkeit von Radius und effektiver Ladungszahl [82].

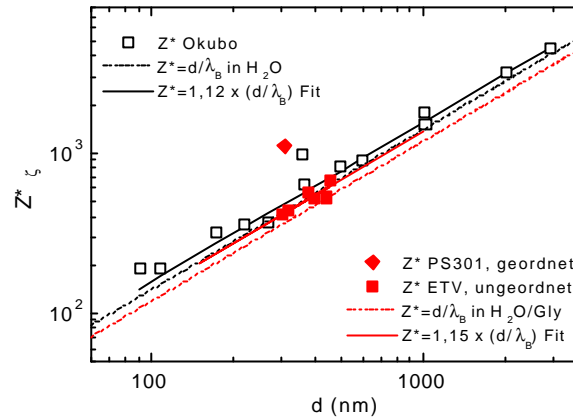


Abbildung 2.26: Effektive Ladungszahlen aufgetragen gegen den Durchmesser der Partikel. Die ETV Messungen an PS Partikeln von Garbow sind rot, die von Okubo schwarz. Die durchgezogenen Linien sind die Fits an die entsprechenden Datenpunkte, die gestrichelten Linien sind geraden mit der Steigung d/\mathbf{I}_B .

Abweichungen der Meßpunkte von den Fitgeraden, bzw. von einem vermuteten universellen Zusammenhang zwischen Ladung und Durchmesser ($Z^* = d/\mathbf{I}_B$), lassen sich durch einsetzende Partikel-Partikel Wechselwirkungen erklären. Um dies zu veranschaulichen wurde ein Meßpunkt von Messungen an geordneten PS301 ergänzt. Abweichungen der Okubo Daten nach oben lassen sich vermutlich auch durch einen zu hohen Volumenbruch erklären. [83]

2.2.3.3 Verschwindende Relaxations Effekte

Eine signifikante Größe der Partikel-Partikel Wechselwirkung ist die Debysche Abschirmlänge \mathbf{k}^{-1} . Je kleiner diese ist (\mathbf{k} wird dann sehr groß), desto geringer wird die Wechselwirkung der Partikel untereinander und desto mehr entspricht die elektrophoretische Bewegung der Partikel, der Bewegung ungeladener Kugeln in einem viskosen Medium. Der durch das elektrische Feld induzierten Bewegung wirkt dann die Stokessche Reibungskraft

$$\vec{F}_s = -6\mathbf{p}\mathbf{h}\vec{v} \quad (2.29)$$

entgegen. Doch die geladenen Kolloide sind von einer elektrischen Doppelschicht umgeben, in der sich, der Oberflächenladung der Partikel entsprechend viele Ionen befinden. Bei der Bewegung der Partikel in einem elektrischen Feld bedeutet dies, daß auch die Bewegung der Ionen in der Umgebung des Partikels berücksichtigt werden muß.

Betrachtet man bei solchen Systemen die Schwerpunkte der Ladungsverteilungen von Makroionen und umgebender Ionenwolke, so sorgt die Verschiebung der Schwerpunkte aus dem Partikelmittelpunkt für eine resultierende Verringerung der Mobilität. In den Grenzfällen sehr ausgedehnter, bzw. sehr kleiner EDS kann diese Kraft wiederum vernachlässigt werden.

Doch bezogen auf unsere volumenbruchabhängigen Messungen, bedeutet dies Folgendes. Bei sehr kleinen Volumenbrüchen ist der Abstand zwischen den Partikeln sehr groß. Eine Wech-

selwirkung der Partikel untereinander findet nicht statt und ohne elektrisches Feld ist die Verteilung kleiner Ionen um das Partikel radialsymmetrisch. Theoretisch dehnt sich diese Ionenwolke bis ins Unendliche, praktisch ist sie schon nach einigen Partikeldurchmessern nicht mehr vom Hintergrund zu unterscheiden. Legt man ein elektrisches Feld an, so hat das Partikel gegen Stokessche Reibung, Retardation und Relaxation zu kämpfen. Die Verzerrung der EDS eines Partikels hat hier keine Auswirkung auf benachbarte Partikel.

Erhöht man den Volumenbruch, so erreicht man Konzentrationen, bei denen am Rande der Wigner-Seitz Zelle die Anzahl kleiner Ionen höher als die Hintergrundkonzentration ist. Wenn bei dieser Konstellation das elektrische Feld eingeschaltet wird, verschieben sich die Ladungsschwerpunkte der zu einem Partikel gehörenden Ionenverteilung aufgrund der Relaxation. Zu einer Absenkung der Mobilität kommt es aber deshalb nicht, weil der Verlust von Gegenionen auf der einen Seite des Partikels durch den Gewinn von Gegenionen des Nachbarpartikels auf der anderen Seite kompensiert wird.

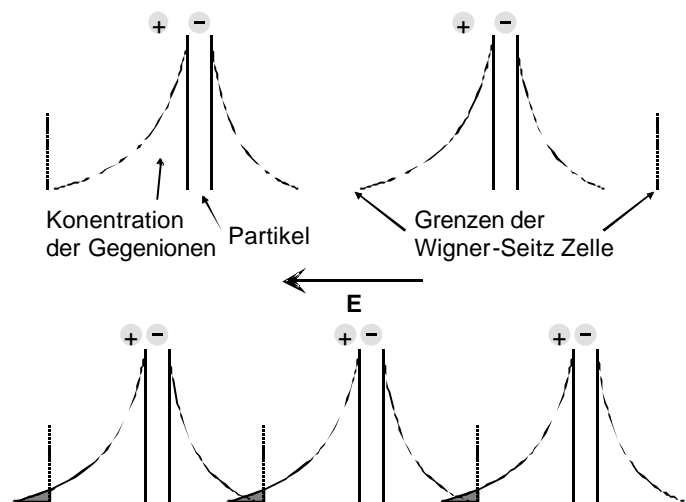


Abbildung 2.27: *Qualitative Skizze des Relaxations Effektes im Falle isolierter Teilchen (oben) und überlappender EDS (unten). Gezeigt werden die radialen Ionenkonzentrationen um ein Partikel bei anliegendem elektrischen Feld. Im Falle isolierter Partikel ist eine Verzerrung deutlich sichtbar. Steigt die Konzentration jedoch an, so erhöht sich auch die Konzentration kleiner Ionen am Rande der Wigner-Seitz Zelle. Bei zunehmendem Überlapp der Doppelschichten wird die Drift der Ionen weg vom Partikel durch die in die Wigner-Seitz Zelle eindringenden Ionen des Nachbarpartikels kompensiert. Als Folge sollte der Relaxationseffekt bei steigendem Volumenbruch verschwinden.*

Rückhalt gewinnt diese These gerade dadurch, daß die Volumenbruchabhängigkeit nur für kleine Partikelanzahlen sichtbar ist. Aus den Abbildung 2.20, Abbildung 2.22 und Abbildung 2.23 sieht man, daß der Übergang zur konstanten Mobilität gerade dann passiert, wenn die Gegenionenkonzentration die Konzentration der Hintergrundionen um 10-20% überschreitet. Würde das Potential auch bei hohen Volumenbrüchen konstant bleiben, müßte die Mobilität

demzufolge noch deutlich höher ansteigen, das Absinken des Potentials (s. Abbildung 2.24) jedoch kompensiert dies. In Abbildung 2.27 ist dieser Vorgang überlappender EDS qualitativ skizziert. Bei sehr stark überlappenden EDS und dementsprechend noch höheren Volumenbrüchen sollte der Relaxationseffekt schließlich ganz aufgehoben sein. Dann sollte die Mobilität, dem Potential folgend, wieder abnehmen. Diese Abnahme wurde von uns nicht beobachtet, jedoch existieren Messungen von Deggelmann bei sehr hohen Volumenbrüchen unter ähnlichen Präparationsbedingungen. Seine $a = 50$ nm Polystyrol Partikel zeigen einen Plateauwert und für $F^* > 6 \times 10^{-5}$ einen Abfall der Mobilität [68].

2.2.3.4 Position der Scherfläche

Nachdem die Bedeutung der EDS rund um das Partikel in Hinblick auf seine elektrokinetischen Eigenschaften ausführlich diskutiert wurde, bleibt noch die Frage nach der Ausdehnung und Beschaffenheit dieser Schicht offen. Bekannt ist, daß einige kleine Ionen aufgrund starker Coulomb Wechselwirkung direkt an der Partikeloberfläche physisorbiert sind und somit auch mit dem Partikel mitbewegt werden. Das Zetapotential wurde eingeführt als Potential an der Scherfläche, also dort wo kleine Ionen mit dem Partikel mitbewegt werden bzw. gerade nicht mehr mitbewegt werden und somit zur Suspension gezählt werden müssen. Schon bei der Einführung war klar, daß dies nur die mathematische Beschreibung ist. Die physikalische Situation von Ionenwolken die einer Boltzmann Verteilung gehorchen ist deutlich komplizierter.

Damit bleibt die Frage, wo ein zu den effektiven Ladungen und Potentialen passender Radius liegen kann. In Abbildung 2.28 sind die numerischen Lösungen der Ionenverteilung und des Potential $\Psi(r)$, berechnet für PS301 im vollentsalzten Zustand, dargestellt. Die vertikalen Striche deuten mögliche Positionen der Scherfläche an. Eine mögliche Position ist die Grenze der sogenannten Sternschicht. Das ist die Schicht, innerhalb der sich spezifisch adsorbierte Ionen befinden [84]. Im Falle unserer Partikel ist diese Schicht jedoch leer und enthält keine Ladung, ihre Dicke kann vernachlässigt werden und somit liegt die Scherfläche an der Stelle des geometrischen Radius $a = 150,5$ nm, der aus der statischen Lichtstreuung bekannt ist. Eine weitläufig bekannte Alternative dazu bietet der sogenannte hydrodynamische Radius a_H . Bestimmt wird er durch dynamische Lichtstreuung, die in unserem Fall an stark verdünnter Suspension im Bereich $ka \gg 1$, wo hinreichend viel Salz die Partikel-Partikel-Wechselwirkung unterdrückt, durchgeführt wurde. Wie in vielen anderen Experimenten ebenfalls beobachtet, erhalten wir einen rund 1% größeren Radius $a_H = 154,4$ nm. Alle berechneten Radien finden sich in Tabelle 4.

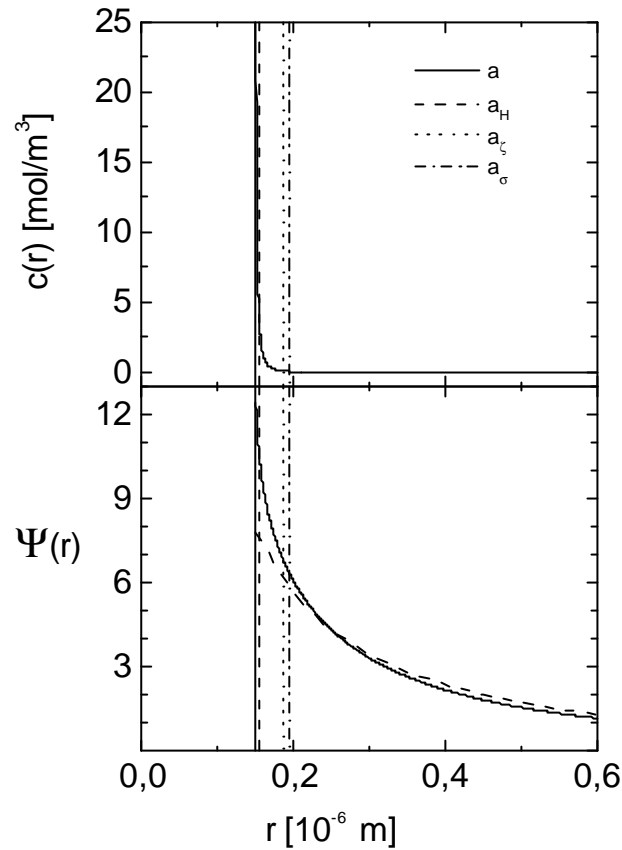


Abbildung 2.28: Oben: Radiale Verteilung der Gegenionen; Unten: Numerisch berechnetes Potential der PS301 im vollentsalzten Zustand (Restsalz: 10^{-7} M, $\mathbf{F}=0,0007$) ($\frac{3}{4}$) und gemäß (2.25) angepaßtes \mathbf{Y}_{DH} (---). Die vertikalen Linien geben die verschiedenen Radien an: geometrischer Radius a (SLS), hydrodynamischer Radius a_H (DLS), Leitfähigkeitsradius $a_{\mathcal{S}}$ und Zetaradius $a_{\mathcal{Z}}$

Tabelle 4: Auflistung der für die Proben auf unterschiedliche Art und Weise ermittelten Radien: a : geometrischer Radius; a_H : hydrodynamischer Radius; a_{ζ} : elektrophoretischer Radius; a_{σ} : Leitfähigkeitsradius; a_{kT} : energetischer Radius.

Probe	a (nm)	$\mathbf{Y}(a)$	a_H (nm)	$\mathbf{Y}(a_H)$	$a_{\mathcal{Z}}$ (nm)	\mathbf{Z}_{red}	$a_{\mathcal{S}}$ (nm)	$\mathbf{Y}(a_{\mathcal{S}})$
PS115	57,5	12,6	62,9	8,8	86	6,7	95	5,8
PS301	150,5	12,4	154,4	7,6	186	6,8	194	6,3
PSSSL3	35,0	15,4	39,5	9,9	68	5,8	414	0,6

Auch die schon in 2.1 ausführlich beschriebene Leitfähigkeit, bietet die Möglichkeit einen Radius anzugeben. Es wurde gezeigt, daß von den Z dissoziierten Ladungen nur Z_s^* mit entsprechender Mobilität beweglich sind. Grund dafür war entweder die starke Wechselwirkung

zwischen Kolloid und Gegenion (Physisorption) oder sogenannte haarige Oberflächen [34] des Kolloids, die für die kleinen Ionen einen mechanischen Widerstand darstellen. Beide Effekte führen einerseits zu einer Erhöhung der Viskosität und andererseits zur Erniedrigung der Mobilität der kleinen Ionen nahe der Oberfläche. In (2.8) wurde dieser fließende Übergang [8,34,85] durch einen Sprung bei $r = a_S$ angenähert. Variiert man nun die obere Grenze des Integrals

$$Z = 4\mathbf{p} \int_{r_{WS}}^{a_S} [c(r) - c(r_{WS})] r^2 dr \quad (2.30)$$

über die Ionenkonzentrationen in der Wigner-Seitz Zelle solange bis $Z = Z_s^*$ ist, erhält man den Leitfähigkeitsradius. Der gefundene Radius beträgt $a_S = 194$ nm.

Diese drei Radien können mit der aus der elektrophoretischen Mobilitätsmessung gewonnenen Position der Scherfläche verglichen werden. Aus dem Sättigungswert des reduzierten Zetapotentials $\mathbf{z}_{red} = 6,8$ berechnet sich der Partikelradius $a_Z = 186$ nm, wenn man die Lösung der nichtlinearen PB Gleichung als wahren Potentialverlauf ansieht.

Somit liegen für PS301 a_S und a_Z sehr nahe beieinander, jedoch deutlich oberhalb der mit Lichtstreuung bestimmten Radien. Die Differenz zwischen hydrodynamischem und geometrischen Radius kann als Folge der haarigen Oberfläche verstanden werden. Die dynamischen Messungen können allerdings mit unseren Experimenten nur bei kleinem Volumenbruch und hohem Salzgehalt durchgeführt werden und es ist unklar, welchen Einfluß der Salzgehalt möglicherweise auf den Partikelradius hat. Eine Vielzahl von Einzelteilchenverfolgungen im salzfreien Zustand, deutet jedoch auf eine Erhöhung von a_H hin [86]. Weitere systematische Messungen des hydrodynamischen Radius bei sinkendem Salzgehalt wurden von Seebergh und Berg [34] durchgeführt und auch sie konnten die Zunahme des hydrodynamischen Radius bei sinkendem Salzgehalt bestätigen. Experimente bei denen die Partikel zuvor einer Wärmebehandlung unterzogen wurden, zeigten diesen Effekt nicht, was den Einfluß einer haarigen Oberfläche auf die Partikel Mobilität stützt. Bei geringen Salzkonzentrationen sinkt die Abschirmung der funktionellen Oberflächengruppen. Da sich diese am Ende der Haare befinden, sorgt die Repulsion zwischen den einzelnen Ladungen für ein Ausstrecken der Haare und somit für einen etwas vergrößerten Radius der Partikel. Bei den von uns untersuchten Partikeln kann gerade dieser Effekt die Ursache für das deutliche Abweichen des hydrodynamischen Radius von a_S und a_Z sein. Beobachtungen an den PS115 lassen dasselbe vermuten.

Die hochgeladenen PSSSL3 stehen jedoch im klaren Widerspruch zu dieser Vermutung, so daß vom jetzigen Stand der Untersuchungen nicht auf eine allgemeine Eigenschaft kolloidaler Partikel geschlossen werden kann.

2.2.4 Zusammenfassung

Die Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität kolloidaler Suspensionen konnte über einen weiten Konzentrationsbereich mit hoher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit durchgeführt werden. Dabei wurde bei mit der in 2.1.2 beschriebenen Technik vollentsalzten Suspensionen eine logarithmische Abnahme der Mobilität zu kleinen Volumenbrüchen hin beobachtet (2.2.2). Bei mittleren bis hohen Volumenbrüchen (z.B. PS301 $F > 4 \times 10^{-5}$) ist die gemessene Mobilität zwar konstant, aber höher als die Theorien von O'Brien und White zulassen (2.2.3.1). Das Verschwinden der elektrischen Relaxation bei beginnendem Überlapp der EDS einzelner Partikel kann als Ursache für den Anstieg der Mobilität gesehen werden (2.2.3.3).

Von Garbow und Okubo durchgeführte Messungen an einzelnen, in Bezug auf Partikel-Partikel Wechselwirkung isoliert vorliegenden Teilchen zeigen, daß der Konzentrationsbereich ab dem die LDV zuverlässige Daten liefert, ungefähr eine Größenordnung darüber liegt. Die Einzelteilchenmessungen sind insgesamt auch mit der oben erwähnten Theorie von O'Brien und White verträglich.

Eine Umrechnung der Mobilitäten in effektive Ladungszahlen, liefert eine lineare Abhängigkeit zwischen dieser und dem Durchmesser der Partikel. Daten von fast 20 Partikelsorten legen nahe, daß es eine universelle Abhängigkeit ist. Die Proportionalitätskonstante entspricht ungefähr der reziproken Bjerrumlänge (2.2.3.2).

3 Strukturen

In Kapitel 2 wurden Aussagen über Beschaffenheit und Eigenschaften einzelner Partikel durch Untersuchungen an Partikelensembles gewonnen. An der Entstehung des Meßsignals waren immer sehr viele Partikel beteiligt, weshalb jede Messung in gewisser Weise eine Mittelung über eventuell sehr verschiedenartige Partikel darstellt. Effekte wie Polydispersität oder auch die Form der einzelnen Partikel können zwar die Ursache von unerwarteten Meßergebnissen sein, lassen sich jedoch mittels Konduktometrie und Elektrophorese nicht quantitativ analysieren.

Erfolgreicher sind da die Methoden der Lichtstreuungen, die im vorangegangenen Kapitel schon bei der Radienbestimmung erwähnt wurden. Trocknet man andererseits kolloidale Suspensionen ein, so kann die Rasterkraftmikroskopie die Frage nach Form und Anordnung der Partikel aufklären. Die daraus gewonnenen Daten erweitern den Satz verfügbarer Partikelparameter und lassen Rückschlüsse auf das Verhalten der Kolloide im gelösten Zustand, beim Trocknen und als Adsorbat zu.

Im Fokus dieses Kapitels stehen Untersuchungen an eingetrockneten kolloidalen Systemen. Nicht nur die Analyse der Schichten selbst, sondern auch die dazu verwendeten, teilweise neu entwickelten Techniken werden vorgestellt. Motivation solcher Versuche erhält man aus vielen Bereichen. Die Aufbringung kolloidaler Suspension auf einem Substrat und anschließender Entzug des Suspensionsmittel kann, da man die Dichte von Polystyrol sehr genau kennt, zur Konzentrationsbestimmung verwendet werden. Das Eintrocknen großer Suspensionsmengen ist zur Herstellung von Proben für die nachfolgend beschriebenen SAXS Messungen notwendig.

Besonders interessant ist die Art und Weise in der kolloidale Suspensionen auf Substraten eintrocknen, denn wohlgeordnete Partikel stellen optische Gitter bzw. diffraktive Komponenten dar. Ihre technische Bedeutung, z. B. zur Erstellung von Masken für die Lithographie ist sehr hoch, da sie sich von den anderen Techniken wie Ionenstrahlätzen oder Photolithographie durch die inhärente Dreidimensionalität der Maskenbildner unterscheiden [129].

3.1 Untersuchungsmethoden im Volumen

3.1.1 Lichtstreuung

Eine weitverbreitete Methode zur Charakterisierung kolloidaler Suspensionen ist die Lichtstreuung [87]. Dabei liefert die Beleuchtung einer kolloidalen Suspension mit kohärentem Laserlicht und die anschließende Analyse des, an den Partikeln gestreuten Lichtes eine winkelabhängige Streuintensität der Probe. Während bei der statischen Lichtstreuung (SLS) diese Intensität als zeitlicher Mittelwert in Abhängigkeit des Winkels aufgenommen wird, werden bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) die zeitlichen Fluktuationen dieses Signals aufgezeichnet, die durch die Bewegung der Streuzentren hervorgerufen wird. Die SLS bietet Zugang zu strukturellen Eigenschaften der Suspension und ist über den Partikelformfaktor auch zur Radienbestimmung geeignet. Bei DLS kann aus der gemessenen Diffusionskonstanten über die Stokes-Einstein Gleichung

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta a_H} \quad (3.1)$$

der hydrodynamische Radius bestimmt werden. Da typische Längenskalen kolloidaler Suspensionen im Bereich von 10 nm bis 1 μm liegen, eignen sich Lichtstreuung, Kleinwinkelneutronen- (SANS) und Röntgenstreuung (SAXS) besonders. In Abbildung 3.1 ist der typische Aufbau einer statischen Lichtstreuung dargestellt.

Die Probe wird mit einem senkrecht zur Streuebene linear polarisierten Laserstrahl beleuchtet, dessen Richtung durch den Wellenvektor \vec{k}_i definiert ist. Da die Wellenlänge des einfallenden Lichtes im Vergleich zur Ausdehnung der Streuzentren (die Elektronenhüllen der Moleküle) groß ist, regt sie diese zu erzwungenen Schwingungen in Phase mit dem elektrischen Feld der einfallenden Lichtwelle an. Folge ist die Aussendung eines elektromagnetischen Feldes durch den angeregten Dipolen mit dem Wellenvektor \vec{k}_f in Richtung \mathbf{Q} . Das Gesamtfeld des Streulichts ergibt sich aus der Superposition aller von den Streuzentren emittierten Wellen. Ist das umgebende Medium dielektrisch homogen, so unterscheiden sich die Streuwellen einzelner Streuzentren nur in der Phasenbeziehung. Konstruktive Interferenz kann lediglich in Vorwärtsrichtung ($\mathbf{Q} = 0$) beobachtet werden [88]. Dieser Idealfall wird jedoch durch lokale dielektrische Inhomogenitäten zerstört, die somit die Ursache der Lichtstreuung darstellen [89].

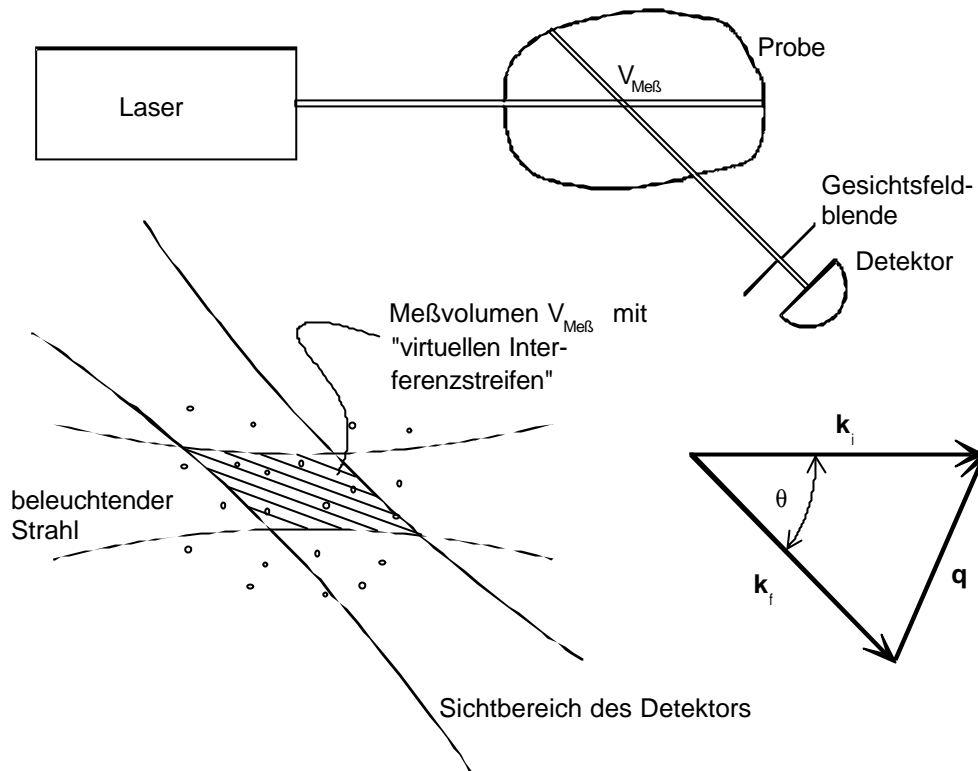


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer Lichtstreuapparatur: Der Kreuzungsbereich von Beleuchtungsoptik und Blickrichtung des Detektors bestimmt das Meßvolumen $V_{\text{Meß}}$. Die dünnen Linien im Meßvolumen markieren Punkte, an denen das gestreute Licht dieselbe Phase hat (virtuelles Interferenzstreifensystem). Licht von Streuzentren auf diesen Linien überlagert sich am Detektor konstruktiv (vgl. Abbildung 2.18).

Wird das Licht nur an einem optisch isotropen Streuer gestreut, bleibt die Polarisations Ebene erhalten. Der Streuvektor ist wie schon in (2.20) angegeben definiert. Um Mehrfachstreuung auszuschließen, muß man hinreichend kleine Anzahldichten wählen, denn das Meßsignal, die zeitliche Mittelung der Streuintensität, wird durch die sonst auftretenden schnellen zeitlichen Fluktuationen der Intensität unbrauchbar. (Ferner stellt die Kreuzkorrelationsspektroskopie [90,91] eine Möglichkeit zur Unterdrückung der Mehrfachstreuung dar, auf die hier jedoch nicht eingegangen werden kann.)

Der Betrag des gestreuten Feldes E_S läßt sich unter der Annahme einer konstanten Anzahl von Streuern N , einer Orts- und Frequenzunabhängigkeit der Beleuchtung und dem Ausschluß der Mehrfachstreuung als

$$E_S(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^N b_n(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}_n(t)} \quad (3.2)$$

schreiben, wobei die Streuamplitude $b(\vec{q})$ das Streuvermögen der Partikel ist, was im Falle isotroper Streuer konstant ist. E_0 ist die Feldstärke des Beleuchtungsfeldes. Für $b(\vec{q}) = \text{const.}$

und $N \rightarrow \infty$ ist E_S proportional zur räumlichen Fourier-Transformation der Teilchenanordnung. Die Intensität kann somit als

$$I(\vec{q}, t) = E_S(\vec{r}, t) E_S^*(\vec{r}, t) = I^* \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N b_n(q) b_m(q) e^{i\vec{q}(\vec{r}_n(t) - \vec{r}_m(t))} \quad (3.3)$$

geschrieben werden. Partikel für deren Streulicht $\vec{q} \cdot \vec{r}$ identisch ist interferieren somit konstruktiv. Die Partikel befinden sich auf Flächen mit dem Abstand $1/q$. Somit ist es möglich durch Variation des Detektionswinkel diesen Abstand zu verändern und Zugang zu unterschiedlichen Längenskalen in der Suspension zu gewinnen. Die zeitliche Mittelung der Intensität bei Streuern mit identischem $b(\vec{q})$ ist gegeben durch [92]:

$$\langle I(\vec{q}) \rangle = I_0 \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (3.4)$$

mit den Größen

$$\begin{aligned} I_0 &= I^* b(q=0)^2 \\ P(q) &= \left| \frac{b(q)}{b(q=0)} \right|^2 \\ S(q) &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle e^{i\vec{q}(\vec{r}_n - \vec{r}_m)} \rangle \end{aligned} \quad (3.5)$$

wobei $P(q)$ der Formfaktor der Partikel ist und die Richtungsabhängigkeit des Streulichtes bestimmt. Er läßt sich nach der Rayleigh-Debye-Gans-Näherung für kleine q oder, für sphärische Teilchen, nach der Mie-Theorie berechnen und bietet die Möglichkeit, die Größe und den Brechungsindex der Partikel zu bestimmen [93,94]. Durch den statischen Strukturfaktor $S(q)$ wird die Interferenz, des von verschiedenen Teilchen gestreuten Lichts, beschrieben. Im Falle ungeordneter Systeme ist $S(q)$ bei allen q gleich 1. Sind die Partikel, z. B. durch Wechselwirkungen durch Abstände voneinander getrennt, moduliert $S(q)$ [95]. Bei größeren Partikeln (ca. 250 nm) ist eine Untersuchung des Zwischenteilchenabstandes aufgrund der stark abfallenden Intensität bei wachsendem q nicht mehr möglich.

Das Hauptproblem realer Lichtstremessungen ist die Tatsache, daß die gemessene Intensität das Produkt aus Form- und Strukturfaktor ist. Die charakteristischen Größen der Partikel werden jedoch aus dem einen oder dem anderen gewonnen. Die Trennung muß durch eine geeignete Präparation erfolgen. Verdünnt man die Suspension hinreichend stark, so wird der Abstand zwischen den Partikeln so groß daß man eine interpartikuläre Wechselwirkung ausschließen kann. Bei elektrisch geladenen Partikeln kann dies durch Salzzugabe unterstützt werden. $S(q)$ kann dann als 1 betrachtet werden und die Intensität ist nur noch proportional zur Form der Partikel.

Bei der darauffolgenden Messung, bei beliebigem Volumenbruch, muß dann die Intensität nur noch durch den zuvor bestimmten Formfaktor geteilt werden, um eine zum Strukturfaktor

proportionale Intensität zu erhalten. Wichtigste Voraussetzung für dieses Vorgehen ist ein konzentrationsunabhängiger Formfaktor der z. B. bei knäulartigen oder haarigen Kolloiden nicht gegeben ist.

3.1.2 Small Angle X-ray Scattering (SAXS)

Wenn die Konzentration einer kolloidalen Suspension zu hoch ist, um mit konventioneller Lichtstreuung noch Strukturfaktorbestimmungen durchzuführen, sei es aufgrund der Mehrfachstreuung oder der Turbidität, bietet die Kleinwinkel Röntgen Streuung (Small Angle x-ray Scattering) einen Ausweg [96]. Durch die kurze Wellenlänge der Röntgenstrahlung sind Streuvektoren im Bereich $0,03 \leq k \leq 4 \text{ nm}^{-1}$ möglich. Bei der Analyse der PS106 wurde die gestreute Röntgenintensität durch eine modifizierte Kratky-Kamera mit positionssensitiven Zählern aufgezeichnet. Dies hat insbesondere bei der Auflösung des Kleinwinkelbereichs große Vorteile[97].

Abbildung 3.2 zeigt den gemessenen Strukturfaktor (●) einer Polystyrol Probe, die zuvor getrocknet und klein gerieben wurde. Das gesamte Probenvolumen beträgt $43,7 \text{ mm}^2$ und nach Auswiegen der eingefüllten Pulvermenge läßt sich über die Dichte der Volumenbruch berechnen. Er liegt bei rund 40%.

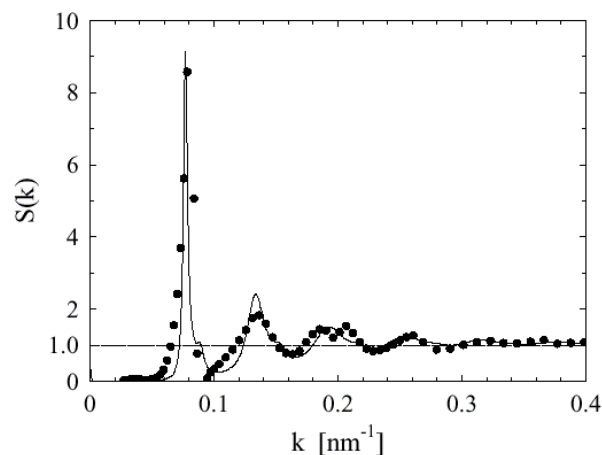


Abbildung 3.2: Mit SAXS bestimmter Strukturfaktor der PS106.

Die durchgezogene Linie ist ein, der Theorie von Percus, Yevik und Vrij folgender Fit, die für polydisperse Proben [98,99] angewendet wird und eine Modifikation der Percus-Yevick Theorie für monodisperse harte Kugeln [100] darstellt. Die Anwendbarkeit dieser Theorie auf die untersuchten Systeme ist in [29] dargestellt.

Die Anwendung dieser Methode auf eingetrocknete kolloidale Filme und die erzielten Ergebnisse sind in [101,102] detailliert beschrie

ben und werden in 3.5.4 mit AFM Messungen verglichen.

3.2 Charakterisierung adsorbierter Kolloidlagen

3.2.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Möglichkeiten der optischen Mikroskopie [103] mit sichtbarem Licht ($\lambda \approx 400 - 800 \text{ nm}$) in den Größenbereich kolloidaler Suspensionen vorzudringen, sind stark begrenzt, da die Durchmesser der Kolloide meist unterhalb der Lichtwellenlänge liegen und somit das Auflösungsvermögen der Mikroskope nicht mehr ausreicht. Dieses ist definiert als

$$\Delta x = \frac{0,5 \cdot \lambda}{n \sin\left(\frac{g}{2}\right)} \quad (3.6)$$

wobei λ die Lichtwellenlänge, n der Brechungsindex des Mediums zwischen Objektiv und Objektträger und g die Winkelapertur des Objektivs ist [104]. Den Nenner von (3.6) bezeichnet man auch als numerische Apertur und findet ihn meist als Herstellerangabe auf einem Objektiv. Mit unseren stärksten Objektiven (numerische Apertur = 0,7) und bei grünem Licht ($\lambda = 0,55 \mu\text{m}$) erreicht man ein Auflösungsvermögen von 393 nm.

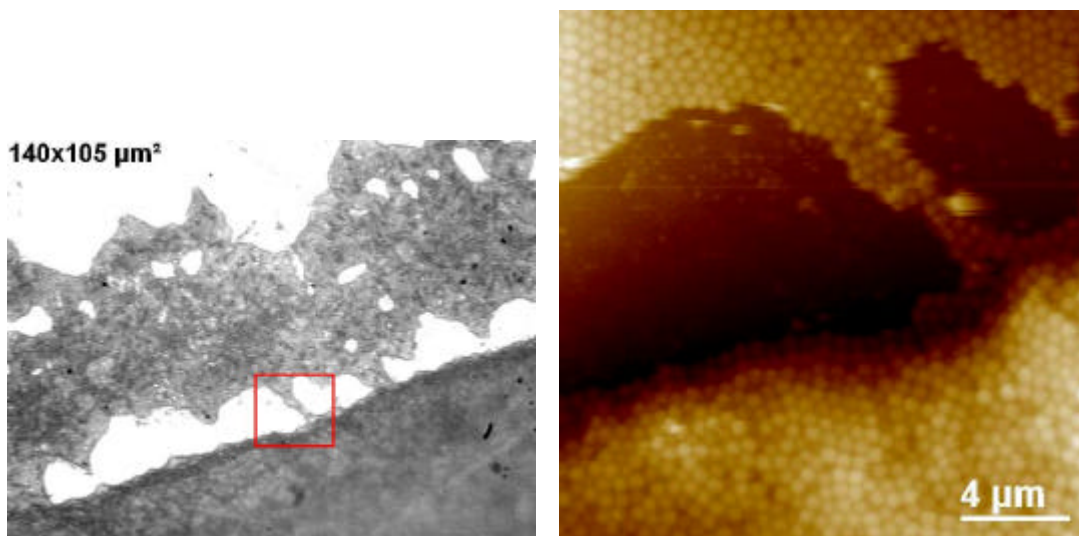


Abbildung 3.3: Vergleich von lichtmikroskopischer Aufnahme (1000fache Vergrößerung) und AFM Topographie (20 \times 20 μm^2 -Scan, c2912010) an 630 nm großen Mikronetzwerken. Die LM Aufnahme bietet keinen Zugang zur Struktur der Partikel, bzw. zur Größenbestimmung eines Partikels. Bei der AFM Aufnahme hingegen wurde ein großer Scanbereich gewählt. Selbst Scanbereiche von weniger als 1 μm^2 stellen noch keine große Herausforderung für das AFM dar.

Die Mikroskopie von Kugeln um 100 nm gelingt in Suspensionen nur dann, wenn der Volumenbruch sehr gering und somit der Abstand zum nächsten Nachbarn ein Vielfaches des Par-

tikeldurchmessers beträgt. Man beobachtet dann zwar nicht das Partikel an sich, sondern die vom Partikel hervorgerufene Beugungserscheinung. Bei Adsorbaten ist die Situation etwas anders. Es gelingt zwar nicht die Partikel einzeln, mit großem Abstand zum Nachbarn auf ein Substrat aufzubringen, man erreicht aber durchaus den Zustand wohlgeordneter Kolloidlagen die weißes Licht ähnlich einem optischen Gitter beugen. Aus den unter bestimmten Winkeln beobachteten Farben, kann man dann zumindest auf den Partikelabstand in der Lage und unter der Annahme dicht an dicht liegender Partikel auch auf den Radius schließen. Die Topologie einer solchen Oberfläche bleibt der optischen Mikroskopie jedoch unzugänglich. Den Zugang zu diesen Strukturen bieten Elektronen- (Electron Microscopy) und Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy).

Viele Hersteller von kolloidalen Suspensionen verwenden die EM als Standardbestimmung des Partikeldurchmessers, wobei sie viele Partikel vermessen und die Standardabweichung der Radienhäufigkeit als Polydispersität angeben. Bei nicht quellenden Partikeln, deren Polymere im inneren hochvernetzt sind, führt dies zu sehr gut reproduzierbaren und mit SLS und DLS kompatiblen Partikeldurchmessern. Da EM unter Vakuumbedingungen durchgeführt wird und die untersuchten Strukturen hinreichend stabil sein müssen, kann sie nicht bei allen Kolloidsystemen angewendet werden.

AFM [105] hingegen bietet nicht nur eine präzise Möglichkeit zur Abbildung kolloidaler Strukturen im Bereich 1 nm bis 100 μm sondern darüber hinaus eine Methode zur Messung von Oberflächenkräften und zur Manipulation in kolloidalen Größenordnungen. Das Funktionsprinzip des für diese Arbeit verwendeten kommerziellen Gerätes (Nanoscope IIIa, Digital Instruments, Mannheim) ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

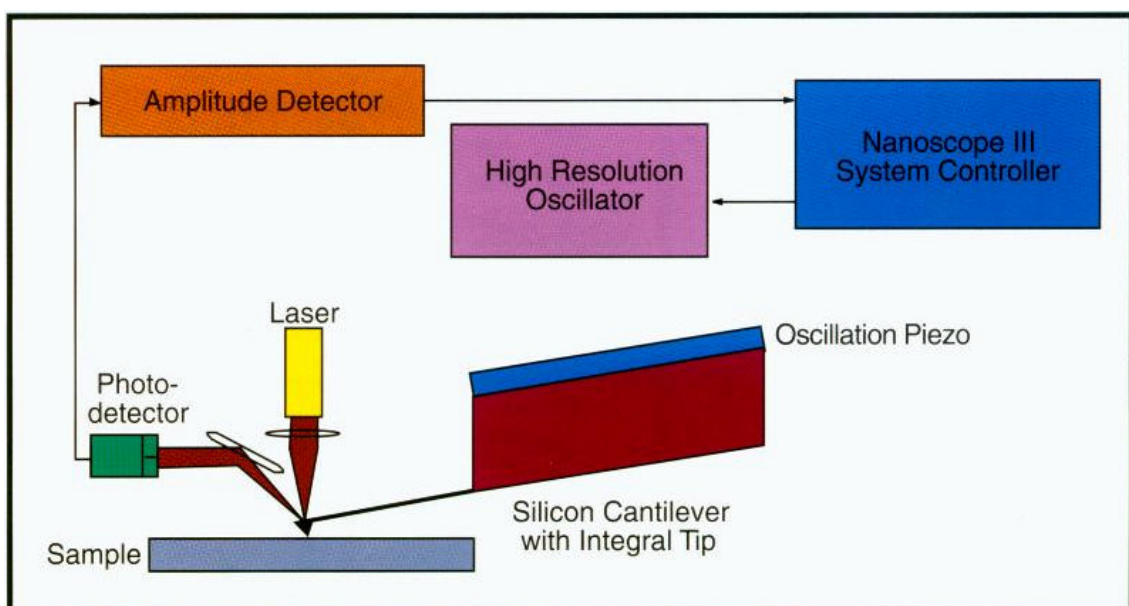


Abbildung 3.4: Funktionsprinzip eines Rasterkraftmikroskops

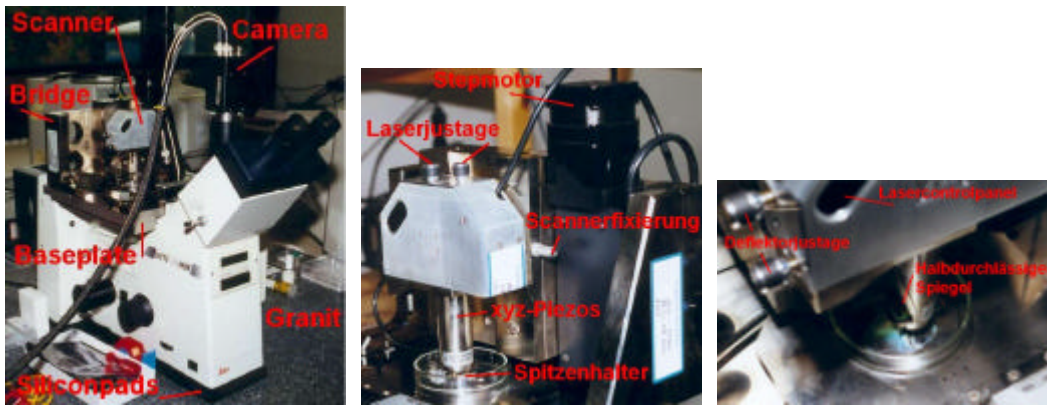


Abbildung 3.5: Das eigentliche AFM befindet sich auf der Baseplate eines inversen Mikroskops, das auf Siliconpads ruht, die sich zwischen Mikroskop und schwingungsgedämpfter Granitplatte befinden. Der Scanner, an dessen unteren Ende der piezogesteuerte Spitzenhalter aufgesteckt wird, ist in einer konisch zulaufende und somit spielfreien Führungsschiene der Bridge gehalten. Feingewindeschrauben sorgen für die Justage des Laserstrahls auf den Cantilever sowie auf die Quadrantendiode.

Herzstück eines AFM und ausschlaggebend für das Auflösungsvermögen ist die Spitze (Tip). Standardspitzen besitzen eine Kegelsymmetrie, wobei der Durchmesser der Spitze meist weniger als 10 nm beträgt. Die Kegelflanken sind im Schnitt 17° gegen das Kegellot geneigt was einen maximal detektierbaren Böschungswinkel von 73° zur Folge hat. Der rund $200\ \mu\text{m}$ lange Balken (Cantilever) an dessen Ende sich die Spitze befindet, stellt eine klassische Feder dar. Mit einem Laserstrahl wird der Cantilever von der Oberseite, genau an der Stelle beleuchtet, an der sich die Spitze befindet. Das reflektierte Licht wird über zwei weitere Spiegel auf die Mitte einer Quadrantendiode abgebildet. Der auf einem Piezotrieb (z-Piezo) aufgesteckte Cantileverhalter kann nun in sehr kleinen Schritten ($1\ \mu\text{m}$) an die Oberfläche angenähert werden. Noch bevor die Spitze mit den Atomen der Oberfläche in Kontakt tritt, wird die zwischen den Spitzenatomen und Oberflächenatomen stattfindende van-der-Waals Wechselwirkung für eine Anziehung der Spitze und eine somit resultierende Verbiegung des Cantilevers sorgen. Diese Verbiegung wird anhand der Verschiebung des Lichtpunktes auf der Quadrantendiode detektiert und an den Nanoscope Controller, der eine Rückkopplungsschleife darstellt, übermittelt. Das Differenzsignal der vier verschiedenen Quadranten ist ausreichend um jede Verbiegung oder Torsion des Cantilevers, inklusive der Richtung in der sie geschieht festzustellen. Der Nanoscope Controller steuert damit den z-Piezo derart, daß eine Verbiegung des Cantilevers ausgeglichen wird, um eine Berührung der Oberfläche durch die Spitze zu verhindern. Die dazu nötigen Längenänderungen am Piezo können in Höheninformationen der Probe umgerechnet werden.

Die Regelung des z-Piezo kann bereits stattfinden, sobald die Spitze das Wechselwirkungspotential der Probe spürt. Man nennt diese Arbeitsweise non-contact Mode. Betrachtet man den weiteren Verlauf des van-der-Waals Potential (Abbildung 3.6) so durchläuft es bei Annähe-

nung an die Oberfläche ein Maximum der Attraktion, welches sehr nahe an der Oberfläche in eine stark ansteigende Repulsion (Abstoßung der Elektronenhüllen) übergeht.

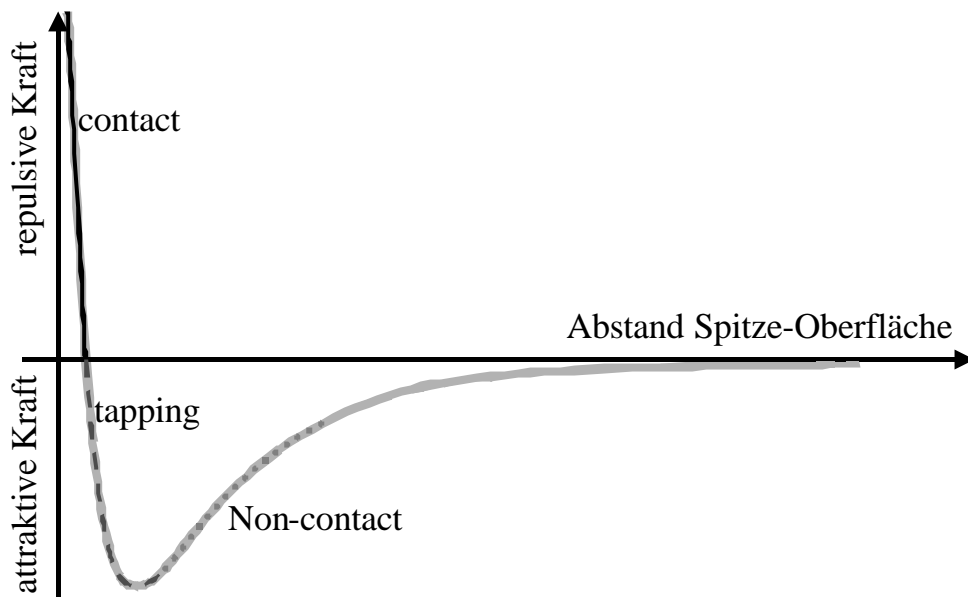


Abbildung 3.6: Interatomare Van-der-Waals-Kraft aufgetragen gegen den Abstand der Spitze von der untersuchten Oberfläche. Die zunächst attraktive Kraft, wird in Atomnähe aufgrund der Wechselwirkung der Elektronenhüllen repulsiv. Rasterkraftmikroskope können in verschiedenen Modi (non-contact, tapping, contact) betrieben werden, wobei die Spitze der Oberfläche unterschiedlich nahe kommt.

Der fundamentale Unterschied zwischen non-contact Mode (NCM) und contact Mode (CM) äußert sich somit in einer Cantilverbiegung nach unten bzw. oben. Hat man die Oberfläche einer Probe erreicht, beginnt man die Spitze entlang der Oberfläche mittels Piezoversteller zu verschieben. Trifft die Spitze dabei auf eine Höhendifferenz äußert sich dies in einer Cantilverbiegung, die nachgeregelt wird. Die Höheninformation wird in Abhängigkeit der x-Position gespeichert. Dabei stehen für die gesamte x-Auslenkung maximal 512 Kanäle zur Verfügung. Ein dritter Piezo verschiebt am Ende der x-Strecke den Scanner um 1 Kanal in y-Richtung und wieder können 512 Kanäle in x-Richtung aufgenommen werden. Somit stehen für den, für x und y jeweils von 0 bis ca. 112 μm variablen Scanbereich, maximal 512×512 Meßpunkte zur Verfügung, an denen die Höheninformation bestimmt wird. Schon bei einem typischen 10×10 μm^2 -Scan hat man folglich ein, im Vergleich zur optischen Mikroskopie 20 mal besseres Auflösungsvermögen von $\Delta x = 20 \text{ nm}$. Das maximal erreichbare Auflösungsvermögen unseres AFMs hängt stark von den äußeren Bedingungen ab. Konstante Temperatur, schwingungsgedämpfte Lagerung und Schallisolation sind unbedingt erforderlich, um $\Delta x < 1 \text{ nm}$ zu erreichen. Damit der Laserstrahl während des Rastern immer auf der Spitze justiert

bleibt, wird ein von Hansma entwickeltes Verfahren angewendet, bei dem durch die x und y Piezos eine sogenannte TrackScan Linse mitbewegt wird [20].

Ein besonderer Arbeitsmode des verwendeten AFM ist der tapping Mode (TM). Hierbei wird der Cantilever und mit ihm die Spitze des AFM in Schwingung versetzt. Die verwendete Frequenz liegt geringfügig unterhalb der Resonanzfrequenz des Cantilevers (hier zwischen 250 und 320 kHz). Befindet sich die Spitze fern einer Oberfläche, so führt sie eine gleichmäßige Schwingung aus. Die Ablenkung des Laserstrahls verursacht am Detektor ein sinusförmiges elektronisches Signal. In Abbildung 3.7 ist die Schwingung in Luft (oben) und in der Nähe der Oberfläche (unten) skizziert.

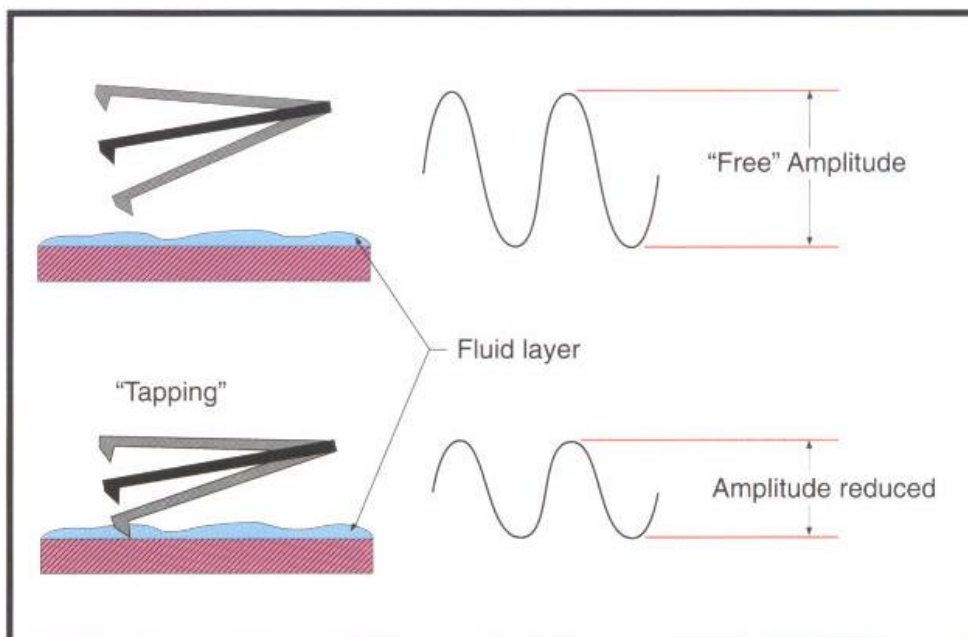


Abbildung 3.7: Tapping Mode. Durch das schnelle Schwingen des Cantilevers kann die Spitze durch einen dünnen Wasserfilm bis zur Oberfläche vordringen, ohne daß sich ein Meniskus ausbildet und ein Abtasten der Oberfläche unmöglich macht.

Obwohl durch den Oszillator in die Schwingung des Cantilever stets die gleiche Energie deponiert wird, wird die Spitze durch den Zusammenstoß mit der Oberfläche abgebremst und die Amplitude der Schwingung sinkt. Damit können Informationen über Materialcharakteristika wie Härte (Elastizität) und magnetische und elektrische Kräfte gesammelt werden. Ferner bietet der tapping Mode die Möglichkeit durch den dünnen Film eines sehr weichen Materials (z. B. Wasser) hindurch, die harte Oberfläche einer unterliegenden Struktur abzubilden [106].

Die Wahl des Modus richtet sich nach der Art der Probe. Mechanisch stabile Proben, wie z.B. Metalloberflächen oder Silica Kolloide können durchaus im contact Mode untersucht werden. Weiche Gegenstände, ob biologischer oder kolloidaler Natur untersucht man besser im tap-

ping oder non-contact Mode. Alle in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an kolloidalen Systemen wurden im Tapping Mode durchgeführt. Typische Scanraten (Anzahl der Zeilen à 512 Bildpunkten) liegen bei 0,5 bis 2 Hz. Die Aufnahme eines einzigen AFM Bildes dauert somit zwischen 17 und 4 Minuten. Je kleiner der Scan Bereich ist desto ratsamer ist es mit niedrigen Scanfrequenzen zu arbeiten.

Die Möglichkeit zwischen den verschiedenen Modi des AFM wechseln zu können und in jedem Modus Kontrolle über die Bewegungen des Cantilevers zu haben prädestinieren das AFM zur Arbeit an kolloidalen Systemen. Die folgenden Abbildungen verdeutlichen die Effektivität bei Messung und Manipulation eingetrockneter Kolloide.

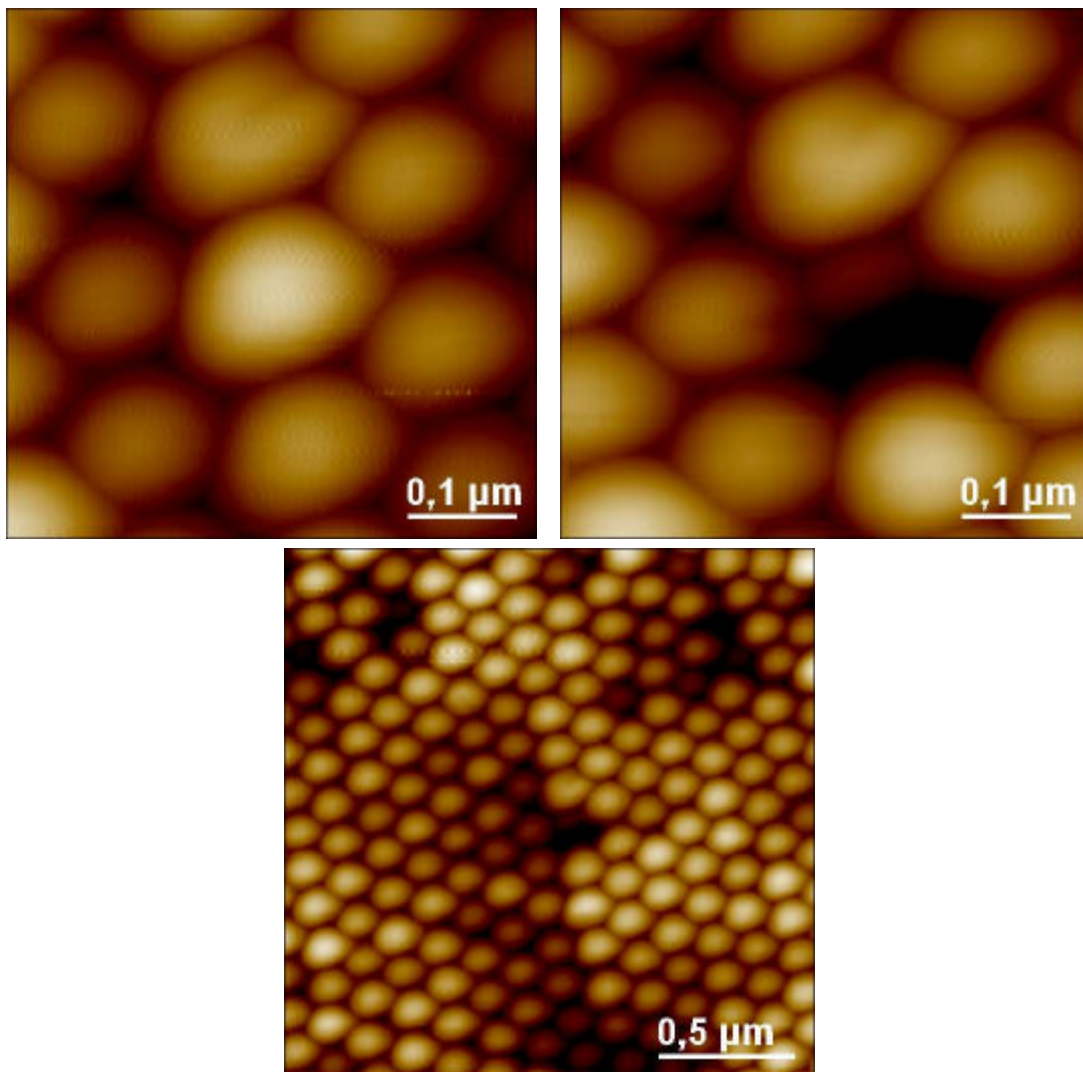


Abbildung 3.8: Eine SI150 Kugel wird durch die AFM Spitze aus einer Kolloidlage entfernt. Dabei wurde durch den ersten Scan (TM, links, esi300011) die Spitze über einer Kugel zentriert. Durch CM Annäherung wird die Kugel angeschubst und fliegt offensichtlich mehrere µm weit von der ursprünglichen Stelle weg, wie anschließende Aufnahmen mit der selben Spitze (wieder TM) (rechts, esi300012) und bei größerem Scanbereich (unten, esi300014, z-range = 70 nm) belegen.

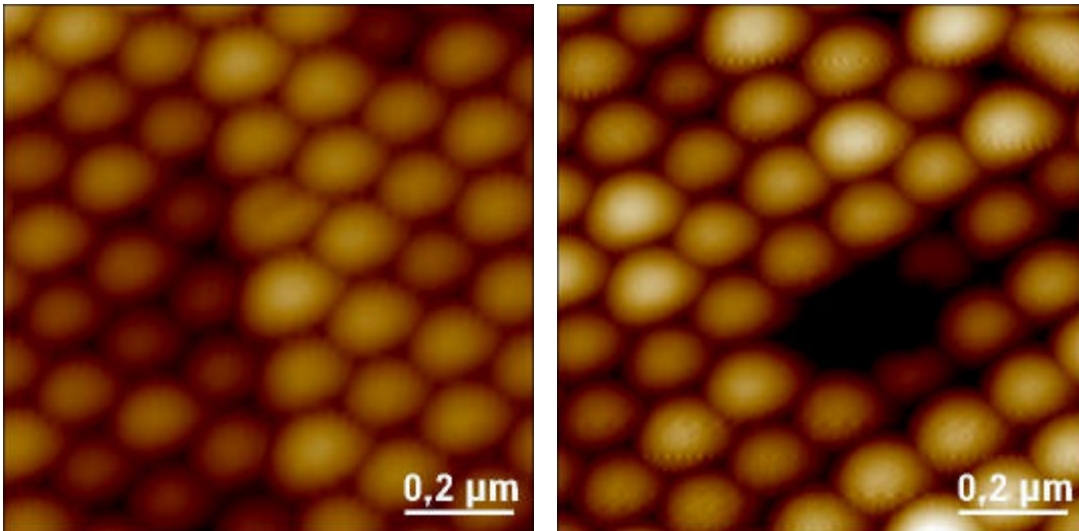


Abbildung 3.9: Das Aufschlagen der AFM Spitze auf der Oberfläche einer Kolloidlage, kann aber auch dazu führen, daß die zu treffende Kugel (linkes Bild, Mitte, z-range = 100 nm, esi300z10) nach unten in eine tiefere Lage gedrückt wird. Die Auswirkungen sind auf dem rechten Bild (z-range = 70 nm, esi300z08) deutlich zu erkennen: Die ursprünglich niedrigere linke Seite der Lage hat sich der rechten angepaßt, an der Einschlagstelle ist nur bei entsprechender z Skalierung noch die Oberseite der Kugel zu erkennen. Die ursprüngliche Orientierung der Struktur wurde deformiert.

Die Form einer Spitze kann durch Absenken in eine dicke Lage von PS Partikeln abgebildet werden.

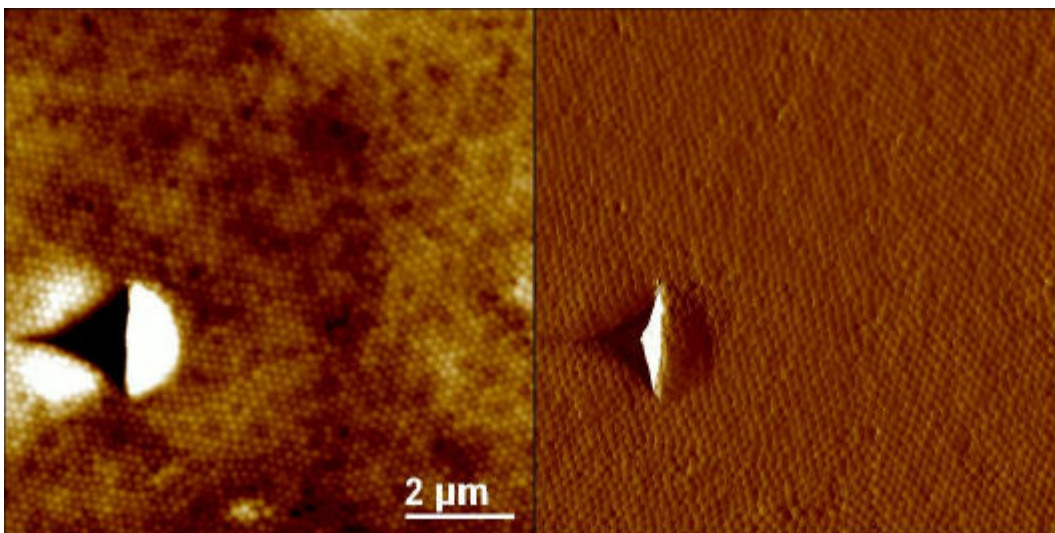


Abbildung 3.10: Eine Olympusspitze wurde bei der Annäherung an die Oberfläche tief in die Kolloidschicht gesenkt (Typisches Ende einer gerade neu eingesetzten Spitze!!!). Mit einer neuen Spitze wurde die Einschlagstelle abgebildet. Die relativ ebene Kolloidlage z-range = 150 nm weist in der Topographie (links) eine

Aufwölbung nach links und nach rechts auf. Das rechte Bild gibt die Veränderung der Amplitude des z-Piezo relativ zur Amplitude der freien Oszillation des Cantilevers wieder: schwarz = Amplitude der freien Schwingung, weiß = sehr starke Verschiebung gegenüber der freien Schwingung.

Es kann also durchaus von großem Interesse sein, nicht nur die berechnete Höheninformation als Topologie dargestellt zu bekommen, sondern auch die dafür maßgebende Variation der Amplitude der Oszillation am z-Piezo. Abbildung 3.11 verdeutlicht auf welche Signale detektiert wird. Legt man den Setpoint an die steilste Stelle der Resonanzkurve, erreicht man die maximale Empfindlichkeit. Ein Hardware Zusatzmodul, daß bei einigen Messungen verwendet wurde (Phase Extension) bietet ferner die Möglichkeit, die Phase der Resonanzkurve zur Regelung heranzuziehen. Dann wird nicht wie bei der Amplituden Detektion die Veränderung der Amplitude bei einer bestimmten Frequenz zur Regelung der Position der z-Piezos verwendet, sondern die Veränderung der Phase bei der Resonanzfrequenz. Dieses Verfahren hat ein deutlich besseres Signal-zu-Rauschverhältnis, wodurch auch Materialcharakteristika wie Elastizität oder Härte darstellbar werden (s. 3.4.2).

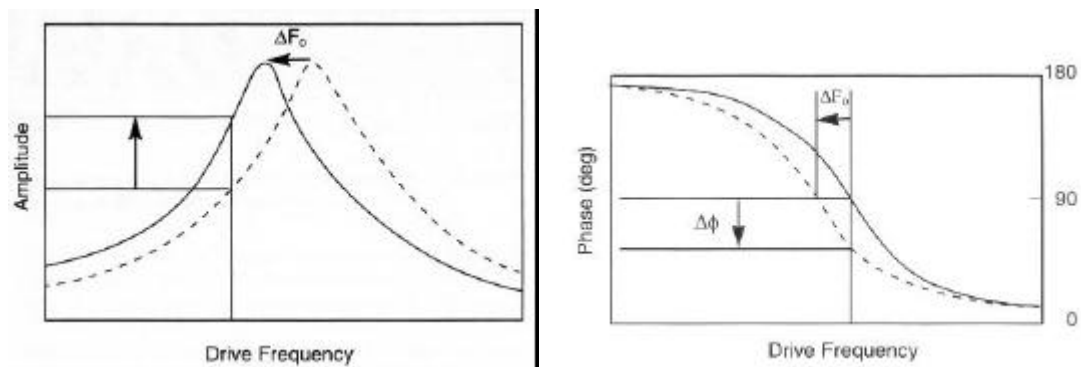


Abbildung 3.11: Resonanzkurve der Cantilever Oszillation im Tapping Mode. Links: Amplitude versus Frequenz, geringe Wechselwirkung mit der Probe führt zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz (ΔF_0), die Veränderung der Amplitude an einem festen Punkt (Setpoint) wird farbcodiert. Rechts: Phasenänderung versus Frequenz. Bei der Resonanzfrequenz F_0 ist die Phase 90° . Die Verschiebung der Resonanzfrequenz führt hier zu einem Shift der Phase ($\Delta\phi$) der zur farbcodierten Darstellung verwendet wird (aus [106]).

An einer Silica Probe wurden beide Modi getestet. Die Amplitudeninformation ist in diesem Fall zwar nicht so prägnant wie die Topographie, die Phaseninformation hingegen liefert ein eindrucksvolles, unverraushtes Abbild der Kolloidlage aus dem die Aufteilung in drei kristalline Domänen hervorgeht.

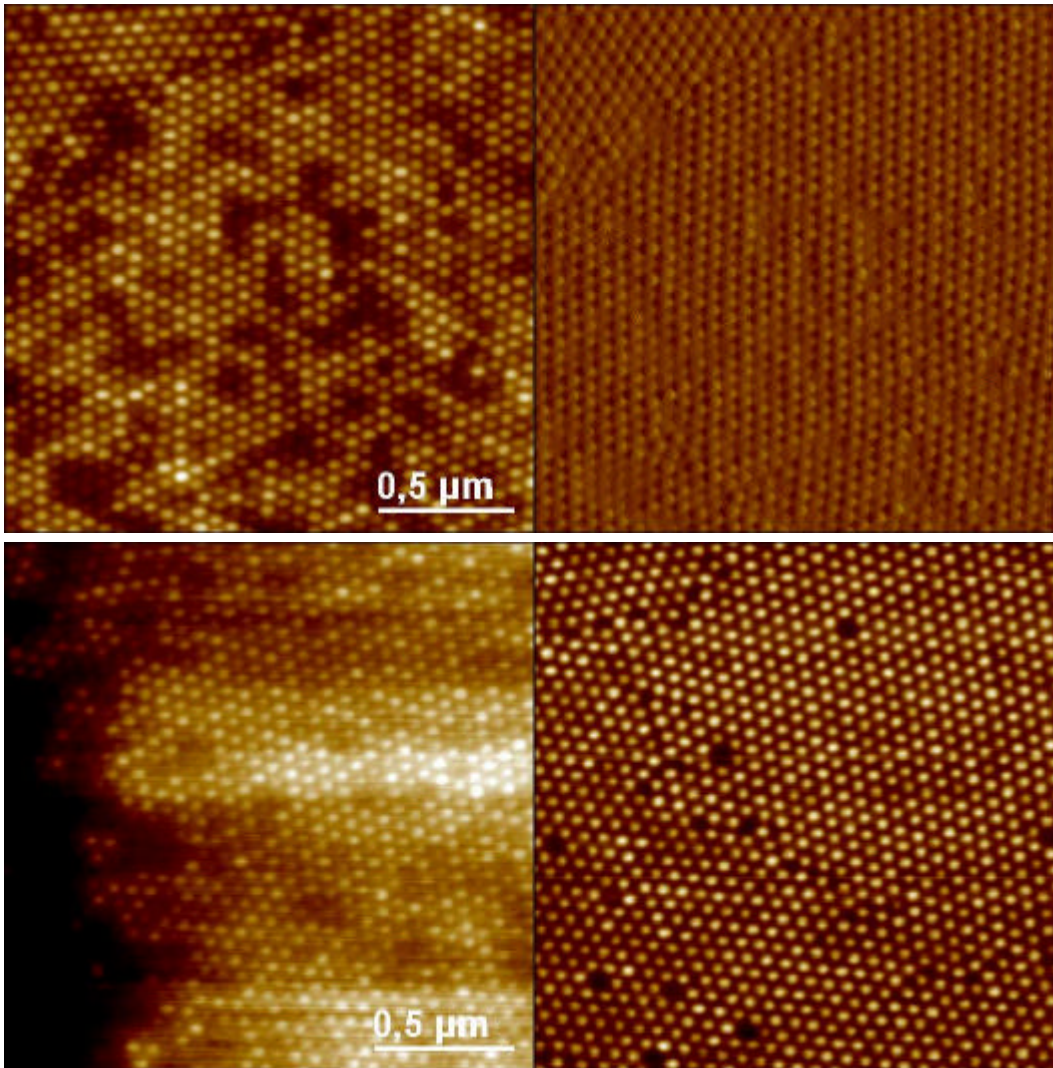


Abbildung 3.12: Verschiedene Detektionssignale des AFM bei einer Si50-Sonde. Oben: Höhen- und Amplitudeninformation (z -range = 30 nm, Amplitude = 39 nm, esi50tf15), unten: Höhen- und Phaseninformation (z -range = 30 nm, Phase = 50°, esi50t019).

Die Darstellung der Amplituden- bzw. Phaseninformation ist somit, bei allen in der Topographie undeutlichen oder übersteuert dargestellten Proben sehr empfehlenswert und liefert gerade bei unbekanntem Proben einen Zugang zur Charakterisierung des untersuchten Materials.

3.2.2 Schnellanalyse von Kolloidsystemen

Für viele Experimente ist die Kenntnis der Größe und Polydispersität einer Probe von hoher Bedeutung. Neben den Standardmethoden der Industrie (Ultrazentrifugation, Scheibenzentrifugation, SLS, DLS und TEM) bietet die Rasterkraftmikroskopie eine weitere Möglichkeit zur Partikelcharakterisierung. Schon sehr geringe Suspensionsmengen (10 µl bei $F = 0,5\%$) reichen aus um ein statistisch sicheres Bild der Suspension zu erhalten.

Die Präparation erfolgt auf konventionellen Glasobjektträgern, die zuvor mit Aceton gereinigt, mit Isopropanol abgespült und anschließend mit Stickstoff oder Druckluft getrocknet werden. Aus der zu untersuchenden Suspension wird, mittels Pipette eine entsprechende Menge Suspension entnommen und auf den Objektträger aufgebracht. Die Trocknung kann zur Beschleunigung bei geringer Temperatur (deutlich unterhalb des Polymerschmelzpunktes) auf einer Heizplatte stattfinden. Diese Art der Trocknung wird im weiteren als Tropfen Trocknung (TT) bezeichnet und ist in Abbildung 3.13 skizziert.

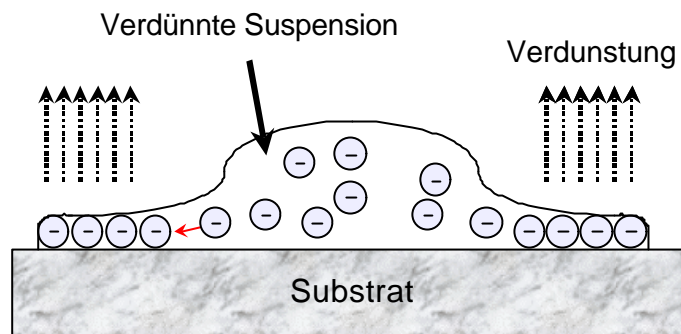


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Tropfen Trocknung (TT) die von außen nach innen statt findet, da die Wasserschicht am Rand wesentlich dünner ist als in der Mitte und somit, bei unterliegenden Partikeln die Oberfläche für die Verdunstung deutlich größer ist. Dies bewirkt einen Sog durch die, von den Partikeln gebildeten kapillaren Zwischenräume. Immer mehr Partikel wandern dadurch Richtung Tropfenrand und lagern sich an die schon adsorbierten Partikel an [107].

Viele experimentellen Parameter bleiben bei der TT undefiniert, was sich in nicht vorhersagbaren Oberflächenstrukturen äußert. In Abbildung 3.14 werden zwei, nur um 20 nm im Durchmesser voneinander abweichende Kolloidproben miteinander verglichen.

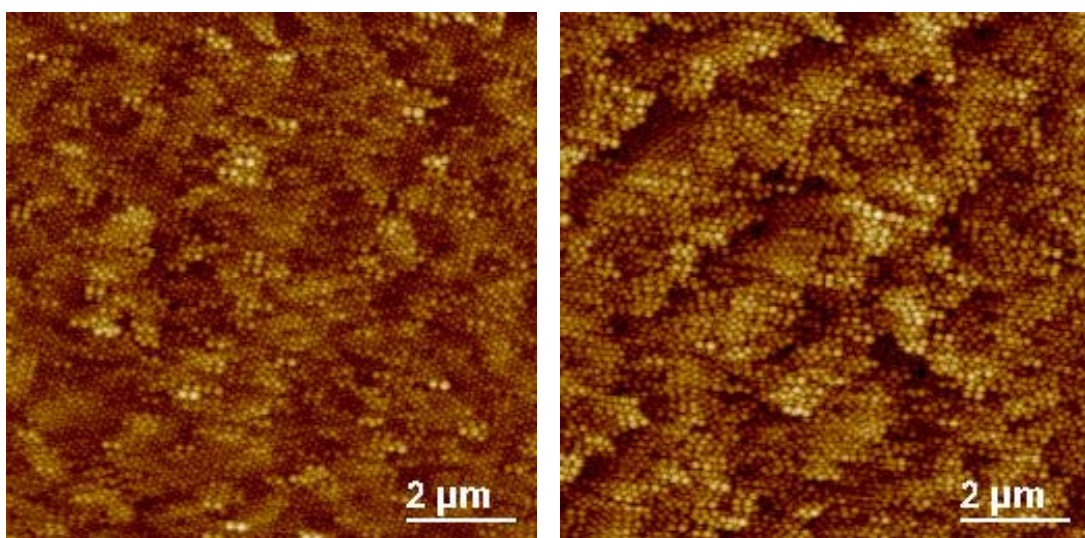


Abbildung 3.14: Tropfen Trocknung, jeweils $100 \mu\text{m}^2$ -Scan: links: PS120, z-range = 150 nm (a2205010); rechts: PS140, z-range = 150 nm (a2205009).

Während die PS120 eine sehr ebene Oberfläche bilden und eine hexagonale Anordnung über teilweise mehr als 50 Partikel aufweisen, ist die PS140 von Terrassen und meist nicht mehr als fünf Partikel beinhaltenden Strukturen ausgezeichnet. Ein Ebenenfit der durch das AFM Bildverarbeitungsprogramm standardmäßig durchgeführt wird (zum Ausgleich systematischer Verkippungen zwischen Spitze und Probe), läßt Abbildung 3.14 rechts zwar als eben, mit Tälern (schwarze Bereiche) erscheinen, aber der Sprung von weiß nach schwarz an der jeweils linken Seite der Täler und die Beobachtungen während der Aufnahme (der Ebenenfit wird erst nach dem kompletten Scanvorgang durchgeführt) weisen auf die tatsächliche Topographie der Probe hin. Bei beiden Bildern kann man sicher sein, daß sich unter der Oberfläche noch viele weitere Schichten befinden.

Obwohl die Präparation der Proben recht einfach ist, bieten die erhaltenen Bilder eine Vielzahl von Besonderheiten. Ein $4\ \mu\text{m}^2$ -Scan der PS120-Probe (Abbildung 3.15) zeigt eine nahezu ebene Oberfläche mit einer mittleren Höhenschwankung von $\pm 10\ \text{nm}$.

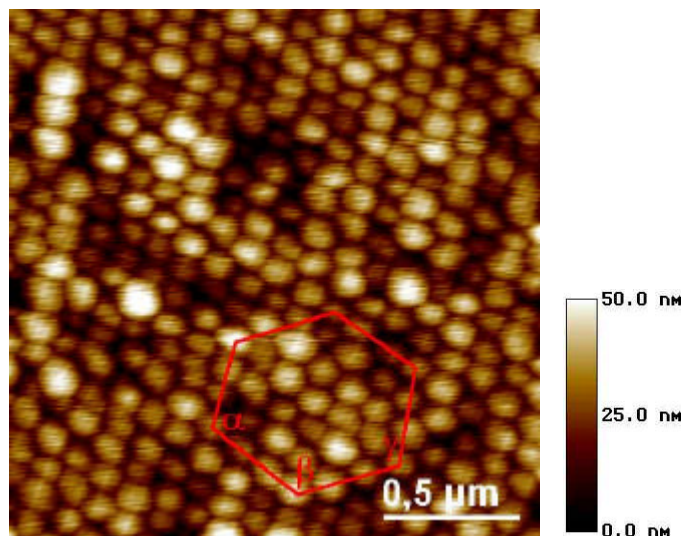


Abbildung 3.15: PS120 z-range = 50 nm (a2205011); Erläuterungen siehe Text. Der Farbverlauf der z-range Skala entspricht bei allen Aufnahmen dieser Arbeit dem hier gezeigten. Lediglich die Skalierung wird variiert.

Über den gesamten Scanbereich findet man nahezu hexagonal angeordnete Partikel. Nur acht der rund 300 Partikel sind deutlich oberhalb der Lage (sehr hell) und acht deutlich unterhalb (schwarz). Geht man davon aus, daß die Ordnung in tieferen Schichten ähnlich dieser Oberfläche ist, kann man von kristallinem Material sprechen. In diesem Fall würden mehr als 5000 Kugeln einen Einkristall bilden. Betrachtet man die drei links oben, deutlich oberhalb der Lage befindlichen Kugeln, fällt auf daß direkt rechts daneben drei deutlich nach unten gesenkte und dann wieder drei sehr hoch liegende Kugeln folgen. Solche Bereiche lassen auf möglicherweise gegeneinander verschobene Lagen schließen, verursacht durch lokale Scher- oder Kapillarkräfte bei der Eintrocknung. Untersucht man die Geometrie der hexagonalen Struktur quantitativ, findet man leicht verzerrte Hexagone mit $\mathbf{a} = 113^\circ$, $\mathbf{b} = 129^\circ$ und $\mathbf{g} = 118^\circ$, verur-

sacht durch eine von rechts oben wirkende Scherkraft. Die Größe der Partikel läßt sich, hcp-Struktur vorausgesetzt, mit hoher statistischer Genauigkeit zu $a_{AFM} = 122 \pm 1$ nm bestimmen. Die Untersuchung größerer Partikel zeigt im Falle der doppelt so großen PS230 eine wohlgeordnete Oberfläche mit einer Korngrenze, die zwei unterschiedlich orientierte, hexagonal geordnete Bereiche voneinander trennt. Die PS810 hingegen zeigen keinerlei langreichweitige Ordnung (Abbildung 3.16). Bei der TT Methode läßt sich kein direkter Zusammenhang zwischen Ordnung und Partikelgröße postulieren, wie Abbildung 3.17 in Ergänzung belegt.

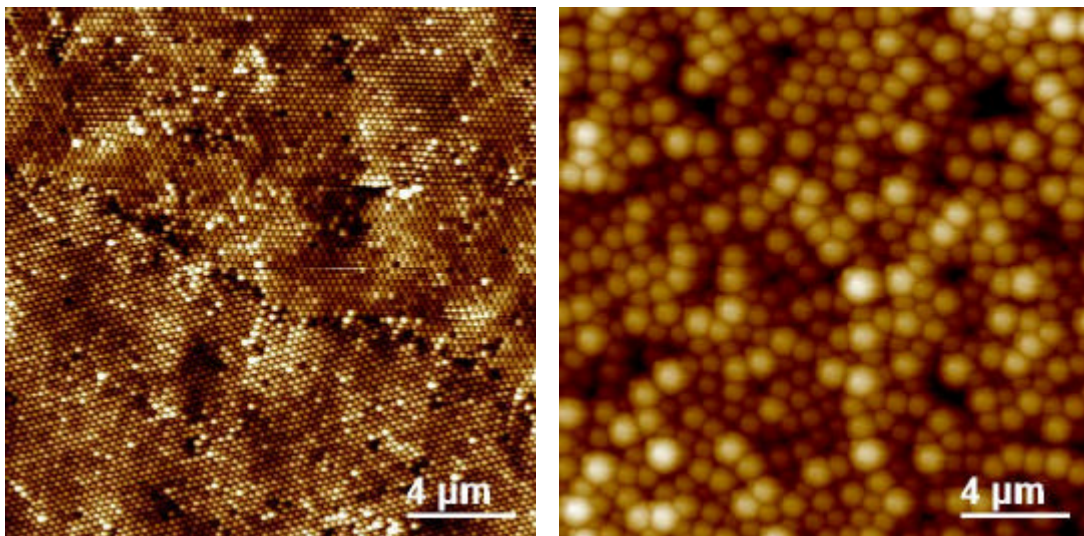


Abbildung 3.16: Ordnung und Unordnung in Polystyrolsystemen; links PS230 z-range = 100 nm (a2205008) über sehr weite Bereiche wohlgeordnet mit exakter hexagonaler Ordnung ($\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$); rechts die ca. viermal größeren PS810 z-range = 500 nm (a2205007), die nur vereinzelte Ordnung von Partikel zeigt. Man findet hexagonale, rhombische und quadratisch angeordnete Partikel, wobei meist nicht mehr als 10 Partikel an einer Struktur teilnehmen.

Auch Partikel mit Radien oberhalb 1 μm trocknen in Bezug auf die Ordnung und Planarität der Oberfläche unterschiedlich ein. Während die PS1000 eine Art Wulst bilden, trocknen PS1200 sehr flach ein. Aufgrund starker Höhenunterschiede bei mehrlagigen Auftrocknungen großer Partikel, stößt man an die Regelgrenzen des AFM. Kugeln mit mehr als 3 μm Radius sind im Verhältnis zur Spitze sehr groß. Trifft die Spitze an eine solche, auf einem flachen Substrat liegende Kugel, so berührt sie diese nur mit ihrer Flanke und nicht wie für eine korrekte Ortsauflösung notwendig, mit der Spitze. Folge ist die Torsion der Spitze und darauffolgende Höhenregulierung. Die dargestellte Kugel erscheint in diesem Fall deutlich breiter. Abbildung 3.18 verdeutlicht dieses, von der Spitzengeometrie abhängige Problem.

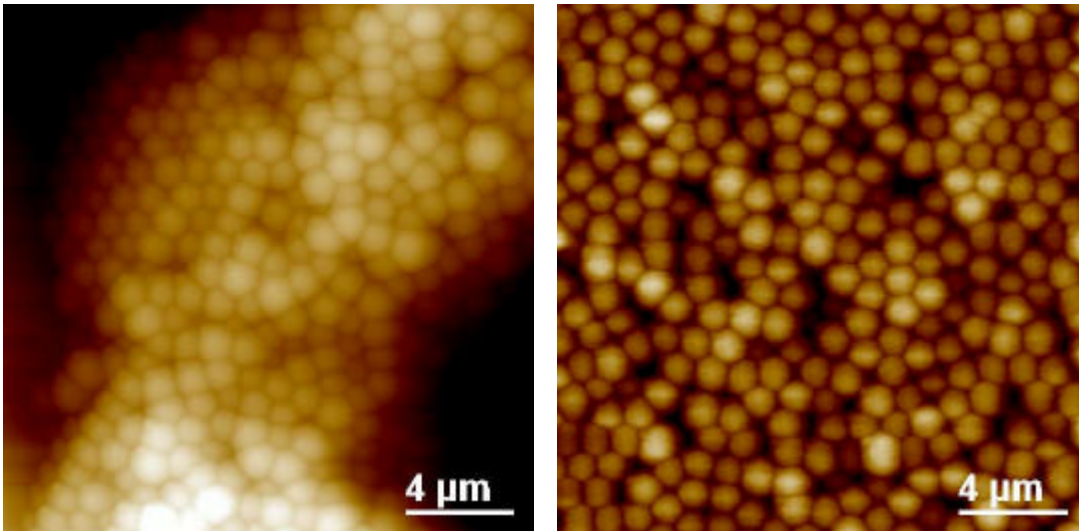


Abbildung 3.17: Die PS1000 (links: z-range = 2 µm, a2205006) ordnen wieder besser, bilden aber keine ebene Lage sondern lagern sich wulstförmig am Rand des ursprünglichen Tropfens an. Nachlassende Ordnung dafür sehr flache Anordnung zeigen die PS1200 (rechts: z-range = 500 nm, a2205005).

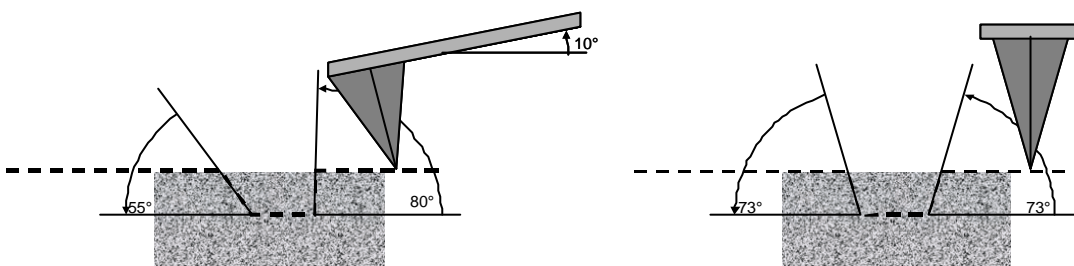


Abbildung 3.18: Grenzauflösung bei scharfkantigen oder sehr tiefen Strukturen aufgrund der Spitzengeometrie. Die gestrichelte Linie gibt den Weg der Spitze wieder, die dünnen Linien demonstrieren den maximalen Böschungswinkel. Links: Scan Richtung 0°, die Spitze wird in Richtung des Cantilevers über die Probe gezogen, starke Gefälle (>50°) werden dabei ausgeschmiert, starke Steigungen (>80°) nahezu fehlerfrei abgebildet. Rechts: Scan Richtung 90°, die Spitze wird senkrecht zum Cantilever über die Probe geführt. Tiefe Strukturen werden symmetrisch, allerdings nur bis zu einem Grenzwinkel von 73° erfasst.

Im folgenden Abschnitt werden weitere Messungen an unterschiedlichen Partikelsorten vorgestellt und die beobachteten Strukturen interpretiert. Dabei wird eine Klassifizierung in die verursachenden Kräfte angegeben.

3.2.3 Strukturbildung in adsorbierten Monolagen

Mit der experimentell einfachen TT Methode, lassen sich innerhalb kurzer Zeit aussagekräftige AFM Messungen durchführen. Obwohl sie keine generellen strukturbildenden Auswirkungen auf die Partikelanordnung hat, bieten die Selbstordnungsmechanismen der Kolloide an sich ein breites Untersuchungsgebiet. Die folgenden Abbildungen demonstrieren für Kolloidsysteme typische Strukturen. Im zweiten Teil des Abschnitts werden die, für die Strukturbildung verantwortlichen Kräfte aufgelistet und ihr Einfluß diskutiert.

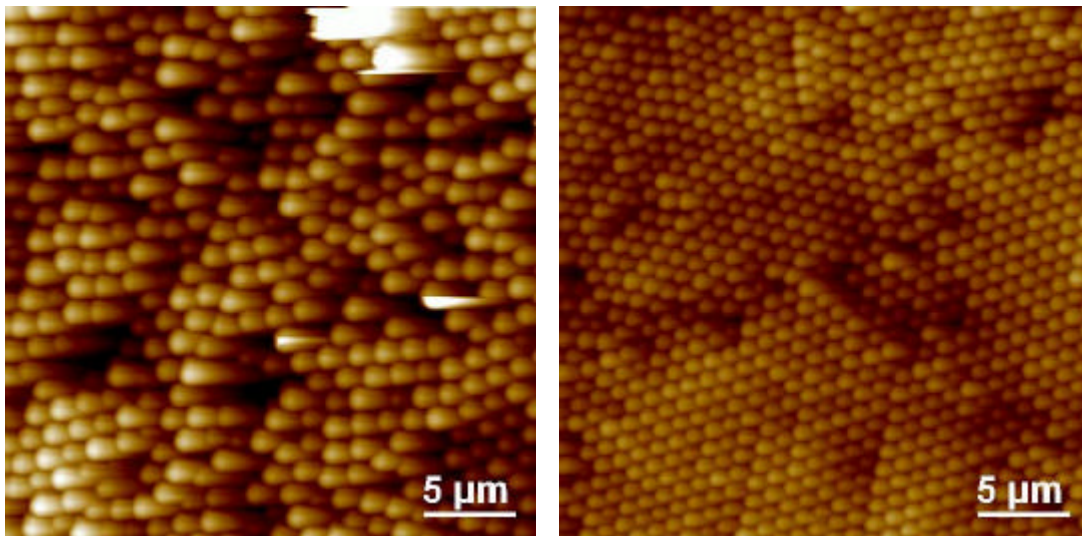


Abbildung 3.19: links oben: PS1400 z-range = 1 µm (a2205003). Die starken Gefälle die an der rechten Seite der Kugeln auftreten werden aufgrund zu geringer AFM-Schwingungsamplitude stark ausgeschmiert wiedergegeben. Eine Optimierung auf glatte Partikel und scharfe Kanten ist bei großen Kugeln sehr mühsam. rechts oben: COOH1000 z-range = 1 µm (a2205001). Im unteren Teil ein einkristalliner hexagonal geordneter Bereich, der nach rechts durch Stapelfehler, und nach oben durch eine Korngrenze begrenzt wird.

Neben den von IDC gelieferten Partikeln, stand auch eine Kollektion unterschiedlich großer Polystyrol Latexpartikel von Bangs Lab zur Verfügung. Diese Partikel wurden aufgrund ihrer, laut Herstellerangaben sehr geringen Polydispersität*, angeschafft. Erste AFM Aufnahmen an mittels TT hergestellten Proben zeigten jedoch, daß dies nicht bei allen der Fall war. Beson-

* Bei geladenen Systemen kann generell zwischen Größen- und Ladungspolydispersität unterschieden werden. Während eine hohe Größepolydispersität negativen Einfluß auf die Monokristallinität einfach getrockneter Kolloidsysteme hat, wirkt sich die Ladungspolydispersität auf den Strukturfaktor kristalliner Suspensionen aus, da für einen kolloidalen Kristall der durch die effektive Ladung der Partikel bestimmte Radius entscheidend ist. Beide Polydispersitäten können sowohl als getrennte Effekte wie auch voneinander abhängige Größen betrachtet werden.

ders die BL90 und BL120 zeigten starke Abweichungen von der mit weniger als 3% angegebenen Größenpolydispersität (Abbildung 3.20).

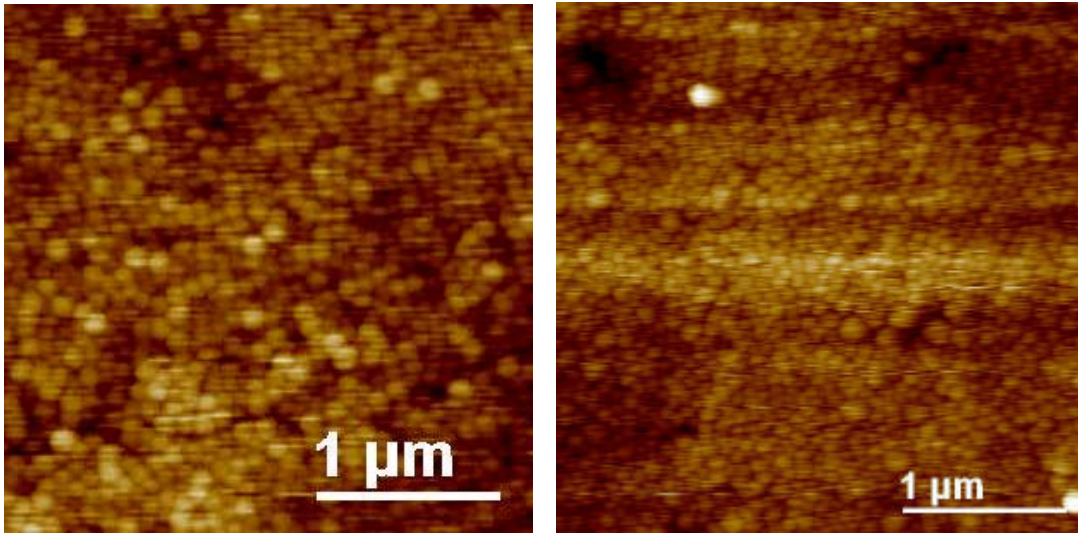


Abbildung 3.20: Bangs Lab Partikel mit unerwartet hoher Polydispersität. Links: BL90 z -range = 150 nm (b1801003). Es finden sich kaum mehr als 6 Partikel in einer strukturierten Anordnung. Rechts: BL120 z -range = 150 nm (c0812007). Gerade weil, bei gleicher Höhenkolorierung manche Partikel deutlich größer sind (ca. $2/\mu\text{m}^2$), und weil maximal 10 Kugeln in geordneten Mustern zu finden sind, kann von hoher Polydispersität ausgegangen werden.

Die von der Größe her dazwischen liegenden BL100 hingegen zeigen recht große, langreichweitig geordnete Bereiche (Abbildung 3.21). Sicher erlaubt das Kriterium Ordnung oder nicht Ordnung nur eine sehr oberflächliche Aussage über die Polydispersität einer Probe und erreicht nicht die qualitative Aussagekraft einer PCS (Photon Correlation Spectroscopy) [11] oder die quantitativen Möglichkeiten von UZ (Ultrazentrifugation) und FFF (Field Flow Fractionation). Besonders letztere erlauben sehr genaue Aussagen über die Polydispersität. Eine im Institut für anorganische Chemie der Uni Mainz bestehende Apparatur wurde zur Überprüfung der Aussagen, die aufgrund der AFM Bilder getroffen wurden eingesetzt. Die Methode der FFF wurde von Giddings et al. [108] entwickelt und vielfach verfeinert [109,110]. Die einfache Präparation und die schnell zur Verfügung stehenden AFM Aufnahmen, ermöglichen jedoch eine Vorabanschätzung über den Zustand kolloidaler Suspensionen.

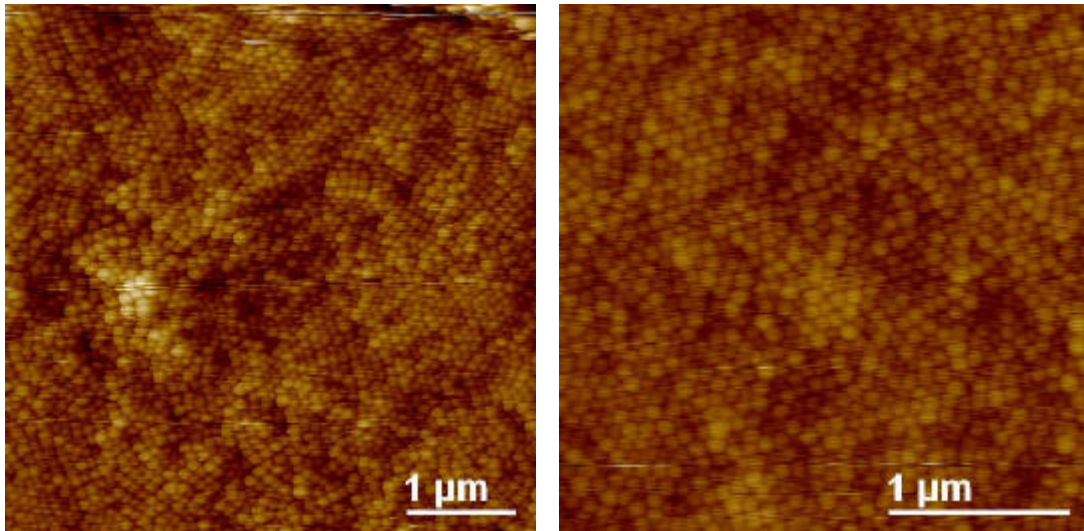


Abbildung 3.21: Obwohl die Topologie starke Höhendifferenzen aufweist, zeigen die Proben über viele Partikellängen hinweg geordnete Strukturen. Links: BL100 (3520) z -range = 150 (b1801007); rechts: BL100 (6067) z -range = 150 (b1901002).

Für eine quantitative Bestimmung von Radienverteilung ist bei Kolloiden eine monolagige Präparation auf einem hinreichend flachen Substrat notwendig. Dann kann man mit Bildverarbeitungsprogrammen die Anzahl der Pixel pro Partikel aufsummieren und so eine Größenverteilung erhalten. Bei Multilagenn summiert sich die Höhenvariationen unterliegender Schichten auf und bedingt durch die Geometrie der AFM Spitze ist die Aussage über die tatsächliche Größe eines abgebildeten Partikels nur durch vorherige, derzeit nicht automatisierbare Analyse der Flankensteigung möglich.

Da die Ordnung der Partikel als zuverlässig angesehen werden kann, um die Polydispersität zu beurteilen, verdeutlicht eine Aufnahme der BL220 (Abbildung 3.22). Aufgrund der TT wird zwar keine ebene Monolage erzeugt, jedoch zeigen die einzelnen Schichten wohlgeordnete Bereiche. Auffallend und Motivation für die in 3.4 beschriebenen Untersuchungen sind die von der hauptsächlich hexagonalen Ordnung abweichenden quadratischen Strukturen (Q).

An Abbildung 3.22 lassen sich noch weitere Effekte der Eintrocknung kolloidaler Suspensionen studieren:

- Terrassenbildung: Ein Tropfen auf einer Glasoberfläche besitzt eine gewölbte Luft-Suspension Grenzlinie. Bei der Trocknung kann also nicht von einer linear sinkenden Dicke ausgegangen werden. Für die eingetrockneten Partikel erwartet man ein Höhenprofil. Bei monodispersen Kugeln auf glatten Oberflächen führt das zu Schichtsystemen. Die Schichtung bei den BL220 ist an den mit S gekennzeichneten Stufen besonders gut zu erkennen.

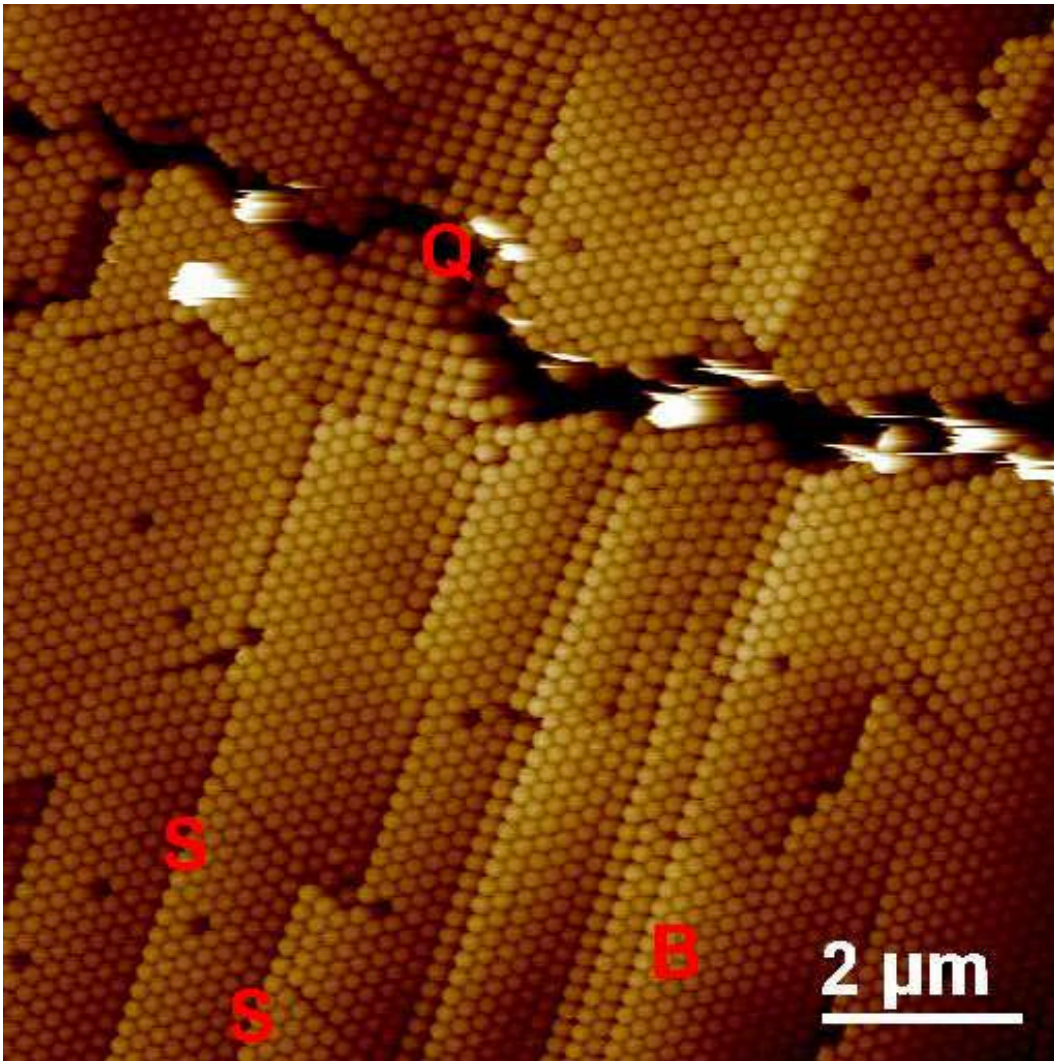


Abbildung 3.22: TT der BL220, z-range = 500 nm (b2201001). Q: quadratische Ordnung; S: Stufen; B: Buckling Verhalten. Näheres siehe Text.

- Buckling: Bei der Verdunstung von Wasser sind in einem Tropfen starke Strömungen beobachtbar, die auch auf bereits fest adsorbierte Schichten noch Kräfte wirken lassen. Dadurch kann es zu Verschiebungen ganzer Lagen gegeneinander kommen. Betrachtet man die vier links von der mit B gekennzeichneten Stelle liegenden, von links unten nach rechts oben verlaufenden Partikelreihen, so findet man folgende Anordnung: Die Reihe ganz links liegt unterhalb der nächsten dazu parallel nach rechts verschobenen Reihe. Die dritte Reihe bildet mit der zweiten eine rhombische Ordnung, liegt aber etwas tiefer als die zweite. Die vierte Reihe liegt wieder höher und ist die erste eines sehr großen hexagonalgeordneten Bereiches.
- Flatten: Das reale Höhenprofil der Topologie ist von links nach rechts ansteigend mit einem Gesamthöhenunterschied von 1,5 μm . Da der Kontrast der einzelnen Kugeln bei dieser Höhenauflösung stark zurückgeht, und Strukturen innerhalb der Partikellagen somit nicht mehr aufzulösen sind, wurde die AFM Topographie geflattet [111]. Dadurch bleiben starke Höhenunterschiede auf kurzen Abständen erhalten und ausge-

dehnte ebene Flächen werden als Ausgleich zu sanften Steigungen oder Gefällen. Diese Methode der Bildmanipulation bietet sich immer dann an, wenn von ebenen Strukturen ausgegangen werden kann, diese aber relativ zur Scanebene der Spitze verkippt liegen.

- Fehlstellen: Vereinzelt finden sich in den über viele Partikel hinweg geordneten Bereichen (sowohl in den hexagonalen als auch in den quadratischen Ebenen) Positionen, an denen genau ein Partikel fehlt.
- Riß: Obere und untere Bildhälfte sind durch einen rund 500 nm breiten Riß von einander getrennt. Diese Risse lassen sich auch makroskopisch an den getrockneten Suspensionen feststellen. Zwei prinzipiell verschiedene Ursachen dafür sind möglich. Zum einen entstehen die Risse, wenn vorgeordnete Kolloidlagen am Substrat adsorbieren und dann durch, bei der Verdunstung auftretende Kapillarkräfte auseinander gerissen werden. Zum anderen gibt es Partikel die in ihrer Polymermatrix Lösungsmittel einlagern, welches erst nach vollständiger Eintrocknung der Suspension aus den Partikel verdunstet. Dadurch kommt es zu einer Schrumpfung der Partikel. Entsprechend sorgfältige Präparation, machen die Unterscheidung der Ursachen möglich.

Die Abbildung eingetrockneter kolloidaler Lagen ist eine Standardapplikation der Rasterkraftmikroskopie. Doch wie die in 3.2.2 vorgestellten Aufnahmen schon vermuten lassen, bietet eine AFM Topographie einen weiten Interpretationsspielraum, der durch entsprechende Systematik der Probenpräparation eingegrenzt und untermauert werden muß.

Der klassische Zugang zum Verständnis der entstandenen Strukturen erfolgt über die beteiligten Kräfte. Ihre Wechselwirkung in der Suspension, während der Eintrocknung und bei der Adsorption auf dem Substrat führt zu den entsprechenden Strukturen. Es lassen sich vier verschiedene Kräfte separieren: Kapillarkräfte, Coulombkräfte, Substrat-Adsorbat-Kräfte und Gravitationskraft. Während die beiden ersten Kräfte hauptsächlich in der Suspension bei der Partikel-Partikel Wechselwirkung eine Rolle spielen, sind die beiden letzteren für die Abscheidung der Kolloide auf dem Substrat von besonderer Bedeutung.

3.2.3.1 Kapillarkräfte

Bei der Vorstellung der Tropfen Trocknung wurde die Kapillarkraft bereits erwähnt. Betrachtet man einen Tropfen kolloidaler Suspension unter Standardlaborbedingungen, dann wird mit der Zeit das Wasser (Suspensionsmittel) verdunsten und die Kolloide zurücklassen. Je mehr Wasser verdunstet, desto höher wird die Konzentration der Partikel, die aufgrund ihrer Größe und Dichte im Wasser eine Brownsche Bewegung ausführen. Die ersten Partikel die auf dem Substrat adsorbieren, sind am Rand des Tropfens zu finden, denn wenn die Wasserdecke kleiner als der Partikeldurchmesser wird, können die Kugeln nicht mehr diffundieren. Abbildung 3.23 zeigt schematisch die Verhältnisse am Tropfenrand.

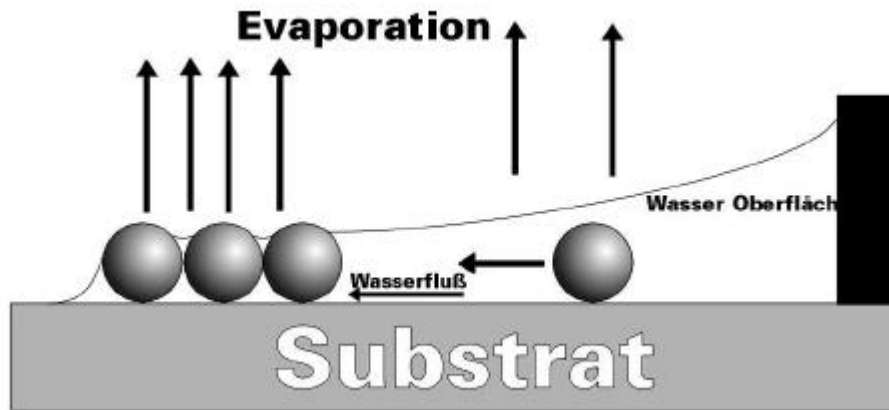


Abbildung 3.23: Schematische Darstellung der Kapillarkräfte bei der Eintrocknung einer kolloidalen Suspension [112].

Da sich zwischen den Kugeln immer noch Wasser befindet, welches verdunstet, entsteht ein Wassersog in Richtung Tropfenrand, dem auch die Kolloide folgen. Je nach Geschwindigkeit der Verdunstung, sie läßt sich über die Luftfeuchtigkeit und die Temperatur beeinflussen, findet die Anlagerung weiterer Kolloide mono- oder multilagig statt. Im Prinzip müßte bei geeigneter Wahl der Anzahldichte und Tropfengröße über diesen Mechanismus die Erstellung einer Monolage möglich sein. Experimentelle Schwierigkeiten wie Benetzung zwischen Substrat und Wasser, nicht gleichzeitig kontrollierbare Tropfengröße und Anzahldichte lassen nach anderen Auswegen suchen.

3.2.3.2 Coulombkräfte

Die verwendeten Partikel besitzen an der Oberfläche Sulfatgruppen, die dem Partikel eine effektive negative Ladung geben. Bei hinreichend niedrigem Ionengehalt in der Suspension (z.B. durch eine Standpräparation auf Ionentauscher) sorgt diese Ladung für eine starke Repulsion zwischen den Partikeln. Bei den PS301 ist die Repulsion so stark, daß die Suspension bei einem Volumenbruch von 9×10^{-4} kristallisiert [66]. Die Abstände der nächsten Nachbarn betragen dann immer noch 15 Partikeldurchmesser.

Läßt man eine solche Suspension allerdings konventionell (TT) eintrocknen, reichen die repulsiven Coulombkräfte nicht aus, um der Aufkonzentration durch das verdunstende Wasser und den Kapillarkräften entgegenzuwirken. Im Gegenteil, daß verdunstende Wasser sorgt für ein Ungleichgewicht in der Dissoziation der Oberflächenladungen, wodurch die Coulombkraft ihre Wirkung verliert.

Vorteilhaft ist die Coulombkraft jedoch in Hinblick auf die Stabilität der Kugeln. Die elektrische Repulsion verhindert die Bildung von Koagulat und überläßt somit die Strukturbildung bei der Eintrocknung den Kapillarkräften. Einige der Bilder ungeordneter Kolloidlagen im vorangegangenen Abschnitt lassen sich dadurch erklären.

3.2.3.3 Suspension Substrat Wechselwirkung

Wenn Kapillarkräfte die Struktur beim Eintrocknen bestimmen, Coulombkräfte in der Lage sind Partikel im Suspensionszustand zu ordnen und auf definierten Abständen zu halten, dann sollte es auch möglich sein, diese strukturprägende Eigenschaft der Coulombkraft auszunutzen, um langreichweitig geordnete Strukturen herzustellen.

Dazu muß die Adsorption der Partikel auf dem Substrat stattfinden, bevor Kapillarkräfte die, von den Coulombkräften auf Abstand gehaltenen Kolloide, zusammen treiben. Die Lösung bildet die Adsorption von Kolloiden auf statisch geladenen Substraten [113,114]. Diese sind im Medizinbedarf für zytologische Schnitte kommerziell erhältlich (Superfrost, Menzel) oder man beschichtet konventionelle Glasobjektträger mit einem positiv geladenen Polymer. Mit beiden Methoden erhält man kompatible Resultate, wobei die Verwendung selbst beschichteter Objektträger in Hinblick auf Kenntnis der Ladungsdichte sehr empfehlenswert ist (Bei kommerziellen Produkten ist dies genausowenig zu erfahren, wie die Art des verwendeten Polymers). Für unsere Experimente wurde das positiv geladene Poly(2-vinylpyridin) (PVP, Polydispersität: 2,6%, Polymerisationsgrad = 1142, Molmasse = 37,7 kg/mol) verwendet.

Schon ein einfacher Test, bei dem mit positiv geladenem Polymer beschichtete Objektträger in ein Glas mit a) versalzter Suspension (zur Abschirmung der Oberflächenladung) und b) vollentsalzter Suspension (starke Coulombwechselwirkung) für drei Minuten eingetaucht wird, zeigt einen deutlichen Unterschied. Die Bedeckung des Substrates ist im Fall b) rund fünfmal so hoch. Für die Präparation strukturierter Kolloidlagen bedeutet das, daß die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat im wäßrigen Zustand der Suspension ausgenutzt werden muß.

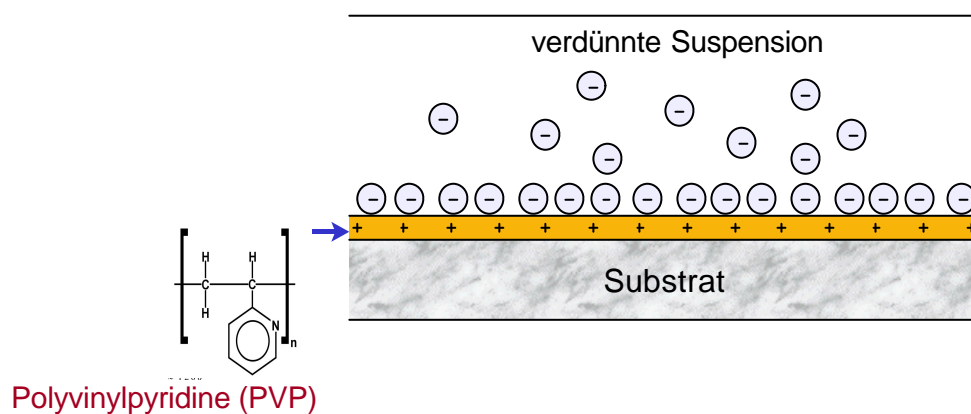


Abbildung 3.24: Geladene Partikel werden durch Coulombkräfte auf einem entgegengesetzt geladenen Substrat fixiert (**Partikel Fixierung**).

Die in Abbildung 3.24 schematisch dargestellte Adsorption von Kolloiden auf einem PVP beschichteten Substrat wurde mit PS301 durchgeführt. Anschließend wurde das Substrat mit destilliertem Wasser abgespült. Abbildung 3.25 zeigt die auf Ionentauscher präparierten Polystyrol Kugeln, die mit einer Pipette auf einen Objektträger getropft wurden und nach einer

Kontaktzeit von 3 Minuten mit destilliertem Wasser abgespült wurden. Anschließend erfolgte die Trocknung mit Stickstoff.

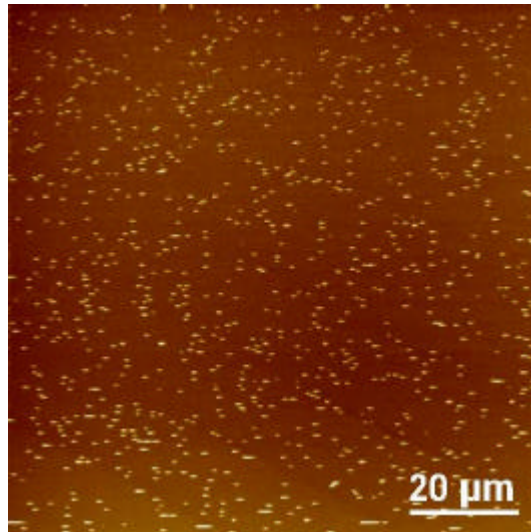


Abbildung 3.25: Kolloidadsorption auf unbeschichtetem Glasobjektträger (em011). Nach Abspülen mit destilliertem Wasser und Trocknung mit Stickstoff liegt die mittlere Bedeckung bei 0,1 Partikel/μm².

Der gleiche Versuch mit PVP beschichteten Objektträgern führt zu einer 10 mal höheren Bedeckung. Die Partikel zeigen keine langreichweitige Ordnung, bedecken das Substrat jedoch sehr gleichmäßig. In der Vergrößerung (Abbildung 3.26) erkennt man vereinzelt Zweier oder Dreier Gruppen von Kolloiden. Dabei handelt es sich um, schon im wässrigen Zustand der Suspension koagulierte Partikel.

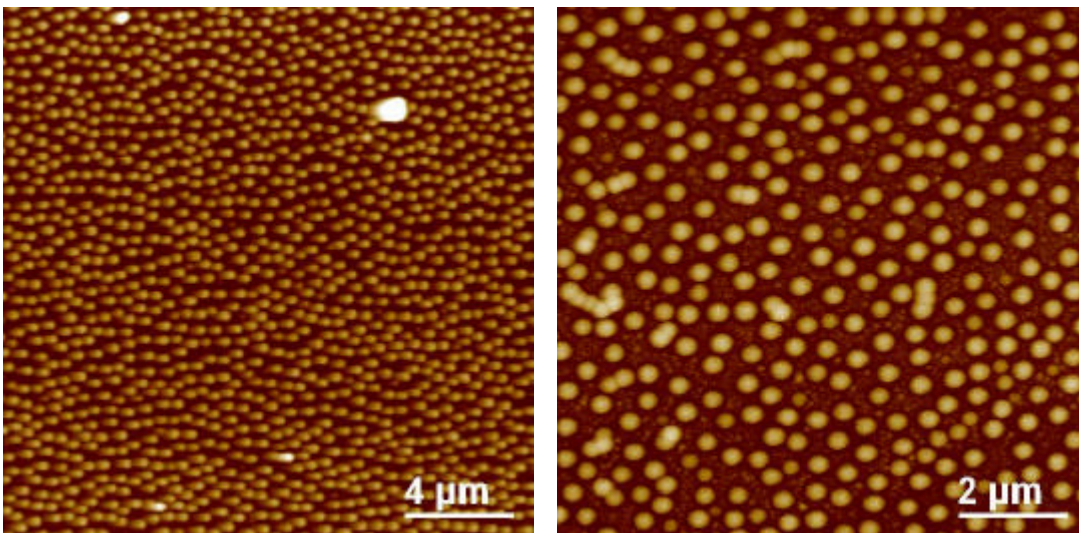


Abbildung 3.26: Verbesserung der Adsorptionsbedingungen durch Polymerbeschichtung (em018). Die Vergrößerung (em016) zeigt die Isotropie der Partikel Adsorption.

Auffallend in Abbildung 3.26 rechts sind die etwas kleineren Partikel. Die PS301 sind durch eine Reihe anderer Messungen als sehr monodisperse Partikel bekannt. Grund für die an-

scheinend kleineren Partikel ist der, bei diesen ersten Versuchen mit beschichteten Substraten sehr dick geratene Polymerfilm, der zudem Unebenheiten aufwies. Die Kugeln versinken stellenweise in dem durchschnittlich 80 nm dicken Film. Die ganz kleinen hellen Punkte sind auf die Regelung des AFMs zurückzuführen. Da die Spitze ständig zwischen starken Höhenunterschieden an harten Kugeln und vergleichsweise flachen Strukturen des weicherer Polymerfilms hin und her fährt, ist die Parametrisierung des PID-Reglers der Rückkopplungsschleife und die Wahl der Schwingungsamplitude für den Tapping Mode äußerst schwierig.

Die schon in Abbildung 3.18 dargestellten Auswirkungen der Spitzengeometrie sind bei solchen Präparationen vereinzelt adsorbierter Kolloide gravierend, wie die in Abbildung 3.27 abgebildete Kugel veranschaulicht. Der Kontakt der Spitzenflanken mit dem Partikel sorgt hierbei am Partikelrand für die Höheninformation. Die vom Cantilever aus gesehene Rückseite der Spitze mit einer vom Lot abweichenden Steigung von ca. 10° sorgt für eine Vergrößerung der Kugel um 27 nm nach links. Die um 35° abweichende Steigung der Vorderseite verursacht die tropfenartige Verzerrung der Kugel nach rechts. Die Flanken der Spitze sind 17° gegen die Senkrechte geneigt und lassen das Partikel 46 nm nach oben und unten wachsen. Will man AFM zur Größenbestimmung einsetzen so darf man dies auf keinen Fall an einer einzelnen Kugel durchführen. Dicht gepackte Monolagen, bei denen man über mehrere Partikel hinweg eine Länge bestimmen und durch die Anzahl der überspannten Partikel teilen kann, bieten hingegen eine sichere Methode.

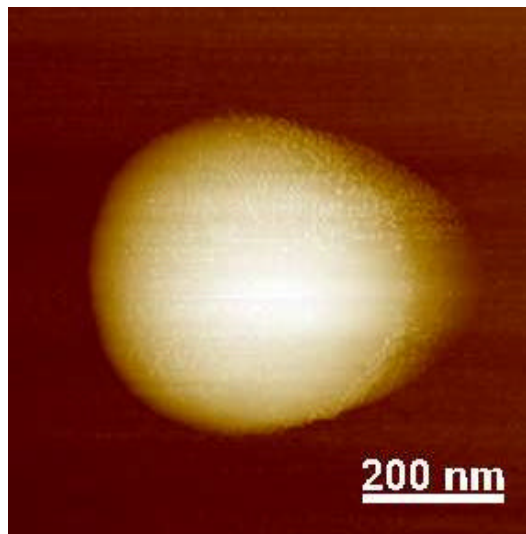


Abbildung 3.27: Die Größe der Kugeln stellt hohe Anforderungen an den Regelkreis des AFM (em014, z-range = 500 nm). Dank eines hohen Integralanteils wird der steile Anstieg an der Vorderseite des Partikels optimal ausgeregelt. Der sanfte Abfall auf der rechten Seite hingegen wird durch ein Rauschen überlagert. Dennoch kann man die Form des Partikels erkennen und sowohl bei dieser Topologie Ansicht als auch bei der Darstellung des Höhenprofils sind die Punkte erkennbar, bei denen nicht mehr die Spitze sondern die Flanken der Spitze mit der Oberfläche in Kontakt sind.

Die Optimierung der Beschichtung mit PVP wurde im Rahmen der Diplomarbeit von Hexemer [112] durchgeführt. Danach wurde eine Stammlösung aus 110 mg Polymer und 50 ml H₂O angesetzt und mit 950 ml H₂O verdünnt. Da PVP bei pH 7 wasserunlöslich ist, wird schon der Stammlösung HCl zur Senkung der pH-Wertes zugegeben. Die optimale Beschichtung erfolgt mit einer 1:19 Verdünnung der Stammsuspension in einer Dicke von 0,6 nm und wird bei einem pH-Wert von 4,5 erzielt. Erste Arbeiten zur PVP Adsorption wurden von Preyser und Ullmann durchgeführt [115].

3.2.3.4 Sedimentation

Untersucht man das Verhalten kolloidaler Suspension mit optischen Mikroskopen, so bieten sich, wegen des begrenzten Auflösungsvermögen, Partikel mit Radien größer 1 μm an. Was bei den kleinen Partikeln bislang keine Rolle spielte, wird bei großen Partikeln zum Problem: ihre Masse. Die Dichte von Polystyrol ist mit $\rho_{\text{PS}} = 1,054 \text{ g/cm}^3$ geringfügig größer als die von Wasser was eigentlich generell zum Absinken der Kugeln führen sollte. Bei kleinen Partikeln ist der Gewinn an potentieller Energie durch Absinken zu gering, um dem Bestreben der Partikel nach isotroper Verteilung aufgrund ihrer thermische Energie entgegenzuwirken. Angetrieben werden die Partikel durch Stöße mit den umgebenden Flüssigkeitsmolekülen. Diese übertragen dabei ihre kinetische Energie auf die Partikel die dadurch für kurze Zeit in eine bestimmte Richtung getrieben werden (random walk). Beobachtet man ein solches Teilchen mikroskopisch, sieht man nur ein Zittern, die sogenannte Brownsche Bewegung [116] des Partikels um eine mittlere Position, da die gerichtete Bewegung durch Reibung an der Flüssigkeit sehr schnell wieder abgebremst wird. Bei Krut findet man die Abklingzeit der Autokorrelationsfunktion der Geschwindigkeit eines Brownschen Teilchens mit 200 nm Radius in Wasser als $\tau = 10^{-8} \text{ s}$ [117].

Bei Kugeln mit Durchmessern von mehr als 700 nm ändert sich das. Die Selbstdiffusion der Partikel durch Stöße der umgebenden Flüssigkeitsmoleküle verschwindet und schon die freiwerdende potentielle Energie beim Absinken um einen Partikelradius entspricht dann der thermischen Energie $k_B T$. Je größer der Durchmesser wird, desto schneller sedimentieren die Partikel. Bei 1,8 μm Partikeln in einer 4 cm hohen 4 ml fassenden Küvette findet man nach einigen Stunden Standzeit kaum noch Partikel oberhalb des Bodensatzes (Abbildung 3.28).

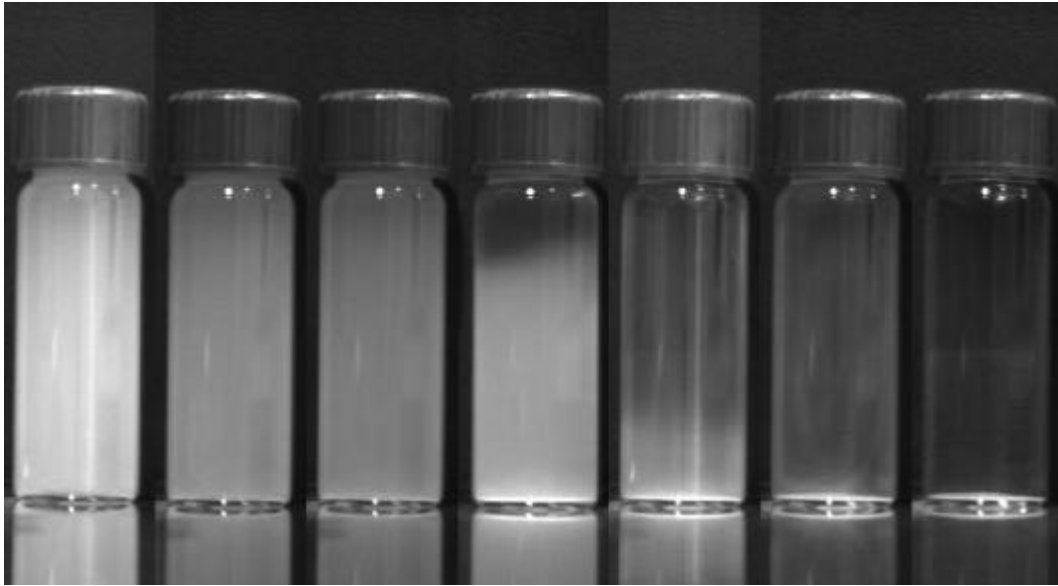


Abbildung 3.28: Sedimentation der 1,8 μm großen PS1800. Die Aufnahmen entstanden in Abständen von ca. 1 Stunde.

Im Hinblick auf die Adsorption von Kolloiden auf Substraten kann man diese Eigenschaft ausnutzen um die Bedeckung des Substrates zu variieren. Gibt man z.B. eine Tropfen mit sedimentierenden elektrisch geladenen Kolloiden auf einen positiv beschichteten Objektträger, dann hängt die Bedeckung bei gleicher Suspensionskonzentration von der Kontaktzeit ab. Dank der elektrischen Wechselwirkung zwischen Substrat und Partikeln kann der Rest der Suspension durch Druckluft oder destilliertes Wasser abgespült werden, ohne die Ordnung der bereits adsorbierten Partikel zu beeinträchtigen.

3.2.3.5 elektrische Felder

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Kolloide bei der Adsorption bieten elektrische Felder die parallel und insbesondere senkrecht zur Substratfläche angelegt werden können. Das sich die Partikel durch elektrische Felder bewegen lassen wurde schon in 2.2 ausführlich diskutiert. Das unter elektrophoretischer Deposition [118] bekannt gewordene Verfahren wird heute in vielen Forschungseinrichtungen zur Herstellung speziell strukturierter Substrate oder Beschichtungen angewandt [119,120,121].

Senkrecht zum Substrat angelegte Felder bieten die Möglichkeit, bei entsprechender Polung, und ausreichend großen Partikeln die Gravitationswechselwirkung zu studieren [122]. Die Beobachtung der resultierenden Strukturen kann bei hinreichend großen Partikeln in situ, per inverser optischer Mikroskopie durchgeführt werden, was für das Verständnis von Adsorptionskinetiken sehr hilfreich ist. Abbildung 3.29 zeigt die möglichen Anordnungen.

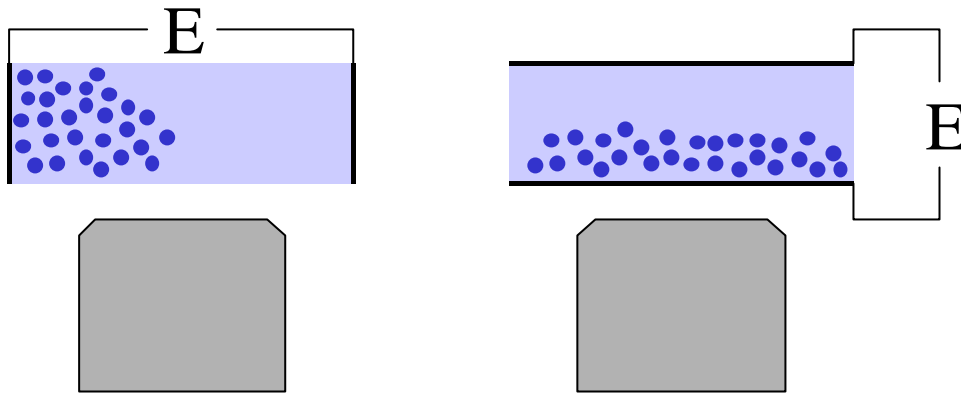


Abbildung 3.29: Inverse Mikroskopie an wässrigen Suspensionen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes. Links parallel zum Substrat rechts senkrecht.

Zu Testzwecken wurde eine Petrischale als Becken und zwei 1 mm dicke Platinstäbe im Abstand von 4 cm verwendet. Im angelegten niederfrequenten Wechselfeld (0.5-50 Hz) bewegen sich die Partikel in Phase mit dem externen elektrischen Feld. Direkt nach Zugabe der Stammsuspension (5 μl in 5 ml destilliertem, vollentsalztem Wasser) adsorbieren einige Partikel fest auf der Glasoberfläche. Während alle „schwimmenden“ Partikel durch das zum Substrat parallele elektrische Feld bewegt werden können, bleiben diese Kugeln an ihrer Position liegen.

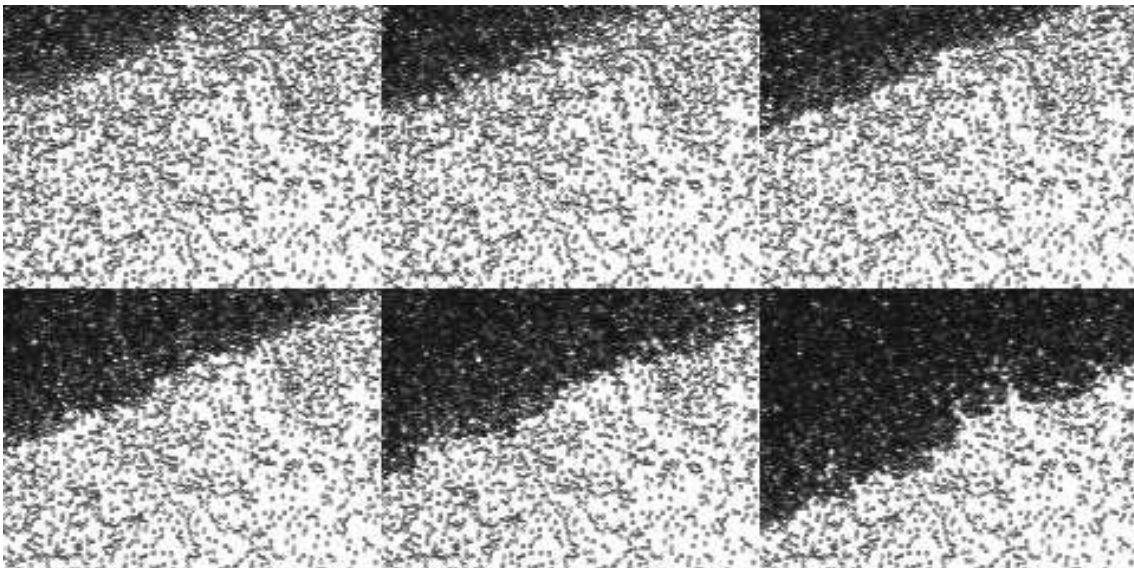


Abbildung 3.30: Lichtmikroskopie an 1 μm Partikel im elektrischen Feld. Unvermeidbar ist bei der Verwendung von Quarzglas die unmittelbare Adsorption von Partikeln direkt bei Kontakt der Suspension mit dem Substrat. Die beweglichen Kugeln hingegen lassen sich durch ein elektrisches Feld (25 V/cm) bewegen. Zeitlicher Abstand der Aufnahmen $\mathbf{D} = 10 \text{ s}$.

Die somit resultierende Mobilität bei diesem Gleichfeld ist sehr klein ($0,03 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Vs}$). Das liegt aber an den Effekten die bei elektrischen Gleichfeldern auftreten, wie z.B. Polarisation

der Elektroden, Physisorption von Gegenionen und Elektroosmose [42] sowie an der offenen Versuchapparatur, bei der Salzfreiheit nicht gewährleistet bzw. erwartet wird.

Die Mikroskopie von Partikeln im, zum Substrat senkrechten Feld ist ungleich komplizierter. Als Elektroden kommen nur durchsichtige Materialien in Frage. Dünne Goldfilme erfüllen zwar dieses Kriterium sind aber auf Grund ihrer reflektierenden Eigenschaften nur bedingt tauglich, da sehr hohe Lichtintensitäten zur Beleuchtung, zu starker Wärmekonvektion in der Probe führen. Mit ITO (Indium Zinn Oxid) bedampfte Glasplatten eignen sich deutlich besser, aber die Halbleitereigenschaften des Materials sorgen für Feldgradienten die für die gewünschte Modellsituation unkalkulierbar sind.

3.2.4 Meßaufgaben

Schon die Standardabbildungen getrockneter kolloidaler Suspensionen zeigen eine Mannigfaltigkeit von Effekten. Diese im Einzelnen zu untersuchen und die Entstehung der verschiedenen Muster grundlegend erklärbar zu machen geht sicherlich weit über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Dennoch zeigten die schnell erzielten AFM Aufnahmen, zu welcher grundlegend verschiedenen Anordnungen kolloidale Systeme gelangen können und wie anhand von Strukturen auf die beteiligten Wechselwirkungen geschlossen werden kann.

Die folgenden drei Abschnitte widmen sich spezifischen Fragestellungen, die die Leistungsfähigkeit der Rasterkraftmikroskopie zur Klärung struktureller Fragen herausstellen sollen.

In Kapitel 3.3 wird die Erzeugung von kolloidalen Monolagen demonstriert und ihre Bedeutung für Standards und Masken aufgezeigt. Das Wechselspiel der Kräfte sowie der Einfluß des Lösungsmittel auf die Ordnung von kolloidalen Monolagen wird in 3.4 beschrieben. Der letzte Abschnitt 3.5 schließlich widmet sich der Untersuchung von Multilagen, Kristallen und amorphen Strukturen. Die Möglichkeiten der Rasterkraftmikroskopie auch hier Aufklärung über Struktur und Beschaffenheit zu leisten werden ebenso herausgestellt, wie die reproduzierbare Herstellung unterschiedlich strukturierter Filme.

3.3 *Monolagen als Referenzsystem*

Die Herstellung kolloidaler Lagen ist in vielerlei Hinsicht von großem Interesse. Auf der physikalischen Seite stellen kristallin geordnete Lagen ein zweidimensionales Modellsystem für Untersuchung des fest-flüssig Phasenübergangs dar [123]. Aber auch die Untersuchung der treibenden Kräfte bei der zweidimensionalen Kristallisation, bzw. die Kinetik der zweidimensionalen Kristallisation selbst, lassen sich durch Erzeugung und Beobachtung kolloidaler Systeme studieren [124,125].

Von eher technischem Interesse waren Experimente von Fischer [126] und Deckmann [127], die wohl als erste geordnete kolloidale Monolagen als Masken für die Lithographie bzw. Ätzvorgänge nutzten. Der große Vorteil besteht darin, daß die mit kolloidalen Systemen erzeugbaren Strukturen deutlich unterhalb der Wellenlänge von sichtbarem Licht liegen, ein Bereich in dem derzeit nur mit kostenintensiven Techniken wie Elektronenstrahlolithographie gearbeitet werden kann. Die Erzeugung kolloidaler Masken für die Lithographie wird derzeit von vielen Arbeitsgruppen angewendet, die dazu notwendigen Techniken immer weiter optimiert [15,25,128,129,130].

Eine weitere Applikationsmöglichkeit bieten Monolagen relativ großer Partikel ($a \geq 500$ nm) als Größenstandard bei hochauflösenden mikroskopischen Untersuchungen. Hinreichend gut charakterisierte, vor allem monodisperse Partikel können zur Eichung von Längenskalen oder zur Demonstration der Leistungsfähigkeit eines Mikroskops (AFM, TEM, LM) verwendet werden.

3.3.1 Reinigungsprozeduren

Für die Synthese mikroskopischer Strukturen ist Reinheit unerlässlich. Schon bei der Herstellung der Partikel äußern sich Verunreinigungen durch Staub oder prozeßfremde Chemikalien sowie Inhomogenitäten oder ungenaue Kenntnis von Zustandsgrößen in den Charakteristika des Produkts. Hohe Polydispersitäten, von der Sphärengometrie abweichende Formen, Bruchstücke und Monomerreste, können die beabsichtigten Modelleigenschaften kolloidaler Suspensionen stark beeinträchtigen.

Da sich die meisten in der normalen Atmosphäre enthaltenen Schwebstoffe auf der selben Größenskala wie die kolloidalen Systeme befinden, bzw. deutlich größere Fremdkörper mindestens genauso negativ die Eigenschaften beeinflussen können, wie atomare oder molekulare Fremdstoffe, empfiehlt sich die Reinigung aller Komponenten, sowie die Arbeit unter Schutzgasatmosphären. Bei der Präparation leistet eine Flowbox sehr gute Dienste, da in ihr die Anzahl der Staubpartikel deutlich gesenkt wird*. Das der Kontakt von Substraten oder Gefäßen die mit den Suspensionen in Kontakt treten sollen, mit der Haut zu vermeiden ist versteht sich von selbst.

Für die unterschiedlichen Materialien empfehlen sich verschiedene Reinigungsmethoden, die in Tabelle 5 zusammengefaßt sind.

* Mittels Photonenkorrelationsspektroskopie wurden Messungen der Raumluft durchgeführt. Dabei wurde die Anzahl von Partikeln in 4 verschiedene Größenbereichen gezählt. Im Bereich 200 nm wurden im Raum in 30 s 39902 Partikel gezählt in der Flowbox lediglich 11. Bei 500 nm waren es 1556 im Raum und 1 in der Flowbox, bei 5 μ m 1 Partikel in der Raumluft und keines in der Flowbox.

Tabelle 5: Reinigungsprozeduren. Erläuterungen zur Wasser und Quarzglasreinigung finden sich im Text.

Material	Verwendung	Reinigung
Wasser	Reinigung, Lösungsmittel	Milli-Q
Quarzglas	Objektträger, Meßzelle	Piranha-Bad
PMMA, Plexiglas	Suspensionsgefäße	Mucasol, Ultraschall
Teflon	Ringe, Schläuche, Stopfen	Mucasol, Ultraschall, Aceton
PE	Gefäße, Petrischalen	Mucasol, Ultraschall
Reinst Silizium	Strukturierte Wafer	Stickstoff, Reinstwasser
Platin	Leitfähigkeitselektroden	Aceton, Isopropanol

Bei allen Reinigungsverfahren ist die abschließende Behandlung mit Reinstwasser notwendig. Das verwendete Leitungswasser wird nach Vorfiltration und Entsalzung in einer Ionentauscherpatrone in eine Milli-Q Anlage von Millipore eingespeist. Darin finden Adsorption von organischen Bestandteilen sowie weitere Entsalzung in Ionentauscher Harzen statt. Die Abgabe erfolgt durch einen autoklavierbaren 0,22 μm Membranfilter, unter Kontrolle der Leitfähigkeit statt.

Es bleibt jedoch ein Restrisiko auch im sogenannten Milli-Q Wasser, weiterhin organische Verunreinigungen und daraus resultierende Kontaminationen aus Stoffwechselprodukten zu finden [131]. Untersuchungen an Milli-Q Wasser zeigen sehr deutlich den Anstieg der Keimzahlen innerhalb weniger Stunden. Bakterien der Spezies *Alcaligenes* z.B. vermehrten sich in drei Tagen von rund 100 auf über 10^7 Keime pro ml [132]. Solche zudem peritrich begeißelten Bakterien liegen in der Größenordnung von 500 nm und stellen, wenn sie sich in Suspensionskreisläufen vermehren, Ursachen von Koagulationen, Flokkulation oder anderer negativer Effekte dar, die durch die Physik des Handlings nicht erklärbar sind. Ionenaustauscherharze, wie sie in unseren Kreisläufen, aber auch in der Milli-Q Anlage verwendet werden, stellen aufgrund der in ihnen befindlichen Ionensorten einen Nährboden für solche Bakterien dar [133]. Auch durch den Umpumpbetrieb wird die Vermehrung der Bakterien keineswegs gestört [134]. Insbesondere lange Standzeiten des Milli-Q Wasser, sowie zu seltene Benutzung der Milli-Q Anlage erhöhen die Risiken einer organischen, schwer nachweisbaren Verunreinigung. Für Reinigungszwecke kann Milli-Q Wasser ohne Bedenken verwendet werden, als Suspensionsmittel für Kolloide hingegen sollte auf entsprechend lange Vorlaufzeiten der Milli-Q Anlage geachtet und eine zusätzliche Filtration durch sterile, pyrogenfreie Filter erwogen werden.

Die Reinigung der Quarzglasgefäße, insbesondere der Glasobjektträger, ist ausschlaggebend für das Adsorptionsverhalten der Kolloide. Abbildung 3.30 zeigte, daß schon kurz nach dem Kontakt zwischen Suspension und Glassubstrat einige Partikel so stark adsorbieren, daß sie

durch ein äußeres Feld (zumindest im Rahmen der uns möglichen Feldstärken von 300 V/cm) nicht mehr bewegt werden können.

Um Adsorptionen aufgrund von Verunreinigungen auszuschließen empfiehlt sich die Behandlung im sogenannten Piranha-Bad (oder auch saures Oxidationsbad), daß organische und anorganische Verunreinigungen vom Substrat löst ohne die natürliche Oxidschicht anzugreifen. Standardmäßig wurden 35 ml H_2O_2 , 15 ml H_2O aus der Milli-Q Anlage und 100 ml 80%-ige H_2SO_4 verwendet. Wasser und Wasserstoffperoxyd werden in eine Petrischale gegeben, die in einem Eiswasserbad auf einer Heizplatte mit Magnetrührer steht. Bei ausgeschalteter Heizung gibt man langsam, unter ständigem Rühren die Schwefelsäure hinzu. Da die Reaktion zwischen H_2O_2 und H_2SO_4 stark exotherm ist und bei Temperaturen oberhalb 110°C explodiert, empfiehlt es sich die Temperatur zu kontrollieren und 90°C nicht zu überschreiten. Wenn die komplette Säure zugegeben ist, stabilisiert man die Temperatur mit Hilfe der Heizplatte auf ca. 80°C . In dieses Bad werden die Objektträger oder Wafer gelegt und für 15 Minuten belassen. Danach spült man die Substrate mindestens 5 Minuten mit destilliertem Wasser und trocknet sie anschließend mit Stickstoff oder Argon.

Auf diese Art gereinigte SiO_2 -Oberflächen stellen eine Art Mustersubstrat dar. Schon das Auftropfen eines Wassertropfens zeigt den reproduzierbaren Unterschied. Während auf unge reinigten Substraten der Tropfen seinen Charakter behält, ist die Benetzung der gereinigten Substrate deutlich höher und der Tropfen liegt wie ein flacher Film auf dem Substrat.

3.3.2 Substrat Charakterisierung

Für die reproduzierbare Herstellung ausgedehnter kolloidaler Monolagen sind gereinigte Substrate unerlässlich. Auch die Aufbringung der PVP Filme geschieht auf entsprechenden Substraten [135]. Die Reinheit eines Glasobjektträgers läßt sich neben der gerade erwähnten Tropfenmethode auch durch Mikroskopie oder AFM-Aufnahmen beweisen. Typische Rauigkeiten der Glasoberfläche liegen unterhalb 10 nm. Kleine Staubkörner oder organische Ablagerungen hinterlassen deutlich höhere Strukturen, die auf gereinigten Substraten nicht festgestellt werden. Im Lichtmikroskop, welches zur schnellen Qualitätsprüfung, bevor mit der Partikelbeschichtung begonnen wird, gerne verwendet wird erscheinen bei 1000-facher Vergrößerung auch kleinste Risse, Kratzer oder Staubkörner hinreichend gut, um die Güte der Substrate zu beurteilen.

Deutlich verbessert wird das Adsorptionsverhalten der PVP-Lage durch die angewendete Reinigungsprozedur. Da der Film in jedem Fall transparent eintrocknet eignet sich die Ellipsometrie [136,137] zur Bestimmung der Schichtdicke. Dazu wird die Änderung der Polarisation einer ebenen monochromatischen Welle bei der Reflexion an der Grenzfläche zweier verschiedener Medien ausgewertet [138].

AFM Untersuchungen an den ersten PVP Filmen zeigten wellige Strukturen, teilweise auch Blasen oder Löcher. Entsprechende Filme waren zwischen 20 und 100 nm dick und führten in

Bezug auf die Partikeladsorption zu problematischen Bedingungen wie Abbildung 3.26 illustriert. Auf gereinigten Substraten aufgebrauchte PVP Suspension hingegen zeigte hervorragende Adsorption innerhalb sehr kurzer Zeiten (typischerweise nicht länger als 3 Minuten). Danach wurde noch nicht adsorbiertes, in Lösung befindliches PVP mit Milli-Q Wasser abgespült. Die erhaltenen Beschichtungen sind 0,6 nm dick und stellen eine Polymermonolage dar.

Die Ellipsometrie ist zwar nur in der Lage eine mittlere Schichtdicke anzugeben, AFM Messungen an diesen dünnen Filmen belegen jedoch die Homogenität der Filme.

Qualität der Beschichtung und Planarität des Substrates für die zu erzeugenden Monolagen sind somit kontrollierbar.

3.3.3 Langreichweitig geordnete Monolagen

Nachdem durch die optimale Vorbereitung des Substrates die Basis für die Adsorption von Kolloiden als Monolage geschaffen ist, kann nun die Wechselwirkung der Partikel in den verschiedenen Phasen der Adsorption studiert werden.

Bei der bisher stets angewandten Methode der Partikel Aufbringung (TT) kommt es immer unmittelbar zum Kontakt zwischen der Suspension und dem Substrat. Eventuell vorhandene kristalline Strukturen in der Suspension werden spätestens durch die hohen Scherkräfte beim Austritt aus der Pipette zerstört. Aufgrund der Oberflächenspannung des Suspensionstropfens ist, auch bei optimalen Substratbedingungen, die Entstehung von Multilagen nicht zu umgehen.

Um sowohl eine bessere Partikel-Partikel Wechselwirkung als auch die monolagige Adsorption zu erhalten verwenden wir für die folgenden Untersuchungen konzentrierte auf Ionentauscher gelagerte Suspension in einem Färbeglas, in das wir die Substrate eintauchen und nach kurzer Reaktionszeit wieder entnehmen. Abbildung 3.31 zeigt das Resultat für eine ca. 1%-ige Suspension PS530. Im linken Bild wurde eine sehr lange Kontaktzeit (10 Minuten) mit der Suspension gewählt. Nach der Entnahme wurde der Objektträger direkt mit Milli-Q Wasser abgespült und anschließend in einen Trockenschrank gelegt (35°C).

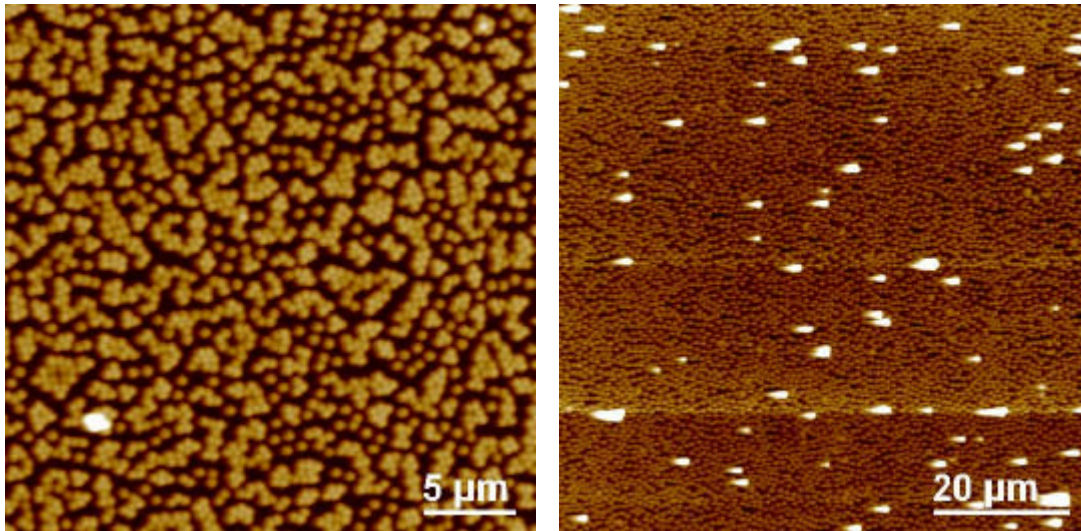


Abbildung 3.31: PF Präparation von PS530 auf PVP beschichtetem, gereinigtem Substrat. Links: Beschichtung durch Eintauchen $z\text{-range} = 800\text{ nm}$ (d2707001) Rechts: Beschichtung durch Auftropfen und späterem Abblasen $z\text{-range} = 500\text{ nm}$ (d2707003).

Es zeigen sich kleine geordnete Gruppen von bis zu 20 Partikeln die aber durch vereinzelt liegende Partikel und nicht bedeckte Zonen voneinander getrennt sind. Zum Vergleich wurde die selbe Suspension aufgetropft und das Substrat unmittelbar danach mit Stickstoff trocken-geblasen (Abbildung 3.31 rechts). Bei der letzteren Methode finden sich keine Partikelgruppen, doch an einigen Stellen liegen Kugeln in zweiter Lage. Die Flächenbedeckung ist im Fall des eingetauchten Substrates mit ca. 35% um 14% höher als bei der rechten Präparation.

Da Monolagen bei hexagonaler Ordnung eine theoretische Bedeckung von 90,7% haben können, wenden wir das von Lazarov [23] vorgeschlagene und in Abbildung 3.32 schematisch dargestellte Präparationsverfahren an.

Dabei wird ein Teflonring auf das Substrat gepreßt und im Innern mit einer dünnen Schicht Perfluoromethyldecalin (Aldrich), daß eine Dichte von $1,98\text{ g/cm}^3$ und einen Siedepunkt von 30°C hat gefüllt. Damit sich das Öl gleichmäßig im Ring und auf dem Substrat verteilt, werden zwei Benetzungsmittel hinzugegeben [139]. Perfluoroalkylethanoletoxalat (flüssig Fluowet OTN, Höchst) und Perfluorooctylethanol (fest, Fluowet EA2000, Höchst) werden im Verhältnis 1:24 in ein Gefäß gegeben und auf 80°C erhitzt. Sobald beide miteinander vermischt und dünnflüssig sind, wird die Benetzermixtur im Verhältnis 1:80 dem perfluorierten Öl zugegeben. Es empfiehlt sich auch die Pipettenspitze zu erwärmen, denn auch die Mischung der beiden Benetzer wird bei Raumtemperatur fest. Nimmt man die warme Mischung mit einer nicht erwärmten Pipettenspitze auf, erstarrt die Benetzer Mischung bevor sie zum Öl hinzugegeben wird. Die zu niedrige Konzentration wirkt sich negativ auf die Planarität des Ölfilmes aus (konvex Meniskenbildung), die im Extrem dazu führt, daß bei Zugabe von Suspension, das Öl der Suspension weicht, einen Tropfen bildet und die Suspension in direkten Kontakt zum Substrat tritt.

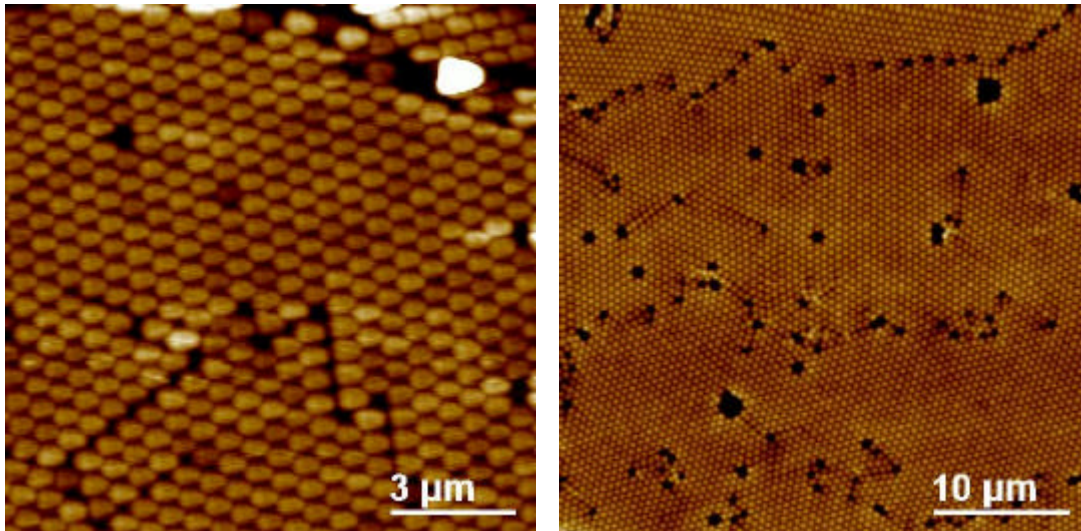


Abbildung 3.33: PS530 auf Öl eingetrocknet und anschließend auf PVP adsorbiert. z-range = 300 nm; links: (c1709011) rechts: (c1709006).

Über viele Partikel hinweg gleichmäßig geordnete und orientierte Monolagen sind das Ergebnis der zweistufigen Präparation auf Öl. Die Monolage weist nur sehr geringe Höhenvariationen auf, die nur unwesentlich oberhalb der Substratrauhigkeit liegen. An den Versatzstellen der einzelnen, in sich homogen geordneten Bereichen, weist die Monolage Löcher von wenigen hundert Nanometern Größe auf, die sich aus der Inkompatibilität der kristallinen Struktur der unterschiedlich orientierten Bereiche ergibt.

Ein Nachteil, den die Monolagen immer noch aufweisen sind vereinzelt auftretende Fehlstellen. Abbildung 3.34 zeigt einen $6400 \mu\text{m}^2$ großen Bereich in dem sich rund 30000 Partikel befinden. Es finden sich Reihen von mehr als 100 Partikeln Längen, in denen die Ordnung erhalten bleibt. Dennoch findet man mitten in diesen Strukturen Stellen an denen ein Partikel, sehr selten zwei, drei, oder mehrere Partikel fehlen.

Die Tatsache, daß die Orientierung der hexagonalen Ordnung nicht durch die Löcher beeinflusst wird, läßt den Schluß zu, daß die Löcher erst nach der Anordnung der Partikel entstanden sind. Zwei Arbeitsschritte sind dafür verantwortlich:

- Das Verdampfen des Öls geschieht bei ca. 40°C . Auf einer Heizplatte durchaus mögliche lokale Temperaturspitzen können durchaus darüberliegen. Zu hohe Temperaturen bewirken ein zu schnelles Verdampfen des Öls, dabei können einzelne Kolloide aus der Monolagen herausgerissen werden.
- Durch ungleichmäßiges Verdampfen des Öls, können an manchen Stellen kleine Öltröpfchen zurückbleiben, die die Haftung der Monolage auf dem beschichteten Substrat beeinträchtigen. Nachdem der Teflonring entfernt wurde und das Substrat durch Abblasen mit Stickstoff oder Argon von lockeren Kolloidresten befreit wird, können an solchen Defektstellen ganze Teile der Monolage herausbrechen.

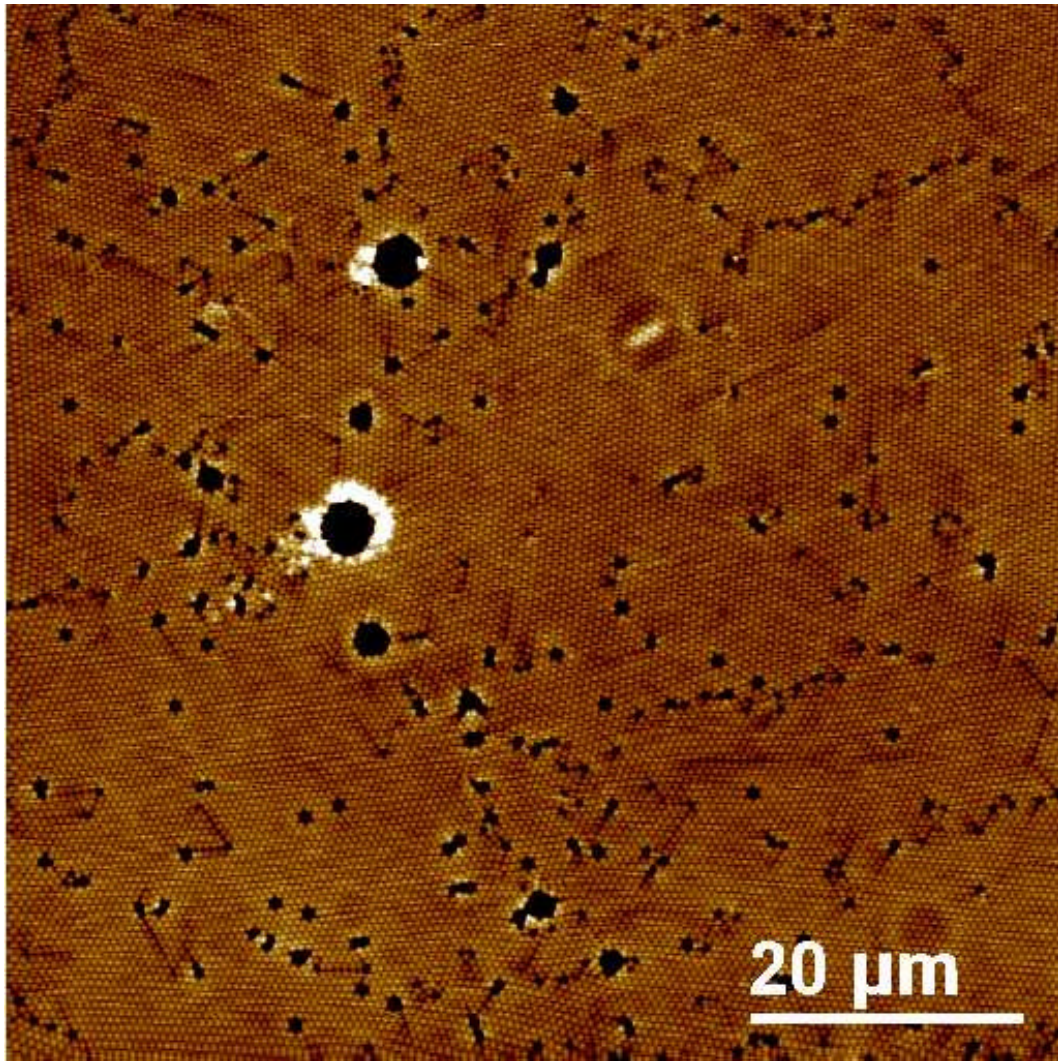


Abbildung 3.34: Großflächige Aufnahmen der PS530 über ZÖ präpariert, z-range = 300 nm (c1709007).

In Abbildung 3.35 ist eine Monolage PS653 zu sehen. Im linken Teil der Abbildung sind verschieden orientierte, kristalline Bereiche mit jeweils rund 1000 Partikeln zu sehen, die durch feine, meist nicht mehr als 1 μm breite Korngrenzen voneinander getrennt sind. Man beobachtet wie auch in Abbildung 3.34 Fehlstellen, die aber nur in den Monolagen, nicht an den ohnehin weniger dicht besetzten Korngrenzen. In Bildmitte ist eine deutliche Störung der langreichweitigen Ordnung zu sehen. Die in dieser Korngrenze liegenden Partikel sind untereinander ebenfalls geordnet, wie die Ausschnittsvergrößerung rechts verdeutlicht. Bis zu 10 Partikel ordnen sich jeweils zu rhombischen, hexagonalen und quadratischen Bereichen. Eine interessante Beobachtung, die den Selbstordnungsdrang kolloidaler Systeme bestätigt [28]. Die Zuordnung der kristallinen Struktur erfolgte hierbei durch Auswertung der Winkel, die man erhält, wenn man die Partikelmittelpunkte miteinander verbindet. Für eine definitive Zuordnung einzelner Partikel zu einer Kristallstruktur, ist ein höher auflösender Scan notwendig, um die Partikelmittelpunkte besser bestimmen zu können. Bei Abbildung 3.35 stehen pro Partikel nur 50 Pixel zur Verfügung. Betrachtet man z.B. das kleine Dreieck in der Mitte, so

könnten die drei Partikel der oberen Basislinie auch der darüberliegenden quadratischen Struktur zugeordnet werden.

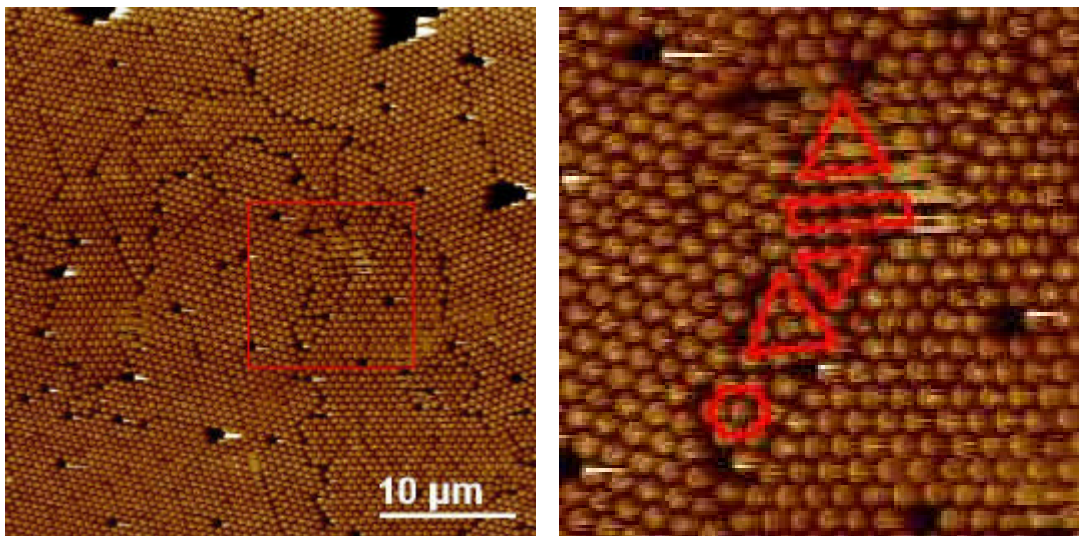


Abbildung 3.35: PS653 z -range = 600 nm (c0510001). Die Vergrößerung einer breiten Korngrenze zeigt, daß auch darin enthaltene Partikel immer wieder versuchen kristalline Strukturen zu bilden.

Bei der gleichen Monolagen wurden an verschiedenen anderen Stellen ebenfalls Topographien aufgenommen. Abbildung 3.36 zeigt, daß auch deutlich größere, zusammenhängend geordnete Bereiche vorhanden sind.

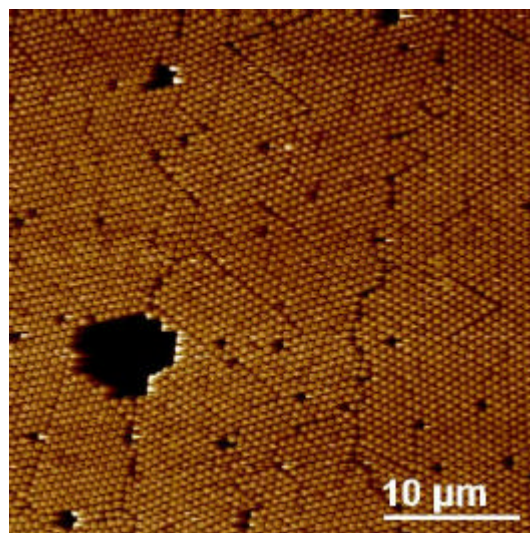


Abbildung 3.36: Eine 200 mm² große Monolage bietet eine Vielzahl unterschiedlich großer kristalliner Bereiche. Hier ein Bereich der selben PS653 Probe wie in Abbildung 3.35 (z -range = 600 nm) (c0510002). Man erkennt drei direkt aneinander stoßende Bereiche. Im Innern der kristallinen Bereiche finden sich kleine Verschiebungen der Partikellagen, jedoch keine Strukturdefekte.

Am Rand solcher Monolagen sind die Störungen deutlich größer. Die zerklüfteten kristallinen Monolagen lassen auf starke mechanische Kräfte beim Eintrocknen schließen, die die kristalline Monolage beim adsorbieren auf dem Substrat auseinander ziehen. Aufnahmen dieser Bereiche sind in Abbildung 3.37 zu sehen. Bei den kristallinen Bereichen in beiden Abbildungen scheint es sich zunächst um ähnliche Strukturen wie in den zuvor gezeigten Topographien zu handeln, doch bei der Überprüfung der Partikelgröße fällt auf, daß die Kugeln in beiden Fällen nicht dicht an dicht sondern die PS653 mit durchschnittlich 150 nm und die PS530 mit durchschnittlich 50 nm zu den jeweils nächsten Nachbarn liegen. Die Ursache muß, in der repulsiven Kraft der Coulomb Wechselwirkung liegen, da keine andere Kraft Ordnung und Abstand erklären kann.

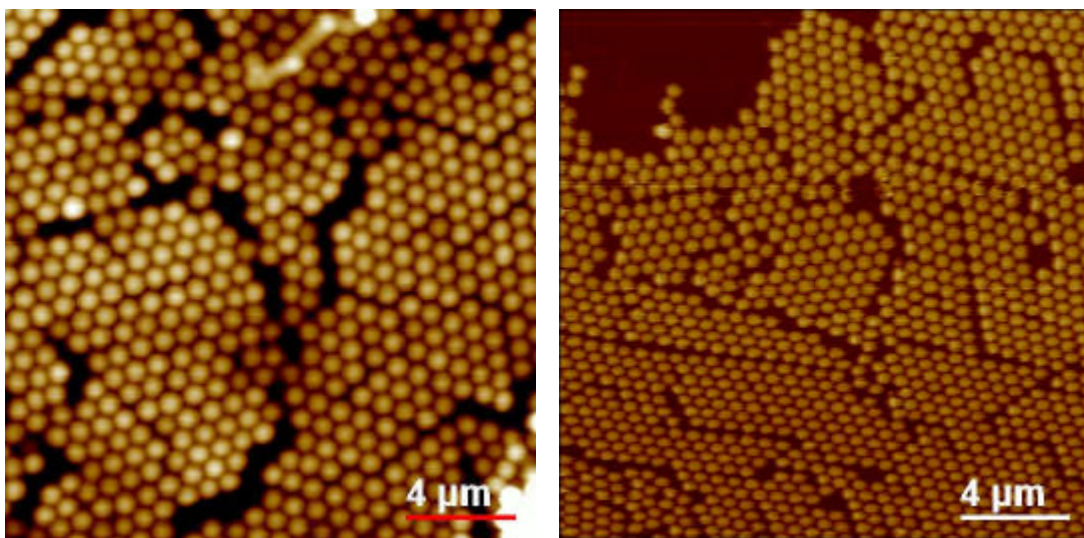


Abbildung 3.37: Randbereiche von Monolagen zeigen die Auswirkungen der Coulombkraft. Links: Die PS653, z-range = 500 nm (d1008002) haben zwischen 80 und 150 nm Abstand zum nächsten Nachbarn. Rechts: Auch die PS530, z-range = 900 nm (b1903001) liegen in den kristallinen Bereichen nicht dicht an dicht. Ihr Abstand beträgt ca. 50 nm.

Eine unter optimalen Bedingungen präparierte Monolage ist in Abbildung 3.38 zusehen. Die einzelnen kristallinen Bereiche gehen nahezu korngrenzenfrei ineinander über. Der Winkel zwischen den Hauptorientierungsachsen beträgt jeweils 30° . Das rechts unten sichtbare Substrat beweist, daß es sich um eine Monolage handelt. Die zwei auf der Lage liegenden Kugeln können durch nochmalige Behandlung mit Druckluft entfernt werden. Das verschmierte AFM Signal deutet auf leicht bewegliche Kugeln hin.

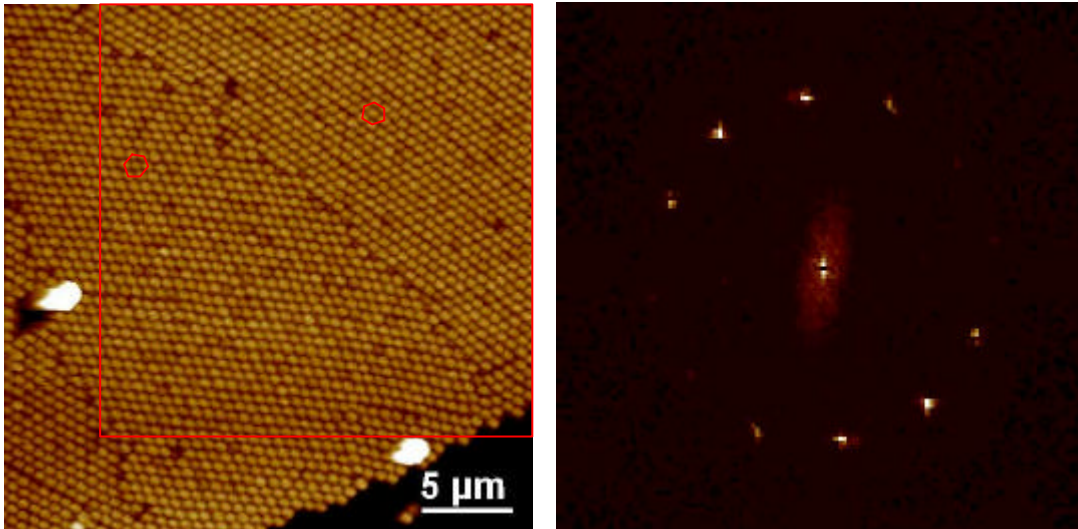


Abbildung 3.38: Unter optimalen Präparationsbedingungen erreicht man langreichweitig geordnete Monolagen: PS653, z-range = 500 nm (d0308002). Rechts die Fourier-Transformierte des rot markierten Bereiches (d0308002FT).

Eine Fourier-Transformation [141] dieser Aufnahme bestätigt die zugrundeliegende hexagonale Symmetrie, die durch die beiden roten Hexagone angedeutet ist. Da zwei verschieden orientierte hexagonale Bereiche gleichzeitig Fourier transformiert werden, erhält man 12 Peaks 1. Ordnung, von denen in obiger Grafik 4 nur schwer erkennbar sind.

Die zweistufige Präparation von Kolloiden, zunächst auf Öl und nach Verdunstung des Suspensionsmittels auf positiv beschichteten Objektträgern ist eine einfache und praktikable Methode zur Herstellung von Monolagen. Durch Verwendung von Telfonringen (zwischen 11 und 15 mm Durchmesser) in denen die ZÖ stattfindet und sorgfältige Wahl der Partikelanzahl, werden langreichweitige, ungestörte Ordnungen erreicht.

3.4 Offene Strukturen

Nicht alle präparierten Monolagen zeigen den, von Hartkugel Systemen (HKS) her wohlbekannten Fall der dichten Kugelpackung, wie schon bei Abbildung 3.37 gezeigt wurde. Die für diese Abstände in Frage kommenden Kräfte sind die repulsiven Coulombkräfte. Bei deionisierten Proben, bei denen die Abschirmlänge der Partikel bis zur Eintrocknung groß gehalten werden kann und bei denen die Kapillarkräfte die der Coulombkraft entgegenwirken minimal sind, beobachtet man die langreichweitige Adsorption der Partikel mit Gitterkonstanten die bis zu 15% über dem Durchmesser der Partikel liegen. Im Folgenden werden Präparationsbedingungen und Auswirkungen der, auf Abstand geordneten Monolagen vorgestellt.

3.4.1 Coulomb Wechselwirkung

Bei der Herstellung einer Monolage spielt die Coulomb Wechselwirkung zu mehreren Zeitpunkten eine Rolle, zuerst in der fluiden Suspension. Auf IT oder in Umpumpkreisläufen präparierte Suspensionen zeichnen sich durch einen sehr niedrigen Ionengehalt und dementsprechend großen Abschirmlängen aus. Der fluid-kristallin Phasenübergang wird bei deutlich geringeren Volumenbrüchen beobachtet als bei versalzten oder mit Luft in Kontakt befindlichen Suspensionen.

Bei der Adsorption der Kolloide auf dem Substrat ist es bei den vollentsalzten Systemen von Vorteil, wenn eine entgegengesetzt geladene Oberfläche vorliegt. Bei gleichnamiger Oberflächenladung des Substrates findet nur eine schwache, mechanischen Kräften gegenüber empfindliche Beschichtung statt.

Die ZÖ Prozedur ist, im Hinblick auf die Stärke der Coulombkraft in der Suspension schwierig, da der Suspensionstropfen über mehrere Stunden eingetrocknet wird. Als Schutz vor Salzkontaminationen aus der Luft (CO_2) kann eine Argon Atmosphäre aufgebracht werden, was aber bei weitem kein Ersatz für ein Präparation mit IT ist. Die stärkste Coulomb Wechselwirkung beobachtet man bei geladenen Substraten die mit kristalliner, vollentsalzter Suspension zusammen treffen. Hierbei wird die Kontaktzeit minimal gehalten in dem der Tropfen mit Argon trockengeblasen wird.

Abbildung 3.39 zeigt das Resultat einer Präparation mit konzentrierter Suspension auf einem Superfrost Objektträger. Die Partikel wurden als Tropfen aufgebracht und nach 30 s mit Argon weggeblasen. Dabei wurde bewußt ein starker Gasstrom gewählt um eventuelle Einflüsse der Luftströmung auf die Ordnung der Partikel sichtbar zu machen.

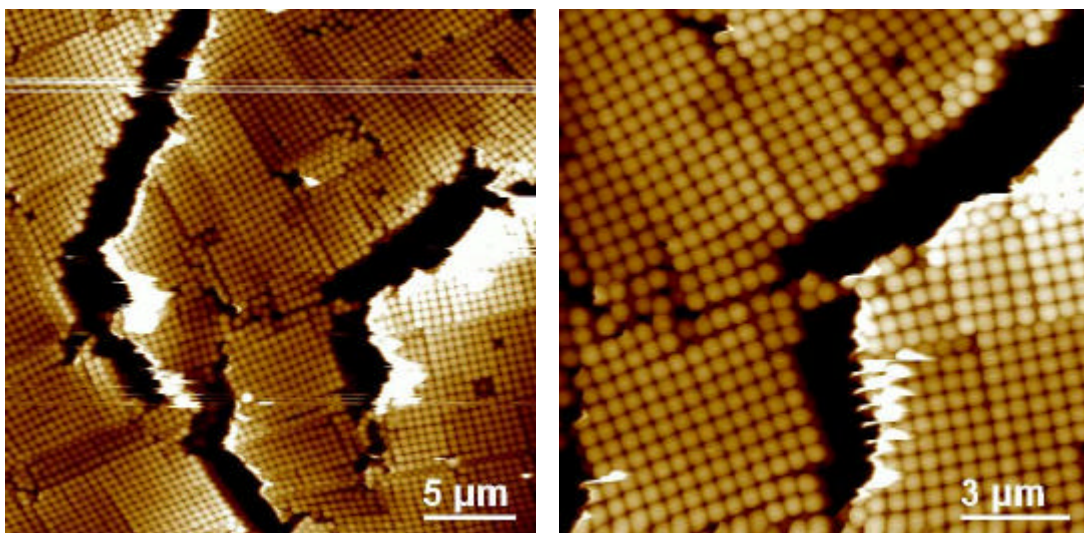


Abbildung 3.39: Kurz nach dem Auftropfen einer konzentrierten PS530 Suspension ($\Phi \gg 1\%$) mit niedrigem Salzgehalt (zuvor auf IT gelagert) wird das positiv geladene Substrat mit Argon trockengeblasen. (z-range = $1 \mu\text{m}$, links: b2704003, rechts: b2704002).

Die monodispersen Partikel, die in der Stammsuspension auf Ionentauscher gelagert wurden und sich in der kristallinen Phase befanden, zeigen ein mehr als deutliches Ordnungsverhalten. Man beobachtet nahezu keine hexagonal geordneten Bereiche, sondern dicht an dicht liegende quadratisch geordnete Partikel. Die Ausschnittsvergrößerung rechts zeigt, daß nicht eine Monolage sondern zwei Lagen auf dem Substrat adsorbiert sind.

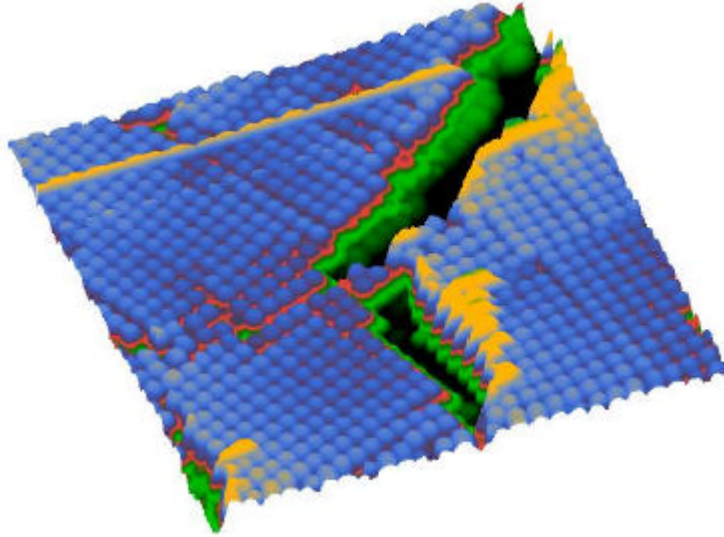
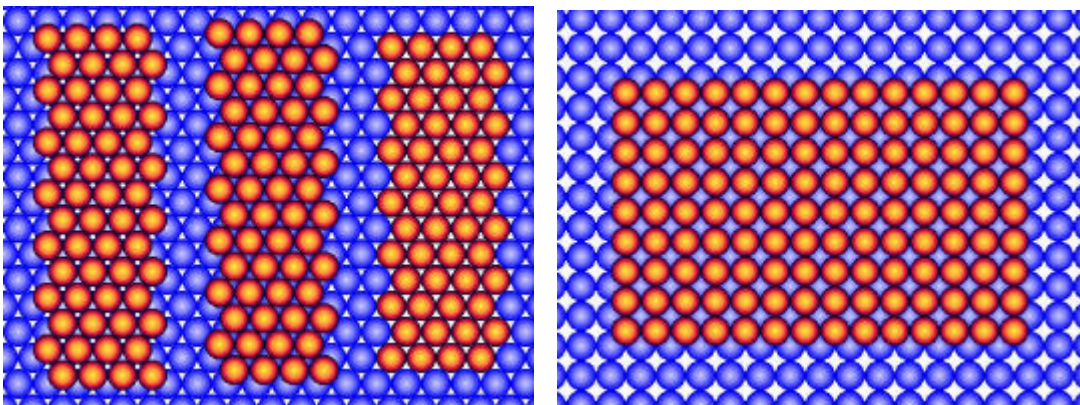


Abbildung 3.40: 3D Falschfarben Darstellung. Sie verdeutlicht wie eben die Kolloidlagen sind. blau: obere Lage, grün: untere Lage, schwarz: Substrat (b2704002FF).

Die Ursache für die unerwartete Entstehung solch ausgedehnter quadratischer Strukturen ist somit weniger durch den Entstehungsprozeß (Trocknungsvorgang mit Kapillarkräften) als durch die, durch starke Coulomb Wechselwirkung bedingte, Adsorption von zwei Kolloidlagen zu erklären. Betrachtet man Kombinationen der beiden dominierenden Muster, gibt es nur eine Möglichkeit für die Struktur der unteren, direkt auf dem Substrat adsorbierten Lage.



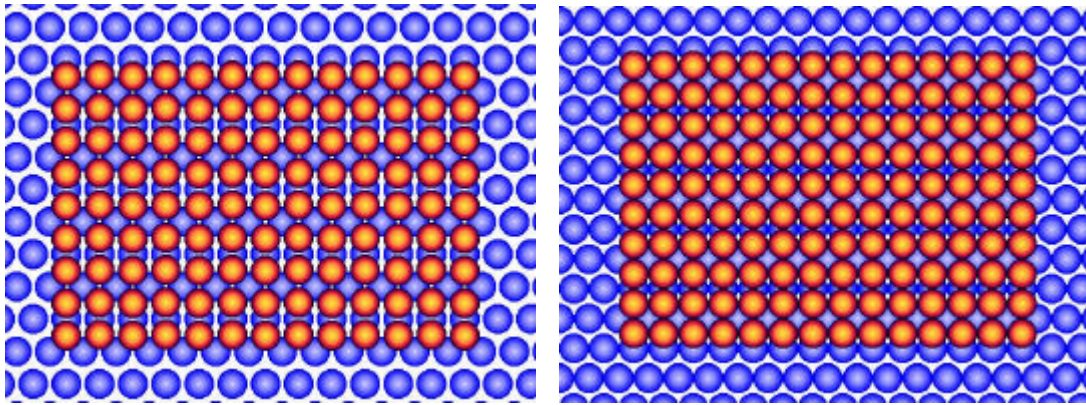


Abbildung 3.41: Mögliche Strukturen von Doppellagen. Oben: Die hexagonale Ordnung sorgt für die optimale Volumenerfüllung, bei HKS maximal 74%. Die Kugeln haben drei Möglichkeiten übereinander zu liegen, wobei die Wahrscheinlichkeit der Beobachtung von links nach rechts abnimmt (links). Bei einem rein quadratisch ordnenden System liegen die Kugeln in den Zwickeln der unterliegenden Lage (rechts).

Unten: Kombination von hexagonaler und quadratischer Struktur. Links: die Kugeln liegen sowohl in der hexagonalen als auch in der quadratischen Lage auf Abstand (ca. $0,08d$). Rechts: Die quadratische Lage ist dicht gepackt, die unterliegende hexagonale Lage ist in y -Richtung auf Abstand gelagert.

Wie bei allen anderen zuvor betrachteten Monolagen, findet auch hier die Adsorption einer hexagonal geordneten Lage auf dem Substrat statt. Damit sich darauf eine quadratisch geordnete Lage legen kann, darf die hexagonale Struktur nicht perfekt sein. Die Innenwinkel des Einheitshexagon müssen geringfügig von den 120° abweichen ($2-3^\circ$), und die Gitterkonstante muß größer als der Partikeldurchmesser sein. Da es sich bei der Probe um geladene Partikel handelt, sorgt die Coulombwechselwirkung für den entsprechenden Abstand (vgl. Abbildung 3.37), die Druckluft beim Trocknen für die Deformation der Winkel. Da die unterliegende Schicht hexagonal geordnet ist, zeigt sich an einigen Stellen in Abbildung 3.39 und Abbildung 3.40.

Der Einfluß der äußeren, mechanischen Kraft der Gasströmung ist wenn überhaupt vorhanden sehr gering. Verscherungen oder Abweichungen von der quadratischen Symmetrie können möglicher Weise als Anzeichen dafür gesehen werden. Eine langreichweitige Orientierung der Kristallite, wie man sie von Präparationen auf geneigten Substraten kennt wird nicht beobachtet [25].

3.4.2 Tensid als Spacer

Interpartikuläre Abstände können nicht nur durch Wechselwirkungen verursacht werden, sondern auch durch Suspensionsadditive, die bei der Verdunstung des Wassers nicht verschwin-

den. Das sind vor allem Tenside, die bei der Herstellung der Partikel verwendet werden. Bei den vorangegangenen Messungen können Tensidkonzentrationen in den Suspensionen aufgrund der vorangegangenen Reinigungsprozeduren ausgeschlossen werden. Um dennoch den Einfluß studieren zu können, wurde bewußt das Tensid MG5 (BASF) zu den SI50 hinzugegeben. Nach konventioneller TT auf Glassubstrat ergab sich die in Abbildung 3.42 dargestellte Höhentopologie.

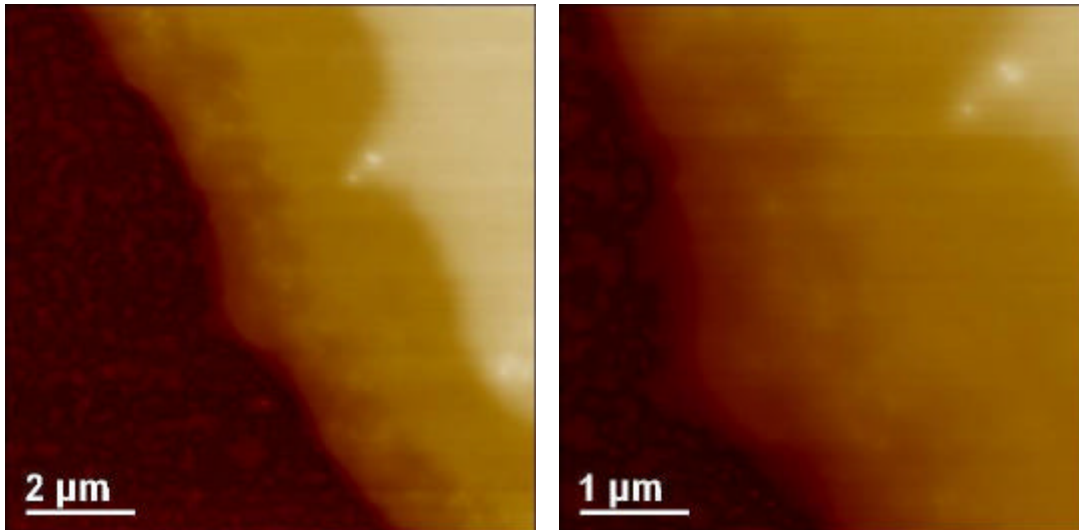


Abbildung 3.42: Unter Tensidüberschuß präparierte SI50 Partikel. Links in der Topologie erkennt man nur die Terrassierung der Kolloidlage, jedoch keine Struktur geordneter Partikel. Die Farbunterschiede lassen auf ein vierlagiges System schließen (z-range = 300 nm, esi50tf17H). Rechts: Auch die Verkleinerung des Scanbereiches zeigt keinerlei Partikelstruktur (esi50tf18H).

Diese Aufnahmen lassen zunächst auf eine Verfilmung der Oberfläche schließen, da keine Partikelstruktur sichtbar wird. Aufklärung konnte bei dieser Probe jedoch die Messung der Phaseninformation bieten. Generell verändert sich die Resonanzfrequenz der Oszillation beim Tapping durch die Anwesenheit der Probe. Detektiert man auf die Phasenänderung der Schwingung, dann bewirkt schon eine unterschiedliche Zusammensetzung der untersuchten Probe eine signifikante Veränderung der Phase. Da Tensid nun sehr weich, Silica Kugeln jedoch eine ähnliche Härte wie Glas besitzen erhält man eine sehr klare Struktur der Kolloidlage Abbildung 3.43. Die Farbcodierung entspricht jedoch nicht mehr einer Höheninformation.

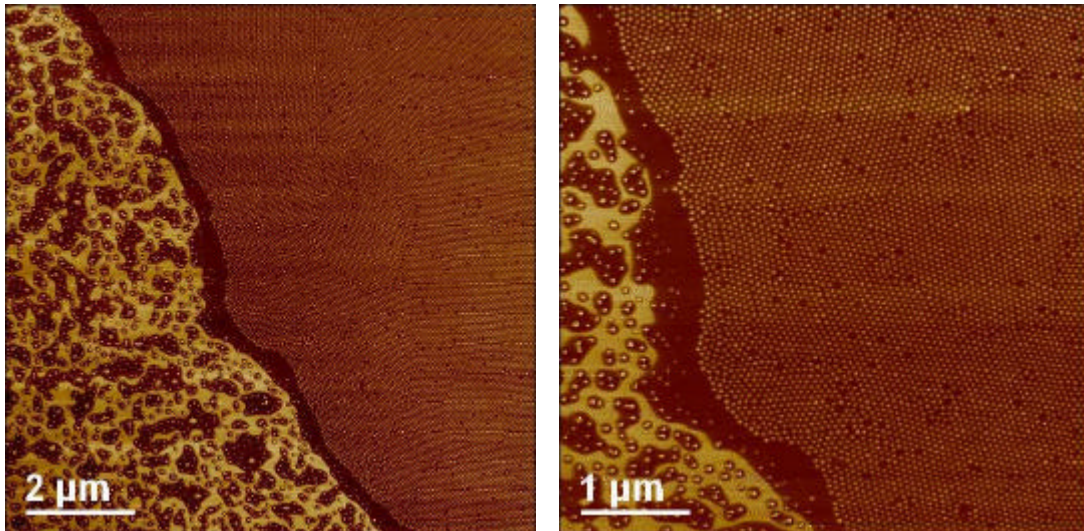


Abbildung 3.43: Phaseninformation passend zu Abbildung 3.42. Aufgrund der unterschiedlichen Härte von Tensid und Partikeln/Substrat wird die Struktur der Kolloidlage nun sichtbar. Dunkle Stellen korrelieren mit Bereichen, in denen die Phase nur geringfügig verändert wird, das dämpfende Medium ist weich; Helle Stellen entsprechen harten Materialien, hier kommt es zu einer starken Verschiebung der Resonanzfrequenz und dementsprechender Phasenverschiebung. (links esi50tf17P, rechts esi50tf18P).

Bildverarbeitungsprogramme ermöglichen jedoch die transparente Addition von Grafiken, so daß die Kombination von Höhen- und Phaseninformation am eindrucksvollsten die reale Situation widerspiegelt (Abbildung 3.44). Untersucht man nun die mittleren Partikelabstände, so findet man einen durchschnittlichen Abstand zum nächsten Nachbarn von $(7,8 \pm 0,5)$ nm. Geht man davon aus, daß die Partikel unter einer vernachlässigbar dünnen Tensidschicht liegen, aber die Zwischenräume vollständig mit Tensid ausgefüllt sind, so ergibt sich im Randbereich bei hexagonaler Symmetrie nur eine 45%-ige Volumenerfüllung durch die Partikel.

$$c_{\text{Partikel}} = \frac{3V_{\text{Partikel}}}{2r \cdot 3g^2 \cos(30^\circ)} = \frac{2p^2}{3g^2 \cos(30^\circ)} \quad (3.7)$$

Dennoch bemerkenswert ist die auch über viele Partikel hinweg erhaltene Ordnung der kristallinen Strukturen. Im oberen Bereich von Abbildung 3.44 sieht man, daß selbst der Anstieg in die nächste Lage keinen Einfluß auf die Ordnung hat. Grund dürfte überschüssiges Tensid sein, daß die Stufe von einer zur nächst höheren Lage homogenisiert. Während der Lagenbildung von unten nach oben, kann das Tensid entsprechende Sprungstellen ausgleichen und eine ebene Fläche für weitere auf trocknende Partikel schaffen.

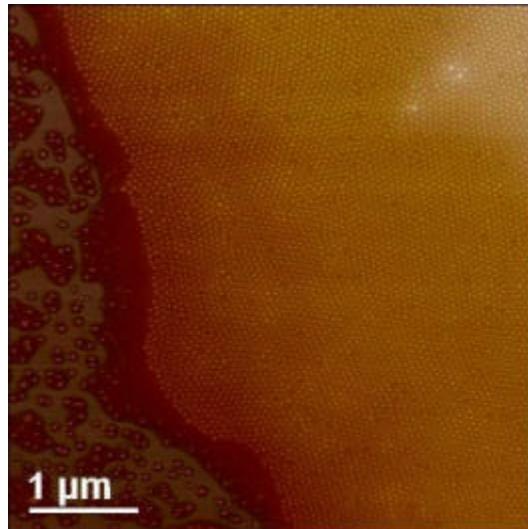


Abbildung 3.44: Kombination aus Höhen- und Phaseninformation. Verstreut liegende Partikel (links) sind unter einer Tensidschicht begraben. Die Kolloidlage beginnt mit einem breiten Rand aus Tensid gefolgt von einer Multilage. Weiter rechts wächst die Lage auf vier Schichten mit 2 darauf liegenden Partikeln (rechts oben) an.

Da uns die Phase Extension nur während einigen Demomessungen bei DI zur Verfügung stand, konnten keine systematischen Messungen bzgl. Tensidkonzentration und erhaltener Abstände durchgeführt werden.

3.4.3 Abdrucktechnik

Eine weitere Methode zur Erzeugung interpartikulärer Abstände stellt die Abdrucktechnik (AT) dar. Dabei wird eine kolloidale Struktur durch einen mechanischen Vorgang, ähnlich dem Stempeln, auf ein Substrat übertragen. Die auch als Kontakt-Print-Verfahren bezeichnete Technik führt im Vergleich zu den bisher vorgestellten Präparationsmethoden (3.4.1 und 3.4.2) bei denen Abstände von 8 bzw. 16% des Durchmessers erzielt wurden, zu deutlich größeren Abständen. Eine weitere Steigerung der Abstände bei gleichzeitigem Erhalt der Struktur jedoch erfordert hohe repulsive Wechselwirkungskräfte zwischen den Partikeln. Diese erhält man in vollentsalzten Suspensionen. Die Schwierigkeit besteht nun darin, während des Abdruckvorgangs, der im Prinzip ein Einfrieren der Suspensionsstruktur darstellt, die Wechselwirkungsbedingungen möglichst konstant zu halten.

Das entsprechende Experiment ist in Abbildung 3.45 dargestellt. Zunächst wird, nach der in 3.3.3 dargestellten Methode auf einen ausgedehnten Ölfilm eine kolloidale Suspension mit sehr niedrigem Ionengehalt gegeben (kontrollierbar niedrige Ionenkonzentrationen erhält man, wenn man die Partikel in einem Umpumpkreislauf (gem. Abbildung 2.3) präpariert und dann den Kreislauf an einer Stelle öffnet und eine entsprechende Suspensionsmenge direkt auf das Substrat pumpt).

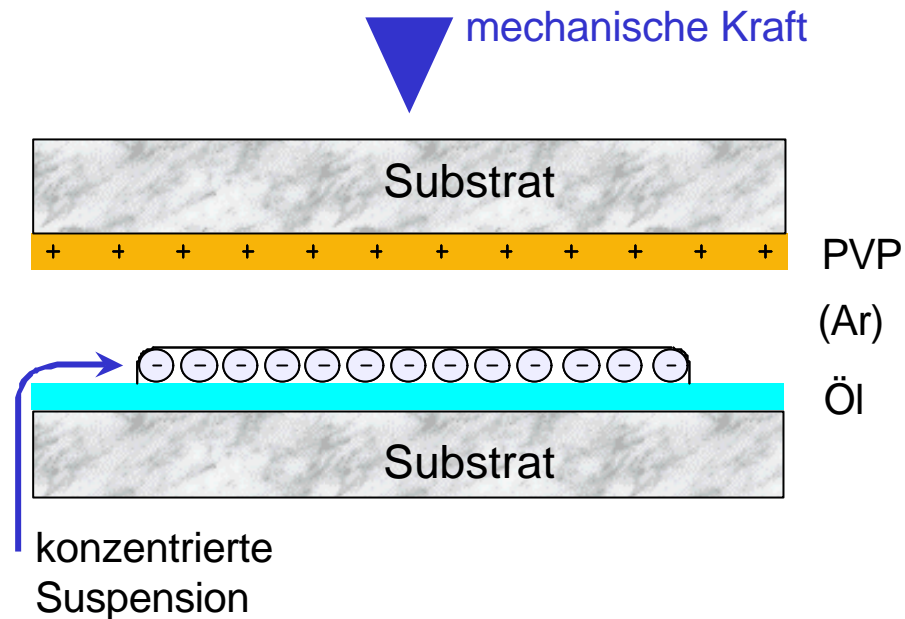


Abbildung 3.45: Abdrucktechnik (AT) Ein mit positiv geladenem PVP beschichtetes Substrat wird auf die fast eingetrocknete und somit hochkonzentrierte Kolloidlage einer ZÖ Präparation gedrückt. Die erhaltenen Strukturen sind Abbild der, in konzentrierten Suspensionen vorhandenen Ordnung.

Um die Partikelkonzentration anzuheben, läßt man die Probe, möglichst unter Argon einige Zeit liegen, so daß der Suspension durch Verdunstung Wasser entzogen wird. Wenn der Tropfen nahezu eingetrocknet ist, wird ein PVP beschichtetes Substrat, oder alternativ ein Superfrost Objektträger auf die Probe gedrückt. Die Berührung muß vorsichtig und möglichst parallel zur Oberfläche erfolgen um Scherkräfte zu vermeiden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.46 dargestellt.

Die Abstände zwischen den Partikeln sind deutlich größer als bei den zuvor betrachteten Aufnahmen. Der mittlere Abstand nächster Nachbarn im Bereich hexatisch geordneter Partikel beträgt (448 ± 23) nm (84% des Durchmessers), im Bereich der quadratisch/rhombisch ordnenden Partikel liegt er immerhin noch bei (175 ± 8) nm (33%)*.

* Die Werte für die Abstände wurden aus arithmetischer Mittelung von 20 gemessenen Längen erhalten. Dabei wurde jeweils der Abstand von Kugelmittelpunkt zu Kugelmittelpunkt über fünf Kugeln hinweg in Pixeln gemessen und dann der mittlere Pixelwert durch vier geteilt und in μm umgerechnet. Der Fehler ist die in μm umgerechnete Standardabweichung des mittleren Abstands.

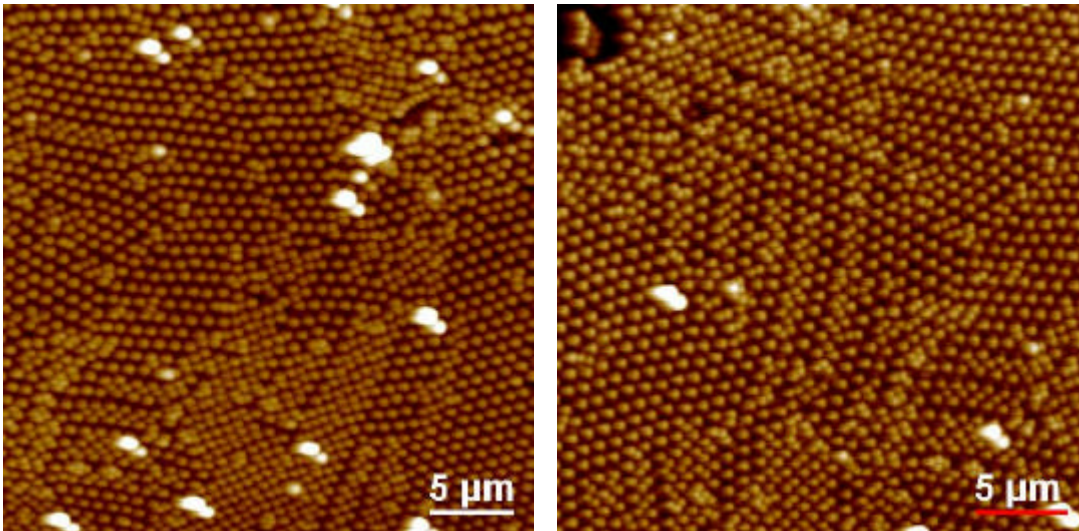


Abbildung 3.46: Auf Abstand geordnete Strukturen der PS530, z-range = 500 nm, links (d2707004) rechts (d2707005).

Wie sensitiv das System auf Scherkräfte reagiert, zeigt Abbildung 3.47. Die Aufnahmen wurden am Rand der Monolage (links) etwas weiter Richtung Zentrum (Mitte) und im Zentrum (rechts) angefertigt. Das positiv beschichtete Substrat kontaktiert den auch auf dem Ölfilm noch leicht konvexen Suspensionstropfen zunächst in der Mitte. Da die Oberflächenspannung unmittelbar für die Benetzung weiterer Bereiche sorgt, werden die kristallinen Strukturen der Kolloide aufgebrochen. Teilweise führen diese Prozesse auch zu Koagulationen. Das erklärt, warum in den beiden linken Bildern keine langreichweitigen Strukturen zu erkennen sind.

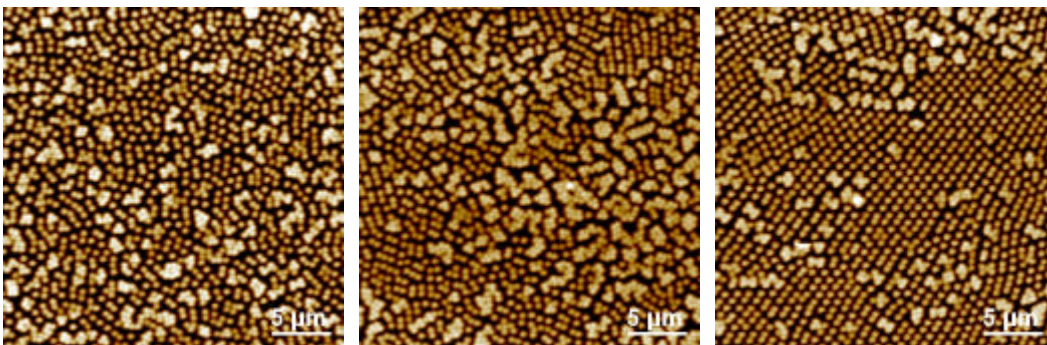


Abbildung 3.47: Drei verschiedene Aufnahmen von PS530 die mittels AT auf PVP beschichteten Substraten präpariert wurden. Links: z-range = 400 nm (em021), Mitte (em022) und Rechts (em023): z-range = 500 nm.

Die Abstände der quadratisch/rhombischen Strukturen liegen bei (172 ± 23) nm was 33% des Partikeldurchmessers entspricht. Betrachtet man die Symmetrien der Strukturen in Abbildung 3.47 so fällt auf, daß die noch in Abbildung 3.46 dominierende hexagonale Ordnung fast vollständig unterdrückt ist.

Die Ursache dafür liegt in der kristallinen Ordnung des Tropfens, von dem der Abdruck genommen wird. Strukturformmessungen an konzentrierten Suspensionen geladener Partikel

zeigen, daß diese fcc ordnen. Die Grenzfläche Luft Suspension ist folglich der Rand eines fcc Kristalls. Welche Schnittfläche eines fcc Kristalls nun aber an der Grenzfläche anzutreffen ist, ergibt sich aus den Benetzungseigenschaften von Luft und Partikeln. Diese sind sehr schlecht und dementsprechend wenige Partikel werden die Nähe der Luft-Suspension Grenzschicht suchen. Die zu erwartende Schnittfläche ist die (100) oder (110) Ebene, die beide eine quadratische bzw. rhombische Symmetrie besitzen.

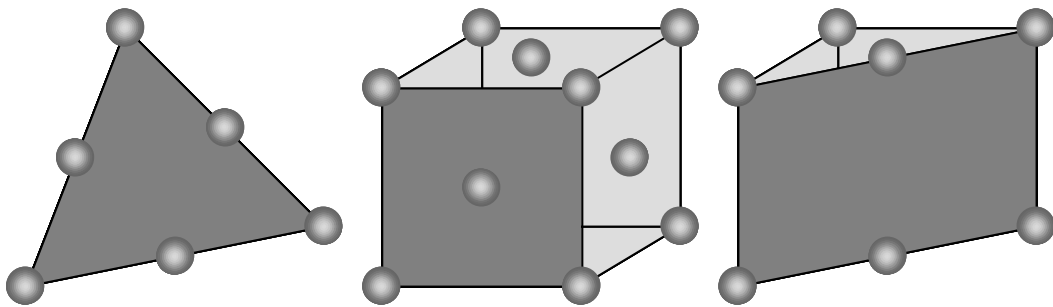


Abbildung 3.48: Mögliche Schnittflächen durch kubisch flächenzentrierte Kristalle: $(111)(100)(110)$ [142].

Die an manchen Stellen in den Zwickeln der quadratischen Strukturen liegenden Partikeln sind demnach aus weiter innenliegenden Kristallbereichen. Warum, wie in Abbildung 3.46 auch hexagonal geordnete Bereiche entstehen können, liegt am Zeitpunkt des Abdrucks. Je länger die Verdunstung andauert, desto höher wird die Konzentration und desto sicherer kann man bzgl. der fcc Struktur sein. Wenn der Abdruck, wie für Abbildung 3.46 geschehen, schon recht früh genommen wird, ist die Konzentration möglicherweise noch nicht hinreichend groß, um an der Suspension-Luft Grenzfläche, an der schließlich auch kleine Ionen in die Suspension gelangen, fcc Kristallite auszubilden.

Großer Vorteil der Abdrucktechnik gegenüber den anderen Methoden zur Erzeugung offener Strukturen sind die Möglichkeiten, sowohl die Länge der Abstände als auch die Ordnung der Partikel zu beeinflussen.

3.5 Kristalline und amorphe Systeme

Das Verständnis geordneter kolloidaler Suspensionen ist nicht erst in den 90er Jahren ständig erweitert und durch Experimente untermauert worden. Theorien, die die Kristallisation und Phasenübergänge kolloidaler Modellsysteme beschreiben wurden erfolgreich getestet und nur bei exotischen Modellsysteme, angefangen bei stab- oder scheibenförmigen Kolloiden bis hin zu DNA-Molekülen bedarf es auch heute noch weiterer Untersuchungen. Das Verständnis dichtgepackter, amorpher Strukturen hingegen ist auch heute noch nicht am Ende angekom-

men. Fragen nach dem Glasübergang z.B. können zwar experimentell beantwortet, nicht jedoch theoretisch erklärt werden [143].

Eine Möglichkeit die sich bei der Lösung komplexer Fragestellungen immer anbietet ist, durch Reduzierung der Dimensionalität meßtechnisch zugängliche Systeme zu erhalten, von denen dann wiederum auf den höherdimensionalen Fall geschlossen werden kann. Welche Möglichkeiten sich demnach ergeben ist offensichtlich. Nachdem die Präparation langreichweitig geordneter Monolagen demonstriert wurde (3.3.3), gilt es nun Monolagen ohne kristalline Ordnung zu erstellen, die dann Ergebnisse als Modell für atomare Glasbildner liefern können.

3.5.1 Amorphe Monolagen

Bei nahezu allen bislang gezeigten Darstellungen traten mehr oder weniger geordnete Strukturen auf. Grund dafür sind Coulombwechselwirkung und Kapillarkräfte die bei den Präparationsmethoden in unterschiedlicher Intensität zur Geltung kommen.

Die kurzreichweitige Ordnung kann durchaus als Charakteristikum kolloidaler Suspensionen angesehen werden. Als ebenso schwer, wie großflächig geordnete Bereiche zu erstellen, stellt sich auch das Gegenteil, die Erzeugung amorpher Monolagen, heraus. Alle Bemühungen in monodispersen Systemen die Ordnung zwischen benachbarten Kugeln (2-5) zu zerstören schlugen fehl. Bei allen Monolagen fanden sich höchstens in den Korngrenzen zwischen zwei kristallinen Bereichen einige in keiner besonderen Ordnung zueinander stehenden Partikel.

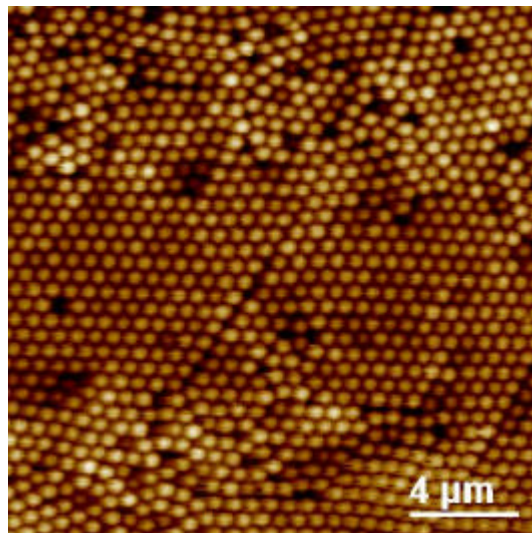


Abbildung 3.49: Von Korngrenzen umgebener Bereich einer Monolage PS653. Nur in Teilen dieser Korngrenzen kann vom Verlust der Nahordnung gesprochen werden (z-range = 400 nm, d0608001).

Eine Zerstörung der Ordnung über mehr als sieben Partikel hinweg ist bei der zuvor beschriebenen Abdrucktechnik, auch bei monodispersen Systemen möglich. Verzichtet man bei der

Präparation des Tropfens auf die Entsalzung und reduziert somit die repulsiven Coulombkräfte die für eine Vororientierung der Kugeln sorgen, besitzen die resultierenden Strukturen nur noch Nahordnung. Eine solche Monolage ist in Abbildung 3.50 dargestellt. In der 3D Darstellung erkennt man die stellenweise kettenförmige Aneinanderreihung der Kugeln. Eine FFT verdeutlicht die fehlende Struktur der Monolage.

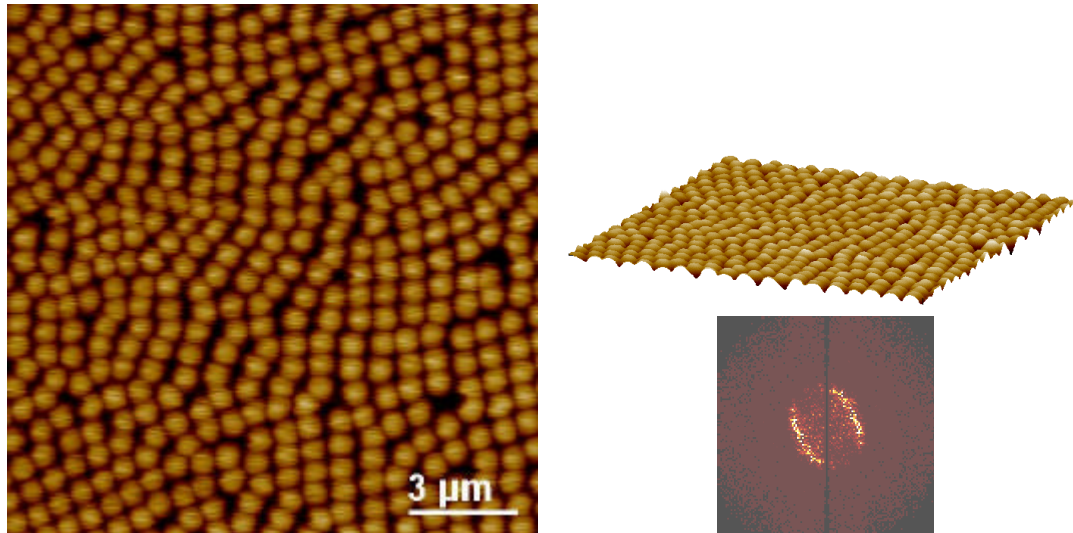


Abbildung 3.50: Kolloidale Monolagen können durch AT ungeordnet auf Substrate aufgebracht werden. Wichtig ist, daß die Coulombwechselwirkung der geladenen Partikel durch kleine Ionen abgeschirmt wird (links, PS653 z-range = 500 nm, c0312001). Obwohl noch einzelne geordnete Bereiche vorhanden sind, zeigt die Fourier-Transformation (rechts unten) keine scharfen Peaks mehr. Die 3D Darstellung erweckt den Eindruck kettenförmiger Ordnungen über 10 bis 15 Partikel hinweg (rechts oben).

Um Modellsystemen für ein zweidimensionales Glas näher zu kommen, muß man statt der monodispersen Systeme polydisperse oder noch besser bidisperse mit inkompatiblen Radien Verhältnissen verwenden. Messungen an einer bidispersen 1:1 Mischung (Anzahldichten) von PS276 und PS301 zeigen, daß sich keine Strukturen von mehr als fünf zueinander angeordneten Partikeln mehr bilden. Das Radienverhältnis 1:1,09 ist nicht geeignet für die Ausbildung von Überstrukturen.

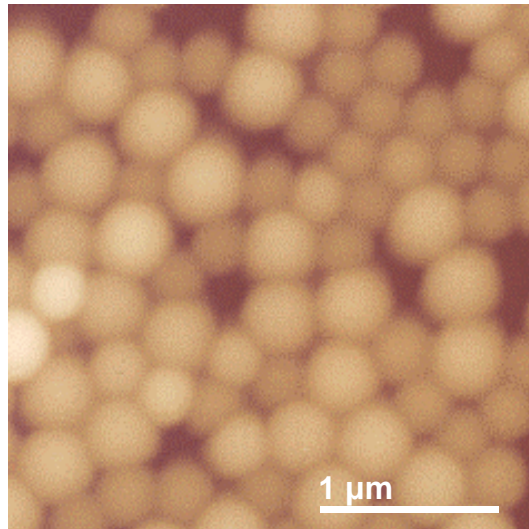


Abbildung 3.51: Bidisperse 1:1 Mischung aus PS276 und PS301. $z\text{-range} = 300$ nm (ep_28mi05).

Die Auswirkungen der Polydispersität auf die Struktur kolloidaler Systeme wird in 3.5.4 ausführlich diskutiert. Für Monolagen zeigt sich bei polydispersen Systemen eine der Abbildung 3.50 ähnliche Situation. Das Ausbilden von Nahordnungen ist im Vergleich zu bidispersen Mischungen jedoch deutlich höher.

3.5.2 Übergang von Mono- zur Multilage

Bei allen Schnellpräparationen tauchen mehrlagige Bereiche auf. Die Bestimmung der Lagenanzahl ist mit AFM als oberflächenabbildende Technik unmöglich. LM und Ellipsometrie vermögen Schichtdicken anzugeben was aber nur bei verhältnismäßig dünnen, transparenten Proben anwendbar ist. Aber gerade der Übergangsbereich von Mono- zu Multilagen ist besonders interessant, da hier die kolloidalen Systeme die optimale Stapelung unter Optimierung der Konfigurationsenthalpie finden müssen. Untersuchungen von Nesper et al. an kolloidalen Systemen in finiten Geometrien, ergaben eine bestimmte Reihenfolge von Ordnungen, die sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke ergeben [144].

Die auf unterschiedliche Art und Weise präparierten Proben bieten an den Rändern immer Einblick, in den Übergang vom mono- zum multilagigen System. Zunächst wurden die monodispersen BL220, die schon in 3.2.2 als sehr langreichweitig ordnendes Modellsystem hervorgetreten sind, untersucht. Abbildung 3.52 zeigt Aufnahmen vom Randbereich des Tropfens, wobei die dunkelsten Bereiche das Substrat darstellen. Die beiden Aufnahmen zeigen leicht unterschiedliche Bereiche, wobei ein Riß in Bildmitte, in beiden deutlich zu erkennen ist. In der linken Aufnahme lassen sich vier Lagen abzählen, wobei die Fläche der Monolage am größten und bis auf leichte Verschiebungen auch einkristallin ist. Die Übergangsbereiche von einer Lage zur nächst höheren sind jeweils quadratisch geordnet, von der ersten zur zwei-

ten über zwei Partikeldurchmesser, von der zweiten zur dritten über vier Partikeldurchmesser und in der vierten Lage sind nur noch quadratische Strukturen zu erkennen.

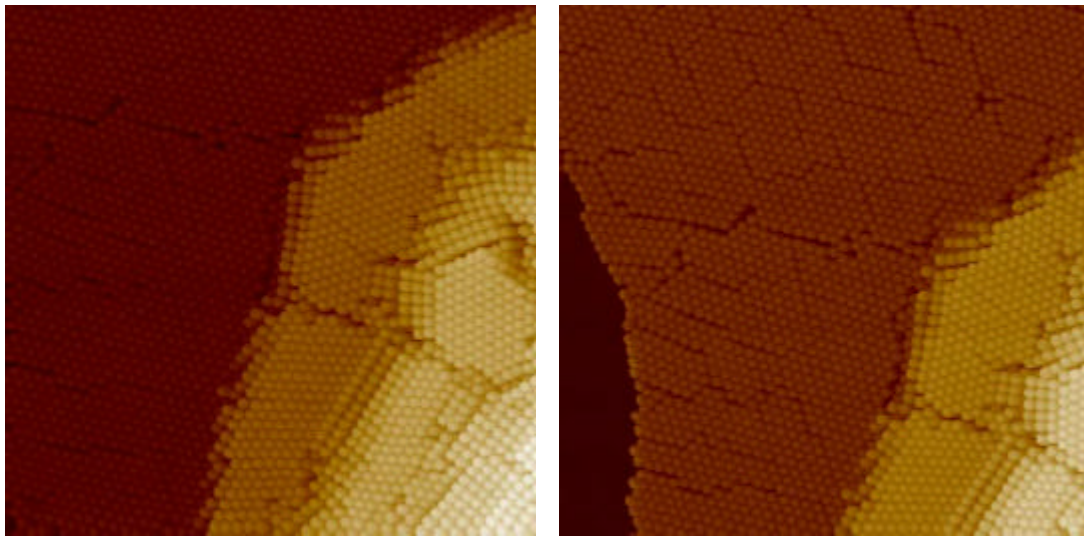


Abbildung 3.52: Monodisperse Kugeln, hier die BL220 zeigen schon bei der TT den Terrassenanstieg zur Multilage (xy-range = 10 μm , z-range = 1 μm , links b2201002, rechts b2202003).

Um sicher zu sein, daß es sich um einen Anstieg handelt, wurde die Abbildung mit einer kontrastreichen Falschfarbenskala versehen. Entlang der in Abbildung 3.53 eingezeichneten Linie wurde ein Höhengschnitt durchgeführt. Beide bestätigen einen linearen Anstieg der Schichtdicke von einer Stufe zur nächsten. Die Ordnung in den jeweiligen Lagen wurde mittels Fourier-Transformation überprüft. In der dritten Lage findet sich ein perfekt hexagonaler Bereich in allen anderen liegen leichte Störungen vor, die in der Hauptsache durch den Trocknungsprozeß verursacht wurden.

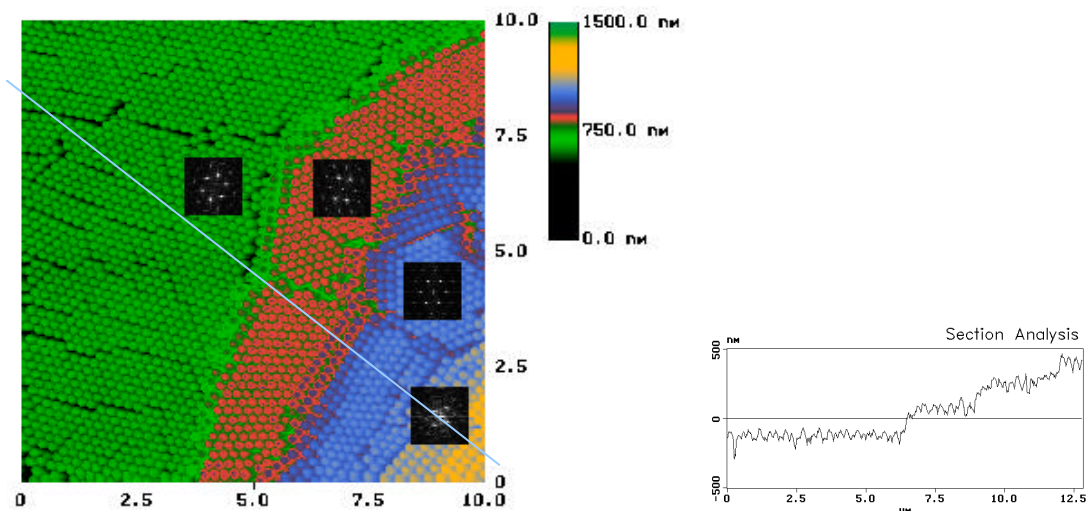


Abbildung 3.53: Falschfarbendarstellung des Anstiegs von der Monolage (links) zur zweiten (orange), dritten (blau) und vierten Lage (gelb) (b2201003FF).

Die quadratische Ordnung scheint, aufgrund ihrer geringeren Flächenerfüllung (in der Ebene sind dies 78,5%), die ideale geordnete Übergangsstruktur zwischen hexagonal geordneten Bereichen (Flächenausfüllung 90,7%) verschiedener Lagen zu sein. Eine Eigenschaft der BL220, nämlich die enge Verteilung der Partikeldurchmesser (Monodispersität), ist mit für diese ordentliche Stapelung und die daraus resultierende dichteste Kugelpackung verantwortlich.

Das schon Polydispersitäten um 5% ausreichen um dieses Verhalten negativ zu beeinflussen, zeigen die folgenden Aufnahmen der PS106/4,8. Bei gleichen Präparationsbedingungen wie zuvor bei den BL220, findet keine geordnete Lagenbildung statt. Dennoch klar erkennbar bleibt, dass die Kugeln sich schichtweise anordnen. Im rechten Bild lassen sich drei Lagen klar identifizieren.

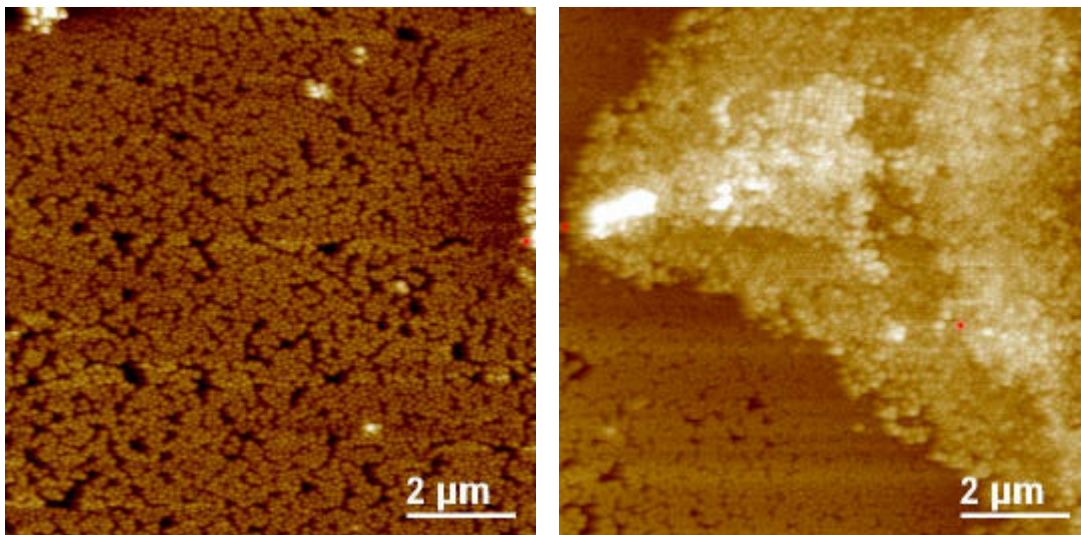


Abbildung 3.54: Polydisperse Probe PS106/4,8. Links: von Lücken durchbrochen stellt sich die Monolage dar, vereinzelt finden sich Partikel in zweiter Lage, z-range = 200 nm (b0109005). Rechts: In der zweiten Lage lassen sich hexatische Bereiche ausmachen, in der dritten finden sich auch quadratisch angeordnete Kugeln, z-range = 400 nm (b0109008).

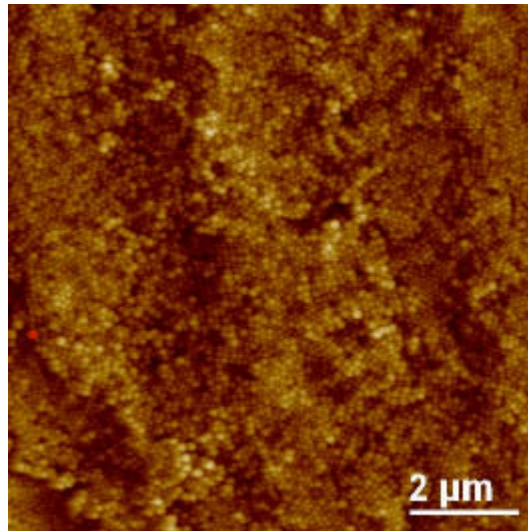


Abbildung 3.55: Mehr als drei Lagen der Ps106/4,8 z-range = 150 nm (b0109006). Die roten Punkte markieren Partikel die in der entsprechend benachbarten Aufnahme ebenfalls vorkommen.

Abbildung 3.55 zeigt wie schwer es wird bei einer polydispersen Probe ab der dritten Lage noch eine Entscheidung über die Lagenzugehörigkeit zu treffen. Vielmehr entsteht eine Oberfläche mit einer Rauigkeit die einem Partikeldurchmesser entspricht. Geordnete Bereiche umfassen meist nicht mehr als 10 Partikel.

Die lockere Anordnung der Partikel in Abbildung 3.54 links läßt Vermutungen über die Abhängigkeit von der Substratbeschaffenheit aufkommen. Abbildung 3.56 vergleicht zwei Präparationen ähnlicher Partikel auf einerseits PVP-beschichteten und andererseits ungereinigten Glasobjektträgern.

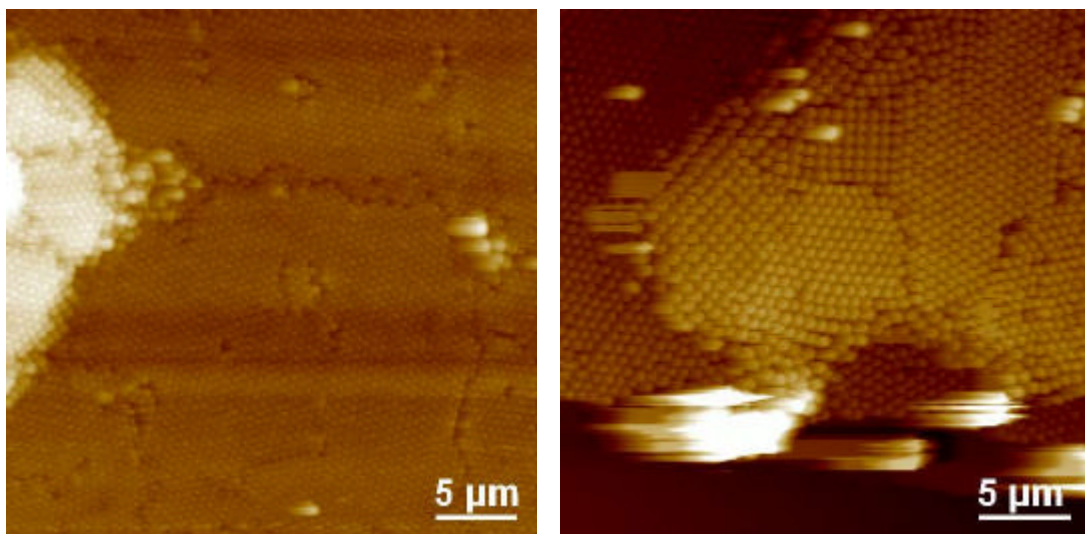


Abbildung 3.56: Links: Vollentsalztes PS530 mit ZÖ auf PVP beschichtetem Substrat eingetrocknet, z-range = 1 µm (d270712). Rechts: PS653, z-range = 2 µm (d3107002) per TT auf Glas präpariert.

Ein fundamentaler Unterschied, so wie bei mono- und polydispersen Proben ist nicht zu sehen. Die Struktur der Lagen ist wie bei den BL220 hexagonal und an den Übergangsbereichen quadratisch. Die PS653 zeigt in der zweiten Lage verschiedene quadratisch geordneten Bereich, mit 7×7 , 4×4 und 3×3 Partikeln.

Der Anstieg von der Mono zur Multilage zeigt besonders bei den ersten 3 Lagen eine klare Abfolge von Strukturen. Wie von den Monolagen her bekannt ordnet die erste Lage hexagonal auf dem Substrat. Die zweite Lage paßt sich in diese Struktur, wie schon in Abbildung 3.41 demonstriert, in die Zwickel der ersten Lage ein, so daß eine dichte Kugelpackung entsteht. Je monodisperser die Kugeln sind, desto ausgeprägter ist dieses Ordnungsverhalten. Die Übergangsbereiche von einer Lage zur nächsthöheren weisen auf Längen von wenigen Partikelradien quadratische Muster auf. Ein Riß, bzw. eine Verschiebung der ersten Lage kann als Ursache für diesen Übergangsbereich angesehen werden.

3.5.3 Strukturbestimmung in Multilagen

Prinzipiell ist die Strukturbestimmung im Inneren einer kolloidalen Multilage mittels AFM nicht möglich. Da bei eingetrockneten Proben die Anordnung der Kugeln im Innern unveränderlich ist, lassen sich diese bei entsprechender Präparation auch mit dem AFM untersuchen.

Drei Proben, bei denen es unterschiedliche Fragestellungen zu beantworten galt standen zur Verfügung: BASF170 und BASF210 aus der industriellen Produktion von BASF und PS106/4,8 hergestellt vom Polymer Institut in Karlsruhe.

Die Proben der BASF liegen in Konzentrationen von 52,8% (BASF170) und 55,1% (BASF210) vor und zeigen bereits im flüssigen Zustand kristallines Verhalten, man beobachtet bei Probe1 vertikal verlaufende gelb bis bläulich schimmernde Reflexe und bei Probe2 kleine, grüne und rote Reflexe. Beim Eintrocknen zeigen die bis dahin visuell ähnlich erscheinenden Proben ein deutlich voneinander verschiedenes Verhalten. Jeweils 2 ml Suspension wurden auf einem Glassubstrat bei Raumtemperatur (21°C) eingetrocknet. Nach ca. drei Stunden stellt man Risse auf der Oberfläche von BASF210 fest, deren Ursache die schnelle Eintrocknung an der Luft-Tropfen Grenzschicht und die darauffolgende langsamere Verdunstung des Suspensionsmittels aus dem Inneren ist. Durch leichten lateralen Druck platzt der getrocknete Tropfen vom Substrat ab und zerbricht entlang der beobachteten Risse (Abbildung 3.57). Man erhält ca. 50 mm^3 große Brocken, die an der dem Substrat zugewandten Seite glatt sind und im Licht bläulich schimmern. BASF170 hingegen trocknet elastisch und transparent ein wie Abbildung 3.58 demonstriert wird.

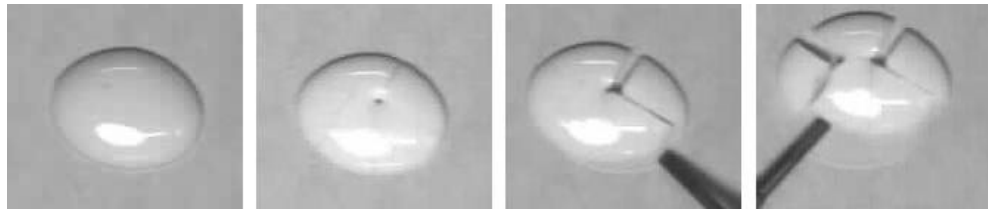


Abbildung 3.57: Links: Eintrockneter Tropfen der BASF210 auf Glassubstrat; Rechts: Bruchstücke, die durch lateralen Druck auf den Tropfen entstanden sind.

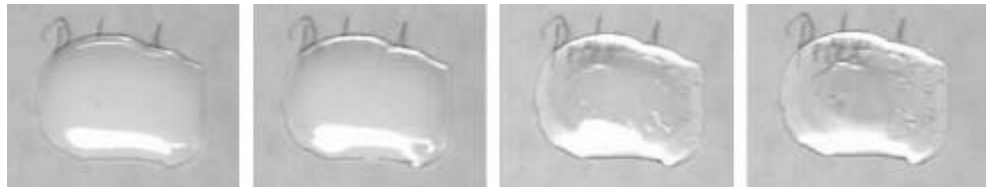


Abbildung 3.58: Ein Tropfen der BASF170. Links als undurchsichtiger flüssiger Tropfen rechts als transparenter Film.

Die Frage, die sich nun stellt ist, ob das unterschiedliche Verhalten durch die Mikrostruktur der beiden Proben erklärt werden kann. Dazu wird zunächst das Glassubstrat auf der BASF210 eingetrocknet war untersucht. Denn nach dem Abplatzen des Tropfens bleibt eine bläulich schimmernde Schicht zurück. Da die Untersuchung der Bruchstücke, diese sind für konventionelle Halterungen zu klein und zu spröde, schwierig ist, wird zunächst die mit einer Bruchfläche innerhalb des massiven Tropfens vergleichbare Bruchkante zwischen kompakten Tropfen und Substrat untersucht. Abbildung 3.59 zeigt eine $100 \mu\text{m}^2$ große Fläche in der sich keine langreichweitig angeordnete Partikel finden.

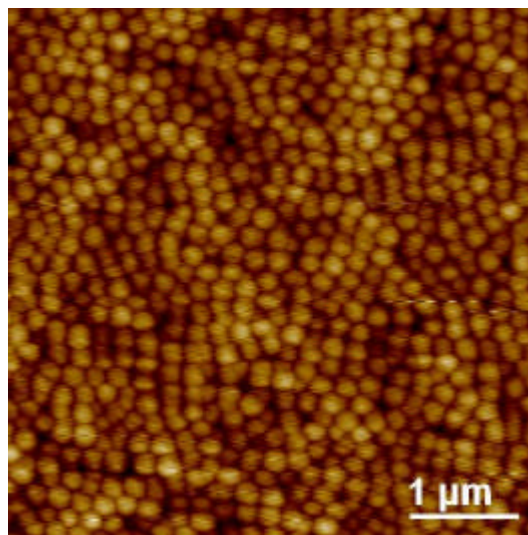


Abbildung 3.59: Bruchkante zwischen Substrat und Probe 2. Eine langreichweitige Ordnung ist nicht zu erkennen. Die Bruchfläche ist jedoch sehr eben, z-range = 150 nm (a2305001).

Daraus ergibt sich die Vermutung, daß eine fehlende langreichweitige Ordnung der Grund für das Zerbrechen der Probe ist. Denn wie der Versuch in Abbildung 3.57 verdeutlicht, zerbröckelt die Probe nicht, sondern bricht entlang von „Sollbruchstellen“. Um dies zu verifizieren und zunächst Substrat Einflüsse auszuschließen, wurde eine Aufnahme einer solchen Bruchfläche innerhalb des kompakten Tropfens angefertigt.

Dabei wurde, um das Bruchstück für die AFM Aufnahme möglichst horizontal zu lagern, folgende Technik angewandt. Die im getrockneten Zustand elastischen BASF 170 werden als Klebstoff verwendet. Nach kurzem Antrocknen wird ein Bruchstück der BASF210 in die noch flüssige Suspension gedrückt und die nach oben zeigende Bruchfläche horizontal ausgerichtet. Wenn die BASF170 vollständig eingetrocknet sind, kann das nur wenige mm³ große Bruchstück mit dem AFM untersucht werden. Notwendig ist diese Präparation, da sonst das kleine Bruchstück aufgrund der Oszillation der AFM Spitze ebenfalls anfängt zu schwingen und somit nicht mehr abbildbar wird. Bilder der Bruchflächen im kompakten Tropfen sind in Abbildung 3.60 zu sehen.

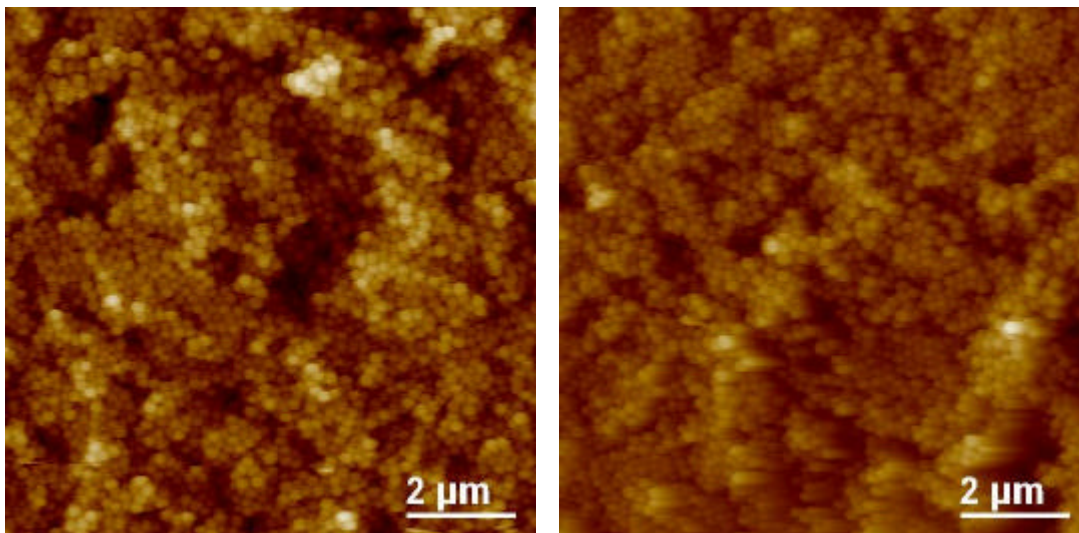


Abbildung 3.60: Bruchflächen der in Abbildung 3.57 gezeigten BASF210. Ähnlich wie in Abbildung 3.59 zeigt sich keine langreichweitige Ordnung. Im Unterschied zur Tropfen Substrat Bruchfläche beobachtet man hier Höhenunterschiede von bis zu 10 Partikeldurchmessern. (links: z-range = 1,5 µm, a1705006, rechts: z-range = 2 µm, a1705008).

Da sich die Bruchflächen in Bezug auf die Anordnung der Partikel sehr ähnlich sind, gilt nun zu überprüfen, ob das Innere eines Bruchstücks eine davon abweichende Ordnung hat (s. Abbildung 3.61).

Schon die Entfernung einiger Partikel durch Druckluft, legt besser geordnete Bereiche frei. Schabt man mit einem Skalpell noch weitere Partikel ab, so dringt man zum kristallinen Innern der Probe vor. Obwohl beim gesamten Tropfen eine leichte Berührung mit einem Schraubendreher ausreichte, muß mit dem Skalpell regelrecht gekratzt werden, um Partikel zu entfernen. Dabei treten keine weiteren Risse innerhalb des Tropfens auf.

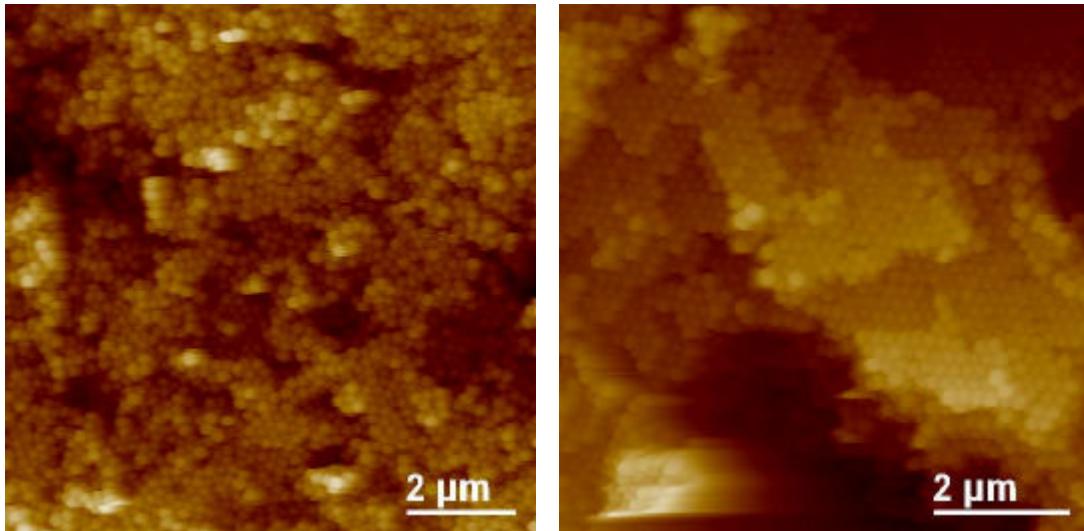


Abbildung 3.61: Im Kern der Bruchstücke finden sich wohlgeordnete, langreichweitige Bereiche. Links: Mit Druckluft wurde die Deckschicht einer Bruchfläche entfernt. Im Vergleich zu Abbildung 3.60 mehr langreichweitig geordnete Bereiche (z-range = 2 µm, a1705010). Rechts: Mittels Skalpell wurden Partikel einer Bruchfläche abgekratzt, die Grenzfläche danach mit Druckluft von Krümeln gereinigt. Deutlich sichtbare, langreichweitig geordnete Bereiche (z-range = 3,5 µm, a1805001m).

Die bislang nur als Klebstoff verwendeten BASF170 zeigen im Gegensatz zu den BASF210 kein opakes Eintrocknen. Eine AFM Aufnahme der Oberfläche, die ca. 1 Tag nach der Präparation durchgeführt wurde zeigt eine glatte Oberfläche mit leichten Höhenunterschieden (50 nm). Eine Partikelstruktur konnte nicht identifiziert werden. Anders als bei den unter Tensid begrabenen Silica Partikeln (3.4.2), die ihre Form beibehalten haben, findet hier eine sogenannte Verfilmung der Partikel statt, d.h. sie geben ihre sphärische Form, die sie im suspendierten Fall besitzen auf und bilden eine glatte Oberfläche. Aufnahmen, die unmittelbar nach Eintrocknung der Oberfläche gemacht wurden zeigen den Übergang (Abbildung 3.62). Die Bedingungen für eine AFM Abbildung sind bei einer solchen Probe schlecht. Zum einen weil das innere der Probe noch nicht frei von Lösungsmittel ist, zum anderen weil die Partikel selbst „weich“ sind. Auffällig ist ebenfalls das die Partikel stark schrumpfen. Zum Größenvergleich wurden drei 170 nm Durchmesser Kugeln neben dem Maßstab eingefügt. Sie veranschaulichen, daß nur die größten beobachteten Kugeln noch den von der Ultrazentrifugation her bekannten Durchmesser haben. Bei ausreichend viel Suspensionsmittel quellen die schwach vernetzten Partikel auf und bei der Eintrocknung kontrahieren sie und verfilmen schließlich mit den umgebenden Partikeln.

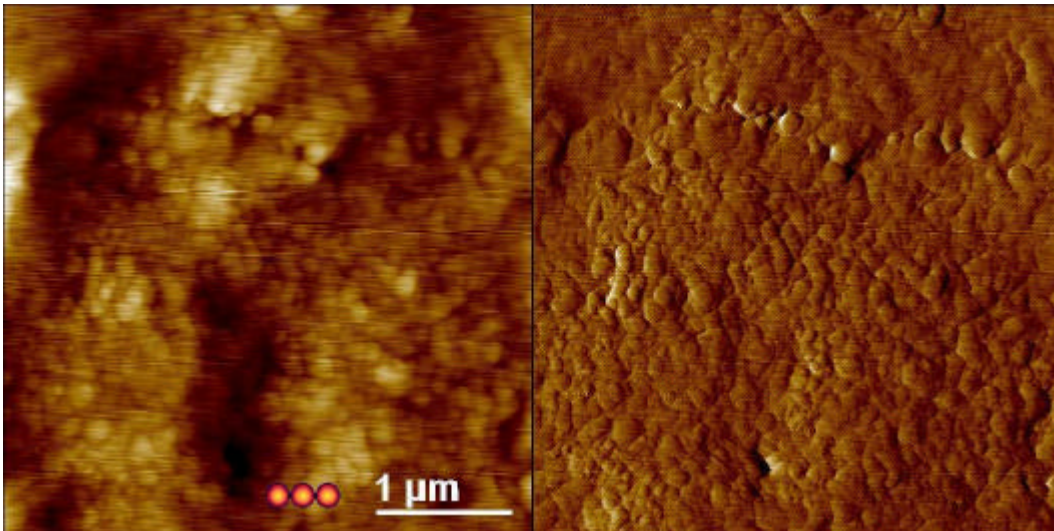


Abbildung 3.62: Verfilmende BASF170. Die Aufnahme wurde unmittelbar nach Eintrocknung der Oberfläche gemacht. Die Höheninformation links (z-range = 100 nm) zeigt bereits bei einigen Partikel das Verfilmen der Oberflächen. Die Amplitudeninformation, die die Partikelformen kontrastreicher wiederspiegelt verdeutlicht die Auflösung der sphärischen Partikelform. (a2305002)

Der von technischer Seite her naheliegende Schluß, eine spröde und opak trocknende Suspension mit einer elastischen und transparent eintrocknenden Probe zu kombinieren soll nun diskutiert werden. Da beide Suspensionen nahezu die gleiche Dichte haben ($\rho_{\text{BASF170}} = 1, \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{BASF210}} = 1, \text{ g/cm}^3$) ist eine gute Durchmischung zu erwarten.

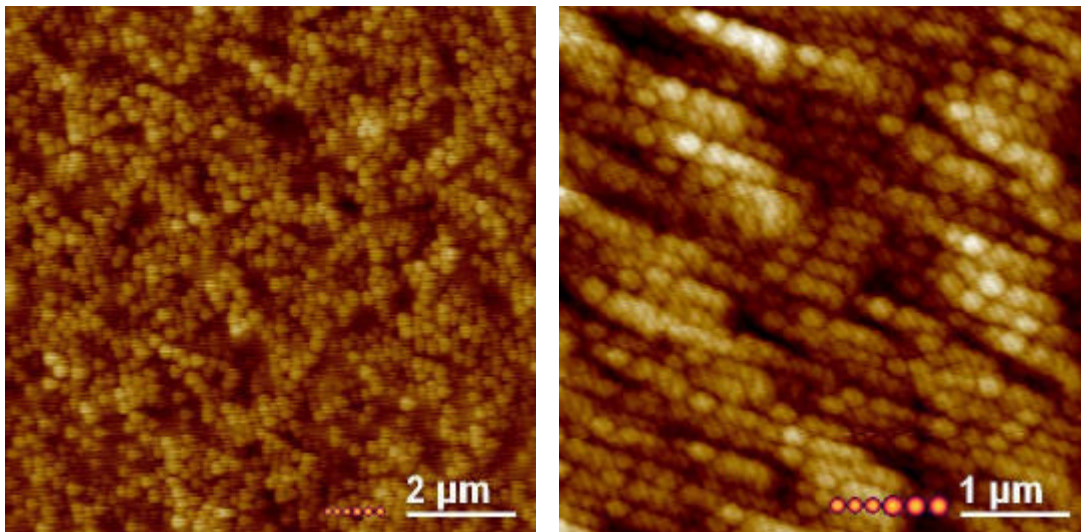


Abbildung 3.63: 1:1 Mischung von BASF170 und BASF210. Links: Direkt nach dem Eintrocknen zeigt die Probe an der Oberfläche nur wenig Orientierung (z-range = 500 nm, a1506001). Rechts: 24h später zeigen die Partikel an der Oberfläche linienartige Ordnung (z-range = 200 nm, a1606006).

Betrachtet man die Oberfläche der Suspension direkt nach der Eintrocknung, findet man eine, wenn überhaupt nur kurzreichweitig geordnete Fläche vor. Man findet Partikel beider Sorten wie Abbildung 3.63 verdeutlicht. Die Aufnahme wurde einen Tag später wiederholt, mit dem Ergebnis, daß nun nur noch BASF210 an der Oberfläche zu finden sind, diese aber in kettenförmiger Anordnung strukturiert sind. Insgesamt ist die Oberfläche glatter geworden, der z-range der rechten Abbildung beträgt nur 200 nm während es links noch 500 nm waren. Die Verfilmung der BASF170 bewirkt in der Mischung eine nachträgliche Ordnung gegenüber der amorphen Struktur kurz nach dem Eintrocknen der Suspension*.

Im Gegensatz zur reinen BASF210 ist die eingetrocknete Mischung nicht spröde. Mit ähnlicher Konsistenz wie eingetrockneter konventioneller Klebstoff läßt sich die Probe rückstandsfrei vom Substrat trennen. Die somit observierbare Substrat-Suspension-Grenzfläche bietet ein anderes Bild als die Oberfläche. Drei Stunden nach Aufbringung des Tropfens ist es möglich die Probe vom Substrat zu trennen und eine AFM Aufnahme zu machen (Abbildung 3.64).

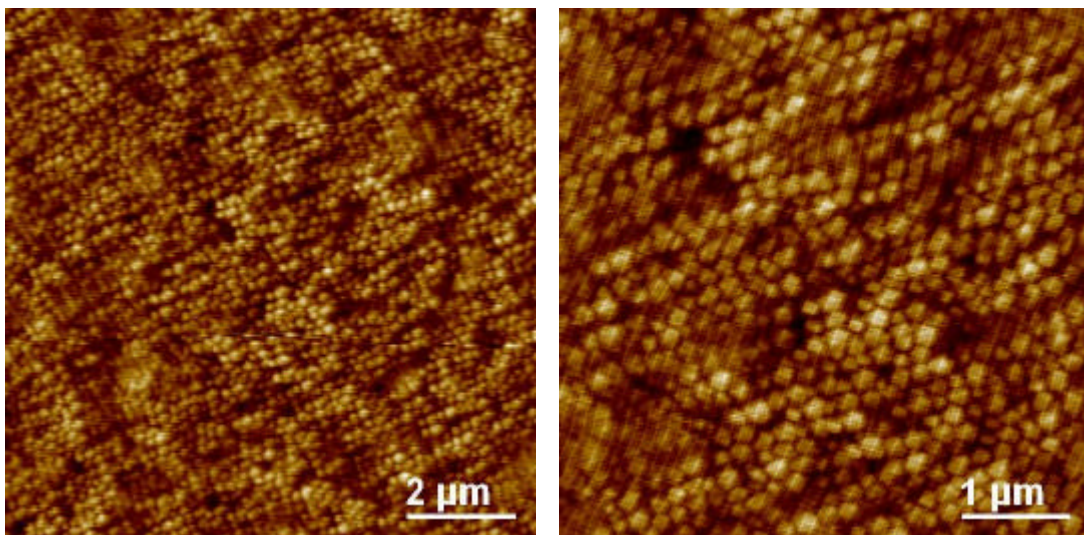


Abbildung 3.64: An der Grenzfläche zwischen Substrat und Probe zeigt sich kein zeitabhängiger Ordnungseinfluß (z-range = 100 nm, links: a1606001, rechts: a1606003).

* Der Zeitpunkt der Eintrocknung ist nicht klar definierbar. Die hochkonzentrierten Proben zeigen bereits eine feste Oberfläche (Kruste) wenn das innere noch flüssig ist. Um dies zu verifizieren wurden 10 gleichgroße Tropfen (100 µl) nebeneinander auf Glassubstrat pipetiert. Bei konstanter Umgebungstemperatur (21°C) wurden die Tropfen, beginnend nach 40 Minuten in 10 Minuten abständen Durch auflegen eines Deckgläschen auf ihre Festigkeit überprüft. Das Deckglas, das nach 80 Minuten aufgelegt wurde führte weder zur Kompression des Tropfens noch befanden sich beim Entfernen Partikel an ihm. Diese Härte eignet sich bereits für AFM Untersuchungen. Bohrt man mit einer Kanülen in diesen Tropfen findet man immer noch einen flüssigen Kern. Nach 130 Minuten ist auch das Innere im wesentlichen eingetrocknet. Der Prozeß der Verfilmung hingegen ist nach gut 2 Stunden noch nicht abgeschlossen.

Sie zeigt eine flache, stellenweise rhombisch oder hexatisch geordnete Lage von Partikeln. Diese Ordnung unterliegt keiner zeitabhängigen Veränderung. Die Detailaufnahme rechts, die am nächsten Tag aufgenommen wurde, verdeutlicht die kettenartige Fernordnung der Partikel. Auf kurzen Strecken variieren die Partikel ihre Struktur zwischen rhombischen, quadratischen und hexagonalen Anordnungen.

Dieses Verhalten hat mehrere Ursachen. Die unveränderliche Ordnung an der Unterseite und das nahezu ausschließliche Auftreten der BASF210 erklärt sich durch die wider Erwarten schlechte Mischbarkeit der beiden Proben. In einer Küvette wurde die Mischung mehrere Stunden ungestört gelagert. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.65 zu sehen.



Abbildung 3.65: 1:1 Mischung der BASF Proben in einer 4 ml Küvette aus Quarzglas (Supelco). Die kleineren BASF170 schwimmen auf den BASF210.

Trotz kompatibler Dichten kommt es zu einer Entmischung der beiden Proben. Vorsichtige Entnahme von Suspension und anschließende AFM Messung beweisen, daß die BASF170 auf den größeren BASF210 schwimmen. Die Entmischung findet innerhalb von 1-2 Stunden statt und ist durch den minimalen Dichteunterschied nicht zu erklären. Da es sich jedoch um sehr konzentrierte Suspensionen handelt (beide über $F = 50\%$) und beide für sich kristallisieren, liegt der Grund für die Entmischung in genau diesem Kristallisationsverhalten. Damit eine Mischung von zwei unterschiedlich großen Partikeln auch als Mischung kristallisiert, müssen einige Bedingungen erfüllt sein. Da die BASF-Proben nicht auf IT gelagert wurden und auch keine großen Anstrengungen in Bezug auf die Reinheit unternommen wurden, können die Proben als HKS betrachtet werden. Entscheidend für die Kristallbildung und die somit größte freie Energie sind somit nur die Radien der Kugeln. Das Verhältnis von ca. 0,8 ist für den Aufbau eines Mischkristallgitters jedoch ungeeignet [145].

Die Kombination von Präparationstechniken ermöglicht in Verbindung mit AFM Messungen Aussagen über Struktur und Dynamik der Eintrocknung kolloidaler Suspensionen. Die dabei auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfindenden Prozesse können snapshotartig festgehalten werden. Parallel stattfindende optische Beobachtung (mit Mikroskop oder bloßem Auge) können durch Kenntnis der Mikrostruktur erklärt werden.

Der physikalische Aspekt kam im vorangegangenen, präparativ und meßtechnisch geprägten Abschnitt zu kurz. Dennoch sind solche Untersuchungen notwendig um Hintergrundwissen für die Interpretation von AFM Bildern zu schaffen. Auch wenn die Abbildung von Oberflächen an sich ein recht unkomplizierter Vorgang ist, so wird die Lagerung der zu untersuchenden Probe problematisch, wenn diese sehr klein und schlecht fixierbar ist. Die Gewährleistung einer unbeeinflussten Fläche, die letztlich repräsentativ für den Rest der Probe sein soll, erfordert einigen Aufwand. Die untersuchten Flächen sind meist nicht größer als $100 \mu\text{m}^2$, die Proben nehmen Flächen von bis zu 300mm^2 ein. Jede gezeigte Aufnahme gibt somit die Morphologie einer 3×10^6 mal so großen Fläche wieder. Der Schluß von einer solch kleinen Fläche auf den Rest der Probe wird durch homogene Präparationsbedingungen und -techniken garantiert. Überprüfungen einer Aufnahme an anderen Stellen der selben Probe zählen jedoch zu einer Selbstverständlichkeit, die hinter jeder Aufnahme steckt. Mit dem Wissen homogene Präparationsbedingungen geschaffen zu haben, läßt sich bei späteren Aufnahmen sehr schnell nach Aufnahme einer AFM Topologie eine Charakterisierung der restlichen Probe angeben.

3.5.4 Einfluß der Polydispersität – Restordnung

Nach den anwendungsorientierten, technischen Suspensionen des vorangegangenen Abschnitts werden im Folgenden wieder gut charakterisierte Modellsysteme untersucht. Gerade eine schwer kalkulierbare Größe wie die Verfilmung bereitet Probleme, wenn man die Strukturbildung von kolloidalen Kugeln untersuchen möchte. Aber auch Rückstände aus der Polymerisation wie Monomere, Tenside o.ä. sind meist schwer nachweisbar und haben dennoch großen Einfluß auf die Partikel-Partikel Wechselwirkung.

Kolloidale Suspensionen werden unter anderem als mesoskopisches Modellsysteme atomarer Substanzen gesehen. Die vergleichsweise einfachen Beobachtungsmöglichkeit der Wechselwirkungen kolloidaler Partikel und die Möglichkeit auch auf analytischem Weg zu einer Beschreibung des Wechselwirkungs-Potential zu gelangen verstärkt das Interesse an der Untersuchung des Phasenverhaltens, der Eintrocknungskinetik und der Glasbildung [146,147].

Dennoch gibt es eine Reihe von Unterschieden zwischen atomaren Systemen und der sogenannten weich kondensierten Materie [148]. Die kolloidalen Partikel werden durch eine Kombination verschiedener Wechselwirkung getrieben, welche durch die Synthese der Kolloide vorgegeben werden. Die Möglichkeiten reichen hier von sterisch stabilisierten HKS bis hin zu hochgeladenen und somit durch die repulsive Coulomb Wechselwirkung stabilisierten Partikeln. Ein dabei unvermeidbares Problem ist die Polydispersität. Bei HKS sind unterschiedliche Partikelradien die Ursache für Polydispersität. Bei suspendierten geladenen Partikeln sorgen unterschiedliche Anzahlen von Oberflächenladungen für unterschiedliche effektive Radien. Diese Ladungspolydispersität muß besonders bei Strukturfaktor Messungen an Suspensionen berücksichtigt werden. Für die Ordnung in kolloidalen Multilagen hingegen ist auch, wie bei HKS der geometrische Radius der Partikel entscheidend. Minimale Polydispersität

sitäten von kolloidalen Partikeln liegen bei weniger als 1% [149]. Polydispersität ist ein Hauptunterschied zu atomaren Systemen.

Doch gerade die Parallelen zwischen atomaren und kolloidalen Systemen will man ausnutzen, um amorphe Materialien wie Gläser, Polymere und Keramiken besser zu verstehen. Die herausragende technologische Bedeutung dieser Materialien ist unumstritten, obgleich das Verständnis ihrer Struktur bzw. Entstehung gering ist [150]. Das für den sogenannten Glasübergang, die Verfestigung der Schmelze, eine Umgehung der Kristallisation notwendig ist und das Relaxationsprozesse der Moleküle dafür verantwortlich sind ist schon lange bekannt. Der Glasübergang an sich gehört jedoch laut Anderson et al. zu den „großen ungelösten Problemen der Physik“ [143]. Die Erzeugung und Untersuchung amorpher kolloidaler Systeme, bietet möglicherweise einen alternativen Zugang zur Klärung der Dynamik beim Glasübergang. Gelingt es nun beim Übergang einer fluiden Suspension in die kristalline Phase die Verfestigung derart zu beschleunigen, so daß Nukleation und Wachstum eines Kristalls nicht mehr möglich sind, hat man ein kolloidales Glas erzeugt [151].

Im folgenden werden trockene kolloidale Systeme untersucht, die wenn überhaupt, kurzreichweitige Ordnungen zeigen [29]. Sie zeigen in keiner Form Phänomene wie Lagenbildung oder Kristallisation, die sonst bei getrockneten Systemen [21,152,153,154] oder auch an Gefäßwänden [155,156,157,158] üblicherweise beobachtet werden. Die ebenfalls daran durchgeführten SAXS Messungen deuten auf glasartige Materialien hin und bieten gemeinsam mit AFM-Bildern einen Einblick in die Struktur amorpher Substanzen.

3.5.4.1 Polydispersität

Ein lediglich minimierbare, bei kolloidalen Systemen jedoch nicht zu umgehende Eigenschaft ist die Größenverteilung der Radien der einzelnen Partikel. Auch bei unter optimalen Bedingungen hergestellten äußerst monodisperse Partikel liegt die Halbwertsbreite der Radienverteilung meist nicht unter 1%. Weitere Filterung oder Zentrifugation vermögen diesen Wert noch zu optimieren. In Tabelle 6 sind die an den Messungen zur Polydispersität beteiligten Partikelsorten zusammengefaßt.

Tabelle 6: Mit SAXS und AFM untersuchte Partikel mit definierten Polydispersitäten.

Partikel	Radius	Polydispersität	Material
SI150	75 nm	<3%	Silica
BL100	50 nm	>8%	PS
PMMA71	35,5 nm	12%	PMMA
PS69	34,5 nm	11%	PS
PS106	54 nm	4,8%	PS

In Abbildung 3.66 ist eine Multilage von monodispersen Silica Kugeln zu sehen. Sie zeichnet sich durch weite Bereiche hexagonaler Ordnung, unterbrochen von Korngrenzen und quadratisch geordneten Bereichen aus. Die 3D Darstellung verdeutlicht die Planarität der Probe. Der Ausdruck Multilage bedeutet hier, daß unter der gezeigten Schicht noch mindestens 30-80 weitere Lagen zu finden sind. Eine genaue Aussage über die Schichtdicke ist bei einer AFM Aufnahme nicht möglich. Das inverse Mikroskop jedoch erlaubt, da die Proben nicht vollständig opak sind, die Schichtdicke zu vermessen und somit Rückschlüsse auf die Anzahl von Kolloidlagen mit einem relativen Fehler von 50% zu ziehen. Der Fehler ist deshalb so hoch, weil die Stapelung nicht als isotrop angenommen werden kann. Ein dichtest gepackter bcc Kristall hat z.B. 30% mehr Lagen als ein sc Kristall.

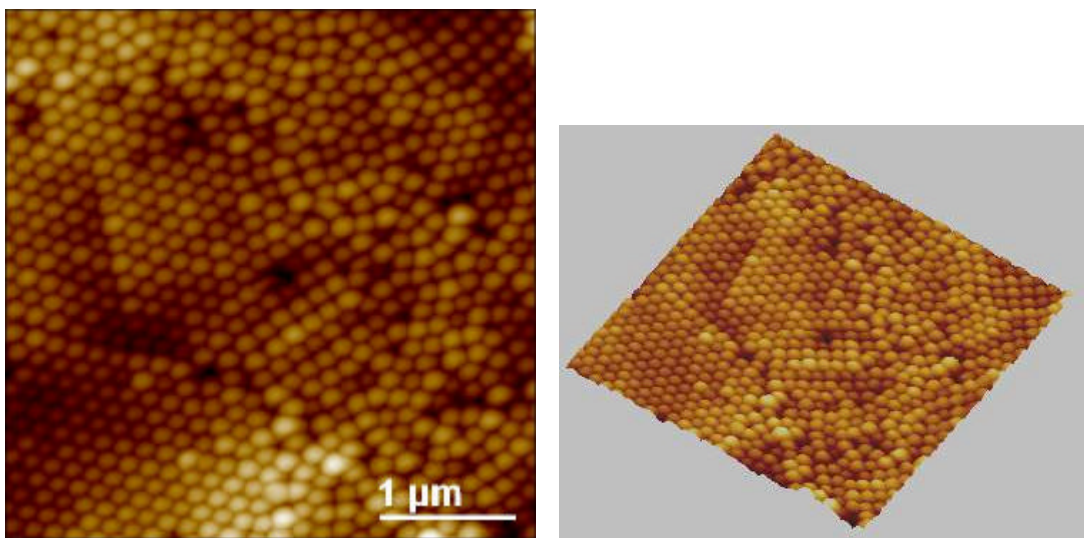


Abbildung 3.66: Multilage monodisperser Silica Kugeln durch TT hergestellt (links: z-range = 150 nm, esi30009; rechts: esi300093D).

Die schon in 3.2.2 untersuchten BL100(3520) zeigen in einer Multilage ein deutlich schlechteres Ordnungsverhalten wie in Abbildung 3.67 zu sehen ist. Dem gegenüber gestellt ist die mit LM aufgenommene Struktur eines monodispersen dreilagigen Systems. Bei solch dünnen Systemen läßt sich die Anzahl der Lagen durch fokussieren abzählen.

Bei den monodispersen Systemen fällt vor allem die Tendenz zur Ausbildung kristalliner, hexagonal geordneter Bereiche auf, die sich durch Korngrenzen voneinander abgrenzen. Diese sind entweder nur wenige Partikel breit und stellen Verwerfungen von ähnlich orientierten Bereichen dar oder sie enthalten viele Partikel und trennen unterschiedlich geordnete einkristalline Domänen voneinander (s. Abbildung 3.67).

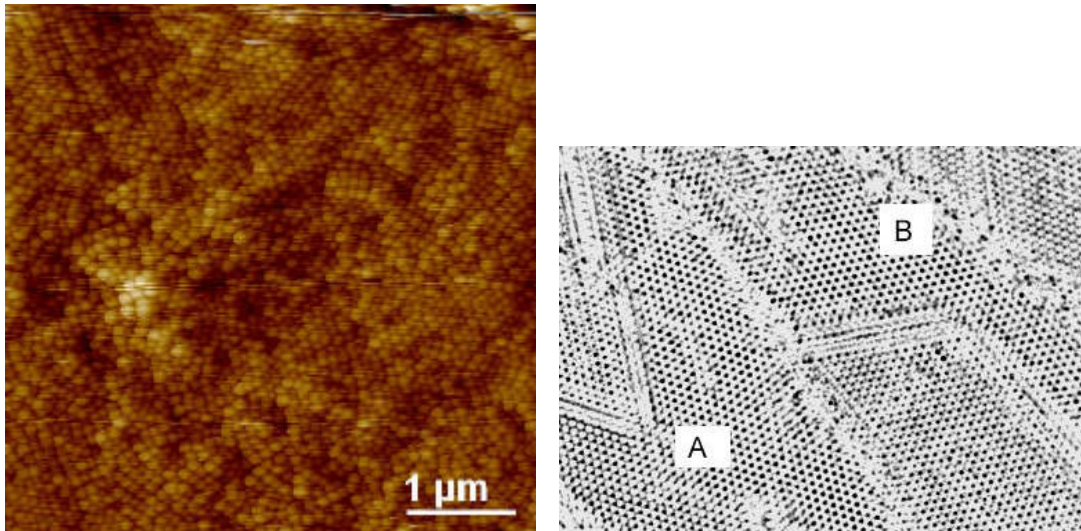


Abbildung 3.67: Links: Die polydispersen BL100(3520) zeigen zwar eine ähnliche ebene Oberfläche, jedoch ist die Ausdehnung geordneter Bereiche auf wenige Partikel beschränkt (z -range = 150 nm, b1801007). Rechts optische Mikroskopie an einer dreilagigen Probe von PS653 Partikel mit 3% Polydispersität. A: dünne Korngrenze zwischen ähnlich orientierten kristallinen Bereichen; B: Die breiten Korngrenzen zwischen unterschiedlich orientierten Kristalliten enthalten zur Kristallstruktur inkompatible Partikel, die auch untereinander keine Nahordnung bilden.

Generell finden sich in Multilagen jedoch immer wieder Bereiche mit amorphen Strukturen wie Abbildung 3.68 verdeutlicht. Die 15 in quadratischer Symmetrie angeordneten Partikel im oberen Teil der Abbildung stehen in Konkurrenz zu mehr als 80 in keiner klar erkennbaren Symmetrie angeordneten Kugeln.

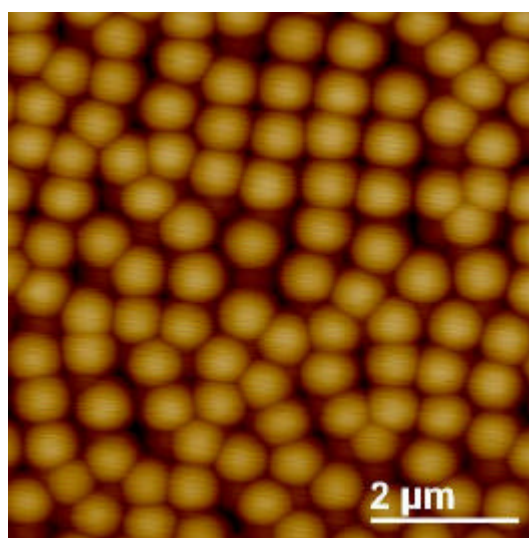
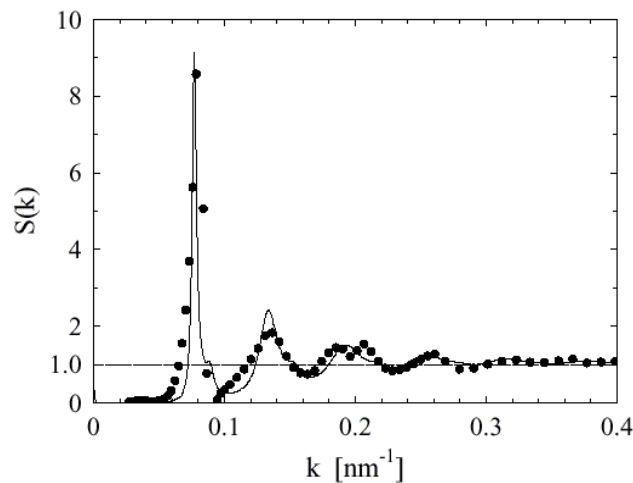


Abbildung 3.68: Ebene Multilage: PS530, z -range = 500 nm (c2811001).

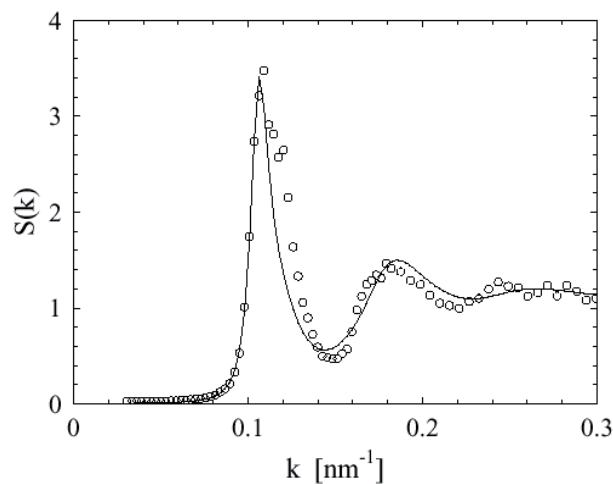
3.5.4.2 Restordnung in glasartigen dicken Filmen

Lichtstreuverfahren (s. 3.1) ermöglichen die Bestimmung des Strukturfaktors sowohl an den suspendierten Proben (SLS) wie auch an eingetrockneten (SAXS). Diese am Polymer Institut in Karlsruhe durchgeführten Messungen und in Mainz aufgenommene AFM Topographien ermöglichen den Vergleich von Mikrostruktur und Ensembleeigenschaft und bieten somit Einblick in die Beschaffenheit dicker und dünner Filme polydisperser Partikel [30].

Um mittels SAXS die Strukturfaktoren der PS106, PS69 und PMMA71 messen zu können, werden von allen drei Proben einige ml Suspension eingetrocknet und anschließend pulverisiert, so daß der ca. $2 \times 15 \text{ mm}^2$ große und in Röntgenstrahlrichtung 1,5 mm tiefe Probenhalter gut befüllt werden konnte. Das gesamte Probenvolumen betrug $43,7 \text{ mm}^3$. Berechnet man die Packungsdichte über die Einwaage des Pulvers und die Dichte von Polystyrol ($1,054 \text{ g/cm}^3$), so ergibt sich ein Wert um 40%, der aufgrund der losen Schüttung der Körner deutlich kleiner ausfällt als der, später aus den Messungen bestimmte. Die gemessenen Strukturfaktoren sind in Abbildung 3.69 zu sehen.



a)



b)

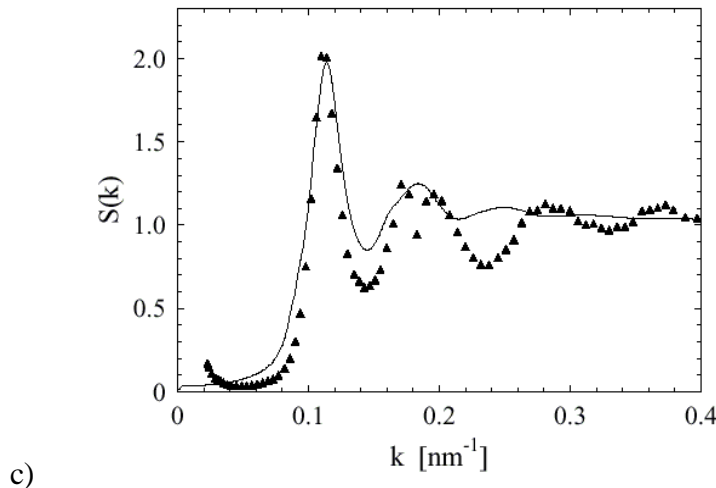


Abbildung 3.69: Mit SAXS bestimmte Strukturfaktoren $S(k)$ der a) PS106 4,8% Polydispersität, b) PS69 11% Polydispersität und c) PMMA71 12% Polydispersität [29].

Bei allen Proben ist keine langreichweitige Ordnung erkennbar, für große k geht $S(k)$ gegen 1. Auch die Höhe des ersten Peaks wird bei steigender Polydispersität immer kleiner. Sie sinkt von 8,5 bei den 4,8% polydispersen PS106 bis auf 3,5 bei den 11% polydispersen PS69 und zeigt damit den Rückgang der Ordnung innerhalb der Probe bei steigender Polydispersität an. Die von der Größe her mit den PS69 vergleichbaren PMMA71 haben ein rund 40% kleineres erstes Maximum weisen dafür aber auch bei $k = 0,37$ ausgeprägte Maxima auf, was unter Umständen auf eine Fernordnung schließen läßt.

Um die Meßwerte auch quantitativ beurteilen zu können, wurde ein Fit nach Percus-Yevick-Vrij für polydisperse HKS angepaßt [98,99], der eine Erweiterung der Percus-Yevick-Theorie für monodisperse Kugeln darstellt [100], die erfolgreich mit Computersimulationen verglichen wurde. Dingenouts und Ballauff begründen die Anwendbarkeit dieser Theorie in [29]. In Abbildung 3.69 sind die Fits als durchgezogene Linien zu sehen. Da von den drei Fitparametern Radius, Polydispersität und Konzentration die ersten beiden schon aus anderen Messungen bekannt sind, bleibt allein die Packungsdichte als Fitparameter. Für die PS106 ergibt sich 0,66, für die PS69 0,62 und die PMMA besitzen eine Packungsdichte von 0,59. Die beiden letzteren sind geringfügig unter dem Wert für zufällig dichtest gepackte (random closed packed) Kugeln. Bei diesen Werten gilt jedoch zu beachten, daß eine hohe Polydispersität zu einer Erhöhung führen kann und ebenso daß ein Absinken der Packungsdichte mit einer Zunahme der Unordnung korreliert, was aus den Peakhöhen gefolgert werden kann.

Die Übereinstimmung von Fit und Meßwerten ist zufriedenstellend, obwohl das 2. Maximum der PS106 laut Percus-Yevick-Vrij deutlich schmaler ausfallen müßte. Dennoch sind die Übereinstimmung hinreichend um den Proben eine amorphe Struktur zu attestieren. Eine langreichweitige Ordnung wird definitiv nicht beobachtet.

Eine Besonderheit der beiden PS Proben ist die Verbreiterung des ersten Peaks zu größeren k Werten. Die PMMA Probe hingegen zeigt den zu erwartenden scharfen und symmetrischen Peak. Die Verbreiterung hat zwar keine Auswirkung auf die Aussage nicht vorhandener langreichweitiger Strukturen, kann aber möglicherweise durch Ordnungen im Bereich der nächsten Nachbarn verursacht worden sein.

Vergleiche mit Berechnungen von $S(k)$ im primitiven Modell belegen, daß stark polydisperse Kugeln keine perfekten fcc Kristalle bilden und ebenso keine perfekten Nanokristallite. Nimmt man dennoch die Packungsdichte aus den Percus-Yevick-Vrij Fits und indiziert das erste Maximum als (111), so entspricht die Position der Ausbuchtung einer Reflexion an der (200) Ebene, möglicherweise also lokale fcc Restordnung in der insgesamt amorphen Probe.

Um Einblick in die Mikrostruktur zu erhalten, wurden an der PS106 AFM Aufnahmen angefertigt. Dazu wurden 0,5 ml konzentrierter Suspension in ein zylindrisches Bohrloch in einem Teflonblock gegeben. Nach Aushärtung der Suspension wurde der Block geöffnet und die Probe entnommen. Mit einem Skalpell wurde leichter Druck auf die Vertikale der Probe ausgeübt, wodurch diese gespalten wurde. Die Bruchstücke wurden mit der Spaltfläche nach oben in auf Glassubstrat befindlichen Epoxydharz gedrückt und waren somit bereit für die AFM Untersuchung (Abbildung 3.70).

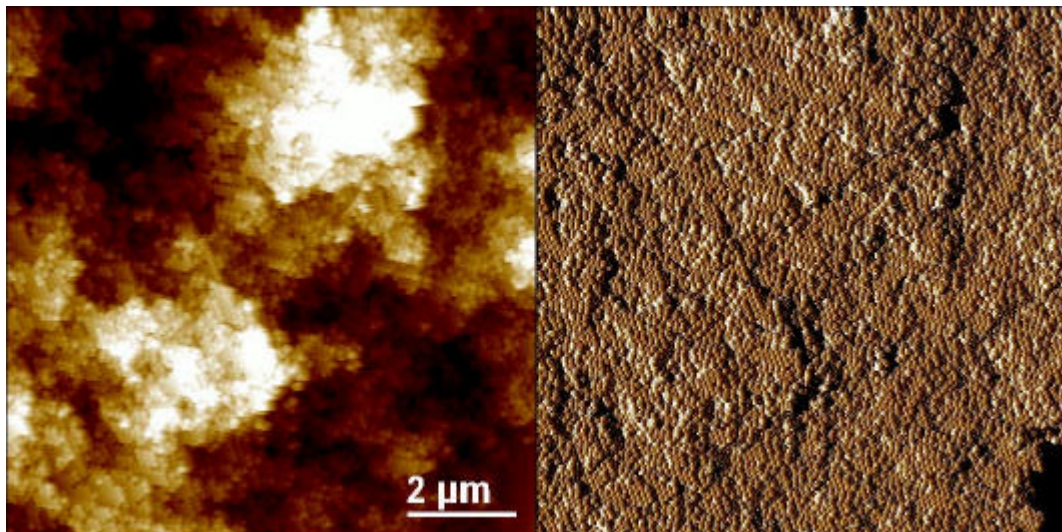


Abbildung 3.70: Bruchfläche der Bohrkernpräparation der PS106. Links: Die Topographie weist starke Höhendifferenzen auf (z -range = $1 \mu\text{m}$); Rechts: Die Amplitudeninformation verdeutlicht, daß einige geordnete Bereiche vorliegen, jedoch keine langreichweitige Struktur in der Probe vorhanden ist.

Wie aus den Strukturfaktormessungen zu erwarten war, findet man keine langreichweitige Ordnungen. Anders als bei den im eingetrockneten Zustand spröden BASF210 Partikeln, bietet die Bruchfläche der PS106 eine starke Höhenmodulation. Im Nahbereich einzelner Partikel findet man alle Arten von Partikelanordnungen. Meist sind jedoch nicht mehr als 10 Partikel daran beteiligt und in Struktur und Orientierung liegen vielfältige Störungen und Verzerrun-

gen vor. Nimmt man eine Dreidimensionalität solcher Bereiche an, was nur mit großer Unsicherheit möglich ist, so kann man die Anzahl von geordneten Partikeln in einer Größenordnung von 100 annehmen. Neben diesen schon im nanokristallinen Bereich anzusiedelnden Clustern, findet sich auch eine Reihe von Löchern mit der Ausdehnung einiger Dutzend Partikel. Nicht klar ist, ob sie schon vor der Spaltung vorhanden waren oder erst dadurch entstanden sind.

Auch die Untersuchung von dicken, auf Glassubstrat eingetrockneten Filmen, die in allen Fällen starke Rißbildung zeigten, führte zu ähnlichen Aufnahmen.

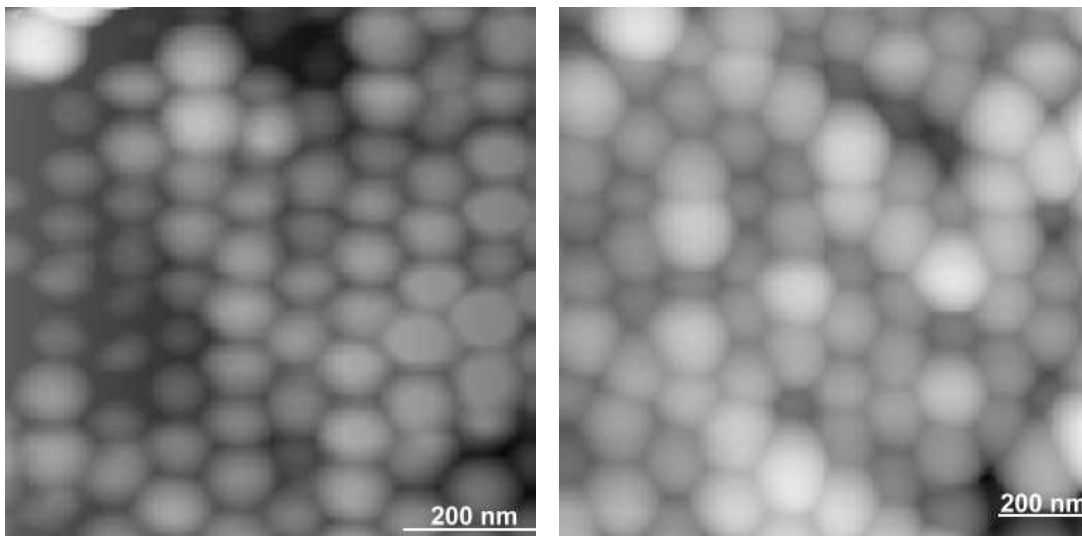


Abbildung 3.71: Die Bruchstücke eines dicken Filmes der PS106 weisen analog zur Abbildung 3.70 ausschließlich Nahordnungen auf. In der linken Abbildung haben sich rund 70 Kugeln in einer sehr eben Fläche hexagonal geordnet (z-range = 60 nm). Rechts ist zu erkennen, wie die Welligkeit der Oberfläche bei größerem Abstand vom Substrat zunimmt (z-range = 75 nm). [159]

Bei Abbildung 3.70 kann der Einfluß der Wände ausgeschlossen werden, da sich die Spaltfläche ungefähr in der Mitte der 8 mm Durchmesser messenden Probe befand. Die Entfernung von der Bruchfläche bis zur Wand betrug somit mehrere 10^4 Partikeldurchmesser. Bei Abbildung 3.71 war der Abstand zum Glassubstrat deutlich geringer und betrug im linken Bild nur wenige Partikelradien, in der rechten Abbildung ca. 10 μm . An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, daß es sich um Bruchflächen handelt, die nicht parallel zum Substrat verlaufen. Je weiter man sich vom Substrat entfernt, desto höher wird die Rauigkeit und die Ausdehnung der Kristallite geht zurück.

Wenn man dieses gefundene Verhalten als charakteristisch für die Probe annimmt, so ist folgende Überlegung denkbar. Die ausgedehntesten Strukturen in einer Dickfilm Probe haben eine kurzreichweitige kristalline Ordnung. Diese Nanokristallite haben zahlreiche Defekte und Störstellen, wobei Stapelfehler zu den häufigsten gehören. Nicht zu vernachlässigen sind die auch makroskopisch beobachtbare Rißbildung. Diese nur über wenige Gitterkonstanten

perfekt geordneten fcc Kristallite sind dann für die Verbreiterung der Strukturaktoren der PS Proben verantwortlich.

3.5.4.3 Lagenbildung

Schon in 3.5.2 wurde das Verhalten von Kolloiden beim Übergang von der Mono- ur Multilage charakterisiert. Hier soll, motiviert durch Abbildung 3.71, auf den Einfluß der Wandnähe zur Oberfläche und somit parallel zum Substrat liegenden Lagen, eingegangen werden. Dazu wurden 2 ml der PS106 als rund 0,5%-ige Suspension in einen auf ein Glassubstrat gepreßten Teflonring gefüllt. Die makroskopische Erscheinung nach der Eintrocknung, ähnelt stark dem ungespülten Inneren einer Kaffeetasse. Die Art und Weise dieser Präparation gewährleistet jedoch, daß im Gegensatz zur TT der Anstieg von einer zur nächsten Lage langsam und kontinuierlich vorgeht. Ferner liegt die maximale Schichtdicke deutlich unter der des Tropfens, da die Trocknung von innen nach außen geschieht.

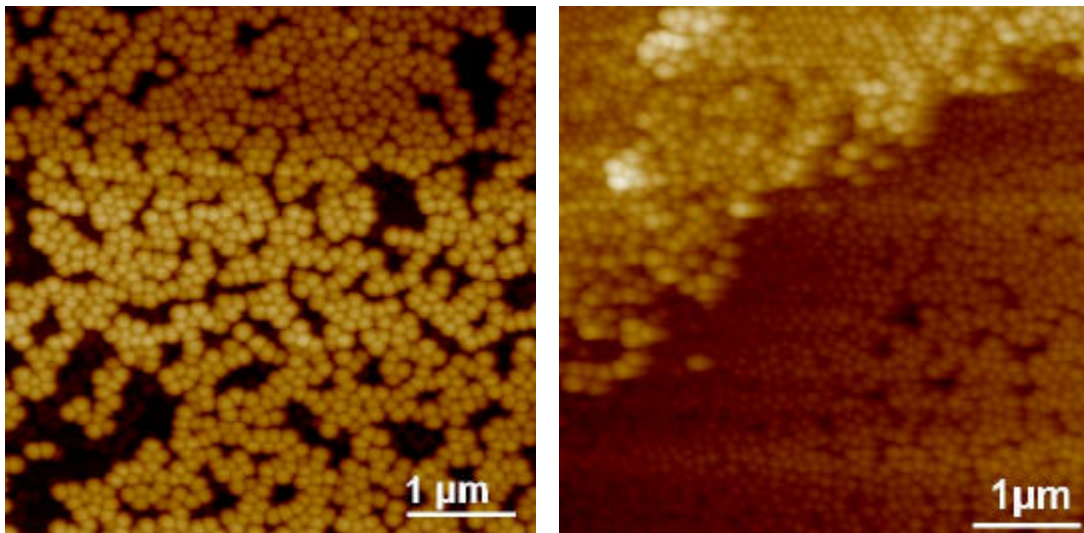


Abbildung 3.72: PS106 als Monolage (links, z-range = 200 nm, b0109004) und als zweilagiges System (rechts, z-range = 300 nm, b0109008m).

In der Mitte dieser Probe ist die Bedeckung mit Partikeln sehr gering (Abbildung 3.72 links). Dennoch erkennt man ein Tendenz der Partikel zur Gruppierung. Wenn überhaupt, so zeigen die Partikel nur einen Hang zu triangulärer Ordnung. Erst wenn die Packung der Kugeln dichter wird, bildet sich eine hexagonale Ordnung aus, die auch in der zweiten Lage beobachtet wird (Abbildung 3.72 rechts).

Weiter entfernt von der Mitte der Probe finden sich dann auch mehrlagige Bereiche. Sie bilden eindrucksvolle Terrassen. Bei 3 bis 5 Lagen ist eine starke Konkurrenz zwischen quadratischer und hexagonaler Struktur zu beobachten. Das liegt an der noch sehr ebenen Unterlage auf der die immerhin 4,8% polydispersen Partikel sich einsortieren müssen um die energetisch günstigste Stapelung zu finden. Die beiden Aufnahmen in Abbildung 3.73 sind charakteristisch für die Uneinheitliche Oberflächenbeschaffenheit. Während das linke Bild starke Hö-

henunterschiede aufweist und eine Reihe von amorphen Bereichen enthält, ist das rechte Bild von hauptsächlich hexagonaler Ordnung gekennzeichnet.

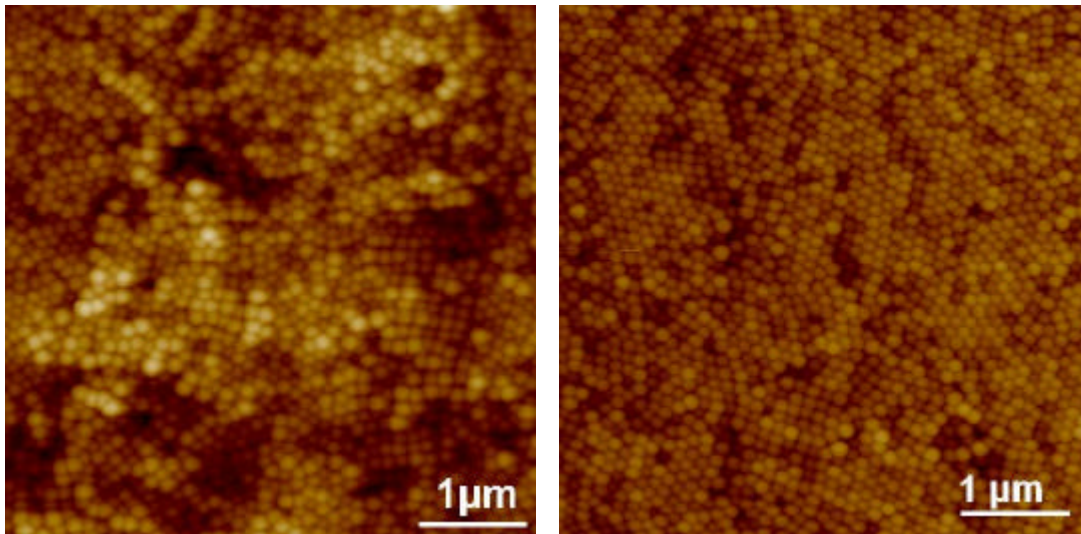


Abbildung 3.73: Zwischen der 3. und 5. Lagen tauchen auch quadratische Strukturen auf (z-range = 200 nm, links: vfig11, rechts: b3008006).

Erreicht man eine Filmdicke von 7 Lagen, findet man fast ausschließlich hexagonal geordnete Bereiche. Während die linke Aufnahme in Abbildung 3.74 noch den Eindruck einer kompakten Lage erweckt, finden sich in der rechten vereinzelt Löcher und Risse.

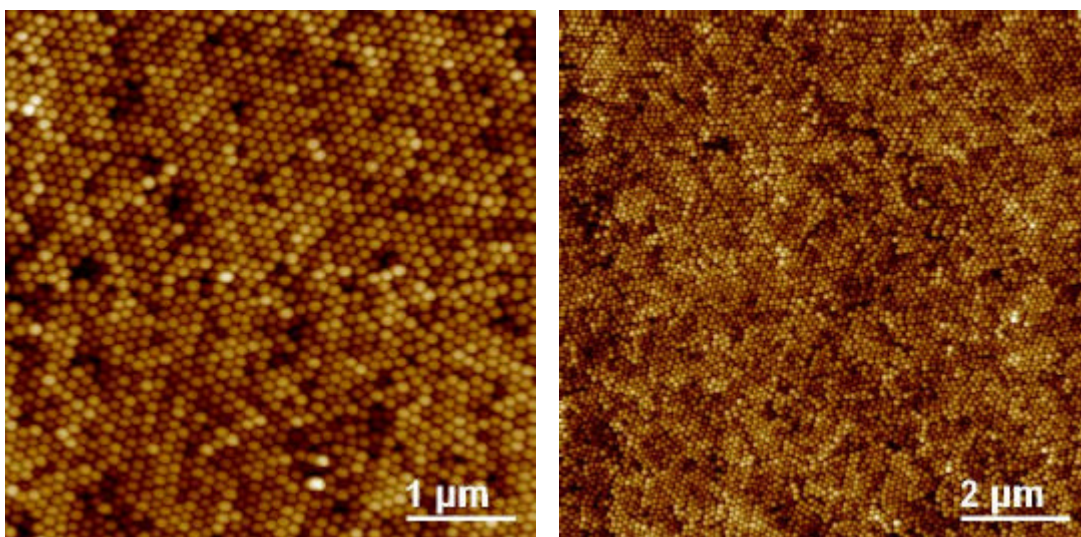


Abbildung 3.74: Die Reichweite der geordneten Strukturen ist bei ca. 7 Lagen sehr hoch (>30 ~30 Partikel) aber durch 45 Partikeldurchmesser breite Korngrenzen unterbrochen (links: z-range = 100 nm, b3008004). Bei mehr als 20 Lagen nimmt die Breite der Korngrenzen ab. Die Planarität und Reichweite der Struktur geht zugunsten einer überall vorhandenen Nahordnung zurück (rechts: z-range = 150 nm, b0109009).

Ein strukturgebender Einfluß des Substrats wie in Abbildung 3.72 rechts ist in diesen Aufnahmen nicht mehr erkennbar. Vielmehr versuchen die Partikel eine möglichst ebene Oberfläche zu bilden. Dieser Trend wird auch noch einmal durch den $400\ \mu\text{m}^2$ -Scan in Abbildung 3.75 verdeutlicht. Die lokalen Höhenschwankungen liegen deutlich unterhalb eines Partikeldurchmessers. Auf größeren Längenskalen jedoch finden sich stärkere Variationen. Eine Nahordnung wird überall beobachtet, es koexistieren aber sowohl quadratische als auch rhombische und hexatische Bereiche.

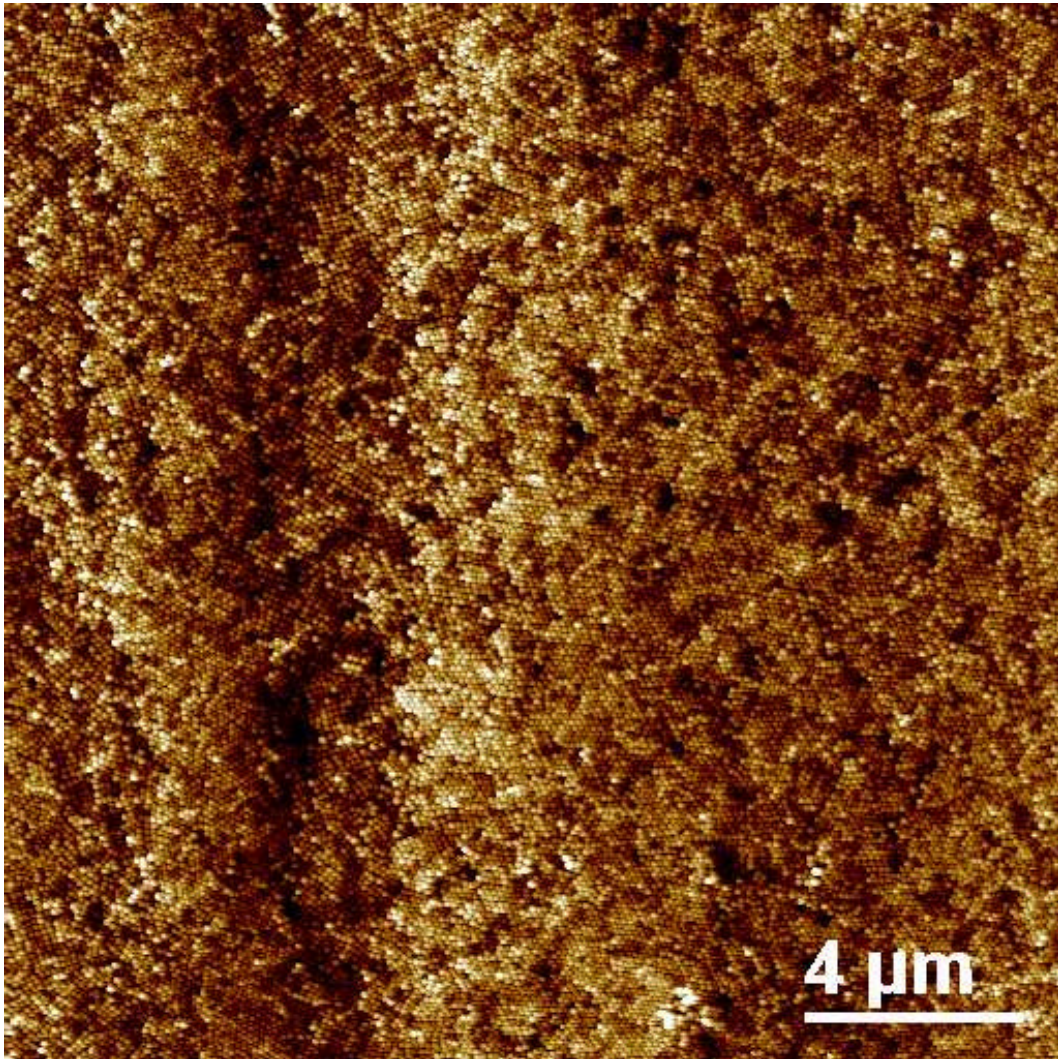


Abbildung 3.75: In den Übergangsbereichen von einer Lage zur nächsten finden sich hauptsächlich quadratische Strukturen. Die Aufnahme verdeutlicht, daß die Partikel bei der Eintrocknung zu Oberflächenunebenheiten neigen, die über mehrere Mikrometer ausgedehnt sind und Variationen von einigen Partikeldurchmessern aufweisen (z-range = 100 nm, b0209003).

Diese Messungen belegen, daß die Unordnung in dicken Filmen polydispenser Proben bei Annäherung an das Substrat nicht erhalten wird. Statt dessen wird die Ausbildung von Lagen beobachtet. Diese wandinduzierten Strukturen sind ein wohl bekanntes Phänomen, welches

sowohl in suspendierten Proben [144,156,160,161,162] sowie auch in getrockneten Proben [21,152,153,160] beobachtet wird.

In diesen Untersuchungen wurde gezeigt, daß eine polydisperse Probe, die in dicken Filmen amorpher Struktur ist, bei dünnen Filmen in der Nähe des Substrats Lagenbildung zeigt. In Anbetracht ähnlicher Beobachtungen (3.3), läßt sich dieses Verhalten als generelle Eigenschaft eines kolloidalen Systems in der Nähe einer Wand auffassen, daß nicht an die Polydispersität bzw. Monodispersität der Suspension gekoppelt ist.

3.6 Zusammenfassung

Die neu aufgebaute, für die in dieser Arbeit gezeigten Topologien verwendete AFM Apparatur, wurde vorgestellt und eine Einführung in die Technik, sowie die Schwierigkeiten und Interpretationsmethoden der Rasterkraftmikroskopie dargestellt. Die Anwendung auf kolloidale Systeme wurde motiviert und die Partikelcharakterisierung als Standardverfahren für die in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Systeme etabliert (3.2.2 und 3.2.3).

Verschiedene Produktionstechniken die der Literatur entnommen wurden, wurden getestet und im Falle der zweistufigen Präparation auf einer Ölschicht weiterentwickelt. Die aus den Präparationsmethoden gewonnenen Möglichkeiten zur Strukturbildung in kolloidalen Mono- und Multilagen wurden systematisch untersucht (3.3, 3.4 und 3.5). Dabei gelang es durch Partikel-Partikel Wechselwirkung auf Abstand geordnete Systeme herzustellen.

Die Abschnitte 4.3, 4.4 und 4.5 widmen sich den oben genannten Ergebnissen nochmals ausführlich und zeigen bereits geplante Experimente und Perspektiven dieser Untersuchungen auf.

4 Ausblicke

4.1 Erweiterung des Leitfähigkeitmodells

Die in Abschnitt 2.1 vorgestellten Untersuchungen zur Leitfähigkeit und das daraus entwickelte Modell zur theoretischen Beschreibung der Leitfähigkeit (2.5) als Funktion von Ionenkonzentration und Partikelanzahldichte bieten eine konsistente Beschreibung für die untersuchten kolloidalen Suspensionen. Zur weiteren Etablierung des Modells sind umfangreiche konduktometrische Messungen an sowohl im Radius als auch in der Oberflächenladungsdichte verschiedenen Partikeln notwendig. Eine Überprüfung an nicht sphärischen Partikeln, wie z.B. die von Deggelmann et al. untersuchten stäbchenförmigen Tabak-Mosaik-Viren (Länge 300 nm, Durchmesser 18 nm) [67], wäre eine weitere Herausforderung an das Modell.

Aktuelle Messungen von Wette und Schöpe untersuchen die Leitfähigkeit von Partikel Mischungen mit unterschiedlichen Radien [46].

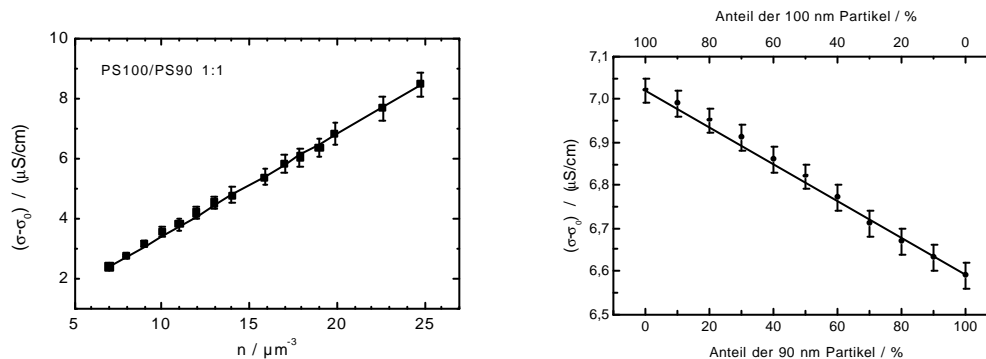


Abbildung 4.1: Links: Anzahldichteabhängige Leitfähigkeit einer 1:1 Mischung von BL90 und BL100(3520). Rechts: Leitfähigkeit als Funktion des Mischungsverhältnisses der beiden Partikelarten bei einer konstanten Partikelanzahldichte von $19 \mu\text{m}^{-3}$. (aus [46])

Aus Abbildung 4.1 ist die lineare Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit einer 1:1 Mischung ersichtlich. Der nach unserem Modell errechnete Verlauf trifft die Leitfähigkeiten im Rahmen ihrer Meßfehler. Im rechten Teil der Abbildung ist der Einfluß der unterschiedlichen Partikelarten erkennbar. Erhöht man den Anteil der schwächer geladenen BL90 von 0 auf 100% so sinkt die Leitfähigkeit, bei gleichen Anzahldichten um 6%.

Solche Eichgeraden bieten bei späteren Experimenten die Möglichkeit aus der Leitfähigkeit einerseits die Anzahldichte zu bestimmen. Liegt diese aus Lichtstreuungsmessungen bereits vor, so kann das Mischungsverhältnis der beiden Sorten angegeben werden.

4.2 Elektrophorese mit stark wechselwirkenden Kolloiden

Die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Messungen bieten einen umfangreichen Überblick, über den Einfluß von Partikelanzahldichte und Elektrolytkonzentration auf die elektrokinetischen Eigenschaften kolloidaler Suspensionen. Der unerwartete Anstieg der Mobilität bei Erhöhung der Anzahldichte wird dem beginnenden Überlapp der EDS zugeordnet, durch den der, von der Verschiebung der Ladungsschwerpunkte von Partikel und EDS verursachte Relaxations Effekt kompensiert wird. Im Falle hinreichend großer Partikelanzahldichten ist die Mobilität konstant. Der Übergang von steigender Mobilität zum konstanten Plateauwert koinzidiert auf der anderen Seite mit einem Abfall des Oberflächenpotentials. Im Rahmen des elektrokinetischen Standardmodells findet man für dieses Verhalten ebenso wenig eine Erklärung, wie für die, deutlich über den von O'Brien und White vorhergesagten liegenden, experimentell bestimmten Mobilitäten. Die Unabhängigkeit der Mobilität vom fluid-kristallin Phasentübergang wurde im Rahmen der Meßgenauigkeit gezeigt.

Schließlich kann die Position der Scherfläche, die man aus dem Vergleich des Zetapotentials mit dem numerisch berechneten Oberflächenpotential erhalten wird bei den PS310 auf einen Bereich von ca. 20 nm vom Partikel entfernt festgelegt werden. Ein Wert der sich ebenfalls aus Leitfähigkeitsmessungen ableiten läßt.

Diese Messungen ermutigen zu neuen Beschreibungen des Potentials geladener Kugeln in wäßrigen Suspensionen. Die Effekte bei einsetzender interpartikulärer Wechselwirkung erfordern, ebenso wie die konzentrationsabhängige Mobilität der Partikel, weitere systematische Experimente. Die Modellierung des Oberflächenpotentials und die Ableitung eines effektiven Potentials über numerische Lösungen der nichtlinearen PB Gleichung erwiesen sich als zuverlässige Methode, obgleich die Gewinnung des Potentials aus der Mobilität offen bleibt. Der konzentrationsabhängige Anstieg des Potentials bei der Auswertung nach Henry jedenfalls steht im Widerspruch zu den numerischen Berechnungen.

4.3 Rasterkraftmikroskopie an kolloidalen Suspensionen

Schwerpunkt dieser Arbeit waren die kraftmikroskopischen Messungen des vierten Kapitels. Ein dort nicht kommentierter Fakt ist, daß in den 1997 neu eingerichteten Arbeitsplatz viel

Zeit und technisches Know-how investiert wurde, um überhaupt AFM-Messungen und Lichtmikroskopie zu ermöglichen. Vor allem die Schwingungsisolierung und die individuelle Anfertigung der VA-Baseplate des AFM kosteten Zeit, die der Einsatzfähigkeit und Robustheit des Gerätes zu Gute kamen.

Die Aufnahme eines einzelnen AFM-Bildes dauert in Abhängigkeit der Scanfrequenz zwischen zwei und vierzig Minuten. Die Entscheidung zur Aufnahme ist jedoch das Ergebnis ausführlicher LM Untersuchungen (160x, 640x, 1008x) des gesamten Substrates und in LM identisch erscheinenden Bereichen durchgeführten stichprobenartigen AFM-Aufnahmen. Die im Schnitt 100 μm^2 großen AFM Scans können bei homogenen Präparationen somit eine 3×10^6 größere Fläche repräsentieren. Wird auf topographische Besonderheiten hingewiesen so finden sich diese an vielen weiteren Stellen der Probe. Die Reproduzierbarkeit von Präparat und Aufnahme standen bei den vielfältigen Messungen stets im Vordergrund.

Eine physikalische Auswertung der Bilder verlangt nach Meßgrößen, die aus den Topologien entnommen werden können. Die quantitative Einführung solcher Observablen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da der Einsatz der AFM Aufnahmen auf sehr unterschiedlichen Gebieten mit differenzierten Fragestellungen statt fand. Doch gerade diese Vielzahl von Einsatzgebieten führte zu folgenden Beurteilungsfaktoren:

- a) Planarität der Topologie
- b) Welligkeit der Topologie
- c) Struktur der Partikelanordnung
- d) Ausdehnung geordneter Bereiche
- e) Partikelabstände
- f) technische Qualität der Aufnahme.

Die AFM-Software bietet über eine sogenannte Roughnessanalysis die Möglichkeit ein Maß für die Rauigkeit der Oberfläche zu finden. Hierbei werden Korrelationen zwischen den jeweils benachbarten Pixeln einer Aufnahme durchgeführt. Der verwendete Algorithmus ist für die Analyse kolloidaler Lagen jedoch ungeeignet. Bei ebenen Substraten kann damit der Beurteilungsfaktor a) jedoch quantitativ beschrieben werden. Der ähnliche Faktor b) entzieht sich einer analytischen Beschreibung, kann jedoch mittels stark differenzierender Falschfarbendarstellung visuell vermittelt werden (s. Titelbild). Bei der qualitativen Beurteilung sind sie die auffälligsten Merkmale einer Topologie.

Speziell bei AFM Aufnahmen an kolloidalen Systemen sind die Struktur c) und die Ausdehnung geordneter Bereiche d) von großem Interesse. Eine praktikable und in dieser Arbeit angewendete Methode ist die Auszählung der an einem Kristallit beteiligten Partikel. Bei der Automatisierung des Verfahrens tauchen, gerade beim Übergang zu amorphen Strukturen Definitionsprobleme der Korngrenzen auf. Auf theoretischer Seite fehlt eine Mengenangabe, ab welcher Kristallitgröße ein Material als amorph, nanokristallin oder kristallin zu betrachten ist. Aus den Aufnahmen dieser Arbeit lassen sich folgende Grenzen angeben:

weniger als 7 geordnete Partikel \Rightarrow amorph

bis zu 100 geordnete Partikel	⇒	nanokristallin
mehr als 100 geordnete Partikel	⇒	kristallin

Zur Bestimmung der Partikelabstände e) eignet sich insbesondere die von Hexemer in Mathematica umgesetzte Methode der Triangulation [112,163]. Dabei werden zunächst die Mittelpunkte der Partikel ermittelt und dann eine Verbindung zwischen jedem Partikel und seinen nächsten Nachbarn durchgeführt. Die so ermittelten Vektoren können statistisch gemittelt werden. Um die Ordnung einer kolloidalen Lage besser veranschaulichen zu können, kann eine Voronoi-Konstruktion durchgeführt werden, die die Wigner-Seitz Zelle eines jeden Partikels ermittelt. Abbildung 4.2 zeigt die beiden Techniken.

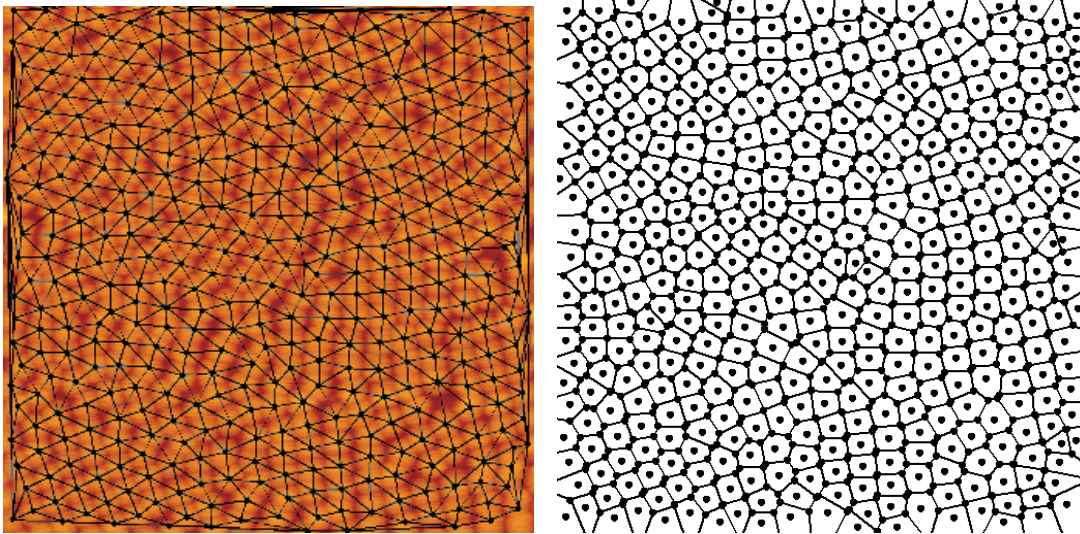


Abbildung 4.2: Links: Die Methode der Triangulation findet über den Farbkontrast das Zentrum eines Partikels und verbindet dann jedes Partikel mit seinen nächsten Nachbarn. Rechts: In der Voronoi-Konstruktion werden die Größen der, das Partikel umgebenden Wigner-Seitz Zelle, dargestellt.

Leider müssen für beide Konstruktionen, will man sie halbwegs automatisieren, optimale AFM Aufnahmen mit hohem Farbkontrast und entsprechender Auflösung vorliegen. Bei mehr als 20×20 Partikel pro Bild wird die Bestimmung der Partikelmittelpunkte aufgrund der sinkenden Anzahl von, zu einem Partikel gehörenden Pixel (< 400) immer schwieriger. Die in der AFM-Software implementierte Option aus der spektralen Leistungsdichte einer Abbildung charakteristische Abstände zu ermitteln ist bei unseren Strukturen nicht hinreichend exakt.

Bei allen Bildern wurde der Qualitätsfaktor f) einer Aufnahme schon bei der Aufnahme selbst berücksichtigt. Bilder die Störungen durch lose Partikel, Erschütterungen, Temperaturschwankungen, etc. aufwiesen wurden nicht gespeichert. Ferner läßt es die Steuer Software nicht zu, eine Aufnahme mit unterschiedlichen Einstellungen für die Rückkopplungsschleife oder die z Auflösung abzuspeichern, so daß jede Aufnahme mit konstanten Einstellungen durchgeführt werden muß.

Für zukünftige AFM Untersuchungen werden diese Faktoren von immer größerer Bedeutung sein. Insbesondere bei systematischen Messungen an nur geringfügig unterschiedlich präpa-

rierten Kolloidfilmen wird die quantitative Bewertung der Aufnahmen den qualitativen Eindruck ersetzen müssen.

4.4 Strukturbildung

Die Bewertung eingetrockneter kolloidaler Suspensionen hinsichtlich ihrer Struktur ist anhand von AFM Aufnahmen sehr gut durchführbar. Der direkte optische Eindruck ermöglicht bei Monolagen die Unterscheidung in quadratische, rhombische oder hexagonale Strukturen. Bildverarbeitungsprogramme erleichtern die präzise Aussage ob Kristallite ungestört oder eventuell verschert sind. Mit Hilfe der schnellen Fourier-Transformation (FFT) kann ebenfalls eine Analyse der Struktur gewonnen werden und die Ermittlung der Kristallorientierung vereinfacht werden.

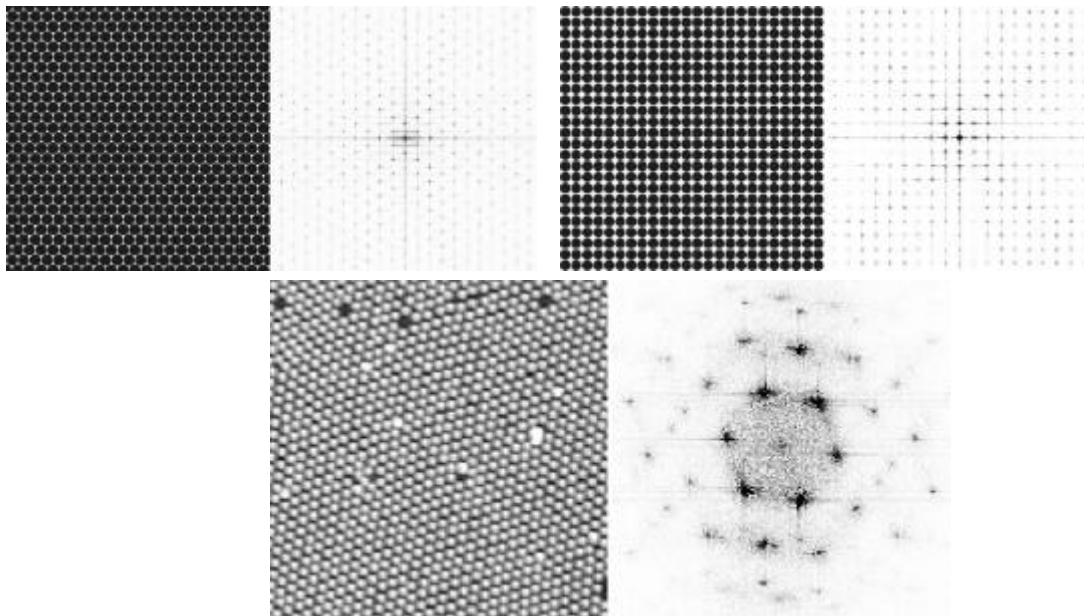


Abbildung 4.3: Einsatz der FFT zur Strukturbestimmung. Oben: ideale hcp und quadratisch geordnete Lagen mit jeweiliger FFT. Unten: AFM Aufnahme einer hcp-Lage PS653 und FFT.

Damit können verschiedene Präparationsbedingungen und Partikelsorten hinsichtlich ihrer strukturbildenden Eigenschaften untersucht werden. Die Ergebnisse der erzielten Strukturen werden im folgenden diskutiert.

4.4.1 Amorphe Strukturen

Die Erzeugung amorpher Strukturen in eingetrockneten kolloidalen Suspensionen gelang in Falle der Monolage ausschließlich durch geometrischen Mismatch der beteiligten Partikelsor-

ten. Weder mit mono- noch mit polydispersen Partikel war die Erzeugung einer amorphen Monolage möglich (3.5.1). Auch andere weisen auf die Probleme der Kristallisation geladener Partikel hin [164].

Eine Möglichkeit dennoch Suspensionen geladener Partikel in den amorphen Zustand zu bringen, zeigen Schöpe et al. auf. Sie nutzen die Möglichkeit im schergeschmolzenen Zustand den Volumenbruch der Suspension zu erhöhen und somit langreichweitige Dichte Fluktuationen zu verlangsamen. Beim Erstarren kommt es sofort in der gesamten Suspension zur Nukleation, wobei die darauffolgende Reifung durch die hohe Partikeldichte behindert wird. Die Folge sind auf sehr kurzen Abständen geordnete Partikel sowie eine eingefrorene langreichweitige Diffusion der Partikel [151].

Die Zeit die einer schergeschmolzenen Suspension bis zur Erstarrung bleibt ist somit charakteristisch für die zu erwartende Struktur. Gelingt es die langreichweitige Fluktuation der Partikel einzufrieren bevor sie zu einer kristallinen Anordnung der Partikel geführt hat ist das Ziel der Erzeugung eines amorphen Festkörpers erreicht. Ebenso wie die Erhöhung des Volumenbruchs der Schmelze, führt auch die Erhöhung der Polydispersität [165,166] bzw. die Zugabe einer zweiten Partikelsorte [167,168,169] zu einer Verlangsamung der langreichweitigen Fluktuationen. Überträgt man diese Gedanken auf die Experimente in 3.5.4.2 so mag eine schnelle Verdunstung bei der Eintrocknung einer hochkonzentrierten Suspension der richtige Weg zu amorphem Material sein. Messungen in Abhängigkeit der Eintrocknungsgeschwindigkeit könnten hier für Klarheit sorgen.

Bowles und Speedy hingegen beschränken in ihren molekulardynamischen Studien nicht die Zeit sondern das Volumen um den Glasübergang zu simulieren. Dabei simulieren sie fünf Scheiben in einer quadratischen Kiste. Die dichteste Packung ist die kristalline die in Abbildung 4.4 ganz links zu sehen ist. Die Scheiben haben lokal noch einen geringen Bewegungsspielraum, der verloren geht, wenn die Scheiben in den amorphen Zustand übergehen und dabei ihre statistische Entropie absenken [170].

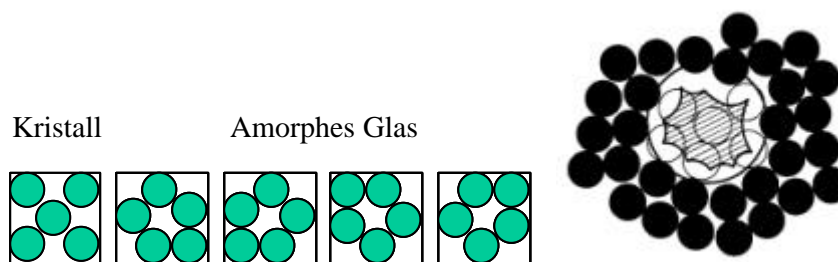


Abbildung 4.4: Links: Die inhärenten Strukturen von fünf Scheiben in einer Kiste. Eine kristalline mit einer Dichte von 1 (ganz links) und vier amorphe mit einer Dichte von 0,8375 (rechts) werden beobachtet (aus [170]). Rechts: Partikel in einer durch andere Partikel gebildeten sphärischen Höhle. Der schattierte Bereich illustriert den Bewegungsraum der Kugelschwerpunkte (aus [171]).

Ganz ähnliche Berechnungen finden sich bei Németh und Löwen die den Glasübergang von HKS in sphärischen Höhlen mit weichen und rauhen Wänden simulieren. Dabei finden sie, daß die Dynamik ganz entscheidend von der Wandbeschaffenheit abhängt. Weiche Wände mit Strukturen in Partikelgrößen begünstigen sehr stark das Layering Verhalten der observierten Kugeln (13-4000) und verhindern dadurch einen Glasübergang. Rauhe, harte Wände hingegen stören die Ordnung der Partikel und sorgen für amorphe Ordnungen [171].

Diese beiden Studien und Experimente anderer [172,173,174,175] zeigen konkrete Forschungsgebiete auf in denen unsere Präparations- und Meßtechniken wertvolle Beiträge zur Erkundung des Glasübergangs in Suspensionen kolloidaler Partikel leisten können.

4.4.2 Kristalline Strukturen

Das die Erzeugung langreichweitiger geordneter Strukturen für viele technische Bereiche von hohem Interesse ist, wurde bereits in Kapitel 1 und den Abschnitten 3.3 und 3.4 hinreichend gezeigt. Die Erforschung der Kristallisationsdynamik selbst Gegenstand der Arbeit vieler Arbeitsgruppen [146]. Die Auswirkungen der Gravitationskraft werden ebenso studiert [176] wie die Auswirkung elektrischer Felder [122] und unterschiedlicher Substrate [21,140].

Die in 3.5 präsentierten Messungen an sowohl geordneten als auch amorphen Monolagen sind Motivation für eine Reihe weiterer struktureller Fragestellungen. Wenn, wie gezeigt, ein ebenes Substrat die Kristallisation begünstigt, stellt sich nicht zuletzt aufgrund der Experimente von Nesor et al. [144] (Abbildung 4.5) die Frage, wie der Einfluß einer Struktur quantitativ beschrieben werden kann. Um den Einfluß einer Wand auf die Ordnung kolloidaler Partikel zu bestimmen wurden bereits AFM Messungen von PS Kugeln auf mit PS-Stufen versehenen Objektträgern durchgeführt.

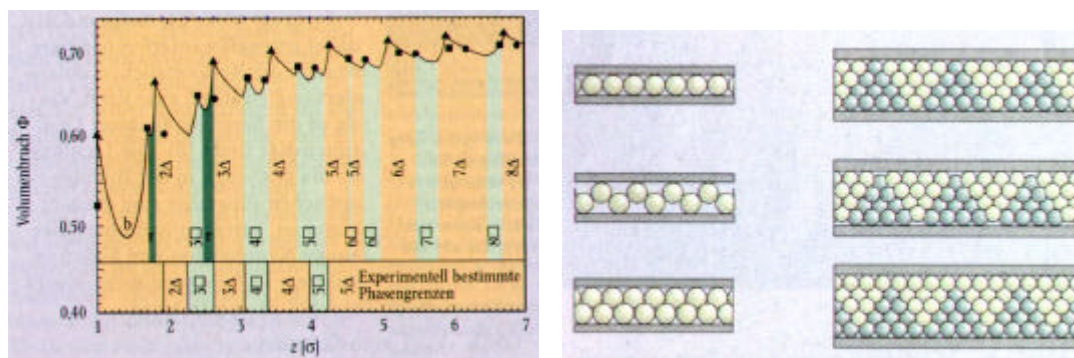


Abbildung 4.5: Links: Packungsdichte als Funktion der Zellenhöhe z . An den Punkten maximaler Raumerfüllung passen hexagonale (\blacktriangle), quadratische (\blacksquare) oder Prismen Phase (\bullet) perfekt. b : buckling Übergang, r : rhombische Phase. Rechts: Buckling Übergang von einer \blacktriangle Monolage zu zwei Monolagen mit \blacksquare Symmetrie ist die Buckingphase die Anordnung mit der höchsten Packungsdichte (linke Hälfte). Das Bucklingprinzip läßt sich auch auf größere prismenförmige

Einheiten erweitern, der Übergang von 4■ zu 5■ erfolgt über die sog. Prismenphase (rechte Hälfte). (aus [1])

Die Ergebnisse der Präparation auf Stufen sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Als Stufe diente ein mittels Spincoating aufgebracht PS-Film, der in der Mitte des Objektträgers mit einem Skalpell eingeritzt und dann auf einer Seite mit Wasser weggefloatet wurde. Bei der linken Abbildung ist die Stufe nicht hoch genug und somit kein Einfluß ersichtlich, bei der rechten ist die Bedeckung mit Kolloid entschieden zu niedrig, so daß keine Kristallisation beobachtet werden kann.

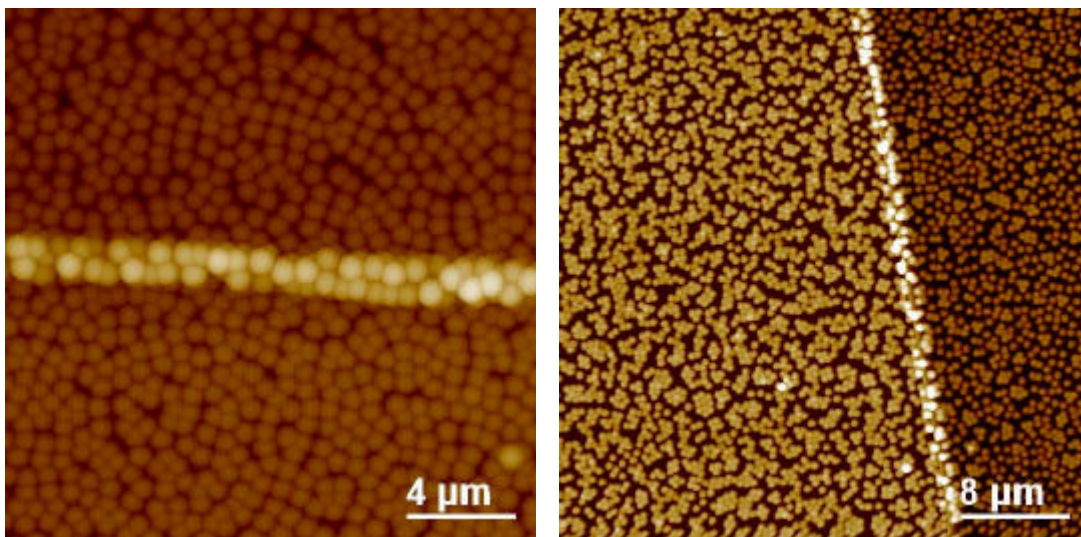


Abbildung 4.6: Links: Im unteren Bereich liegt unter den Partikel ein nur wenige nm dicker PS-Film (z-range = 2 μm, b1304004). Rechts: Ein 100 nm PS-Film liegt unter den Partikeln in der linken Hälfte. Das Abtrennverfahren sorgt am Übergang für einen Wulst (z-range = 1 μm, b1604001).

Derzeit ebenfalls noch nicht gelöst ist die wenig modellhafte Struktur der Kante. Durch den Schnitt kommt es zu einer Art Wulst, die für das obere Niveau eine sehr rau verlaufende Kante bedeutet. Für das untere Niveau sind die leichten Biegungen, die die Wand aufweist störend. In Abbildung 4.7 rechts findet man die für diese Präparationstechnik optimalsten Bedingungen.

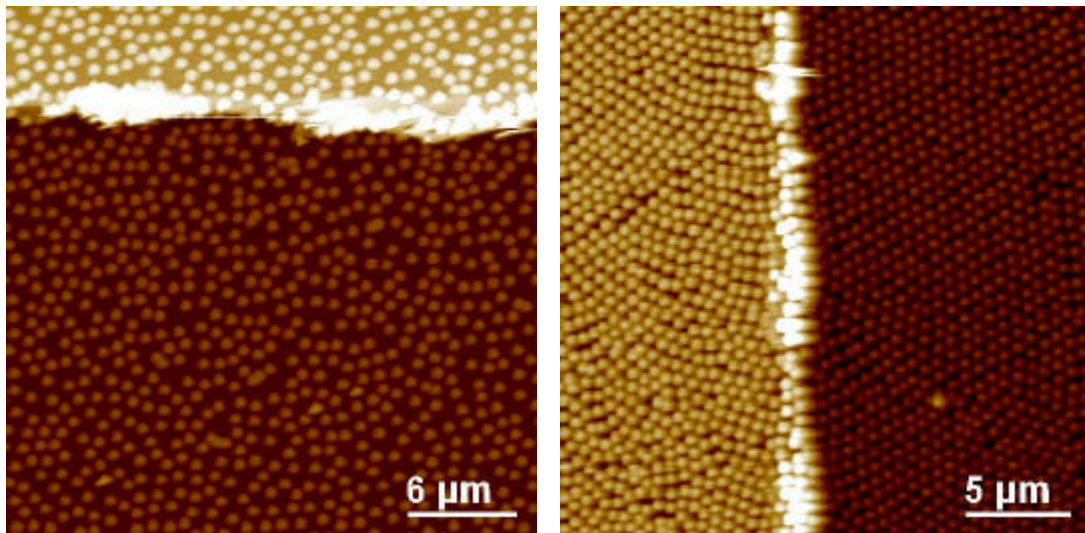


Abbildung 4.7: Links: Probleme treten immer wieder sowohl an der Stufe selbst als auch bei der Bedeckungsdichte auf. (z-range = 2 μm , b1604002) Rechts: Relativ glatte und 400nm hohe Stufe. Die Partikel im unteren Plateau ordnen langreichweitig hexagonal, im oberen Bereich sorgt der schroffe Wulst für Störungen in den ersten Lagen (z-range = 1 μm , d2008010).

Einen Ausweg bieten mittels Ionenstrahlätzen erzeugte Strukturen in Silizium Wafern. Sie ermöglichen Böschungswinkel von bis zu 80° und weisen Ungenauigkeiten nur unterhalb der Partikelausdehnungen auf. Abbildung 4.8 zeigt erste Aufnahmen dieser Technik.

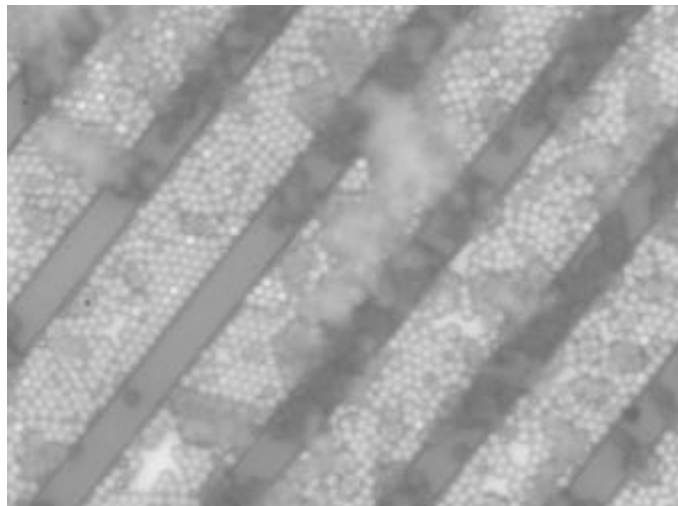


Abbildung 4.8: LM-Aufnahme von PS1000 in den Rillen eines durch Ionenstrahlätzen strukturierten Silizium Wafer.

Damit bietet sich ein experimenteller Zugang zu Modellrechnungen wie sie in 4.4.1 schon vorgestellt wurden. Aber auch Studien der Phasenübergangskinetik an sich sind in solch beschränkten Geometrien möglich [177]. Phänomene wie das kristallisieren kolloidaler Suspensionen in Kapillaren können dann durch AFM Aufnahmen visualisiert werden und mit molekulardynamische Simulationen wie sie Davis et al. für mit Flüssigkeiten gefüllte Poren durch-

führen, verglichen werden [178]. Die direkte Messung von Kapillarkräfte mit dem AFM, wird bei Schlitzgeometrien wie den in Abbildung 4.8 gezeigten, möglich [179]. Schließlich bieten sich eine Reihe von anderen Geometrien an in denen Suspensionen kolloidaler Partikel beobachtet werden können. Stellvertretend seien hier die Arbeiten von Ma, Banavar und Koplek [180] sowie von Bedanov und Peeters [181] erwähnt die Simulationen in 2D und 3D Schlitzgeometrien bzw. Monte-Carlo Simulationen in kreisrunden mit harten Wänden versehenen 2D Systemen gerechnet haben.

4.5 Suspensierte Monolagen und deren Manipulation

Für die im letzten Abschnitt erwähnten kraftmikroskopischen Messungen an kapillaren Strukturen ist die Beschaffenheit der AFM Spitze von großer Bedeutung. Ein von Butt et al. verwendetes Heißklebeverfahren ermöglicht die Befestigung von Silica Kugeln an der Cantileverspitze. Die TEM Aufnahmen in Abbildung 4.9 (links und Mitte) zeigen die Dimensionen des Cantilever-Kugel-Systems (Aufnahmen von A. Strack, AK Butt, Uni Mainz). Das rechte LM Bild zeigt die erste selbst hergestellte AFM-Spitze bei Annäherung an das Substrat.

Gleichzeitig mit dem individuellen Design der Spitze wurde der Einsatz des AFM an flüssigen Suspensionen getestet, um z.B. bei Untersuchungen an Kapillaren, echte Transportprozesse und die dabei auftretenden Kräfte messen zu können. Die Entwicklung entsprechender Zellen, die wegen der gleichzeitigen optischen Mikroskopie von oben offen und von unten durchsichtig sein müssen, ist Gegenstand der derzeitigen Arbeit.

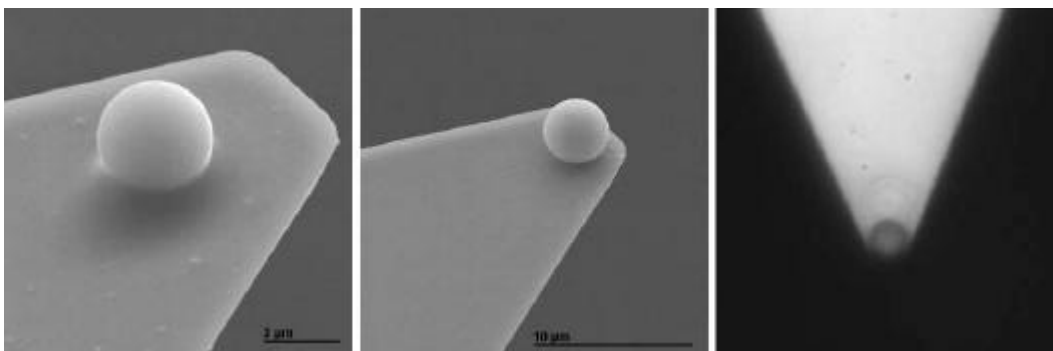


Abbildung 4.9: Durch die Fixierung von Silica Kugeln am Cantilever eines AFM erhält man die Möglichkeit die Wechselwirkung zwischen Kugeln einer Monolage und der AFM- Spitze zu messen und Informationen über das Paarwechselwirkungspotential zu erhalten.

Parallel zur Diversifizierung des AFM Einsatzes findet der Aufbau eines optischen Tweezers [182] statt, der ebenfalls ein ausgezeichnetes Instrument zur Manipulation von kolloidalen Lagen ist [155,183,184]. Gegenüber einem AFM bietet er den Vorteil ohne mechanischen

Kontakt in eine Suspension einzudringen. Gerade dieser Kontakt ist es, der bislang AFM Aufnahmen in wäßrigen Suspension unmöglich macht, da eine hohe Attraktion zwischen Partikeln und Cantilever besteht.

Ein weiteres derzeit noch nicht untersuchtes Modellsystem sind paramagnetische Partikel. Erfolgreiche Experimente von Maret et al. zeigen einen zweistufigen Phasenübergänge von der festen in die flüssige Phase über eine hexatische Zwischenphase [162].

5 Zusammenfassung

Diese Arbeit zeigt eine Reihe neuartiger Untersuchungen zu elektrokinetischen Eigenschaften und strukturellen Eigenschaften getrockneter kolloidaler Suspensionen. Insbesondere die Optimierung der verwendeten Techniken Konduktometrie und Laser Doppler Velocimetrie und der somit erweiterte Meßbereich ermöglichen umfassende Charakterisierungen kolloidaler Suspensionen. Das aufgebaute Rasterkraftmikroskop und die teilweise neu entwickelten Präparationstechniken zur Erzeugung kolloidaler Adsorbate, ermöglichen systematische Untersuchungen auf Nanometerskala.

Im einzelnen konnte gezeigt werden:

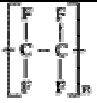


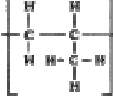
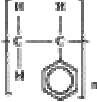
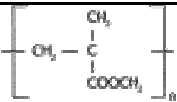
- ✓ Das vorgestellte einfache Modell der Leitfähigkeit reicht aus, um die grundlegenden, wengleich komplizierten Verhältnisse in stark asymmetrischen Elektrolytmischungen zu beschreiben. Der einzige freie Parameter dieses Modells, die effektive Leitfähigkeitsladung, ist in guter Übereinstimmung mit den numerisch berechneten Werten. Damit ist die Möglichkeit geschaffen, die instrumentellen einfachen Leitfähigkeitsmessungen, zur Beschreibung weiterer Partikel- und Suspensionseigenschaften nutzen zu können.
- ✓ Elektrophoretische Mobilitätsmessungen an verschiedenen Partikelsorten zeigen eine Konzentrationsabhängige Mobilität. Die im vollentsalzten Zustand, bei hohen Volumenbrüchen gemessenen Mobilitäten stark wechselwirkender Systeme, lassen sich mit keiner bekannten Theorie erklären. Qualitativ kann dieses Verhalten mit dem beginnenden Überlapp der elektrischen Doppelschichten, beim Übergang vom Einteilchen zum Vielteilchensystem in Verbindung gebracht werden.
- ✓ Eine AFM-Apparatur wurde beschafft, modifiziert und erfolgreich in Betrieb genommen. Die Nutzung zur Schnellanalyse bekannter und unbekannter Systeme wurde erfolgreich etabliert.
- ✓ Vier prinzipiell verschiedene Präparationstechniken wurden angewendet um getrocknete Proben kolloidaler Suspensionen herzustellen. Neben dem Verständnis der an der Trocknung beteiligten Kräfte und der dadurch verursachten Dynamik, konnte die gezielte Herstellung von strukturierten Kolloidadsorbaten demonstriert werden.
- ✓ Umfangreiche Voruntersuchung zu weiteren Arbeiten mit dem AFM wurden durchgeführt und die prinzipielle Machbarkeit, speziell im Bereich der Herstellung von Monolagen in beschränkten Geometrien gezeigt.

Anhang

Tabelle 7: Verwendete Kolloidsysteme

Name	Hersteller	Material	Best.-Nr.	Durchmesser
BL100(3520)	Bangs Lab	Polystyrol/COOH	PC02N#3520	100 nm
BL100 (6067)	Bangs Lab	Polystyrol/COOH	PC02N#6067	100 nm
BL120	Bangs Lab	Polystyrol/COOH	PC02N#3211	120 nm
BL220	Bangs Lab	Polystyrol/COOH	PC02N#3212	220 nm
BL90	Bangs Lab	Polystyrol/COOH	PC02N#3012	90 nm
COOH1000	IDC	Polystyrol/COOH	10-151-20.C-AZ	1000 nm
FEP(PFOA)78		s. S. 27	V. Degiorgio	78 nm
PMMA71	Poly. Inst.	Poylmethylmetacrylat	A. Weiss	71 nm
Probe 1	BASF	Styrofan	LD 609	170 nm
Probe 2	BASF	R3/861		210 nm
PS(SDS)102	Poly. Inst.	Polystyrol/SO ₄	A. Weiss	102 nm
PS1000	IDC	Polystyrol/SO ₄	754.1	1000 nm
PS106	Poly. Inst.	Polystyrol/SO ₄	A. Weiss	106 nm
PS109	IDC	Polystyrol/SO ₄		109 nm
PS115	IDC	Polystyrol/SO ₄	10-95-38-202	115 nm
PS120	IDC	Polystyrol/SO ₄	10-202-66.4	120 nm
PS1200	IDC	Polystyrol/SO ₄	649.2	1200 nm
PS140	IDC	Polystyrol/SO ₄	10-307-57.2	140 nm
PS1400	IDC	Polystyrol/SO ₄	978	1400 nm
PS230	IDC	Polystyrol/SO ₄	1003.1	230 nm
PS301	IDC	Polystyrol/SO ₄	10-66-58	301 nm
PS530	MPI Poly.	Polystyrol/SO ₄		530 nm
PS653	Duke Sci.	Polystyrol/SO ₄	5065B/19344	653 nm
PS69	Poly. Inst.	Polystyrol/SO ₄	A. Weiss	69 nm
PS810	IDC	Polystyrol/SO ₄	642.4	810 nm
PSPSSL3	Poly. Inst.	Polystyrol/SO ₄	A. Weiss	70 nm
SI150		Silica		150 nm
SI50		Silica	A. v. Blaaderen	56 nm

Tabelle 8: Verwendete Kunststoffsorten aus [185].

Name	Abk.	Handelsnamen	Formel	Verwendung
Polytetrafluor- ethylen	PTFE	Teflon, Hostaflon		Gefäße, Schlauchsystem
Tetrafluorethylen- Perfluorpropylen	FEP	Teflon, Neoflon		Schlauchsystem
Perflouralkoxy	PFA	Teflon, Hostaflon		Schlauchsystem
Polypropylen	PP	Norolen, Hostalen		Verschraubung, Gefäß- deckel, Pumpschläuche
Polystyrol	PS	Lacqrene, Edistir		Partikel, Substratbe- schichtung
Polymethyl- methacrylat	PMMA	Plexiglas, Perspex, Orogas		Gefäße, Partikel

„PTFE wurde 1938 von den Forschern des Chemiekonzerns Du Pont (USA) entdeckt und gelangte 1946 in den Handel. Es ist ein teilkristalliner Fluorkunststoff und zählt zur Gruppe der Thermoplaste (jedoch nicht spritzgießbar). Die außergewöhnliche Kombination von überragenden Eigenschaften resultiert im wesentlichen aus der Molekularstruktur. Das Fluoratom in Verbindung mit Kohlenstoff, sowie die nahezu vollständige Abschirmung der unverzweigten Kohlenstoff-Kette durch Fluoratome, bewirken eine außerordentliche Beständigkeit in chemischer, wie thermischer (200°C bis +260°C, kurzzeitig +300°C) Sicht. Laborgeräte aus PTFE sind weiß, die Oberfläche ist nicht adhäsiv und hat eine extrem gute Gleiteigenschaft. Sie werden im isostatischen Pressverfahren oder spanabhebend aus gepreßtem PTFE-Halbzeug gefertigt

FEP, ein im Schmelzverfahren verarbeitetes Polymer aus fluoriertem Kohlenwasserstoff mit hochmolekularer, teilkristalliner Struktur, wurde 1960 auf dem Markt eingeführt. Es vereint in sich alle herausragenden Eigenschaften von PTFE, lediglich die obere Grenze der Dauergebrauchstemperatur liegt bei diesem Werkstoff niedriger (max. +205°C). Da es sich bei FEP um einen klassischen Thermoplasten handelt, ist die Verarbeitung mit den bekannten Methoden möglich, wobei lediglich die hohe Viskosität der Verarbeitungsgeschwindigkeit Grenzen setzt. Laborgeräte aus FEP sind durchscheinend bis transparent und porenfrei.

PFA Moleküle sind fluoriierte Kohlenwasserstoffe mit hochmolekularer, teilkristalliner Struktur. Gegenüber dem PTFE besitzt es zusätzliche Seitenketten aus perfluorierten Alkoxygruppen. Dieser thermoplastisch verarbeitbarer Fluorkunststoff ist in seinen Eigenschaften, chemisch wie thermisch, dem PTFE ebenbürtig. Laborgeräte aus PFA sind durchscheinend bis transparent, porenfrei und kommen vorwiegend zum Einsatz, wenn mit ultrareinen Stoffen gearbeitet wird.

PP ist ein Polymerisat des Ethylens mit isotaktischer Anordnung von Methylgruppen. Es gehört nicht zur Gruppe der Fluorkunststoffe. Das Material ist sterilisierbar (bei +121°C) und hat bis dicht an die Erweichungsgrenze gute mechanische und chemische Eigenschaften. Laborgeräte aus PP sind unzerbrechlich und eine wirtschaftliche Alternative bei geringeren Anforderungen an die chemische oder thermische Beständigkeit.

Das Polystyrol ist ein Polymerisationsprodukt des Styrols. Das Polystyrol ist einer der am meisten eingesetzten Kunststoffe überhaupt. Es wird schon seit vielen Jahren im Spritzguß-, wie auch Extrusion- und Blasverfahren

verarbeitet. In Folge seinem Strukturaufbau ist es glasklar, starr und spröde. Das Polystyrol ist chemisch wie thermisch nur gering belastbar.

PMMA ist ein Acrylharz auf Basis der Methacrylsäure-Methylester. Es ist aber bekannter unter dem Handelsnamen Plexi-Glas geworden. PMMA ist wesentlich elastischer als Fensterglas (ca. 60mal), ist aber um ca. 10mal durchlässiger als Silikatgläser. Die Oberflächenhärte entspricht natürlich nicht der des Glases, aber sie läßt sich, im Gegensatz zu vielen anderen Werkstoffen, auf Hochglanz polieren. In Bezug auf das Gewicht ist das Polymethylmethacrylat deutlich leichter als das gewöhnliche Fensterglas.“

eingetragene Warenzeichen:

ATO	Lacqrene	BASF	Norolen
Daikin	Neoflon	Du Pont	Teflon
Dyneon	Hostaflon	Hoechst	Hostalen
ICI	Fluon, Perspex	Montedison	Edistir
Röhm	Plexiglas	Rohm und Haas	Oroglas

zitiert aus [185].

Literatur

- [1] C. Bechinger: *Physik mit kolloidalen Suspensionen*, Phys. Bl. **56**(7/8), 75-80 (2000).
- [2] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter: *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press (1991).
- [3] G. Bachmann: *Zukunftschancen durch Nanotechnologie*, Phys. Bl. **55**(12), 54-61 (1999).
- [4] T. Palberg, R. Simon, M. Würth, P. Leiderer: *Colloidal suspensions as model liquids and solids*, Progr. Coll. Polym. Sci. **96**, 62-71 (1994).
- [5] S. A. Safran, N. A. Clark (Hrsg.): *Physics of Complex and Supramolecular Fluids*, Wiley-Interscience, New York (1987).
- [6] C. F. Zukoski, D. A. Saville: *The interpretation of electrokinetic Measurements using a dynamic model of the Stern layer – The dynamic model*, J. Coll. Int. Sci. **114**, 32-45 und *The interpretation of electrokinetic Measurements using a dynamic model of the Stern layer – Comparison between Theory and Experiment* **114**, 45-53 (1986).
- [7] L. P. Voegtli, C. F. Zukoski IV: *Adsorption of Ionic Species to the Surface of Polystyrene Latexes*, J. Coll. Int. Sci. **141**, 92-108 (1991).
- [8] J. P. H. Zwetsloot, J. C. Leyte: *Conductometric Titration of Latex with Acidic Surface Groups*, J. Coll. Int. Sci. **163**, 362-371 (1994).
- [9] K. Sumaru, H. Yamaoka, K. Ito: *The conductance of the deionized colloidal dispersions*, Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. Chem. Phys. **100**, 1176-1181 (1996).
- [10] T. Palberg, M. Evers, N. Garbow, D. Hessinger: *Electrophoretic mobility of charged spheres*, in S. C. Müller, J. Parisi, W. Zimmermann: *Transport and Structure – Their Competitive Roles in Biophysics and Chemistry*, 191-213 Springer, Berlin (1999).
- [11] A. Rawle: *The Basic Principles of Particle Size Analysis*, Malvern Instruments.
- [12] R. W. O'Brien, L. R. White: *Electrophoretic Mobility of a spherical colloidal particle*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II **74**, 1607-1626 (1978).
- [13] N. Garbow: *Optische Einzelteilchenverfolgung: Methode und Anwendung auf ladungsstabilisierte Kolloidsuspensionen*, Dissertation, Mainz (1996).
- [14] K. Jacobs, S. Herminghaus: *Strukturbildung in dünnen Filmen*, Phys. Bl. **55**(12) 35-40 (1999).
- [15] J. P. Spatz, M. Möller, P. Zimann: *Nanolithographie mit selbstorganisierenden Masken*, Phys. Blätter **55**(12), 49-52 (1999).
- [16] G. W. Poehlein, F. J. Schork, Polym. News **13**, 231 (1988).
- [17] C. L. Zhao, F. Dobler, T. Pith, Y. Holl, M. Lambla, J. Coll. Int. Sci. **128**, 437 (1989).

-
- [18] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber: *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. **56**, 930-933 (1986).
- [19] www.digmbh.de/appnotes/FluidTap/FluidMain.html
- [20] P. K. Hansma, J. P. Cleveland, M. Radmacher, D. A. Walters, P. E. Hillner, M. Bez-
anilla, M. Fritz, D. Vie, H. G. Hansma, C. B. Prater, J. Massie, L. Fukunaga, J. Gurley,
V. Elings: *Tapping mode atomic force microscopy in liquids*, Appl. Phys. Lett. **64**,
1738-1740 (1994).
- [21] C. D. Dushkin, G. S. Lazarov, S. N. Kotsev, H. Yoshimura, K. Nagayama: *Effect of
the growth conditions on the structure of two-dimensional latex crystals: Experiment*,
Coll. Polym. Sci. **277**, 914-930 (1999).
- [22] G. Picard: *Fine Particle 2D Crystals Prepared by the Dynamic Thin Laminar Flow
Method*, Langmuir **13**, 3226-3234 (1997).
- [23] G. S. Lazarov, N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, K. Nagayama: *Forma-
tion of Two-dimensional Structures from Colloidal Particles on Fluorinated Oil Sub-
strate*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **90**, 2077-2083 (1994).
- [24] T. Pompe, A. Fery, S. Herminghaus, A. Kriele, H. Lorenz, J. P. Kotthaus: *Perform-
ance of Submicron Contact Printing on Silicon*, Langmuir (1998).
- [25] F. Burmeister, C. Schäfle, T. Matthes, M. Böhmisch, J. Boneberg, P. Leiderer: *Colloid
Monolayers as Versatile Lithographic Masks*, Langmuir **13**, 2983-2987 (1997).
- [26] S. Matsushita, T. Miwa, A. Fujishima: *Distribution of Components in Composite Two-
Dimensional Arrays of Latex Particles and Evaluation in Terms of the Fractal Dimen-
sion*, Langmuir **13**, 2582-2584 (1997).
- [27] N. Lauinger: *Diffraction centrosymmetric 3D-transmission phase gratings, positioned
at the image plane of optical systems, transform lightlike 4D-world as tunable resona-
tors into spectral metrics (equal/unequal weights and times in the Fresnel nearfield)*,
Intelligent Robots and Computer Vision XVIII: Algorithms, Techniques, and Active
Vision, SPIE **3837**, 154-164 (1999).
- [28] A. D. Dinsmore, J. C. Crocker, A. G. Yodh: *Self-assembly of colloidal crystals*, Cur.
Opinion in Coll. & Interf. Sci. **3**, 5-11 (1998).
- [29] N. Dingenouts, M. Ballauff: *First Stage of Film Formation by Latexes Investigated by
Small-Angle X-Ray Scattering*, Langmuir **15**, 3283-3288 (1999).
- [30] M. Evers, T. Palberg, N. Dingenouts, M. Ballauff, H. Richter, T. Schimmel: *Vitrifica-
tion in restricted geometry: dry films of colloidal particles*, Prog. Coll. Poly. Sci. **115**,
307-315, (2000).
- [31] H. Lyklema: *Fundamentals of interface and colloidal science*, **1, 2**; Academic Press,
London (1991), (1995).

-
- [32] M. Deggelmann, T. Palberg, M. Hagenbüchle, E. E. Maier, R. Krause, C. Graf, R. Weber: *Electrokinetic Properties of Aqueous Suspensions of Polystyrene Spheres in the Gas and Liquid-like Phase*, J. Colloid Int. Sci. **143**, 318-326 (1991).
- [33] D. W. Schaefer: *Colloidal suspensions as soft core liquids*, J. Chem. Phys. **66**, 3980-3984 (1977).
- [34] J. E. Seebergh: *Evidence of a hairy layer at the surface of polystyrene latex particles*, J. C. Berg, Coll. Surf. A **100**, 139-153 (1995).
- [35] R. O. James, J. A. Davis, J. O. Leckie: *Computer Simulation of the Conductometric and Potentiometric Titrations of the surface Groups on Ionizable Latexes*, J. Coll. Int. Sci. **65**, 331-344 (1978).
- [36] S. Alexander, P. M. Chaikin, P. Grant, G. J. Morales, P. Pincus, D. Hone: *Charge renormalization, osmotic pressure, and bulk modulus of colloidal crystals: Theory*, J. Chem. Phys. **80**, 5776-5781 (1984).
- [37] M. J. Stevens, M. L. Falk, M. O. Robbins: *Interactions between charged spherical macroions*, J. Chem. Phys. **104**, 5209-5219 (1996).
- [38] R. D. Groot: *On the equation of state of charged colloidal systems*, J. Chem. Phys. **94**, 5083-5089 (1991).
- [39] Rohm and Haas, *Produktdatenblatt Amberlite UP604* (1997).
- [40] T. Palberg, W. Härtl, U. Wittig, H. Versmold, M. Würth, E. Sinnacher: *Continuous Deionization of Latex Suspensions*, J. Phys. Chem. **96**, 8180-8183 (1992).
- [41] C. Freudenberg (Hrsg.): *Simrit Standardkatalog*, Druck-Nr. 419137-794 D, 4. Auflage, Weinheim.
- [42] *Leitfähigkeits-Fibel*, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim (1997).
- [43] P. W. Atkins: *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 897²(1982).
- [44] T. Bellini, V. Degiorgio, F. Mantegazza, F. A. Marson, C. Scarnecchia: *Electrokinetic properties of colloids of variable charge: 1. Electrophoretic and electro-optic characterization*, J. Chem. Phys. **103**, 8228-8237 (1995).
- [45] M. Evers, N. Garbow, D. Hessinger, T. Palberg: *Electrophoretic mobility of interacting colloidal spheres*, Phys. Rev. E **57**, 6774-6784 (1998).
- [46] P. Wette, H. J. Schöpe, R. Biehl, T. Palberg: *Conductivity of mixed colloidal suspensions*, Vorabdruck Part. Part. Syst. Charac. (2000).
- [47] H. J. Schöpe, T. Decker, T. Palberg: *Response of the elastic properties of colloidal crystals to phase transitions and morphological changes*, J. Chem. Phys. **109**, 10068-10074 (1998).
- [48] H. Ohshima, T. W. Healy, L. R. White, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 **79**, 1613 (1983), in [9].

-
- [49] T. Okubo: *Determination of the Effective Charge Numbers of Colloidal Spheres by Electrophoretic Mobility Measurements*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **91**, 1064-1069 (1987).
- [50] K. Ito, N. Ise, T. Okubo: *Determination of the number of effective charges of colloidal particles by transference measurements*, J. Phys. Chem. **82**, 5732-5736 (1985).
- [51] S. Bucci, C. Fagotti, V. Degiorgio, R. Piazza: *Small-Angle neutron-Scattering Study of ionic-Nonionic mixed Micelles*, Langmuir **7**, 824-826 (1991).
- [52] V. Degiorgio, R. Piazza, T. Bellini, M. Visca: *Static and Dynamic Light Scattering Study of Fluorinated Polymer Colloids with a Crystalline Internal Structure*, Adv. Colloid Int. Sci. **48**, 61-74 (1984).
- [53] T. Palberg, W. Mönch, F. Bitzer, R. Piazza, T. Bellini: *Freezing Transition for Colloids with Adjustable Charge: A Test of Charge Renormalization*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4555-4558 (1995).
- [54] D. R. Lide (Hrsg.), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, Boca Raton (1994).
- [55] R. J. Hunter: *Zetapotential in Colloidal Science*, Academic, London (1981).
- [56] M. von Smoluchowski: *Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs*, Bull. Acad. Sci. Cracovie, Classe Sci. Math. Natur **1**, 182-200 (1903).
- [57] E. Hückel: *Die Kataphorese der Kugel*, Phys. Z. **25**, 204-210 (1924).
- [58] D. C. Henry, Trans. Faraday Soc. **44**, 1021 (1948).
- [59] F. Booth: *The Cataphoresis of Spherical, Solid, Nonconducting Particles in a Symmetrical Electrolyte*, Proc. R. Soc. London A **203**, 514-533 (1950).
- [60] P. H. Wiersema, A. L. Loeb, J. T. G. Overbeek: *Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle*, J. Coll. Int. Sci. **22**, 78-99 (1966).
- [61] A. S. Russel, P. J. Scales, C. S. Mangelsdorf, S. M. Underwood: *An electrophoretic investigation of the relaxation term in electrokinetic theory*, Langmuir **11**, 1112-1115 (1995).
- [62] K. Schätzel, W. Weise, A. Sobotta, M. Drewel, J. Coll. Int. Sci. **143**, 287 (1991).
- [63] P. Debye, F. W. Sears: *On the scattering of light by supersonic waves*, Proc. Nat. Acad. Sci. **18**, 409-414 (1932).
- [64] J. F. Miller, K. Schätzel, B. Vincent: *The Determination of very small electrophoretic mobilities in polar and nonpolar colloidal dispersions using phase analysis light scattering*, J. Coll. Int. Sci. **143**, 532-554 (1991).
- [65] E. E. Uzgiris: , Progr. Surf. Sci. **10**, 53 (1981)
- [66] M. Evers: *Elektrokinetische Charakterisierung kolloidaler Vielteilchensysteme*, Diplomarbeit, Mainz (1996).
- [67] M. Deggelmann, C. Graf, M. Hagenbüchle, U. Hoß, C. Johner, H. Kramer, C. Martin, R. Weber: *Electrokinetic Properties of Aqueous Suspensions of Interacting Rod-like*

- Tobacco-Mosaic-Viruses in the Gas- and Liquid-like Phase*, Phys. Chem. **98**, 364-370 (1994).
- [68] M. Deggelmann, *Elektrophoretische Lichtstreuung als Sonde zur Untersuchung Makromolekularer Suspensionen*, Hartung-Gorre, Konstanz (1992).
- [69] D. Hessinger, M. Evers, T. Palberg: *Independent Ion Migration in suspensions of strongly interacting charged colloidal spheres*, Phys. Rev. E **61**, 5493-5506 (2000).
- [70] T. Palberg, J. Kottal, F. Bitzer, R. Simon, M. Würth, P. Leiderer: *Shear modulus titration in crystalline colloidal suspensions*, J. Coll. Int. Sci. **168**, 85-89 (1995).
- [71] S. Levine, G. H. Neal: *The Prediction of Electrokinetic Phenomena within Multiparticle Systems*, J. Coll. Int. Sci. **47**, 520-529 (1974).
- [72] B. V. Derjaguin: *Friction and adhesion. IV: The theory of adhesion of small particles*, Kolloid Z. **69**, 155-164 (1934).
- [73] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, New York (1948).
- [74] M. O. Robbins, K. Kremer, G. S. Grest: *Phase diagram and dynamics of Yukawa systems*, J. Chem. Phys. **88**, 3286-3311 (1988).
- [75] M. Würth, J. Schwarz, F. Culis, P. Leiderer, T. Palberg: *Growth kinetics of body centered cubic colloidal crystals*, Phys. Rev. E **52**, 6415-6423 (1995).
- [76] R. Krause, B. D'Aguanno, J. M. Mendez-Alcaraz, G. Nägele, R. Klein, R. Weber, J. Phys. Chem. **3**, 4459 (1991).
- [77] P. M. Chaikin, J. M. di Meglio, W. Dozier, H. M. Lindsay, D. A. Weitz, in: [5] S. 65.
- [78] F. Bitzer, T. Palberg, H. Löwen, R. Simon, P. Leiderer: *Dynamical test of interaction potentials for colloidal suspensions*, Phys. Rev. E **50**, 2821-2826 (1994).
- [79] L. Belloni, Colloids Surf. A, **104**, 227 (1998).
- [80] T. Gisler, S. F. Schulz, M. Borkovec, H. Sticher: *Understanding colloidal charge renormalization from surface chemistry: Experiment and theory*, J. Chem. Phys. **101**, 9924-9936 (1994).
- [81] B. R. Midmore, R. J. Hunter: *The Effect of Electrolyte Concentration and Co-ion type on the ζ -Potential of Polystyrene Latices*, J. Coll. Int. Sci. **122**, 521-529 (1988).
- [82] T. Okubo, Ber. Buns. Phys. Chem. **92** 504 (1988).
- [83] ✓N. Garbow, M. Evers, T. Palberg: *Optical Electrophoresis of Isolated, Highly Charged Spheres*, eingereicht an Progr. Coll. Poly. Sci. 9/2000.
- [84] O. Stern: *Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht*, Z. Elektrochemie **30**, 508 (1924).
- [85] B. Jönsson, H. Wennerström, P. G. Nilsson, P. Linse, Colloid Polym. Sci. **264**, 77 (1986).
- [86] N. Garbow, J. Müller, K. Schätzel, T. Palberg: *High-resolution particle sizing by optical tracking of single colloidal particles*, Physica A **235**, 291-305 (1997).

-
- [87] M. Kerker: *The Scattering of Light*, Academic Press, New York (1969).
- [88] J. B. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons, New York (1976).
- [89] A. Einstein, *Ann. Phys.* **33**, 1275 (1910).
- [90] M. Drewel, J. Ahrens, U. Podschus: *Decorrelation of multiple scattering for an arbitrary scattering angle*, *J. Opt. Soc. Am. A* **7**, 206-210 (1990).
- [91] G. D. J. Phillies: *Suppression of multiple scattering effects in quasielastic light scattering by homodyne cross-correlation techniques*, *J. Chem. Phys.* **74**, 260-262 (1981).
- [92] J. K. G. Dhont, *An Introduction to the Dynamics of Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1996).
- [93] D. Lehner, G. Kellner, H. Schnablegger, O. Glatter: *Static light scattering on dense colloidal systems: New instrumentation and experimental results*, *J. Coll. Int. Sci.* **201**, 34-47 (1998).
- [94] H. Schnablegger, O. Glatter: *Sizing of colloidal particles with light scattering: Corrections for beginning multiple scattering*, *Appl. Opt.* **34**, 3489-3501 (1995).
- [95] B. D'Aguanno, R. Klein: *Structural Effects of Polydispersity in Charged Colloidal Dispersions*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **87**, 379-390 (1991).
- [96] O. Glatter, O. Kratky (Hrsg.): *Small angle X-ray scattering*, Academic Press, New York (1982).
- [97] N. Dingenouts, M. Ballauff: *Structural investigations of latexes by small-angle X-ray scattering in slit-collimation: Measurements and evaluation of data*, *Acta Polym.* **49**, 178-183 (1998).
- [98] A. Vrij: *Mixtures of hard spheres in the Percus-Yevick approximation. Light scattering at finite angles*, *J. Chem. Phys.* **71**, 3267-3270 (1979).
- [99] P. van Beurten, A. Vrij: *Polydispersity effects in the small-angle scattering of concentrated solutions of colloidal spheres*, *J. Chem. Phys.* **74**, 2744-2748 (1981).
- [100] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic Press, London (1986).
- [101] N. Dingenouts, J. Bolze, D. Pötschke, M. Ballauff: *Analysis of Polymer Latexes by Small-Angle X-Ray Scattering*, *Adv. Polym.-Latexes Epoxide-Resins Polyampholytes* **144**, 1-47 (1999).
- [102] N. Dingenouts, M. Ballauff: *Assessment of spatial order in dried latexes by small-angle X-ray scattering*, *Macromolecules* **31**, 7423-7429 (1998).
- [103] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tandeloo, *Handbook of Microscopy*, VCH (1997).
- [104] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Oxford⁶(1980).
- [105] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber: *Atomic Force Microscopy*, *Phys. Rev. Let.* **56**, 930-933 (1986).

-
- [106] Digital Instruments, *Nanoscope BioScope Instruction Manual*, Version 4.20, Santa Barbara (1996).
- [107] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Nature* **361** (1993).
- [108] J. C. Giddings, F. J. Yang, M. N. Myers: *Flow-field fractionation: a versatile new separation method*, *Science* **193**, 1244-1245 (1976).
- [109] K. D. Caldwell, *Field-Flow fractionation*, *Anal. Chem.* **60**, 959A-971A (1988).
- [110] M. R. Schure: *Advances in the theory of particle size distributions by field-flow fractionation – Outlet and apparent polydispersity at constant field*, *J. Chromatogr.* **831**, 89-104 (1999).
- [111] Digital Instruments, *Command Reference Manual*, Version 4.31ce, Santa Barbara (1997).
- [112] A. Hexemer: *Adsorption von Kolloiden auf Polymerfilmen*, Diplomarbeit, Mainz (1999).
- [113] J. Schmitt, G. Decher, W. J. Dressick, S. L. Brandow, R. E. Geer, R. Shashidhar, J. M. Calvert: *Metal nanoparticle/polymer superlattice films: Fabrication and control of layer structure*, *Adv. Mater.* **9**, 61 (1997).
- [114] T. Serizawa, H. Takeshita, N. Mitusuru: *Electrostatic Adsorption of Polystyrene Nanospheres onto the Surface of an Ultrathin Polymer Film Prepared by Using an Alternate Adsorption Technique*, *Langmuir* **14**, 4088-4094 (1998).
- [115] P. Preyser, R. Ullman, *J. Polym. Sci.* **3**, 3165 (1965).
- [116] R. Brown, *Phil Mag.* **161**, 4 (1828), nach R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, Oxford, New York (1992).
- [117] H. R. Kruyt (Hrsg.): *Colloid Science*, Elsevier, New York (1952).
- [118] M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir*, **9**, 3408 (1993).
- [119] H. Isambert, A. Ajdari, J. L. Viovy, J. Prost: *Electrohydrodynamic Patterns in Charged Colloidal Solutions*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 971-974 (1997).
- [120] M. Trau, D. A. Saville, I. A. Aksay: *Field-Induced Layering of Colloidal Crystals*, *Science* **272**, 706-709 (1996).
- [121] S. R. Yeh, M. Seul, B. I. Shraiman: *Assembly of ordered colloidal aggregates by electric-field-induced fluid flow*, *Nature* **386**, 57-59 (1997).
- [122] C. Dushkin, T. Miwa, K. Nagayama: *Gravity effect on the electric field deposition of two-dimensional particle arrays*, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 259-265 (1998).
- [123] C. A. Murray, D. J. van Winkle: *Experimental Observation of Two-Stage Melting in a Two-Dimensional Screened Coulomb System*, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1200-1203 (1987).
- [124] P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Langmuir* **10**, 23 (1994).
- [125] E. Adachi, A. S. Dimitrov, K. Nagayama: *Stripe patterns formed on a glass surface during droplet evaporation*, *Langmuir* **11**, 1057-1060 (1995).

-
- [126] U. C. Fischer, H. P. Zingsheim: *Submicroscopic pattern replication with visible light*, J. Vac. Sci. Technol. **19**, 881-885 (1981).
- [127] H. W. Deckman, J. H. Dunsmuir: *Natural lithography*, Appl. Phys. Lett. **41**, 377-379 (1982).
- [128] F. Burmeister, C. Schäfle, B. Keilhofer, C. Bechinger, J. Boneberg, P. Leiderer: *From Mesoscopic to Nanoscopic Surface Structures: Lithography with Colloid Monolayers*, Adv. Mater. **10**(6), 495-497 (1998).
- [129] R. Kassing, R. Käsmaier, I. W. Rangelow: *Lithographie der nächsten Generation*, Phys. Blätter **56**(2), 31-36 (2000).
- [130] M. P. Pileni: *Nanosized particles made in colloidal assemblies*, Langmuir **13**, 3266-3276 (1997).
- [131] Millipore GmbH (Hrsg.), *Wasser ¹H₂O*, EL-Druck, Steinbach/Ts. (1996).
- [132] H. Seyfarth in [131], *Mikrobiologische Inprozeßkontrollen bei Wasserversorgungsanlagen für die Produktion*, Pharm. Ind. **46**, 749 (1984).
- [133] V. Mersch-Sundermann, *Medizinische Mikrobiologie für MTA*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1989).
- [134] H. C. Flemming in [131], *Biofouling in der Wasseraufbereitung*, Pharma Technologie Journal, ISSN 0931-9700 (1991).
- [135] U. Göschel, H. Walter: *Surface Film Formation by Chemical Vapor Deposition of Dip-xylene: Ellipsometrical, Atomic Force Microscopy, and X-ray Studies*, Langmuir **16**, 2887 (2000).
- [136] E. Passaglia, R. R. Stromberg, J. Kruger: *Ellipsometry in the Measurements of Surfaces and Thin films*, National Bureau of Standards Miscellaneous Publication **256**, Washington DC (1964).
- [137] N. M. Bashasa, A. B. Buckman, A. C. Hall: *Recent Developments in Ellipsometry*, North-Holland, Amsterdam (1956).
- [138] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara: *Ellipsometry and polarized light*, North-Holland, Amsterdam (1987).
- [139] N. Lauinger, M. Pinnow, E. Görnitz: *Phase Grating from Ordered Polymer Lattices for Optical Image Preprocessing*, Journal of Biological Physics **23**, 73-88 (1997).
- [140] S. Maenosono, C. D. Dushkin, Y. Yamaguchi, K. Nagayama, Y. Tsuji: *Effect of the growth conditions on the structure of two-dimensional latex crystals: modeling*, Coll. Polym. Sci. **277**, 1152-1161 (1999).
- [141] Ito, K.; N. Ise: *Two-dimensional Fourier analysis of colloid crystals in dilute suspensions*, J. Chem. Phys. **86**, 6502-6505 (1987).
- [142] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München Wien (1991).
- [143] H. Weintraub, M. Ashburner, P. N. Goodfellow, H. F. Lodish, C. J. Arntzen, P. W. Anderson, T. M. Rice, T. H. Geballe, A. R. Means, H. M. Ranney, T. R. Cech, R. R.

- Colwell, H. R. Bourne, B. Richter, I. M. Singer, P. Marrack, D. T. Fearon, A. Penzias, A. J. Bard, W. F. Brinkman, P. A. Marks, B. Vogelstein, K. W. Kinzler, J. M. Bishop, R. N. Zare, G. Schatz, S. J. Benkovic, H. B. Gray, J. S. Valentine, P. J. Crutzen, D. W. Choi, S. Nakanishi, S. M. Kosslyn, J. I. Brauman, D. C. Rees, W. J. Brill, J. Schell, R. Luhrmann, C. L. Will, W. Wulf, G. J. Vermeij, K. J. Arrow, N. J. Smelser, D. L. Anderson, P. H. Abelson: *Through the glass lightly*, *Science* **267**, 1609-1618 (1995).
- [144] S. Nesper, T. Palberg, C. Bechinger, P. Leiderer: *Finite-Size Effects on the Closest Packing of Hard Spheres*, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2348-2351 (1997).
- [145] W. C. K. Poon, P. Pusey: *Phase transition of spherical colloids*, in: M. Baus et al.: *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transition in Complex Fluids*, 3-51, Kluwer Academic Publishers, Amsterdam (1995).
- [146] T. Palberg: *Crystallization kinetics of repulsive colloidal spheres*, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, R323-R360 (1999).
- [147] P. Bartlett, W. van Meegen: in: A. Metha (Hrsg.) *Granular Matter*, Springer, New York, 195-257 (1994).
- [148] T. A. Witten: *Insights from soft condensed matter*, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 367-373 (1999).
- [149] K. Schätzel: *Light scattering – Diagnostic Methods for Colloidal Dispersions*, *Adv. Coll. Int. Sci.* **64**, 309-332 (1993).
- [150] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand, A. Loidl: *Relaxationsdynamik in Gläsern*, *Phys. Bl.* **56**(6), 35-41 (2000).
- [151] H. J. Schöpe, T. Palberg: *A different route into the amorphous state*, unveröffentlicht.
- [152] A. T. Skjeltrop, P. Meakin (1988), *Nature* **335**, 424 (1988).
- [153] P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov, N. D. Denkov, K. Nagayama: , *J. Coll. Int. Sci.* **167**, 47 (1994).
- [154] O. D. Veleev, N. D. Denkov, V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky, K. Nagayama: *Capillary Image Forces II. Experiment*, *J. Coll. Int. Sci.* **167**, 66-73 (1994).
- [155] J. C. Crocker, D. G. Grier: *Interactions and Dynamics in Charge-Stabilized Colloids*, *MRS Bulletin* **23** (10), 24-31 (1998).
- [156] C. Murray: *Phases of Thin Layers*, *MRS Bulletin* **23** (10), 33-38 (1998).
- [157] A. van Blaaderen: *From the de Broglie to Visible Wavelengths: Manipulating Electrons and Photons With Colloids*, *MRS Bulletin* **23** (10), 39-43 (1998).
- [158] S. A. Asher, J. Holtz, J. Weissman, G. Pan: *Mesoscopically Periodic Photonic-Crystal Materials for Linear and Nonlinear Optics and Chemical Sensing*, *MRS Bulletin* **23** (10), 44-50 (1998).
- [159] H. Richter, T. Schimmel, Karlsruhe (1999).
- [160] A. Winnik: , *Curr. Opn. Coll. Int. Sci.* **2**, 192 (1997).
- [161] S. Nesper, P. Leiderer, T. Palberg: , *Progr. Coll. Poly. Sci.* **102**, 194 (1997).

-
- [162] K. Zahn, R. Lenke, G. Maret: *Two-Stage Melting of Paramagnetic Colloidal Crystals in Two Dimensions*, Phys. Rev. Lett. **82**, 2721-2724 (1999).
- [163] J. C. Crocker, D. G. Grier: *Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies*, J. Coll. Int. Sci. **179**, 298-310 (1996).
- [164] W. van Meegen: , Transport Theory and Statistical Physics **24**, 1017-1051 (1995).
- [165] P. G. Bolhuis, D. A. Kofke: *Monte Carlo study of freezing of polydisperse hard spheres*, Phys. Rev. E **54**, 634-643 (1994).
- [166] S. K. Lai, W. J. Ma, W. van Meegen, I. K. Snook: *Liquid-glass transition phase diagram for concentrated charge-stabilized colloids*, Phys. Rev. E **56**, 766-769 (1997).
- [167] B. J. Ackerson: Physica A **128**, 221- (1983).
- [168] A. Meller, J. Stavans: *Glass transition and phase diagrams of strongly interacting binary colloidal mixtures*, Phys. Rev. Lett. **68**, 3646-3649 (1992).
- [169] I. Moriguchi, K. Kawasaki, T. Kawakatsu: J. Phys II France **3**, 1179- (1993).
- [170] R. K. Bowles, R. J. Speedy: *Five discs in a box*, Physica A **262**, 76-87 (1999).
- [171] Z. T. Németh, H. Löwen: *Freezing and glass transition of hard spheres in cavities*, Phys. Rev. E **59**, 6824-6829 (1999).
- [172] R. Bubeck, S. Naser, C. Bechinger, P. Leiderer: , Progr. Coll. Poly. Sci. **110**, 41 (1998).
- [173] A. K. Arora, B. V. R. Tata: , Adv. Coll. Int. Sci. **78**, 49 (1998).
- [174] M. Arndt, R. Stannarius, W. Gorbatschow, F. Kremer: *Dielectric investigations of the dynamic glass transition in nanopores*, Phys. Rev. E **54**, 5377-5390 (1996).
- [175] M. Arndt, R. Stannarius, H. Groothues, E. Hempel, F. Kremer: *Length Scale of Cooperativity in the Dynamic Glass Transition*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2077-2080 (1997).
- [176] J. Zhu, M. Li, R. Rogers, W. Meyer, R. H. Ottewill, STS-73 Space Shuttle crew, W. B. Russel, P. M. Chaikin: *Crystallization of hard-sphere colloids in microgravity*, Nature **387**, 883-885 (1997).
- [177] J. E. Hug, F. van Swol, C. F. Zukoski: *The Freezing of Colloidal Suspensions in Confined Spaces*, Langmuir **11**, 111-118 (1995).
- [178] J. J. Magda, M. Tirrell, H. T. Davis: *Molecular dynamics of narrow, liquid-filled pores*, J. Chem. Phys. **83**, 1888-1901 (1985).
- [179] F. Burmeister, J. Boneberg, P. Leiderer: *Mit Kapillarkräften zu Nanostrukturen*, Phys. Bl. **56**(4), 49-51 (2000).
- [180] W. J. Ma, J. R. Banavar, J. Koplik: *A molecular dynamics study of freezing in a confined geometry*, J. Chem. Phys. **97**, 485-492 (1992).
- [181] V. M. Bedanov, F. M. Peeters: *Ordering and phase transitions of charged particles in a classical finite two-dimensional system*, Phys. Rev B **49**, 2667-2676 (1994).
- [182] A. Ashkin, Phys. Rev. Lett **24**, 156, (1970).

- [183] David G. Grier: *Optical Tweezers in Colloid and Interface Science*, Curr. Opinion Coll. Int. Sci. **2**, 264-270 (1997).
- [184] <http://griergroup.uchicago.edu/~grier/> <http://atom.harvard.edu/~tweezer/>
<http://stm1.chem.psu.edu/>
- [185] <http://www.bohlender.de>