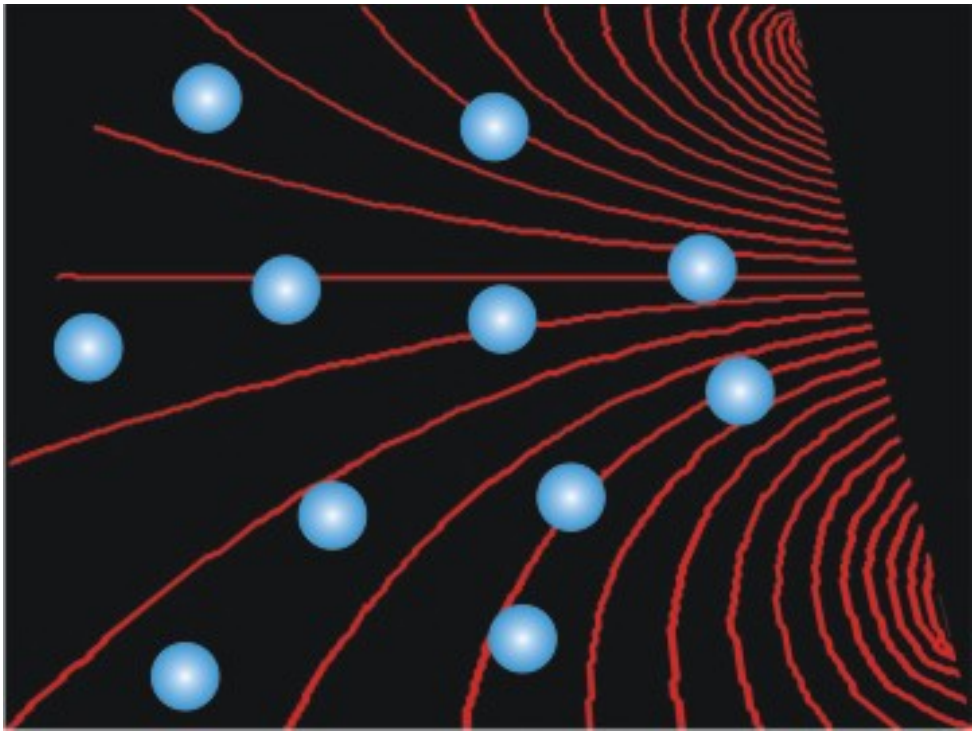
KOLLOIDE IN EXTERNEN ELEKTRISCHEN UND MAGNETISCHEN FELDERN

JINYU ZHAO



Kolloide in externen elektrischen und magnetischen Feldern

Fachbereich Elektrotechnik und Informatik der
Universität Siegen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaft

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Jinyu Zhao

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Peter Haring Bolívar
2. Gutachter: Prof. Dr.-Nat. Hans-Jürgen Butt

durchgeführt am
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
unter der Betreuung von:
PD Dr.-Phil. Doris Vollmer
Dr.-Nat. Günter Auernhammer

Widmung

Mit dieser Arbeit möchte ich meinen Eltern ganz herzlich danken, dass sie mir meine Ausbildung ermöglicht haben und mir immer zur Seite standen.

Mein besonderer Dank ist an meine Frau Danyang Xu gerichtet, die mich auch im privaten Bereich geduldig unterstützt und mir ermöglicht hat, die nötige Zeit für die Anfertigung dieser Arbeit zu finden.

Dankbar denke ich auch an meine Großmutter zurück, die am 05. Juni 2010 verstorben ist. Die fröhliche Zeit in meiner Kindheit, die ich bei ihr verbracht habe, werde ich nie vergessen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre Unterstützung zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hans-Jürgen Butt für die Aufnahme am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPI-P), für die Möglichkeit, ein so spannendes Thema zu bearbeiten, für das allzeit freundschaftliche und förderliche Arbeitsklima und für die stets hilfreichen Diskussionen und Ratschläge.

Bei Herrn Prof. Dr. Peter Haring Bolívar bedanke ich mich für die Zulassung als Doktorand im Fachbereich Elektrotechnik und Informatik an der Universität Siegen und für die freundlichen und interessanten Diskussionen.

Frau Dr. Doris Vollmer danke ich für die intersive Betreuung und bereitwillige Unterstützung in wissenschaftlichen und organisatorischen Angelegenheiten, für die immer wertvollen Diskussionen und geduldige Beantwortung aller Fragen, für Ratschläge und Hinweise zur Anfertigung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ferner Herrn Dr.-Nat. Günter Auernhammer, der mich mit vielen theoretischen Überlegungen, anregenden Ideen und wertvollen Ratschlägen unterstützt hat.

Prof. Dr. Thomas. Palberg und seiner Arbeitsgruppe danke ich für hilfreiche Diskussionen und experimentelle Unterstützung.

Frau Dr. Beate Ullrich bin ich sehr dankbar für wissenschaftliche Diskussionen, insbesondere für das sorgfältige und geduldige Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit.

Für die Bildverarbeitung möchte ich Frau Danyang Xu und Herrn Nobert Höhn, für die Probenanfertigung und Konstruktion Herrn Stefan Geiter, für die konfokalen Aufnahmen Herrn Marcel Roth, für die technische Unterstützung und Kolloidsynthese Frau Dr. Maria D'Acunzi, Frau Gabriele Schäfer und Herrn Philip Lellig, für die Einweisung in die Benutzung der techni-

schen Anlagen Frau Gabi Herrmann und Frau Natalie Horn, für die sehr hilfreichen Hinweise zur fotolithographischen Herstellung von Mikrokanälen Herrn Dr. Hoi Nok Tsao und Herrn Christian Kreuter (Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Paul Leiderer im Fachbereich Physik an der Universität Konstanz) und Frau Dr. Aránzazu del Campo danken.

Außerdem gilt mein Dank Herrn Dr. Heiko Schäfer (Arbeitsgruppe von Prof. Peter Haring Bolívar) für die immer freundlichen Unterstützungen aller Art.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des MPI-P und insbesondere des AK Butt danke ich für die gute Zusammenarbeit, ihre Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Mainz, den 29. Juli 2010

Abstract

Colloids play an important role in research. They are used both as test objects and as investigation tools in many different fields, such as optics, micro- and nanoelectronics, microfluidics, automobile and petrol industry etc. In fundamental research, colloidal suspensions serve as models for atomic and molecular systems. One aspect that has been intensively studied is the phase behavior of colloids, including crystallization. Many experimental methods have been developed to modify their interactions and motion, and thereby to control or induce phase transitions. These developments also offer the possibility to gain a better understanding of defect dynamics, which is essential to improve material production.

In the current work, I investigated suspensions of solid colloids (also called particles) in external electric and magnetic fields.

External fields modify the interactions of colloids among themselves and with the solvent and are therefore a classical approach to study non-equilibrium behavior. In the present thesis, I studied non-equilibrium effects of high electric field gradients on the motion of PMMA particles in a density-matched solvent in an electric bottle. Due to the inhomogeneous distribution of the dielectrophoretic force (DEP-force) a zone depleted of colloids formed in the region of the electrode edge shortly after switching on the electric voltage. Later the front of migrating colloids developed into a wave-like form. This instability resembles the Rayleigh-Taylor-Instability. It does not depend on frequency but on field strength.

Whereas the interplay between dielectric force and hydrodynamics described above happens on the scale of $100\,\mu\mathrm{m}$, the electric bottle also enables to gradually increase the concentration of colloids to a value sufficient for crystallization. I investigated the local rheological and dynamic propertied of coexisting fluid and crystalline phases of PMMA colloid suspensions by dragging magnetic colloids through these two phases using magnetic fields.

In the crystalline phase a minimum force („pinning-force“) is necessary to induce motion of magnetic colloids which depends on the interaction between colloids within the crystal. According to my experiments, the pinning-force depends on colloid concentration and colloidal interactions. No pinning-force was found in the fluid phase. Due to their strong interactions, magnetic particles may aggregate and form chains even in dilute solutions (later called trains). While being pulled across the crystal-liquid phase boundary, magnetic chains with different number of single colloids (6 to 10) show the same velocity at corresponding distance to the

phase boundary. Thus, magnetic colloid trains in colloidal suspensions rheologically behave as cylinders.

I also studied the dynamic properties of crystals of PMMA colloids in two dimensions by repeatedly rotating magnetic colloid trains. Crystal lattices far from the colloid trains only elastically deformed, visible as synchronous vibration without melting while the magnetic colloid trains were oscillating. The influence of the colloid trains on the motion of surrounding colloids exponentially decreases with distance according to the Lindemann parameter. Rotation of colloid chains did not cause PMMA colloids to lose their crystalline order. The crystal melted when a colloid train was pulled through a crystalline matrix. According to time- and space resolved laser scanning confocal microscopy, the colloids took less than 2 minutes to recrystallize.

This results show that colloidal probe of complex shape not only give information on microrheological properties, but are also suitable for studying defects dynamics.

Wall effects and confinement become increasingly important in colloidal suspensions in microfluidic applications. To address the influence of these aspects, I studied colloid motion and distribution in micro-channels under the influence of electric DC fields. The confinement imposed by these channels, which limits motion almost to one dimension, can also be viewed as an external field. Micro-channels were fabricated using optical lithography and the process was optimized. Both the migration velocity and the packing density of colloids depend on channel shape. It turned out that in electric fields colloids in microchannels are driven by electroosmosis rather than electrophoresis. In contrast, gravity driven colloid motion depends on the local packing density of the colloids and on the slope (tilting angle) of the channel. At sufficient packing density I also observed separation of colloid and solvent streams. All of these phenomena may be relevant in processes carried out in microfluidic channels, and the quantitative results presented here may contribute to optimization.

Kurzfassung

Kolloide spielen eine wichtige Rolle in der Forschung. In vielen Anwendungsgebieten, beispielsweise Optik, Mikro- und Nanoelektronik, Mikrofluidik, Automobilindustrie, Mineralölindustrie, dienen sie sowohl als Testsubstanzen als auch „Werkzeug“, um grundlegende Vorgänge zu erforschen. In der Grundlagenforschung dienen kolloidale Suspensionen als Modelle für atomare und molekulare Systeme. Ein intensiv erforschter Aspekt ist das Phasenverhalten von Kolloiden, inklusive Kristallisation. Viele experimentelle Methoden wurden entwickelt, um Bewegung und Wechselwirkungen von Kolloiden zu manipulieren und dadurch Phasenübergänge zu steuern oder zu induzieren. Diese Entwicklungen ermöglichen auch, das Verständnis der Defektdynamik zu verbessern. Dies ist wichtig für Produktion und Halbbarkeit vieler Materialien.

In der vorliegenden Arbeit habe ich Suspensionen aus festen Kolloiden (auch als Partikel bezeichnet) in externen elektrischen und magnetischen Feldern studiert.

Externe Felder modifizieren die Wechselwirkungen der Kolloide untereinander sowie zwischen Kolloiden und Lösungsmittel und sind daher eine klassische Methode für Untersuchungen an dem Verhalten im Nichtgleichgewicht. In dieser Arbeit habe ich die Bewegung von Kolloiden aus **P**oly**m**ethyl**m**eth**a**crylat (PMMA) in einem dichteangepassten Lösungsmittel in **di**elektro**p**horetischer Flasche (DEP-Flasche, engl. „electric bottle“) mittels hoher Gradienten der elektrischen Felder im Nichtgleichgewicht untersucht. Aufgrund der inhomogenen Verteilung der dielektrophoretischen Kraft (DEP-Kraft) bildete sich kurz nach dem Anschalten des elektrischen Feldes am Rand der Elektroden eine an Kolloiden verarmte Zone (Verarmungszone) aus. Später entwickelte die Front der wandernden Kolloide eine wellige Form. Diese Instabiliät ähnelt Rayleigh-Tayler-Instabilität. Sie hängt nicht von der Feldfrequenz sondern von der Feldstärke ab.

Während dieses Wechselspiel zwischen DEP-Kraft und Hydrodynamik auf einer Längenskala von etwa $100\,\mu\mathrm{m}$ stattfindet, eignet sich die DEP-Flasche auch dazu, die lokale Kolloidkonzentration zu erhöhen, bis Kristallisation eintritt. In den resultierenden koexistierenden flüssigen und kirstallinen Phasen von kolloidalen Suspensionen habe ich lokale rheologische und dynamische Eigenschaften untersucht. Magnetische Kolloide wurden dafür als Sonden mittels magnetischer Felder durch die jeweiligen Phasen gezogen.

Um die magnetischen Kolloide in Bewegung zu setzen, ist in der kristallinen Phase eine minimale Kraft („Pinning-Kraft“) erforderlich. Nach meinen Ergebnissen hängt diese von den

Wechselwirkungen zwischen Kolloiden also auch von der Kolloidkonzentration ab. In der flüssigen Phase wurde keine „Pinning-Kraft“ gefunden. Aufgrund ihrer starken magnetischen Wechselwirkung können magnetische Kolloide aggregieren und auch in verdünnten Lösungen Ketten (Züge) bilden. Beim Passieren der Flüssig-Kristall-Grenzfläche bewegten sich Kolloidzüge mit unterschiedlicher Anzahl magnetischer Kolloide (6 - 10) mit fast identischer Geschwindigkeit bei etwa gleichem Abstand zur Grenzfläche. Demnach verhalten sich magnetische Kolloidzüge in kolloidalen Suspensionen im Wesentlichen wie zylindische Objekte.

Durch wiederholte Drehung magnetischer Kolloidzüge in der Horizontalen habe ich die dynamischen Eigenschaften von Kristallen aus PMMA-Kolloiden auch in zwei Dimensionen studiert. Während der Drehung verformten sich die Kristallgitter weit entfernt von den Kolloidzügen nur elastisch - erkennbar durch synschrone Vibration - , ohne zu schmelzen. Eine Analyse des Lindemann-Parameters ergab, dass der Einfluss der Kolloidzüge auf die Bewegung der umgebenden Kolloide bei zunehmendem Abstand zum Drehzentrum exponentiell abfällt. Die kristalline Anordnung der PMMA-Kolloide ging bei der Drehung der Kolloidzüge nicht verloren, während das Durchziehen eines Kolloidzuges durch eine kristalline Matrix lokales Schmelzen induzierte. Zeit- und Ortsaufgelöste konfokale Mikroskopie zeigte, dass die PMMA-Kolloide weniger als 2 Minuten benötigten, um zu rekristallisieren.

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass kolloidale Sonden von komplexer Form (Kolloidzüge) nicht nur für die Untersuchung der mikrorheologischen Eigenschaften kolloidaler Suspensionen, sondern auch für Studium der Defektdynamik besonders geeignet sind.

In mikrofluidischen Anwendungen kolloidaler Suspensionen gewinnen Wandeffekte und räumliche Einschränkung der Bewegung an Einfluss. Um diesen Aspekt zu untersuchen, habe ich die Bewegung und Verteilung der Kolloide in elektrischen Gleichspannungfeldern in Mikrokanälen verfolgt. Durch die geometrische Einschränkung der Kanäle wird die Kolloidmigration nahezu auf eine Dimension limitiert, was man als ein externens Feld ansehen kann. Mikrokanäle wurde mittels optischer Lithographie hergestellt und der Prozess optimiert. Sowohl die Geschwindigkeit als auch die Packungsdichte hängen von der Kanalform ab. Wie sich herausstellte, wurde nach Anschalten des elektrischen Feldes die Kolloide vorwiegend durch Elektroosmose statt Elektrophorese angetrieben. Im Vergleich dazu hängt die durch Gravitation verursachte Kolloidbewegung von der lokalen Packungsdichte und dem Neigungswinkel des Kanals ab. Bei hinreichender Kolloidkonzentration wurde eine Separation der Kolloide von der Wasserströmung beobachtet. Die quantitativen Resultate zu diesen Phänomenen ermöglichen uns, das kolloidale Verhalten in der komplexen Situationen in Mikrofluidik zu verstehen und mikrofluidische Anwendungen zu optimieren.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung i

Abstract iii

Kurzfassung v

1 Einleitung 1

1.1 Kolloide . . . 1
1.2 Kolloide in der Forschung und Entwicklung . . . 2
1.2.1 Anwendungsorientiert . . . 2
1.2.2 Modell der atomaren Welt . . . 2
1.3 Vergleichbare Systeme . . . 4
1.4 Die vorliegende Arbeit . . . 5
1.4.1 Organisation der Arbeit . . . 6

2 Grundlagen 7

2.1 Freie Enthalphie und chemisches Potential . . . 8
2.2 Wechselwirkung in kolloidalen Suspensionen . . . 9
2.2.1 Elektrische Doppelschicht . . . 9
2.2.2 Elektrostatische Wechselwirkung . . . 12
2.2.3 Van-der-Waals-Kräfte . . . 13
2.2.4 DLVO-Theorie . . . 14
2.2.5 Sterische und Verarmungswechselwirkung . . . 16
2.3 Phasenverhalten kolloidaler Suspensionen . . . 18
2.4 Bewegungsmechanismen von suspendierenden Kolloiden . . . 20
2.4.1 Gravitation und Reibung . . . 20
2.4.2 Brownsche Molekularbewegung und Diffusion . . . 21
2.4.3 Elektroosmose und Elektrophorese . . . 22
2.4.4 Dielektrophorese und Magnetophorese . . . 25

3 Stand der Forschung 29

3.1 Entwicklung der Kolloidwissenschaft . . . 30

3.1.1 Vielfältige Kolloide . . . 31
3.1.2 Neue Untersuchungsmethoden . . . 32
3.2 Steuerung kolloidaler Phasen mittels chemischer Verfahren . . . 34
3.3 Manipulation von Kolloiden mittels physikalischen Methoden . . . 35
3.4 Elektrische Felder . . . 36
3.4.1 Dielektrophorese . . . 36
3.4.2 Dielektrophoretische Flasche für Kolloidmanipulation . . . 38
3.4.3 Elektrophorese und Elektroosmose . . . 39
3.5 Magnetische Felder . . . 42
3.6 Kolloide in eingeschränkten Geometrie . . . 45
3.6.1 Phasenverhalten in 2D . . . 46
3.6.2 Kolloide in Kanälen . . . 47

4 Lokalisierte Instabilität der Kolloidbewegung in der dielektrophoretischen Flasche 51
4.1 Messzellenreinigung . . . 51
4.2 Dielektrophoretische Flasche . . . 53
4.3 Numerische Beschreibung des elektrischen Feldes . . . 56
4.4 Das kolloidale System . . . 60
4.5 Die kolloidale Verarmungszone . . . 61
4.6 Lokalisierte Instabilität - eine Rayleigh-Taylor-ähnliche Instabilität . . . 66
4.6.1 Experimentelle Beobachtung . . . 66
4.6.2 Rayleigh-Taylor-Instabilität . . . 71
4.7 Schlussfolgerung . . . 73

5 Defektdynamik im Kolloidsystem 75
5.1 Die Materialien . . . 76
5.1.1 Fluoreszent markierte PMMA-Kolloide . . . 76
5.1.2 Magnetische Kolloide . . . 77
5.1.3 Die kolloidalen Suspensionen . . . 78
5.2 Kelvinkraft auf magnetische Kolloide . . . 79
5.2.1 Berechnung der Kelvinkraft . . . 79
5.2.2 Vermessung der Magnetfelder . . . 79
5.3 Kristallisation von PMMA-Kolloiden . . . 81
5.3.1 Kristallisation durch dielektrophoretische Kompression . . . 81
5.3.2 Lichtstreuung an unmarkierten PMMA-Kolloiden . . . 83
5.3.3 Direkte Aufnahme kristalliner Struktur mittels LSCM . . . 87

5.4 Dynamische Untersuchung 88
5.4.1 Flüssige Phase kolloidaler Suspension 88
5.4.2 Kolloidale Kristalle aus Weichkugeln 94
5.5 Zusammenfassung mit offenen Fragen 107

6 Verhalten von Kolloiden in eingeschränkter Geometrie unter dem Einfluss elektrischer Felder 109
6.1 Kolloidale Suspension 110
6.2 Lithographische Prozesse zur Herstellung von Mikrokanälen 110
6.3 Aufbau der EP-Zelle 118
6.4 Elektrisches Feld entlang des Kanals 120
6.5 Kolloide in rechteckigen Kanälen 122
6.5.1 Strommessung 123
6.5.2 Äquivalente Leitung des dynamischen Models 124
6.6 Kolloide in keilförmigen Kanälen 126
6.6.1 In Gravitationsfeldern 126
6.6.2 In elektrischen Feldern 131
6.7 Diskussion und Zusammenfassung 133

7 Zusammenfassung 137

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis 143

Literaturverzeichnis 152

Wissenschaftliche Beiträge 168

Lebenslauf 170

1 Einleitung

1.1 Kolloide

Kolloide sind keine Fremden in unserem Leben, sondern überall im Alltagsleben zu finden. Zu den kolloidalen Systemen gehören z. B. Milch, Mayonnaise, Schaum, Gesichtscreme, Wandfarbe, Rauch usw.

Trotz verschiedenster Formen der Kolloide, versteht man in der Physik unter Kolloiden Teilchen oder Tröpfchen, die in einem anderen Medium gut dispergierbar sind. Die Größe eines einzelnen Kolloids liegt normalerweise zwischen $2\,\mathrm{nm}$ und $10\,\mu\mathrm{m}$. Basierend auf dieser Definition werden kolloidale Systeme auch als kolloidale Dispersionen bezeichnet. Typischerweise besteht eine kolloidale Dispersion aus zwei Phasen: der dispersen Phase (Dispergens) und der kontinuierlichen Phase (Medium). In einer kolloidalen Dispersion kann ein Festkörper, eine Flüssigkeit oder ein Gas sowohl die disperse Phase als auch das Dispersionsmedium sein. In Tabelle 1.1 sind die unterschiedlichen Kolloiddispersionen sowie einige zugehörige Beispiele aufgelistet [1, 2].

Dispergens	Medium	Beispiele
Festkörper	Gas	Rauch, Isolierschaum
Festkörper	Flüssigkeit	Wandfarbe, Tinten, Blut
Festkörper	Festkörper	Preiselbeere Glas
Flüssigkeit	Gas	Nebel
Flüssigkeit	Flüssigkeit	Milch, Mayonnaise
Flüssigkeit	Festkörper	Opal, Silikatgel
Gas	Gas	keine (alle Gase sind mischbar)
Gas	Flüssigkeit	Schaum des Feuerlöschers
Gas	Festkörper	Styropor, Aerogel

Tabelle 1.1: Klassifikation kolloidaler Dispersionen

Kolloide finden sehr viele Anwendungen in unserer modernen Gesellschaft. In der Papierindustrie verwendet man Kolloide, um bestimmte Eigenschaften von Papieren (z.B. Farbe und Oberflächeneigenschaften) zu erzielen. Als farbige Kolloide bilden Pigmente einen wichtigen Bestandteil in Tinten und Autolacken. In Zahnpasten werden Nanokolloide (wie z.B. Titandi-

oxide) eingesetzt, um die Reibungseigenschaft von Zahnpasten zu verbessern.

1.2 Kolloide in der Forschung und Entwicklung

1.2.1 Anwendungsorientiert

Aufgrund ihrer Größe können Kolloide mit sichbarem Licht (Wellenlängen 300 bis $700\,\mathrm{nm}$) wechselwirken. Deshalb sind Kolloide in der Optik von großer Bedeutung. Zum Beispiel lassen sich photonische Kristalle (z.B. Opal) aus Kolloiden herstellen [3, 4]. Basierend auf modernen Techniken (z.B. holographische Beugungsgitter) können Photokristalle in verschiedenen Formen hergestellt werden [5]. Durch Einführung von Defekten bzw. einer defekten Lage lassen sich die optischen Eigenschaften photonischer Kristalle gezielt verändern, so dass neue Bauelemente mit besonderen optischen Eigenschaften hergestellt werden können, wie z.B. ein Bandpass für Lichtstrahlen mit einer bestimmten Wellenlänge [6].

Geladene Kolloiden können genutzt werden, um elektrophoretische Bildschirme herzustellen, die z.B. in der Herstellung einer elektrischen Zeitung einsetztbar sind [7].

In der Mikrofluidik werden Kolloide oft als Modellobjekte eingesetzt. Beispielsweise kann ein System aus Kolloiden und schmalen Kanälen als Modell des menschlichen Blutflusses angesehen werden. Werkstoffe (auch in Kolloidform) voneinander zu trennen bildet einen wichtigen Bereich des Umweltschutzes, und einen Schwerpunkt in der Mikrofluidik. In der Forschung ist man in der Lage, verschiedene Kolloide voneinander zu trennen.

In elektrischen bzw. magnetischen Feldern können Kolloide aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung Strukturen z.B. Ketten ausbilden. Dies ermöglicht, die rheologischen Eigenschaften einer kolloidalen Suspension zu verändern, was als Elektro- bzw. Magnetorheologie bezeichnet wird. Basierend auf diesem Prinzip werden elektrisch bzw. magnetisch schaltbare Dämpfer in der Fahrzeugindustrie eingesetzt.

Liegt der Durchmesser eines Kolloids bei wenigen Nanometern, werden die elektronischen Energiebänder diskret [8]. Dieses quantenphysikalische Phänome ermöglicht, z.B. einzelne Elektronen durch Steuerung einer externen Spannung auf das Kolloid zu transportieren und dort zu speichern. Diesem Prinzip zufolge könnte man Transistoren aus einzelnen Nanokolloiden und Nanoelektroden aufzubauen (Einzel-Elektron-Transistor, engl. single electron transistor), um leistungsfähigere Festplatten herzustellen [9].

1.2.2 Modell der atomaren Welt

Werkstoffe aus Atomen befinden sich in verschiedenen Zuständen: Gasphase, Flüssigphase, kristalline Phase und glasartige Phase. Unter bestimmten Bedingungen, z.B. einer Tempera-

turänderung, geht ein atomares System von einer Phase in eine andere Phase über. Dies ist als Phasenübergang bekannt. Wir wissen bereits vieles über Phasenübergänge. So brauchen Kristalle, wie Eis, zum Schmelzen zusätzliche Wärmezufuhr, oder eine Legierung schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur als deren zugrundeliegenden Komponenten. Allerdings sind bisher viele Fragen über die Dynamik beim Phasenübergang unzureichend verstanden, beispielsweise: wie entstehen bei Herstellung von Metallen die Defekte? Wie kann man diese Defekte vermeiden, oder gezielt einführen? Aufgrund der extrem kleinen Dimension der Atome (etwa $10^{-10}\,\mathrm{m}$) ist der dynamische Prozess einzelner Atome experimentell nicht beobachtbar.

Wie atomare Systeme, weisen auch kolloidale Systeme verschiedene Phasen auf [10, 11]. Mikrometergroße Feststoff-Kolloide (Partikel) können dank ihrer Größe mittels optischer Verfahren (z.B. normaler optischer oder konfokaler Mikroskopie, Lichtstreuung) beobachtet werden. Andererseits sind sie klein genug, sodass sie durch thermische Energie (k_BT) angetrieben werden. Deshalb werden Suspensionen aus mikrometergroßen Feststoff-Kolloiden oft als Modellsysteme eingesetzt, um ein besseres Verständnis der Dynamik in atomaren Systemen zu erzielen [12, 13, 14, 15]. Im Vergleich zu atomaren Systemen besitzen kolloidale Suspensionen einen weiteren wesentlichen Vorteil: während Wechselwirkungen zwischen Atomen kaum beeinflußbar sind, kann man in kolloidalen Suspensionen die Wechselwirkungen mittels verschiedener Verfahren manipulieren. Vor allem lassen sie sich durch gezielte Oberflächenmodifizierung und Wahl des pH-Wertes chemisch verändern. Ohne großen Aufwand kann die räumliche Anordnung der Kolloide durch externe Felder (elektrische, magnetische, optische, rheologische oder durch räumliche Einschränkungen) gesteuert werden [16]. Beispielsweise wurden in elektrischen Feldern zahlreichende Phasen nachgewiesen [17]. In Abbildung 1.1 ist die Kolloidkonzentration (ϕ) gegen die Stärke eines elektrischen Wechselfelds E_{rms} dargestellt. Falls kein externes Feld vorhanden ist, bewirkt eine Erhöhung von ϕ, dass das System von einer fluiden über eine kubisch-raumzentrierte (bcc) in eine kubisch-flächenzentrierte (fcc) Phase übergeht [10] (Details siehe Kapitel 2). Da ein angelegtes externes elektrisches Feld elektrische Dipole in den Kolloiden induziert, wechselwirken die Kolloide im Fall $E_{rms} \neq 0$ zusätzlich durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Deshalb kann eine Zunahme der Feldstärke einen Phasenübergang induzieren. Bei konstantem ϕ von ≈ 0 bewirkt die Zunahme der Feldstärke den Phasenübergang fcc zunächst in eine raumfüllungstetragonale Phase (engl. space-filling tetragonal). Steigt die Feldstärke weiterhin über eine gewisse Grenze (so etwa $E_{rms} \approx 0,43\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$, bilden die Kolloide eine tetragonal-raumzentrierte-Struktur aus (engl. body-centred tetragonal).

Die Manipulation der Kolloide ermöglicht uns, detailliertere Kenntnisse über kolloidale Suspensionen zu erzielen. Aber sind die Kenntnisse aus der kolloidalen Welt nützlich in atomaren Systemen?

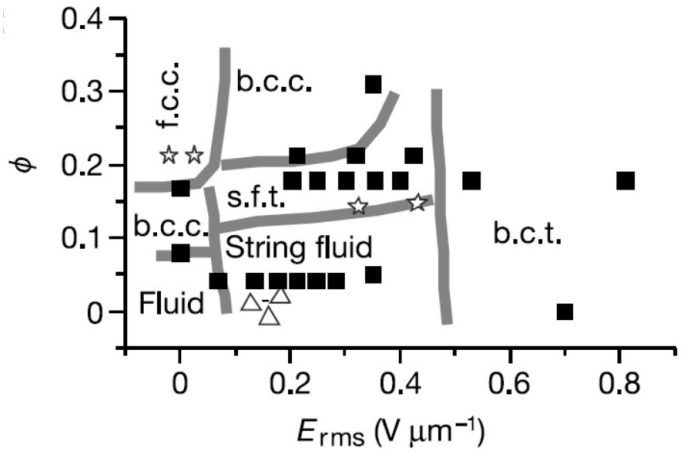


Abbildung 1.1: Mittels externer elektrischer Felder lässt sich das Phasenverhalten in kolloidalen Suspensionen manipulieren (Abbildung aus [17]). In der Abbildung ist die Volumenkonzentration der kolloidalen Suspension (ϕ) gegen die effektive elektrische Feldstärke E_{rms} dargestellt. Unter dem Einfluss der elektrischen Felder bilden die Kolloide verschiedene Strukturen bei der entsprechenden Volumenkonzentration aus: Fluid, kubisch-raumzentrier („bcc“für body centered cubic), kubisch-flächenzentriert („fcc“ für face centered cubic), Ketten-Flüssigkeit (engl. String fluid), raumfüllungstetragonal (engl. „s.f.t.“, für space-filling tetragonal), tetragonal-raumzentriert („bct“ für body-centred tetragonal).

1.3 Vergleichbare Systeme

Obwohl verschiedene Phasen und Phasenübergänge auch in kolloidalen Suspensionen beobachtet wurden, ist nicht offensichtlich, dass kolloidale Systeme nützliche Modell für atomare Systeme bilden. Dafür ist erforderlich, dass quantitative Beziehungen zwischen beiden Systemen existieren, mit deren Hilfe man die Kenntnisse aus kolloidalen Systemen auf atomare Systeme übertragen kann.

Diese Forderung ist keinesfalls einfach, da die Wechselwirkungen in beiden Systemen so unterschiedlich sind. Sie unterscheiden sich in der Art wie auch in der Reichweite bzw. der Stärke. Im Kristall aus Atomen beträgt die Bindungsenergie 1 bis $12\,\mathrm{eV}$ [18], was dem 40 bis 470 Fachen der thermischen Energie k_BT entspricht. Die Bindungslänge liegt bei wenigen Angström. Dagegen beträgt der Zwischenraum in kristallinen Suspensionen in der Regel mehr als $10\,\mathrm{nm}$. Kolloidkristalle können durch thermische Energie zerstört bzw. verformt werden.

Trotz dieser Schwierigkeit zeigten Schall et al., dass ein quantitativer Vergleich möglich ist [19, 20]. Mittels der Kombination der Laserdiffraktionsmikroskopie und konfokaler Mikroskopie konnten sie die Dislokationsdynamik im kolloidalen Kristall aus Silikat-Partikeln visualisieren. Mittels einer Stichnadel wurden Dislokationen im Kristall verursacht. Dieser dynamische

Prozess wurde mikroskopisch untersucht. Die durch die Stichnadel hervorgerufene maximale elastische Deformation betrug ungefähr 0,8 fache des Kontaktradiuses unterhalb der Nadel. Dies stimmt mit der Hertzschen Theorie für atomare Systeme gut überein [21]. Schall et al. verglichen ihre Ergebnisse mit Arbeiten, in denen Dislokationen in kristallinen atomaren Substraten mittels der Nadel des Rastkraftmikroskops (engl. atom force microscope, AFM) induziert wurden. [22, 23, 24]. Sie argumentierten, dass die Unterschiede zwischen den beiden Systemen eine Differenz der Dislokationsenergie von $\approx 10^8$ bewirkt. Trotz dieses enormen Unterschieds zeigen beide Systeme ein vergleichbares Verhältnis zwischen der Dislokationsenergie und der Scherverformung.

Nicht nur in kristallinem Zustand, sondern auch beim Glasübergang liegt eine Vergleichbarkeit zwischen kolldidalen und atomaren Systemen, wie Voigtmann und Poon berichteten [25, 26].

1.4 Die vorliegende Arbeit

Um das Verhalten kolloidaler Dispersionen besser zu verstehen, insbesondere unter dem Einfluss externer Felder, wurde im Jahr 2000 ein **S**onder**f**orschungs**b**ereich (SFB) der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu dem Thema eingereichtet. Die vorliegende Arbeit ist an diesem SFB TR6 „Physik von kolloidalen Dispersionen in äußeren Feldern“ (engl. Physics of Colloidal Dispersions in External Fields) in zwei Projekten beteiligt (B1 und B7).

Im Projekt B1 (siehe Kapitel 6) werden elektrokinetische Phänomenen in nahezu eindimensionalen geometrischen Einschränkungen (Kanälen) studiert. Dazu soll in dieser Arbeit eine geeignete Messzelle entworfen und hergestellt werden, welche die Untersuchung in Mikrokanälen in elektrischen Feldern ermöglicht. Bewegung und Verteilung der Kolloide in diesen Kanälen sollen beobachtet werden. Damit werden der Einfluss des Kanals (als „Wandeffekte“ bekannt) und der Wechselwirkung zwischen Kolloiden, Kanalwand und -boden erforscht. Die daraus resultierenden Kenntnisse sollen zum Verständnis von Elektrokinetik, Mikrofluidik und dem Studium von Wandeffekten beitragen.

Im Projekts B7 (siehe Kapitel 4 und 5) werden Kolloidbewegung im Nichtgleichgewicht, Dynamik der kolloidalen Matrix im Gleichgewicht und Kolloid-Kolloid-Wechselwirkungen in kristallinen Strukturen mit Hilfe von externen elektrischen und magnetischen Feldern studiert. Während das kolloidale Verhalten im Nichtgleichgewicht in hohen Feldgradienten untersucht werden soll, braucht die Untersuchung an kolloidaler Matrix homogene Feldverteilung. Da das elektrische Feld in einer DEP-Flasche über beide oben genannten Feldbedingungen verfügt [27], wird die DEP-Flasche in allen Experimenten in diesen Arbeitsteilen verwendet werden. In dieser Arbeit soll Kolloidmigration in hohen Feldgradienten bei unterschiedlichen Feldstär-

ken und Frequenzen untersucht werden. Darüber hinaus sollen rheologisiche und elastische Eigenschaften der kolloidalen Strukturen intern mittels magnetischer Kolloide als „kolloidaler Sonden“studiert werden. Des Weiteren soll Einfluss der gezielt eingeführten Defekten (magnetische Kolloide) auf Kolloidkristalle erforscht werden. Diese Arbeiten sollen zum Verständnis der Rheologie/Mikrorheologie, der Kristall-Dynamik und Defektdynamik sowohl in kolloidalen als auch atomaren Systemen beitragen.

1.4.1 Organisation der Arbeit

Kolloidale Phänomenen bilden wichtige Bestandteile der Physik und physikalischen Chemie. Die zugehörigen theoretischen Grundlagen beschreibe ich in Kapitel 2.

In Kapitel 3 „Stand der Forschung“ diskutiere ich den aktuellen Zustand der Kolloidforschung und relevante Arbeiten zum Verhalten von Kolloiden in externen Feldern.

Kapitel 4 bis 6 beschäftigen sich mit experimentellen Resultaten dieser Arbeit und deren Diskussionen. Dabei konzentriert sich jeder Arbeitsblock auf eigenen Schwerpunkt. Kapitel 4 behandelt das kolloidale Verhalten unmittelbar nach dem Anschalten eines elektrischen Feldes in sehr hohen Feldgradienten. In Kapitel 5 diskutiere ich dynamische Eigenschaften flüssiger und kristalliner kolloidaler Suspensionen mittels „kolloidaler Sonden“. In beiden Projekten wurde das kolloidale Verhalten in großen Volumen studiert. Kapitel 6 behandelt die Migrationsdynamik von Kolloiden in Kanälen. Dabei wurde die Kolloidmigration durch das Gravitationsfeld und elektrische Felder hervorgerufen. Der Einfluss der geometrischen Einschränkung auf die Kolloidbewegung und -verteilung wird diskutiert.

In Kapitel 7 fasse ich die Resultate dieser Arbeit zusammen. Dabei blicke ich auf die weitere Entwicklung dieser Forschungsthemen.

2 Grundlagen

Um das Verhalten der Kolloide zu verstehen, werden in diesem Kapitel die relevanten physikalischen bzw. physikalisch-chemischen Grundlagen vorgestellt.

Das Kapitel unterteilt sich in vier Teile. In Abschnitt 2.1 werden zwei fundamentale Begriffe der Thermodynamik, nämlich die freie Enthalpie und das chemische Potential eines Systems, diskutiert.

Das zweite Kapitel 2.2 befasst sich mit den für das Verständnis der Stabilität und des Phasenverhaltens kolloidaler Suspensionen wichtigen Wechselwirkungen. Ob die effektive Wechselwirkung der Kolloide attraktiv oder repulsiv, isotrop oder anisotrop ist, hängt vom Zusammenwirken langreichweitiger elektrostatischer Kräfte mit kurzreichweitigen Van-der-Waals-Kräften, sterischen Wechselwirkungen und Lösungsmittel-vermittelten Kräften ab. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels werden diese Aspekte der Kolloid-Wechselwirkung dargestellt. Besondere Aufmerksamkeit gilt der elektrischen Doppelschicht als Grundlage der Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkung. Das Zusammenspiel elektrostatischer und der Van-der-Waals-Kräfte wird durch die **D**erjaguin-**L**andau-**V**erwey-**O**verbeek-Theorie (DLVO) beschrieben. Bei sehr geringerem Kolloid-Kolloid-Abstand (wenige Nanometer) überwiegt Van-der-Waals-Wechselwirkung die elektrostatische Wechselwirkung. Um die durch Van-der-Waals-Kräfte hervorgerufene Aggregation zu vermeiden, werden Kolloide sterisch stabilisiert. Selbst wenn benachbarte Kolloide keine Kräfte aufeinander ausüben, solange sie sich nicht berühren ("harte Kugeln"), können beigemischte Komponenten wie Polymere oder Nanoteilchen durch sogenannte Verarmungskräfte (depletion forces) Aggregation der Kolloide induzieren.

Das Zusammenspiel unterschiedlicher Wechselwirkungen zwischen suspendierten Kolloiden erzwingt je nach experimentellen Bedingungen unterschiedliche Anordnungen bzw. Ordnungszustände der Kolloide. Dieses „Phasenverhalten “ und die Entstehungsmechanismen der geläufigsten Anordnungen (vom kolloidalen „Gas “ bis zu kristallinen Strukturen) werden in Abschnitt 2.3 beschrieben.

In Abschnitt 2.4 dieses Kapitels gehen wir auf die wichtigsten Bewegungsmechanismen ein. Wie bei allen anderen Objekten müssen auch bei Kolloiden, die sich im Medium bewegen, Schwerkraft und Reibung berücksichtigt werden. Die temperaturabhängige Zufallsbewegung (Brownsche Bewegung) bildet die Basis für die Diffusion. Diffusive Bewegung von Molekülen oder Teilchen gleicht Konzentrationsgradienten im System langfristig aus. Diffusion und

hydrodynamischer Fluss sind die prinzipiellen Transportmechanismen, durch die das System nach einer äußeren Manipulation (Konzentrations- oder Temperaturänderung oder externe Felder) ein neues Gleichgewicht erreichen kann. Wie die in dieser Arbeit untersuchten externen Felder zu einer Kolloidbewegung führen, soll im letzten Abschnitt des Kapitels diskutiert werden.

2.1 Freie Enthalphie und chemisches Potential

Bevor wir auf die Wechselwirkung zwischen Kolloiden eingehen, führen wir hier einen wichtigen Begriff der physikalischen Chemie ein, nämlich die freie Enthalpie (auch Gibbsche freie Energie oder Gibbs-Potential genannt). Sie spielt in der Kolloidwissenschaft eine wichtige Rolle und ist zur Beschreibung sowohl eines Gesamtsystems aber auch eines Teilsystems geeignet. Mit ihrer Hilfe lassen sich z. B. Eigenschaften verschiedener Objekte, beispielsweise Polymere, Kolloide, oder die Wechselwirkungen zwischen ihnen beschreiben. Die freie Enthalpie ist ein thermodynamisches Potential. Der differentielle Ausdruck der freien Enthalpie lautet:

$$dW = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i. \tag{2.1}$$

Hier bezeichnet S die Entropie, T die Temperatur, V das Volumen des Systems und p den Druck im System. μ_i und n_i sind jeweils das chemische Potential und die Teilchenanzahl der Komponente i. Das chemische Potential ist „ein Maß für die Möglichkeit einer Zustandsänderung der betreffenden Substanz“ [28]. In einem komplexen System müssen die chemischen Potentiale aller Komponenten berücksichtigt werden.

Bei vielen Experimenten bleiben die Temperatur und der Druck des Systems unverändert, d.h. $dT = dp = 0$. Die obige Formel lässt sich dann vereinfachen zu:

$$dW|_{T,p} = \sum_i \mu_i dn_i, \tag{2.2}$$

Die freie Enthalpie kann als die Energie aufgefasst werden, die notwendig ist, um den gegenwärtigen Zustand des Systems zu erhalten. Das thermodynamische Gleichgewicht ist daher der Zustand mit der minimalen freien Enthalpie. Im Gleichgewicht muss demnach auch die Summe der chemischen Potentiale minimal sein. Für eine kolloidale Suspension bedeutet dies, dass sich das chemische Potential ändert, wenn das System seine Ordnung ändert (Phasenübergang). Auf das Phasenverhalten kolloidaler Suspensionen wird in Kapitel 2.3 eingegangen.

Im Gleichgewicht ist das chemische Potential in einem System überall gleich. Durch Zugabe neuer Komponenten, z. B. Ionen oder Polymere, oder durch Änderung der Wechselwirkungen

z.B. infolge externer Felder, beispielsweise elektrischer oder magnetischer Felder, kann das System aus dem Gleichgewicht getrieben oder zu einem neuen Gleichgewicht hingeführt werden.

Wirkt eine externe Kraft z. B. durch Anlegen eines elektrischen Feldes auf ein System ein, so kann das chemische Potential dieses Systems wie folgt umformuliert werden:

$$\sum_i \mu_{i,Total} dn_i = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_j F_j da_j. \tag{2.3}$$

Dabei bezeichnet $\sum_i \mu_{i,Total} dn_i$ das gesamte chemische Potential des Systems, und der Term $\sum_i \mu_i dn_i$ das interne chemische Potential aller Komponenten. da_j steht hier für die Verschiebung der Komponenten, die durch die externe Kraft F_j verursacht wird. Der 2. Term $\sum_j F_j da_j$ umfasst daher die gesamte Arbeit, die durch alle externen Kräfte in das System geleistet wird. Ob die freie Enthalpie dadurch erhöht oder vermindert wird, hängt vom Verhältnis zum chemischen Potential der Komponenten ab. Gleichung 2.3 bedeutet, dass die chemischen Potentiale einzelner Komponenten in einem System durch externe Felder beeinflusst werden. Nachdem ein neues Gleichgewicht erreicht worden ist, bleibt das gesamte chemische Potential im System überall gleich.

2.2 Wechselwirkung in kolloidalen Suspensionen

Eine kolloidale Suspension ist stabil, wenn die Kolloide darin über eine (unendlich) lange Zeit nicht aggregieren. Ob Kolloide aggregieren, wird durch das Zusammenspiel der Wechselwirkungen zwischen ihnen bestimmt. Generell klassifiziert man kolloidale Wechselwirkungen als repulsiv oder attraktiv. Repulsive Wechselwirkungen bewirken, dass Kolloide sich nicht berühren, und somit stabilisieren die kolloidale Suspension. Hingegen bringen attraktive Wechselwirkungen Kolloide zusammen, und führen zur Aggregation der Kolloide. Aus diesem Grund, ist die Beschreibung der Wechselwirkungen in kolloidalen Suspensionen der Schlüssel für das Verständnis der Stabilität und des Phasenverhaltens kolloidaler Suspensionen. In den kommenden Abschnitten werden Theorien zu den relevanten Interaktionen vorgestellt.

2.2.1 Elektrische Doppelschicht

Kolloide unterscheiden sich in geladene und ungeladene Kolloide. Wenn eine ungeladene Oberfläche in eine ionenhaltige Lösung gebracht wird, können freie Ionen über chemische Kräfte an der Oberflächen binden, oder chemische Gruppen an der Oberfläche können dissoziieren. Die dadurch entstandenen Oberflächenladungen bewirken ein elektrisches Feld in der Umgebung. Die Gegenionen werden von dieser Oberfläche angezogen. Die Schicht aus Oberflächenionen

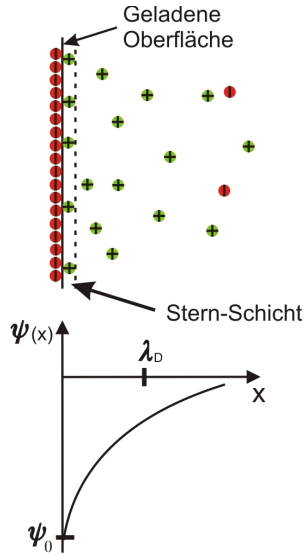


Abbildung 2.1: Skizze einer glatten EDL (oben) und der Potentialverlauf nahezu der Oberfläche (unten). Die Stern-Schicht aus den nahezu immobilisierten Gegenionen ist durch die gestrichelte Linie markiert. ψ (x) ist das Oberflächenpotential, welches einen Wert an der Oberfläche von $\psi(x = 0) = \psi_0$ besitzt. Das Potential nimmt mit dem Abstand exponentiell ab (siehe Formel 2.8). λ_D bezeichnet hier die Debye-Länge (siehe Text).

und den Gegenionen ist als elektrische Doppelschicht (engl. **E**lectric **D**ouble **L**ayer, EDL) bekannt. Die Gegenionen in der Nähe der Oberfläche (Abstand $1\,\mathrm{nm}$) sind wegen der extrem starken elektrostatischen Anziehung der Oberfläche nahezu immobilisiert. Die Lage aus diesen Gegenionen wird als Stern-Schicht (engl. Stern layer) bezeichnet. Außerhalb der Stern-Schicht sind die Ionen aufgrund ihrer thermischen Bewegung nicht fixiert. Das elektrische Potential an der Anschlussstelle der Stern-Schicht und der mobilen Diffusionsschicht ist als Zeta-Potential bekannt. Während Ladungsdichte einer geladenen Oberfläche zur theoretischen Beschreibung benutzt wird, ist Zeta-Potential praktisch von Bedeutung, da es häufig messbar ist (siehe Kapitel 3 „Stand der Forschung“).

Das dynamische Modell für EDL wurde von Gouy und Chapman entwickelt, weshalb es auch Gouy-Chapman-Modell genannt wird (siehe Kapitel 4 in [29]). Wir betrachten hier eine unendlich ausgedehnte Platte, so ändert sich das elektrischen Potential nur in x-Richtung (Abbildung 2.1). Dadurch ist das dreidimensionale Problem auf eindimensionales vereinfacht. In der Praxis reicht eine eindimensionale Näherung, wenn z.B. die Dicke der EDL gegen die Kolloidgröße vernachlässigbar ist. In Abbildung 2.1 oben ist die EDL einer flachen Oberfläche veranschaulicht. Zu sehen ist eine mit negativen Ionen geladene Oberfläche, an der sich eine Stern-Schicht aus positiven Ionen gebildet hat. Wegen des Abklingens des elektrischen Potentials sind bei größerer Entfernung immer weniger positive Ionen verteilt. Wir verwenden

Poisson-Gleichung zur Beschreibung der Verteilung des elektrischen Potentials:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho_e}{\varepsilon_r, \varepsilon_0} \tag{2.4}$$

und Boltzmann-Gleichung für die lokale Ionenkonzentration:

$$c^{\mp} = c_0 e^{\pm \frac{e\psi(x)}{k_B T}}. \tag{2.5}$$

In den obigen Formeln bezeichnet ρ_e die Ladungsdichte an der Oberfläche, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, und ε_r die relative Dielektrizitätskonstante des Mediums. k_B steht für die Boltzmann-Konstante, e für die Elementarladung, c^-, c^+ und c_0 jeweils für die Konzentration der negativen, der positiven Ionen (beide sind monovalent) sowie des gelösten Salzes. Der Potentialverlauf senkrecht zur Oberfläche (siehe Abbildung 2.1) lässt sich mittels der Kombination beider Gleichungen, sogenannte Poisson-Boltzmann-Gleichung, beschreiben (siehe Gleichung 2.6). Eine ausführliche Herleitung zur Poisson-Boltzmann-Gleichung findet man z.B. in [29].

Wenn die geladene Oberfläche ein Potential von ψ_0 besitzt, ist das Potential $\psi(x)$ an jedem Punkt entlang von x:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{c_0 e}{\varepsilon_r \varepsilon_0}(e^{\frac{e\psi(x)}{k_B T}} - e^{-\frac{e\psi(x)}{k_B T}}) \tag{2.6}$$

Das Produkt $c_0 e$ steht für die Ladungsdichte in der Lösung. Die obige Gleichung gilt für monovalente Ionen. Falls Ion i mehr Ladungen besitzt, kann die Ladungsdichte entsprechend durch $c_i^0 Z_i e$ angegeben werden, mit Z_i der Anzahl der Ladungen des multivalenten Ions i.

Für niedriges Oberflächenpotential lässt sich Formel 2.6 wie folgend ausdrücken:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2c_0 e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}\psi(x) \tag{2.7}$$

Die obige Gleichung ist als linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung bekannt, deren Lösung lautet:

$$\psi(x) = \psi_0 e^{-\kappa x}. \tag{2.8}$$

Der Abklingabstand (nm^{-1}) ist durch den Vorfaktor κ gegeben:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2c_0 e^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}} \tag{2.9}$$

Die in Abbildung 2.1 eingezeichnete Debye-Länge λ_D bezeichnet die Länge, auf welcher das elektrische Potential auf $\frac{1}{e}$ abfällt (hier ist $e \approx 2,718$ die Eulersche Zahl). Mit $\lambda_D \equiv \kappa^{-1}$ folgt:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}{2 c_0 e^2}}. \tag{2.10}$$

Die Debye-Länge hängt für ein bestimmtes Medium bei konstanter Temperatur nur von der Salzkonzentration c_0 ab, gegebenfalls mit $\Sigma c_i^0 Z_i^2$ für verschiedene Ionenarten i mit Valenz Z_i. Bei steigender Ionenkonzentration nimmt λ_D proportional zu $\sqrt{c_0^{-1}}$ ab. Beispielsweise liegt λ_D für das in dieser Arbeit benutzte Milli-Q-Wasser (Ionenkonzentration von ca. $1,8 * 10^{-7} mol/L$, Kapitel 6) bei ca. $230\,\mathrm{nm}$. In 0,1 M wässriger Lösung von NaCl beträgt λ_D nur etwa 1 nm.

2.2.2 Elektrostatische Wechselwirkung

Punktladungen wechselwirken durch elektrostatische Kraft (Coulomb-Kraft). Für geladene Kolloide ist die Situation komplexer, wenn sie in einer ionenhaltigen Flüssigkeit suspendiert sind. Einerseits können die Kolloide wegen ihrer Größe nicht als Punktladungen betrachtet werden. Andererseits wird das elektrische Potential der Kolloide durch die Ionen abgeschirmt (siehe den letzten Abschnitt „Elektrische Doppelschicht“). Die Kolloide wechselwirken über die EDL an deren Oberfläche.

Hier betrachten wir zwei identische Kolloide. Im Fall niedriges Potentials der EDL lautet die freie Enthalpie pro Flächeneinheit (siehe z.B. [29]):

$$w(x) = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\psi_0^2}{\lambda_D} e^{-x/\lambda_D} \tag{2.11}$$

Die Derjaguinsche Näherung [30] für die freie Enthalpie zwischen zwei identischen Kugeln lässt sich wie folgend ausdrücken:

$$W(x) = \pi r \int_x^\infty w(x')dx', \tag{2.12}$$

Wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, lässt sich die Tendenz der Zustandsänderung eines Systems aus der Analyse der freien Enthalpie vorhersagen. Deshalb leiten wir die Kraft zwischen den Kolloiden her. Für die Beziehung zwischen einer potentiellen Energie (hier der freien Enthalpie) und der entsprechenden wechselwirkenden Kraft gilt immer:

$$F = -\frac{dW(x)}{dx} \tag{2.13}$$

Setzen wir die Derjaguinsche Näherung 2.12 in Gleichung 2.13 ein, bekommen wir:

$$F = -\frac{dW(x)}{dx} = -\pi r \frac{d}{dx}\left(\int_x^\infty w(x')dx'\right) = \pi r w(x). \tag{2.14}$$

Mit Hilfe von Gleichung 2.11 erhalten wir die elektrostatische Kraft zwischen zwei Kolloiden:

$$F_{EDL} = \frac{2\pi r \varepsilon \varepsilon_0 \psi_0^2}{\lambda_D} e^{-d/\lambda_D} \tag{2.15}$$

mit d dem Abstand zwischen den Kugeln ([1], p.599). Das positive Vorzeichen bedeutet, dass die Kraft repulsiv ist.

Allgemeiner lässt sich die freie Enthalpie pro Flächeneinheit von zwei identischen und parallel liegenden EDL:

$$w(x) = 64 c_0 k_B T \lambda_D (\frac{e^{\frac{e\psi_0}{2k_B T}} - 1}{e^{\frac{e\psi_0}{2k_B T}} + 1})^2 e^{-x/\lambda_D} \tag{2.16}$$

Dieser Ausdruck gilt sowohl für hohe als auch für niedrige Potentiale.

2.2.3 Van-der-Waals-Kräfte

Im Wesentlichen sind Van-der-Waals-Kräfte ebenfalls eine Form elektrostatischer Wechselwirkung. Eine elektrostatische Kraft existiert nicht nur zwischen zwei geladenen Objekten (siehe den letzten Abschnitt), sondern kann auch zwischen neutralen Molekülen auftreten. Werden zwei polarisierbare Moleküle A und B sehr nah zusammengebracht, beispielsweise auf eine Entfernung von wenigen Nanometern, dann beeinflussen sich die beiden Moleküle gegenseitig, sodass zwei elektrische Dipole induziert werden. Nach dem Coulombschen Prinzip wirken die induzierten Dipole nun aufeinander. Die potentielle Energie kann beschrieben durch:

$$W_{AB} = -\frac{C_{AB}}{d^6} \tag{2.17}$$

Hier bezeichnet d den Abstand zwischen den Molekülen, C_{AB} den Koeffizienten aller Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, nämlich die orientierte, induzierte und streuende Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Details siehe [29]). Das negative Vorzeichen bedeutet, dass die Wechselwirkung attraktiv ist.

Allgemein lautet die Van-der-Waals-Energie pro Einheitsfläche für zwei unendlich ausgedehnte Oberflächen aus Molekülen A und B mit einem konstanten Abstand x:

$$w = -\frac{A_H}{12\pi x^2}. \tag{2.18}$$

In der obigen Gleichung bezeichnet A_H die sogenannte Hamaker-Konstante. Es gilt:

$$A_H = \pi^2 C_{AB} \rho_A \rho_B. \tag{2.19}$$

Hierbei bezeichnen ρ_A und ρ_B die Dichte der Moleküle A und B in dem entsprechenden Objekt.

Nun betrachten wir zwei Kolloide aus Molekülen A und B. Die Kolloide besitzen Radius r_1 und r_2. Van-der-Waals-Kräfte sind kurzreichweitige Anziehungskräfte. Sie spielen nur dann eine Rolle, wenn der Abstand d wenige Nanometer beträgt. Für Kolloide mit Durchmesser von ab hundert Nanometern gilt schon: $d << r_1, r_2$. In diesem Fall lautet die Van-der-Waals-Energie zwischen beiden Kolloiden:

$$W = -\frac{A_H}{6d}\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}. \tag{2.20}$$

Aus der obigen Gleichung kann man die Van-der-Waals-Energie für zwei spezifische Fälle herleiten. Indem man den Radius eines Kolloids als unendlich setzt, ist die Van-der-Waals-Energie zwischen einem Kolloid und einer großen Platte gegeben durch:

$$W_{VdW} = -\frac{A_H r}{6d}. \tag{2.21}$$

Im Fall zwei identischer Kolloide gilt:

$$W_{VdW} = -\frac{A_H r}{12d}. \tag{2.22}$$

In diesem Fall leiten wir die Van-der-Waals-Kräfte mittels Gleichung 2.13 her:

$$F_{VdW} = -\frac{A_H r}{12d^2}. \tag{2.23}$$

2.2.4 DLVO-Theorie

Die sogenannte DLVO-Theorie wurde von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek entwickelt. Sie beschreibt die Summe der Einflüsse der elektrostatischen und der Van-der-Waalsschen Wechselwirkung. Man bekommt die gesamte freie wechselwirkende Enthalpie pro Einheitsfläche aus der Summe der Gleichungen 2.16 und 2.18.

$$w_{DLVO} = 64 c_0 k_B T \lambda_D \left(\frac{e^{\frac{e\psi_0}{2k_B T}} - 1}{e^{\frac{e\psi_0}{2k_B T}} + 1}\right)^2 e^{-x/\lambda_D} - \frac{A_H}{12\pi x^2} \tag{2.24}$$

Setzt man die obige Gleichung in Gleichung 2.12, erhält man die gesamte freie Enthalpie zwischen zwei identischen Kolloiden (Abstand $x = d$):

$$W_{DLVO} = 64\pi r c_0 k_B T \lambda_D^2 \left(\frac{e^{\frac{e\psi_0}{2k_B T}} - 1}{e^{\frac{e\psi_0}{2k_B T}} + 1}\right)^2 e^{-d/\lambda_D} - \frac{A_H r}{12d}. \tag{2.25}$$

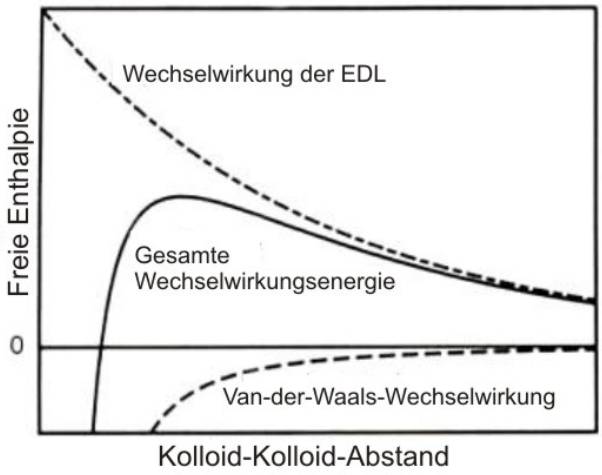


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der DLVO-Theorie. Abgebildet ist die freie Enthalpie zwischen zwei Kolloiden als Funktion des Kolloid-Kolloid-Abstands. Die gestrichelten Kurven bezeichnen die Wechselwirkung der EDL (oben) und der Van-der-Waals-Wechselwirkung (unten), während die durchgezogend Kurve in der Mitte den gesamten Energieverlauf darstellt (Abbildung aus [31]).

In der Abbildung 2.2 sind die drei Energieverläufe veranschaulicht: der Energieverlauf der EDL- und Van-der Waals-Wechselwirkung und die gesamte Energie aus deren Summe.

Die DLVO-Wechselwirkung ist abhängig von zwei Komponenten. Die eine ist die repulsive Wechselwirkung der EDL. Sie klingt mit zunehmendem Abstand exponentiell ab. Die andere ist die anziehende Van-der-Waals-Wechselwirkung, die bei abnehmendem Abstand gegen $-\infty$ strebt, und bei sehr kleinem Abstand dominiert. Ansonsten stoßen sich identisch geladene Kolloide wegen der elektrostatischen Kraft immer gegenseitig ab. Es ist offensichtlich, dass bei genügend großem Abstand die Kolloide kaum aufeinander einwirken.

Mit der Hilfe der Gleichung 2.13 erhalten wir die Kraft F_{DLVO} entlang der Verbindungslinie zwischen den Mittelpunkten beider Kolloide:

$$F_{DLVO} = F_{EDL} + F_{VdW} = 64\pi r c_0 k_B T \lambda_D \left(\frac{e^{\frac{e\psi_0}{2k_BT}} - 1}{e^{\frac{e\psi_0}{2k_BT}} + 1}\right)^2 e^{-d/\lambda_D} - \frac{A_H r}{12d^2} \tag{2.26}$$

In der vorliegeden Arbeit war die Van-der-Waals-Wechselwirkung aufgrund des ausreichenden Kolloid-Kolloid-Abstands immer vernachlässigbar. Außerdem waren in den Suspensionen die Kolloide nur leicht geladen. Daher lässt sich Gleichung 2.15 zur Beschreibung von F_{DLVO} zwischen zwei Kolloiden benutzen.

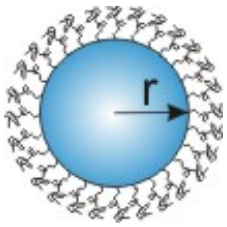


Abbildung 2.3: Ein durch Polymere stabilisiertes Kolloid

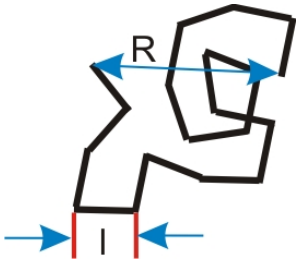


Abbildung 2.4: Skizze einer Polymerkette. Hier ist l als die Einheitslänge eines Monomers gekennzeichnet, und R der End-zu-End-Abstand einer Polymerkette (siehe Text).

2.2.5 Sterische und Verarmungswechselwirkung

Sterische Wechselwirkung

Viele kolloidale Dispersionen sind durch Polymere stabilisiert, sterische Stabilisierung genannt (siehe Abbildung 2.3). Bei sterischer Stabilisierung werden Polymerketten an der Kolloidoberfläche aufgebracht. Sie können an der Oberfläche physikalisch adsorbiert oder chemisch gebunden sein. Die zugrunde liegende Wechselwirkung ist als sterische Kraft bekannt.

Um zu verstehen, warum Polymere Kolloide stabilisieren, werden hier zunächst die erforderlichen Grundbegriffe aus der Physik der Polymere dargestellt.

Eine Polymerkette ist in Abbildung 2.4 veranschaulicht. Die abgebildete Kette besteht aus n Segmenten mit einer Einheitslänge l. l kann länger aber auch kürzer sein als die Länge eines Monomers. Man charakterisiert eine Polymerkette durch ihren R_0, der mathematisch über den quadratischen Mittelwert des End-zu-End-Abstands $\overline{R^2}$ definiert ist, nämlich:

$$R_0 = \sqrt{\overline{R^2}} = l\sqrt{n}. \tag{2.27}$$

Die zweite wichtige Größe, die die Abmessung einer Polymerkette charakterisiert, heißt Gyrationsradius:

$$R_g = \frac{l\sqrt{n}}{\sqrt{6}}. \tag{2.28}$$

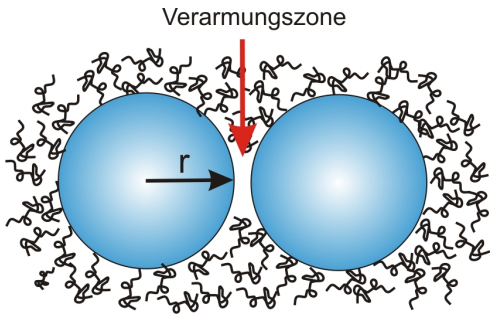


Abbildung 2.5: In der Abbildung sind zwei Kolloide mit Radius r suspendiert in einer Polymerlösung. Bei einem kleinen Kolloid-Kolloid-Abstand hat sich eine Verarmungszone von Polymeren gebildet. Wegen des reduzierten osmotischen Drucks in der Verarmungszone ziehen sich die zwei Kolloide an [29].

R_g kann experimentell durch Lichtstreuung bestimmt werden.

Die sterische Wechselwirkung zwischen zwei mit Polymer beschichteten Oberflächen ist komplex. Sie kann abstoßend, aber auch anziehend sein, abhängig vom Lösungsmittel. Außerdem hängt sie auch davon ab, wie und wie viele Polymere an der Oberfläche gebunden sind (mehr Details siehe [29]). In der vorliegenden Arbeit wird nur die zu der Stabilisierung der Kolloide relevante abstoßende Wechselwirkung vorgestellt. Die Abstoßungskraft wird durch die reduzierte Entropie der Polymerkette verursacht. Eine Polymerkette ist flexibel, und zeigt in Lösung thermische Bewegung. Bringt man nun die mit Polymerkette beschichtete Oberfläche in die Nähe einer anderen Oberfläche, wird die thermische Bewegung der Polymerketten limitiert. Damit erhöht sich die freie Enthalpie der Polymerketten. Als Konsequenz entfernen sich die Oberflächen voneinander. Das bedeuet, dass die sterische Wechselwirkung zwischen polymerstabilisierten Kolloiden repulsiv ist.

Durch Polymere sind Kolloide gegen anziehende Van-der-Waals-Kräfte stabilisiert, daher liegt der Gyrationsradius typischerweise bei etwa 10 bis $20\,\mathrm{nm}$, also mehr als die Reichweite der Van-der-Waals-Kräfte (z.B. bei den in dieser Arbeit verwendeten PMMA-Kolloiden). Im Vergleich zum Radius mikrometergroßer Kolloide (z.B. ab $0,5$ Mikrometer) sind sie allerdings sehr kurz, also $R_g << r$ (oder $R_0 << r$). Deshalb betrachtet man deren Suspensionen häufig als Hartkugel-System.

Verarmungskraft

Werden Polymere oder Nanoteilchen in eine kolloidale Dispersion eingebracht, können sie die Wechselwirkung zwischen den Kolloiden beeinflussen, wie Asakura und Oosawa berichteten [32]. Diese Situation ist in Abbildung 2.5 veranschaulicht.

Der Kolloid-Kolloid-Abstand ist meist viel größer als die Polymermoleküle. Wenn er kleiner

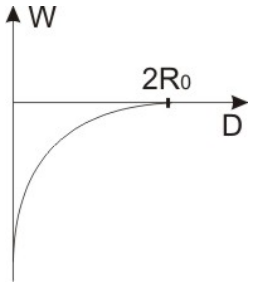


Abbildung 2.6: Skizze der durch Verarmung der Polymere verursachten Wechselwirkungsenergie

ist als der gemittelte Gyrationsradius, bildet sich eine an Polymer verarmte Zone zwischen den Kolloiden (siehe Abbildung 2.5). Der osmotische Druck der Polymere übt eine Kraft auf die Kolloide aus, die proportional zum Volumen der Verarmungszone ist. Da in der Verarmungszone kein osmotischer Druck existiert, werden die Kolloide durch den osmotischen Druck von außen zusammengedrängt. Die dadurch entstehende effektive Kraft ist als Verarmungskraft bekannt. Die Verarmungsanziehung entspricht einer freien Enthalpie. Es gilt [29]:

$$W(d) \approx \frac{\pi}{2} c k_B T r (2R_0 - d)^2, \text{ wenn } d \leq 2R_0 \tag{2.29}$$

und

$$W = 0, \text{ wenn } d > 2R_0. \tag{2.30}$$

Hier bezeichnet c_P die Teilchenanzahldichte der Polymere. Die Reichweite der attraktiven Verarmungskraft beträgt $2R_0$. Die durch Gleichung 2.29 und 2.30 beschriebene Beziehung ist in Abbildung 2.6 veranschaulicht. Diese Gleichungen besagen lediglich, dass die Kolloide bei kleinem Kolloid-Kolloid-Abstand durch Verarmungskraft zusammengedrängt werden. Jedoch kann die Verarmungskraft bei großen Kolloid-Kolloid-Abstand abstoßend sein [33, 34].

2.3 Phasenverhalten kolloidaler Suspensionen

Sowohl in atomarer/molekularer Welt als auch in einem Kolloidsystem bedeutet Phasenverhalten vor allem die Ordnung eines Systems. Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, bilden kolloidale Suspensionen (aus Kolloiden, Lösemittel, Ionen usw.) verschiedene Phasen, gasartig, flüssig, kristallin und auch glasartig. Ein Kolloidsystem kann einphasig sein, aber auch aus mehreren Phasen bestehen. In einem stabilen einphasigen Zustand sind die Kolloide homogen verteilt, und aggregieren nicht. Eine eine stabile kolloidale Suspension bedeutet, dass die Verteilung der Kolloide durch repulsive Wechselwirkung stabilisiert sind.

Wie in atomaren Systemen hängt die Phase eines Kolloidsystems zunächst von der Wech-

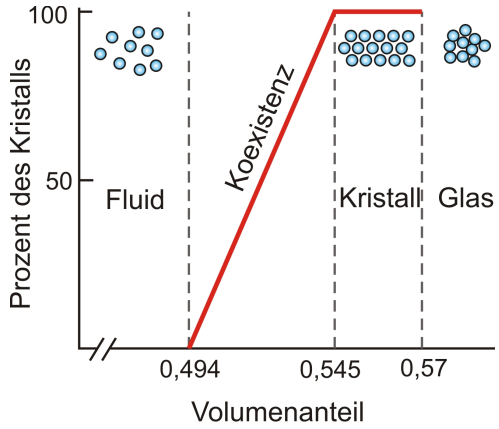


Abbildung 2.7: Phasendiagramm des Hartkugel-Modells. In der Abbildung wird die Prozentangabe des Kristalls als Funktion der Volumenkonzentration dargestellt. Bei einem Volumenanteil von $0,494$ beginnen die Kolloide, zu kristallisieren. Bevor dieser Anteil $0,545$ erreicht, sind Fluid- und Kristallphasegleichzeitig zu variablen Anteilen zu finden. Liegt diese Volumenkonzentration zwischen $0,545$ und $0,57$, existiert nur kristalline Phase. Wenn der Volumenanteil $0,57$ überschreitet, wandelt sich das System in eine Glasphase um. (siehe [12], Seite 5.90)

selwirkung ab. In einem Hartkugel-System ist die Kolloidkonzentration der Schlüsselfaktor. In kolloidalen Suspensionen geht das System bei zunehmender Konzentration von flüssig über kristalline in glasartige Phase über. Der Übergang von einer flüssigen zur kristallinen Phase heißt Erstarren, der umgekehrte Prozess Schmelzen.

Pusey und van Megen beobachteten Fluid-, Kristall- und Glasphase bei zunehmendem Kolloidvolumenanteil in Hartkugelsystem. Sie konnten zeigen, dass Grenzkonzentrationen existieren. Bei Überschreiten dieser Konzentrationen geht das Hartkugelsystem von einer Phase in eine andere Phase über [10]. Nach Anderson et al. liegt die Volumenkonzentration beim Erstarren und Schmelzen theoretisch jeweils bei $0,494$ und $0,545$, dazwischen koexistieren Fluid und Kristall [35]. Bei einem Kolloidvolumenanteil über $0,57$ liegt ausschließlich Glasphase vor (Abbildung 2.7). Laut der Theorie des chemischen Potentials führt Variation der Kolloidkonzentration zur Änderung des chemischen Potentials, was eine neue Kolloidverteilung hervorruft.

Wenn eine kolloidale Suspension elektrostatisch stabilisiert ist, kann die Reichweite der Wechselwirkung relativ groß sein. Bei geringer Ionenkonzentration ist die Reichweite der Wechselwirkung im Vergleich zum Radius nicht vernachlässigbar [36]. Jedoch ist die elektrostatische Kraft bei dem Abstand vergleichbar zum Kolloidradius schon sehr schwach, sodass die Kolloide als „weich“ Kugeln angesehen werden können. In einem solchen Weichkugel-System reicht eine niedrigere Volumenkonzentration der Kolloide ($\varphi < 0,49$) für eine Kristallbildung aus [37].

2.4 Bewegungsmechanismen von suspendierenden Kolloiden

In Abwesenheit externer Kräfte bzw. Felder erleben die Kolloide in Suspension ausschließlich der Brownsche Bewegung. Externe Felder, z.B. Gravitation, elektrische und magnetische Felder sowie Scherfelder rufen weitere Bewegungsmuster hervor, die wiederum das Verhalten einer kolloidalen Suspension beeinflussen. Durch ein externes Feld verursachte Kolloidbewegung tritt dann in Erscheinung. Sie dominiert, wenn der Feldeffekt auf den beobachteten Zeitskalen nicht mehr durch Diffusion ausgeglichen werden kann. Mit solchen Situationen befasst sich die vorliegende Arbeit.

2.4.1 Gravitation und Reibung

Die Gravitationswirkung auf ein Kolloid G_K kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$G_K = m_K g = \rho_K V_K g. \tag{2.31}$$

Hierbei bezeichnet m_K die Masse des Kolloids, V_K sein Volumen, ρ_K seine Dichte und g die Erdschleunigung. Für eine Kolloidkugel lässt sich Gleichung 2.31 umschreiben als:

$$G_K = \rho_K \frac{4}{3}\pi r^3 g \tag{2.32}$$

Befindet sich das Kolloid in einer Flüssigkeit mit einer Dichte von ρ_M, erfährt es eine effektive Schwerkraft von:

$$\Delta G_K = (\rho_K - \rho_M)\frac{4}{3}\pi r^3 g. \tag{2.33}$$

Im Falle der Dichte-Anpassung, nämlich $\rho_K = \rho_M$, wird keine Kraft durch das Gravitationsfeld auf das Kolloid ausgeübt (siehe die Experimenten in Kapitel 4 und 5). Sobald sich ein Kolliod in einem Medium bewegt, spürt es die Reibungskraft des Mediums, die häufig als Stokes-Reibung bezeichnet wird. Diese Reibung lässt sich durch folgende Formel beschreiben [38]:

$$\vec{F}_S = -6\pi r \eta \vec{v}. \tag{2.34}$$

In der obigen Formel bezeichnet $\vec{F}_S$ die Stokes-Reibung, η die Viskosität der Flüssigkeit und $\vec{v}$ die gerichtete Geschwindigkeit des Kolloids. r ist der hydrodynamische Radius des Kolloids und nähert sich oft den Kolloidradius an. Deshalb wurde z.B. bei den in Kapitel 4, 5 und 6 beschriebenen Experimenten der Teilchenradius als seinen hydrodynamischen Radius angesehen.

Da Stokes-Reibung immer der Kolloidbewegung entgegen wirkt (negatives Vorzeichen), bremst sie das Kolloid ab. Dieser dissipative Mechanismus führt zu einer konstanten Geschwindigkeit, wenn die Stokes-Reibung gerade den Antrieb ausgleicht. Außerdem ist die Stokes-Reibung proportional zum Kolloidradius. Das bedeutet also: je größer ein Kolloid ist, desto stärkere Reibung erfährt es.

2.4.2 Brownsche Molekularbewegung und Diffusion

Brownsche Molekularbewegung beschreibt eine Zufallsbewegung eines Atoms oder Moleküls, dessen Amplitude temperaturabhängig ist. Daher spiegelt die Brownsche Bewegung im Wesentlichen die thermische Bewegung der Atome oder Mokelüle wider. Sie lässt sich durch ein theoretisches Modell, Random-Walk genannt, gut beschreiben [1].

Ein Teilchen in einer Flüssigkeit wandert, bedingt durch unregelmäßige Zusammenstöße mit umgebenden Molekülen, zufällig. Der schottische Botaniker Robert Brown beobachtete diese Zufallsbewegung der Pollen in einem Wassertropfen unter dem Mikroskop. Da die Zufallsbewegung mesoskopischer Teilchen generell durch die Random-Walk-Hypothese beschrieben werden kann, nennt man ihre Zufallsbewegung ebenfalls Brownsche Bewegung.

Diffusion ist ein dreidimensionaler Prozess und deshalb abhängig von der Anzahl der Dimension. Um die theoretische Erläuterung zu vereinfachen, betrachten wir hier eine eindimensionale Brownsche Bewegung eines Teilchens unter der Annahme, dass seine Anfangsposition bei $x = 0$ liegt. Dann kann die Wahrscheinlichkeit P, mit der sich das Kolloid zur Zeit t an der Stelle x befindet, durch folgende Gleichung beschrieben werden ([1] Kapitel 1.5):

$$P(x,t) = (\frac{1}{4\pi Dt})^{\frac{1}{2}} exp[-(\frac{x^2}{4Dt})]. \tag{2.35}$$

Hier bezeichnet D den Diffusionskoeffizient der umgebenden Flüssigkeit und lässt sich durch Stokes-Einstein-Gleichung beschreiben:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}. \tag{2.36}$$

Der Diffusionskoeffizient beschreibt die Abhängigkeit der Brownschen Bewegung in einem Medium von der thermischen Energie der Flüssigkeitsmoleküle ($k_B T$). Auch der Brownschen Bewegung wirkt die Stokes-Reibung entgegen. Dies wird durch die Größe $6\pi\eta r$ im Nenner von Gleichung 2.36 ausgedrückt. Demnach diffundiert ein kleines Kolloid schneller als ein größeres. Je größer D ist, desto schneller migriert ein Kolloid. Stokes-Einstein-Gleichung ist gültig für kleine Kolloidkonzentration.

Wegen des quadratischen Terms x^2 in der Formel 2.35 gilt: $P(-x,t) = P(x,t)$. Das bedeutet,

dass dieses Kolloid mit derselben Wahrscheinlichkeit an den Positionen $-x$ und $+x$ auftauchen wird. Aufbauend auf Formel 2.35 erhält man den mittleren Abstand $< x >= 0$ ([1], Seite 31). Sinnvoll ist, den quadratischen Mittelwert $< x^2 >$ zu beobachten, der durch folgende Gleichung bestimmt wird:

$$< x^2 >= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x,t)dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x,t)dx} = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x,t)dx \tag{2.37}$$

Ihre Lösung lautet:

$$< x^2 >= 2Dt. \tag{2.38}$$

Mittels der Gleichung 2.38 lässt sich ein eindimensionaler Diffusionsprozess beschreiben.

Brownsche Bewegung und Diffusion stehen in enger Beziehung. Falls ein Konzentrationsgradient in einem Dispergierungsystem existiert, tendieren die Teilchen selbst bei Abwesenheit jeglicher externer Felder zur Migration, um diesen Gradienten auszugleichen. Dieser Prozess heißt Diffusion. Die Diffusion der mesoskopischen Teilchen in einer Flüssigkeit beruht auf der thermischen Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle, die mit den mesoskopischen Teilchen (hier z. B. Kolloide) kollidieren. Die Konsequenz eines Diffusionsprozesses ist die homogene Verteilung der Teilchen im Medium. Dann ist das chemische Potential des dispersen Systems überall gleich.

2.4.3 Elektroosmose und Elektrophorese

Elektroosmose

In einer ionenhaltigen Lösung bildet sich eine EDL an einer geladenen Oberfläche. In der Nähe der Oberfläche sind die Gegenionen (z.B. Kationen) überflüssig. Legt man ein elektrisches Feld parallel zu der Oberfläche an, bewegen sich alle Ionen: Kationen zur Kathode und Anionen zur Anode. Da nahe der Oberfläche die Bewegung der Kationen nicht durch die von den Anionen ausgeglichen wird, führt sie zur Migration der umgebenden Flüssigkeit. Das Phänomen wird Elektroosmose genannt (Abbildung 2.8).

In einem idealen Modell der Elektroosmose migrieren die Gegenionen bzw. die Flüssigkeitsmoleküle nur entlang des elektrischen Feldes, also parallel zu der Oberfläche wie in Abbildung 2.8. Außerdem ändert sich die Geschwindigkeit der Strömung nur in z-Richtung. An der festen Oberfläche beträgt die Geschwindigkeit aufgrund von Reibung Null, umd nimmt entlang der z-Achse zu. Schon einige Debye-Längen entfernt von der Oberfläche erreicht die Strömung ihre maximale Geschwindigkeit, die sich durch folgende Formel berechnen lässt [29]:

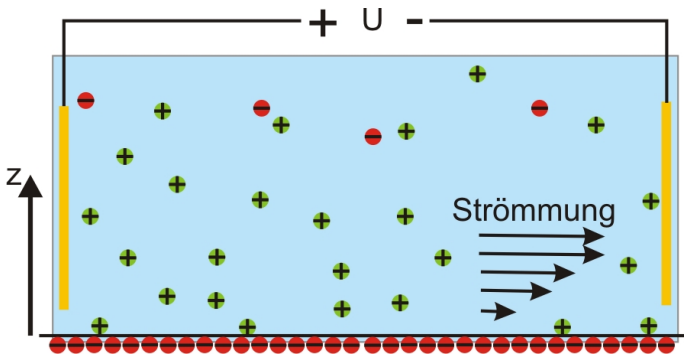


Abbildung 2.8: Mechanismus der Elektroosmose. Bei angelegter Spannung migrieren die überflüssigen Ionen zu der entsprechenden Elektrode. Die Flüssigkeit in der Nähe wird mitgenommen [29].

$$v_{EO} = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\zeta_W E}{\eta}. \tag{2.39}$$

Hier bezeichnet ζ_W das Zeta-Potential der Oberfläche.

Wenn Elektroosmose die Flüssigkeit antreibt, entsteht eine Druckdifferenz entlang der Strömungsrichtung. Diese ist proportional zu der angelegten elektrischen Spannung. Umgekehrt verursacht ein Druck Δp auf die Flüssigkeit in einer Kapillare auch eine Potentialdifferenz ΔU [39]. Das kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [29]:

$$\Delta U = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\zeta_W E}{\eta \sigma} \Delta p. \tag{2.40}$$

mit σ der elektrischen Leitfähigkeit der Flüssigkeit. Die Messung des Strömungspotentials ΔU wird häufig zu Bestimmung des Zeta-Potentials einer Oberfläche benutzt.

Die Gegenionen sind dicht an einer geladenen Oberfläche lokalisiert. Deshalb übt Elektroosmose nur Kraft auf die dünne Flüssigkeitsschicht nahe der Oberfläche aus. Daher findet Elektroosmose viele Anwendungen in der Mikrofluidik (siehe Kapitel 3).

Elektrophorese

Elektrophorese beschreibt die Bewegung elektrisch geladener Teilchen unter dem Einfluss eines externen elektrischen Feldes. Befindet sich ein geladenes Teilchen in einem ionenhaltigen Medium, bildet sich eine EDL an seiner Oberfläche aus (Abbildung 2.9, siehe auch den Abschnitt „Elektrische Doppelschicht“).

Nahe der Oberfläche des Kolloids ist die elektrostatische Wechselwirkung so stark, dass sich die Gegenionen innerhalb der Debye-Länge unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes mit dem Kolloid bewegen können. Der effektive Radius des Kolloids ist infolgedessen $r + \lambda_D$.

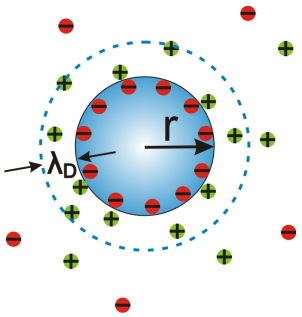


Abbildung 2.9: Hier ist ein negativ geladenes Kolloid mit einem Radius von r und einer elektrischen Doppelschicht abgebildet [29]. Wieder ist λ_D die Debye-Länge.

Unter Berücksichtigung der EDL gilt die Geschwindigkeit für ein kugelförmiges Kolloid [29]:

$$v_{EP} = \mu_{EP} E = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta_K E}{\eta}, \text{ wenn } \lambda_D \ll r. \tag{2.41}$$

und

$$v_{EP} = \mu_{EP} E = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta_K E}{3\eta}, \text{ wenn } \lambda_D \gg r. \tag{2.42}$$

Hier bezeichnet μ_{EP} die elektrophoretische Mobilität, und ζ_K das Zeta-Potential des Kolloids.

Allgemeiner können die obigen zwei Gleichungen 2.41 und 2.42 durch die Ohshima-Näherung ausgedrückt werden [40]:

$$v_{EP} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta_K E}{\eta} f(\kappa r) \tag{2.43}$$

Der Term $f(\kappa r)$ ist ein Korrekturfaktor des Zeta-Potentials ζ_K. Er ist eine Funktion des Kolloidradius r und der inversen Debye-Länge κ. Es gilt:

$$f(\kappa r) = \frac{2}{3}[1 + \frac{1}{2(1 + \frac{2.5}{\kappa r}[1 + e^{-\kappa r}])^3}] \tag{2.44}$$

Da λ_D von der Ionenkonzentration abhängt, ist das Zeta-Potential ebenfalls von der Ionenkonzentration abhängig. Das Zeta-Potential hat große Auswirkungen auf die in dieser Arbeit studierten Phänomenen. Diese werden im Kapitel „Stand der Forschung“ diskutiert.

Elektrophorese vs. Elektroosmose

Sowohl Kolloide als auch Substrate können in einer polaren, meist wässrigen Lösung aufgeladen werden. Dadurch entsteht eine EDL an ihren Oberflächen. Beim Einwirken eines elektrischen Feldes treten zwei elektrokinetische Phänomene auf, Elektrophorese und Elektroosmose.

In den meisten Fällen ist das elektrische Feld parallel zur Oberfläche des Substrates angelegt. Um zu verhindern, dass die Kolloide am Substrat kleben, werden Kolloide und Substrat so gewählt, dass sie gleichartig geladen sind. Elektroosmose wird durch die Gegenionen an der Oberfläche des Substrates verursacht. Die Gegenionen sind entgegengesetzt zu den Kolloide geladen. Also sollten die Gegenionen sich unter dem Einfluss des elektrischen Feldes in die entgegengesetzte Richtung bewegen. Die umgebende Flüssigkeit will sowohl den Kolloiden als auch den Ionen folgen. Sie kann sich nur in eine Richtung bewegen, die letztendlich durch den dominanten Effekt bestimmt wird. Die Kolloide folgen der Strömung, mit einer Gesamt-Strömungsgeschwindigkeit v_{Ges}. Die Beziehung zwischen der effektiven Strömungsgeschwindigkeit v_{Ges} und der Elektrophorese und -osmose lässt sich folgendermaßen ausdrücken [41]:

$$v_{Ges} = v_{EP} - v_{EO} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 E}{\eta}[f(\kappa r)\zeta_K - \zeta_W] \tag{2.45}$$

Da Elektroosmose nur dicht an der geladenen Oberfläche zu beobachten ist (innerhalb einigen Debye-Länge), wird im Volumen Elektrophorese überwiegen. In den in Kapitel 6 geschilderten Experimenten befanden sich Kolloide in schmalen Kanälen in elektrischen Feldern. Darüber hinaus sind die Kolloide schwächer geladen als die Kanalwand und der Kanalboden. Deshalb war die Elektroosmose dominant beim Antrieb der Kolloide.

2.4.4 Dielektrophorese und Magnetophorese

Dielektrophorese

Dielektrophorese ist ein durch inhomogene elektrische Felder induzierter Bewegungsmechanismus von Kolloiden. Die Kolloide bestehen aus einem dielektrischen Material, dessen Eigenschaft durch deren Dielektrizitätskonstante beschrieben wird. Die Dielektrizitätskonstante eines Materials ist komplex, und besitzt einen realen Teil und einen imaginären Teil, also:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j(\varepsilon'' + \sigma/\omega), \tag{2.46}$$

Der reale Teil ε' gibt Polarisierbarkeit eines Werkstoffes an. ε'' in dem imaginären Teil ist ein Maß für den freuquenzabhängigen dielektrischen Verlust. ω steht für die Kreisfrequenz des elektrischen Feldes. Für dielektrisch verlustlose Materialien gilt:

$$\varepsilon'' = 0, \tag{2.47}$$

sodass sich die Gleichung 2.46 vereinfachen lässt als:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\sigma/\omega \tag{2.48}$$

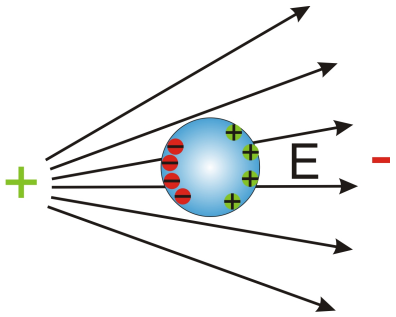


Abbildung 2.10: Funktionsprinzip der Dielektrophorese. Ein neutrales dielektrisches Kolloid wird durch das elektrische Feld polarisiert. Dadurch entsteht ein elektrisches Dipol. Aufgrund der auf den Dipol ausgeübten Kraft bewegt sich das Kolloid im Feld.

Wenn ein dielektrisches Kolloid in ein inhomogenes elektrisches Feld eingebracht wird, wird in ihm ein elektrisches Dipol induziert. Voraussetzung hierfür ist, dass die Dielektrizitätskonstante des Kolloids und die des umgebenden Mediums nicht identisch sind. Das elektrische Feld bringt das Kolloid in Bewegung (siehe Abbildung 2.10).

Diese Erscheinung wurde ursprünglich von Pohl als „Dielektrophorese“ (engl. dielectrophoresis) eingeführt und theoretisch beschrieben [42, 43]. Die auf das Kolloid ausgeübte Kraft wird als dielektrophoretische Kraft $\vec{F}_{DEP}$ bezeichnet, und lässt sich im Fall eines kugelförmigen Kolloids durch folgende Gleichung beschreiben [44]:

$$\vec{F}_{DEP} = 2\pi\varepsilon'_M Re\{K^*_\varepsilon\} r^3 \nabla(\vec{E}^2). \tag{2.49}$$

In der obigen Formel bezeichnet ε'_M die reale dielektrische Konstante des Mediums. K^*_ε wird Clausius-Mossotti-Faktor genannt. Er ist hier durch einen tiefgestellten Index kenngezeichnet, um ihn von dem kommenden magnetischen Clausius-Mossotti-Faktor zu unterscheiden. K^*_ε ist eine Funktion der komplexen Dielektrizitätskonstante des Kolloids ε^*_K und des Mediums ε^*_M. Es gilt folgende Beziehung:

$$K^*_\varepsilon = \frac{\varepsilon^*_K - \varepsilon^*_M}{\varepsilon^*_K + 2\varepsilon^*_M}. \tag{2.50}$$

Positive und negative Dielektrophorese

Mittels der Formel 2.49 lässt sich nicht nur der Betrag, sondern auch die Richtung der DEP-Kraft ermitteln. Das Vorzeichen der Gleichung ist durch den Term $Re\{K^*_\varepsilon\}$ bestimmt, da alle anderen Faktoren positiv sind. Ist $Re\{K^*_\varepsilon\}$ positiv, dann wandern die Kolloide in Richtung höherer Feldstärke (positive Dielektrophorese). Umgekehrt, wenn $Re\{K^*_\varepsilon\}$ negativ ist, bewe-

gen sich die Kolloide zu geringerer Feldstärke (negative Dielektrophorese). Falls der imaginäre Term $-\sigma/\omega$ nicht vernachlässigbar ist, nämlich wenn ohmscher Verlust vorliegt, kann sich das Vorzeichen des Clausius-Mossotti-Faktors und somit der dielektrophoretischen Kraft bei Veränderung der Frequenz umkehren [44].

Viele dielektrische Materialien sind im experimentell interessanten Frequenzbereich elektrisch verlustlos ($\varepsilon'' = 0$), und zeigen eine geringe Leitfähigkeit ($|-j\sigma/\omega| \approx 0 << |\varepsilon'|$), z.B. in der vorliegenden Arbeit (Kapitel 4 und 5). Dies bedeutet, dass der Clausius-Mossotti-Faktor allein durch den Realteil der Dielektrizitätskonstante ε'_K und ε'_M bestimmt ist, also:

$$Re\{K^*_\varepsilon\} = K_\varepsilon = \frac{\varepsilon'_K - \varepsilon'_M}{\varepsilon'_K + 2\varepsilon'_M}. \tag{2.51}$$

Demnach ist die Dielektrophorese positiv, wenn $\varepsilon'_K > \varepsilon'_M$, und sie ist negativ, wenn $\varepsilon'_K < \varepsilon'_M$. Während man ein Beispiel der positiven Dielektrophorese z.B. in [45] finden kann, ist die Dielektrophorese in dieser Arbeit negativ (Kapitel 4 und 5).

Magnetophorese

Ähnlich wie ein elektrisches Feld, induziert auch ein magnetisches Feld einen magnetischen Dipol in einem Kolloid. Feldgradienten üben eine Kraft auf den Dipol aus, die eine Bewegung des Kolloids hervorruft. Das Phänomen wird manchmal als Magnetophorese (engl. magnetophoresis) bezeichnet, und diese Kraft wird als magnetophoretische Kraft $\vec{F}_{MAP}$ genannt, auch häufiger Kelvinkraft.

Linear magnetisches Kolloid

Für ein Kolloid aus magnetisch linearem Material gilt folgende Beschreibung für die Kelvinkraft ([44], Seite 65):

$$\vec{F}_{MAP} = 2\pi\mu_M r^3 K_\mu \nabla(\vec{H}^2). \tag{2.52}$$

Hier bezeichnet μ_M die magnetische Permeabilitätszahl des Mediums. Der Faktor K_μ ist hier ebenfalls nach Clausius und Mossotti genannt, und wird hier durch die tiefgestellte magnetische Permeabilitätszahl μ kenngezeichnet. K_μ lässt sich durch unten gegebene Gleichung berechnen.

$$K_\mu = \frac{\mu_K - \mu_M}{\mu_K + 2\mu_M} \tag{2.53}$$

Hier bezeichnen μ_K und μ_M jeweils die magnetische Permeabilitätszahl des Kolloids und des umgebenden Mediums. Hier sind sowohl K_μ als auch μ_K und μ_M reell sind, da μ im stationären

Fall (z. B. in dieser Arbeit) als eine reelle Zahl aufgefasst werden kann.

Positive und negative Magnetophorese

Entsprechend der Dielektrophorese, bewegt sich das magnetische Kolloid aufwärts im magnetischen Feldgradienten, wenn $\mu_K > \mu_M$ (positive Magnetophorese). Und Kelvinkraft wirkt in Richtung niedriger Feldstärke, wenn $\mu_K > \mu_M$ (negative Magnetophorese).

Nichtlinear magnetisches Kolloid

Magnetische Kolloide sind häufig aus magnetischen Werkstoffe hergestellt, die magnetisch nicht linear sind, beispielsweise die magnetischen Teilchen Dynabeads-M450 (Invitrogen Corporation, USA), die in der vorliegenden Arbeit verwendeten wurden [46]. Für solche Kolloide ist folgende Formel für die Beschreibung der Kelvinkraft geeignet ([44], Seite 67):

$$\vec{F}_{MAP} = 2\pi\mu_M r^3 \left[\frac{\mu_0 - \mu_M}{\mu_0 + 2\mu_M} \nabla(\vec{H}^2) + \frac{2\mu_0}{\mu_0 + 2\mu_M} \vec{M}_K(\vec{H_K}) \cdot \nabla\vec{H} \right]. \tag{2.54}$$

Hier bezeichnet $\vec{H_K}$ das homogene Feld im Kolloid, und $\vec{M}$ seine Magnetisierung, die parallel zum externen Feld $\vec{H}$ ausrichtet.

Da es nur wenige magnetische chemische Elemente (Eisen, Kobalt und Nickel) gibt, kann ein magnetisches Feld meist durch das normale Medium, beispielsweise Luft, normales Lösungsmittel oder eine Messzelle aus Glas, nicht abgeschirmt werden. Jedoch können Elektronen bzw. freie Ionen in der Lösung einen großen Einfluss auf elektrische Felder haben. Das bedeutet, dass ein umgebendes Medium praktisch als unmagnetisch betrachtet werden darf. Es gilt also: $\mu_M = \mu_0$. Deshalb kann die Gleichung 2.55 wie folgend vereinfacht werden:

$$\vec{F}_{MAP} = \frac{4}{3}\pi\mu_0 r^3 \vec{M}_K(\vec{H_K}) \cdot \nabla\vec{H}. \tag{2.55}$$

In der vorliegenden Arbeit wurde Gleichung 2.55 zur Berechnung der Kelvinkraft an magnetischen Kolloiden verwendet (siehe Kapitel 5).

3 Stand der Forschung

Das Verhalten von Kolloiden in externen Feldern ist sowohl aus der Sicht der Grundlagenforschung als auch für viele Anwendungen wichtig. In diesem Kapitel werden die relevanten Arbeiten vorgestellt, die sich mit dem durch externe Felder gesteuerten Phasenverhalten der Kolloide und ihren Feldinduzierten Bewegungsmustern befassen. Die Kolloidwissenschaft hat sich in den letzten zwanzig Jahren rasch entwickelt. Einerseits liegt dies an den immer ausgereifteren Synthesetechniken, mittels deren sich monodisperse Kolloide mit verschiedenen Formen und Eigenschaften herstellen lassen. Anderseits hat die Modernisierung der Techniken die Beobachtungsbedingungen ständig verbessert. Diese Entwicklungen werden in Abschnitt 3.1 beschrieben.

Ein wichtiger Vorteil kolloidaler Systeme ist, dass sich die Bewegung und Wechselwirkungen der Kolloide gut steuern lassen. Dadurch kann man das dynamische Verhalten der Kolloide sowie Phasenverhalten im Gleichgewicht gezielt manipulieren. Dies hilft uns, kolloidale Systeme sowie atomare Systeme besser zu verstehen, und mehr aus diesem Verständnis zu profitieren. Es gibt viele chemische und physikalische Methoden, Kolloide im Medium zu steuern. In Abschnitt 3.2 werden die chemischen Methoden zur Steuerung der Phasenübergänge vorgestellt.

Chemische Verfahren beeinflussen die Wechselwirkungen der Kolloide durch Einführung zusätzlicher Komponenten (z.B Ionen) untereinander. Es wird jedoch keine externe Kraft auf die Kolloide ausgeübt. Deshalb treiben sie die Kolloide indirekt an. Allerdings können chemische Modifikationen auch die Reaktion des Systems auf externe physikalische Einflüsse verändern. Hingegen erzeugen verschiedene physikalische Methoden häufig externe Kräfte, aufgrund derer sich Kolloide im Medium bewegen. Diese beeinflussen die Verteilung und Strukturbildung der Kolloide. Ohne die chemische Zusammensetzung zu variieren, können durch Anlegen verschiedener Felder externe Kräfte auf die Kolloide ausgeübt werden. Wichtige exterene Felder sind z. B. elektrische Felder, magnetische Felder, Lichtfelder (nämlich hochfrequenter elektromagnetischen Felder) und auch geometrische Einschränkungen [16].

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Felder genutzt, um die Bewegung bzw. das Phasenverhalten von Kolloiden zu steuern, deshalb lege ich in diesem Kapitel den Schwerpunkt auf diese physikalischen Verfahren, die generell in Kapitel 3.3 beschrieben sind. Vor allem habe ich elektrische Gleichstromfelder (Kapitel 6) als auch Wechselstromfelder (Kapitel 4, 5 und 6) verwendet, um eine gezielte Migration der Kolloide zu erreichen. Aufgrund der feldin-

duzierten Effekte, Elektrophorese, Elektroosmose oder Dielektrophorese, werden die Kolloide in Bewegung gebracht (siehe „Grundlagen“). Die relevanten Arbeiten dazu werden in Abschnitt 3.4 vorgestellt.

In dieser Doktorarbeit habe ich Magnetfelder verwendet, um magnetische Teilchen als eingebettete Defekte in den Strukturen aus PMMA-Kolloiden durchzuziehen und zu drehen (Kapitel 5). In Kapitel 3.5 habe ich die Arbeiten über das Verhalten sowie die Anwendungen magnetischer Kolloide in deren Suspensionen beschrieben.

Geometrische Einschränkungen beeinflussen die Bewegung sowie die Verteilung der Kolloide. Diese „Wandeffekte“ sind in kolloidalen Systemen ein wichtiges Forschungsthema. Im dritten Teil meiner Arbeit (Kapitel 6) untersuchte ich die Einflüsse der mikrometerbreiten Kanäle auf das Verhalten der Kolloide, weshalb ich in Abschnitt 3.6 einen Überblick auf die relevanten Arbeiten in diesem Bereich geben möchte.

3.1 Entwicklung der Kolloidwissenschaft

Kolloide wurden bereits in der Frühgeschichte verwendet, ohne dass den Benutzern die kolloidale Natur ihrer Materialien bewusst war. Seit mehreren hundert Jahren wird Glas durch Vermischung mit metallischen Nanokolloiden gefärbt [47]. Die dadurch hergestellten farbigen Gläser wurden früher oft für Kirchenfenster genutzt. Die ersten Experimente an Kolloiden wurden 1845 von Selmi durchgeführt [48]. Im Jahr 1856 untersuchte Faraday metallische Kolloide systematisch.

Obwohl die ersten Experimente über 100 Jahre zurückliegen, stehen Kolloide und kolloidale Suspensionen erst seit etwa 20 Jahre im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesse.

Abbildung 3.1 illustiert diese Entwicklung: seit 20 Jahren hat das Interesse an Kolloiden rapide zugenommen. Ich habe nach dem Stichwort „colloid“ in der Suchmaschine „Web of Science“ gesucht. Es wurden insgesamt 18.290 Papers gefunden. Sucht man nach „particle“, können noch viel mehr Artikel gefunden werden. Die Anzahl der gefundenen Veröffentlichungen sowie der prozentuale Anteil unter allen Veröffentlichungen des jeweiligen Jahres stiegen zwischen dem Jahr 1990 und 1991 rapide an.

Schon 2001 wies Löwen darauf hin, dass sich die Forschung an Kolloidsystemen in Richtung komplexerer Systeme und Fragestellungen entwickelt [49]. Ein Kolloidsystem kann z.B. aus monodispersen Kugeln, zwei Arten von Kugeln [50, 51], stab- und scheibenförmigen Kolloiden [52] oder aus einer Mischung ganz unterschiedlicher Kolloide bestehen [53]. Je anisotroper die Geometrie der Kolloide und je vielfältiger die Zusammensetzung der Systeme ist, desto komplexer ist das statische und dynamische Verhalten der kolloidalen Suspension. Entsprechend führen externe Kräfte zu immer komplexeren Änderungen des Verhaltens, und es kommt leich-

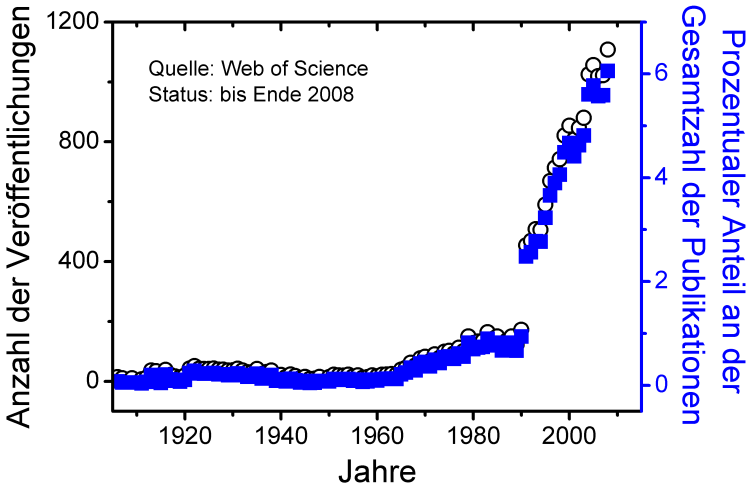


Abbildung 3.1: Zeitliche Entwicklung der Forschung an Kolloiden. Bei der Eingabe des Stichwortes „colloid“ in der Suchmaschine „Web of Science“ wurden für den Zeitraum von 1900 bis 2008 knapp 18.300 Publikationen gefunden. Die Datenpunkte bezeichnen die jeweiligen Jahressummen der Veröffentlichungen (schwarze Kreise) sowie deren Anteile (blaue Quadrate) an der gesamten Zahl der Veröffentlichungen. Das Ergebnis besagt, dass seit ca. 20 Jahren das Interesse an Kolloide zunehmend „heiß“ geworden ist.

ter zu Instabilitäten. Kürzlich fasste Löwen die Entwicklung im Sondersforschungsbreich SFB TR6 (siehe Einleitung) in einem Bericht zusammen [54]. Dem Bericht zu entnehmen, dass wesentliche Erkenntnisse zum Nichtgleichgewichtsverhalten so unterschiedlicher Systeme unter externen Stimuli gewonnen wurden.

Seit 1991 nimmt die Anzahl der Publikationen stetig zu. Dies liegt vorwiegend am gesteigerten wirtschaftlichen Interesse, insbesondere an Nanokolloiden. Andererseits machen verbesserte Synthesetechniken, und Beobachtungs/Analysemethoden immer mehr experimentelle Situationen der Untersuchung zugänglich.

3.1.1 Vielfältige Kolloide

Die Synthesetechniken für Kolloide wurden in den letzten Jahrzenten intersiv weiterentwickelt. Dank dieser Entwicklung lassen sich Kolloide mit gezielten Eigenschaften herstellen, um verschiedene experimentellen Anforderungen zu erfüllen.

Heute können nano- bis mikrometergroße Kolloide in großem Maßstab produziert werden [55, 56, 57, 58]. Kommerziell erhältliche Polystyrol-Teilchen (z. B microparticles GmbH Berlin) besitzen Durchmesser bis zu einem Millimeter. Monodispersität (Einheitlichkeit der Kol-

loidgröße), eine wichtige Voraussetzung für bestimmte physikalische Prozesse wie Kristallisation, ist auch kein Problem. Auch verschiedenste Formen, von Kugeln [55, 56, 57, 58] bis zu Stäbchen und Scheiben [59, 60], wurden synthetisiert. Kolloide mit komplexerer Form bietet weitere Vorteile. Z.B. lässt sich die Dichte der Kern-Schale- und Hohlkugeln-Teilchen bei der Synthese durch Abstimmung des Verhältnisses jeweiliger Zusammensetzungen variieren [61, 62, 63]. Himbeer-förmige Kolloide verfügen über eine rauhige Oberfläche [64, 65], die der Oberfläche eines Lotusblattes ähnelt. Kolloide aus verschiedenen Substanzen können über verschiedene Eigenschaften der entsprechenden Materialien verfügen. Hier zu erwähnen sind magnetische Kolloide [46], deren Bewegung und Wechselwirkungen durch ein magnetisches Feld manipuliert werden können [66, 67, 68, 69]. Die Wechselwirkung zwischen Kolloiden lässt sich auch durch Oberflächenmodifikationen einstellen [70]. Durch entsprechende Auswahl der Oberflächengruppe (Sulfonat, OH^-, NH_4^+ usw.) können Kolloide in Lösung (z.B. Wasser) elektrostatisch negativ oder positiv geladen sein. Neutrale Kolloide können sterisch stabilisiert werden, um die attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkung zu überwinden. Oberflächenmodifizierung erleichtert es, Kolloide aus verschiedenen Materialien sowohl in polaren als auch in apolaren Lösemitteln zu dispergieren [70]. Um Kolloide mittels moderner konfokaler Mikroskopie (siehe den kommenden Abschnitt) abzubilden, werden die Kolloide mit Farbstoffe (z.B. Rhodamin) fluoreszent markiert [71, 72, 73, 74] und in einem Lösungsmittel mit möglichst ähnlichem Brechungsindex abgebildt. Bei Anregung des Farbstoffs z.B. durch einen Laser emittieren die Kolloide Fluoreszenzlicht, mit Hilfe dessen sie identifiziert werden. Dies ermöglicht eine genaue Positionsbestimmung.

3.1.2 Neue Untersuchungsmethoden

In den letzten Jahrzenten haben sich die für die Kolloid- bzw. allgemeiner für die Materialforschung erforderlichen Methoden entscheidend verbessert. Vor allem sei die Rasterkraftmikroskopie (engl. **A**tomic **F**orce **M**icroscopy, AFM), Rasterelektronenmikroskopie (engl. **S**canning **E**lectron **M**icroscopy, SEM), Transmissionselektronenmikroskopie (engl. **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy, TEM), Lichtstreuung sowie die konfokale Mikroskopie erwähnt. AFM und SEM ermöglichen die Untersuchung sowohl einzelner Kolloide als auch ganzer Strukturen. Ein hochauflösendes TEM bietet nun auch die Möglichkeit, die innere Struktur von Nanoteilchen abzubilden mit einer Auflösung bis in den atomaren Bereich. Mittels Lichtstreuung erhält man z. B. Informationen über die Größe und die Größenverteilung der Kolloide in einer verdünnten kolloidalen Suspension. In konzentrierten Dispersionen liefert das Streuungsmuster (nach dem Prinzip der Bragg-Streuung) Informationen über die Ordnung der Kolloide.

Zu den modernen Untersuchungsmethoden gehört auch die konfokale Mikroskopie, die im

Vergleich zu konventioneller Lichtmikroskopie eine bessere Auflösung (bis etwa hundert Nanometer) sowie die Möglichkeit für dreidimensionale (3D) Untersuchungen bietet. Im Vergleich zu den obigen Methoden kann man die Struktur der kolloidalen Suspension mittels eines konfokalen Mikroskops direkt visualisieren. Schon in 1957 hatte Marvin Minsky das Prinzip eines konfokalen Mikroskops entwickelt. 1961 wurde ein Patent für die konfokale Mikroskopie erteilt. Erst im Jahr 1969 bauten Davidovids und Egger ein leistungsfähiges konfokales Mikroskop, in dem Laser zur Beleuchtung verwendet wurde [75]. Ungefähr zehn Jahre später wurde das heutige konfokale Mikroskop von Brakenhoff entwickelt [76, 77].

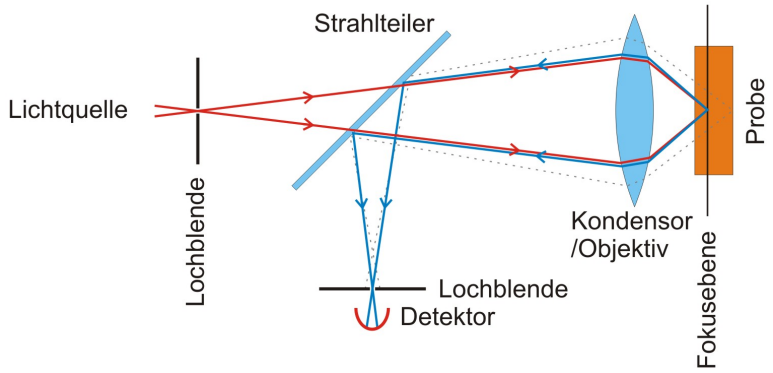


Abbildung 3.2: Prinzip der konfokalen Mikroskopie [78]. Durch einen Strahlteiler wird das Lichtsignal von der Probe zu einem Detektor geleitet. Anregungs- und Detektionsfokus sind mittels zweier Lochblenden konfokal auf einer Ebene positioniert, und die optische Information außerhalb der Fokalebene wird durch die Lochblende auf der Detektorseite blockiert.

In einem konventionellen optischen Mikroskop ist ein Bild eine Superposition aus Abbildungen in und außerhalb der Fokalebene. Das bedeutet, dass die scharf abgebildeten Punkte in der Fokalebene durch die unscharf abgebildeten außerhalb dieser überlagert sind.

Um das Signal von außerhalb der Fokusebene auszublenden werden zwei mikrometergroße Lochblenden (engl. pinhole) im konfokalen Mikroskop eingesetzt (siehe Abbildung 3.2) [78]. Die Probe befindet sich im gemeinsamen Brennpunkt von Kondensor/Objektiv. Die Lochblenden im jeweils anderen Brennpunkt der Linsen ermöglichen eine punktförmige Beleuchtung der Probe, und das Lichtsignal außerhalb des beleuchteten Zentrums wird zweifach durch die beiden Blenden unterdrückt. Die durch das konfokale Mikroskop aufgenommen Punktsignale werden mittels Rechner zu Bildern zusammengesetzt. So lassen sich auch Signale aus nacheinander abgerasterten Fokusebenen zu 3D-Bildern rekonstruieren. Im konfokalen Mikroskop nach Minsky wird Weißlicht zu Beleuchtung der Probe verwendet, während in allen modernen konfokalen Mikroskopen Laser zur Anregung genutzt werden (**L**aser **S**canning **C**onfocal **M**icroscopy, LSCM). Der Monochromatismus des Laserstrahls blockiert die destruktive Inter-

ferenz des Lichts signifikant, was die Bildqualität weithin verbessert. Um Signal-Rauschen-Verhältnis der Lichtinformation zu erhöhen, werden die Proben normalerweise fluoreszent markiert. Durch Anregung des Laserstrahls ermittiert das Farbstoff in der Probe Fluoreszenz, die als Information über die Probe durch den Detektor empfangen wird.

In einem konfokalen Mikroskop kann Abbildung der Struktur durch die Bewegung der Probe realisiert werden. Dieses Verfahren bietet zwar eine gute Auflösung, ist jedoch langsam, da eine mögliche Strukturänderung in der Probe durch schnelle Beschleunigung an den Umkehrpunkten zu vermeiden ist. Ein schnelleres Abtasten in 2D kann durch Umlenken des Lichtstrahls mittels eines Umlenkspiegels gewährleistet werden. Dabei bewegen sich die Blende und die Objektive entsprechend mit. Bei diesem Verfahren können 30 Einzelbilder pro Sekunde abgebildet werden. Bei der heutzutage schnellsten konfokalen Mikroskopie werden eine Maske mit tausend Lochblenden eingesetzt („Nipkow-Scheibe“), mittels deren viele Anregungslichtstrahlen gleichzeitig generiert werden. Dies ermöglicht eine gleichzeitige Abbildung von einigen hundert Punkten in der Probe, sodass sich über 600 Bilder pro Sekunde aufnehmen lassen [79]. Mit schneller konfokaler Mikroskopie können nicht nur thermodynamisch stabile Strukturen sondern auch dynamische Prozess untersucht werden.

3.2 Steuerung kolloidaler Phasen mittels chemischer Verfahren

Mittels chemischer Methoden lassen sich die Wechselwirkungen zwischen Kolloiden direkt manipulieren. Die Änderung der Stärke und Reichweite der wechselwirkenden Kräfte führt zu Phasengängen. Zu den chemischen Methoden zählen das Abstimmen des pH-Wertes [80] und der Ionenkonzentration [51], sowie die Manipulation der Kolloideigenschaften durch Oberflächenmodifizierungen [70]. Beispielsweise untersuchten Hachisu und Kobayashi das Phasenverhalten wässriger monodisperser Suspensionen von Polystyrol-Kolloiden bei unterschiedlichen Kaliumchlorid-Konzentrationen (siehe Abbildung 3.3)[81].

Aus den Erkenntnissen über die elektrostatische Wechselwirkung wissen wir, dass die elektrostatische Kraft zwischen geladenden Kolloiden von der Debye-Länge abhängt ($F_{EDL} \propto e^{-d/\lambda_D}$, siehe Gleichung 2.15). Da die Debye-Länge mit zunehmender Ionenkonzentration abfällt ($\lambda_D \propto \sqrt{\frac{1}{c^0}}$, Formel 2.10), sinkt die Reichweite der Coulomb-Abstoßung mit steigendem Salzanteil. Deshalb geht eine elektrostatisch stabilisierte kolloidale Suspension bei fester Volumenkonzentration und zunehmender Salzkonzentration von einer kristallinen in fluide Phase über (Abbildung 3.3). Mit zunehmender Salzkonzentration nähert sich das System dem Verhalten eines Hartkugel-Systems an.

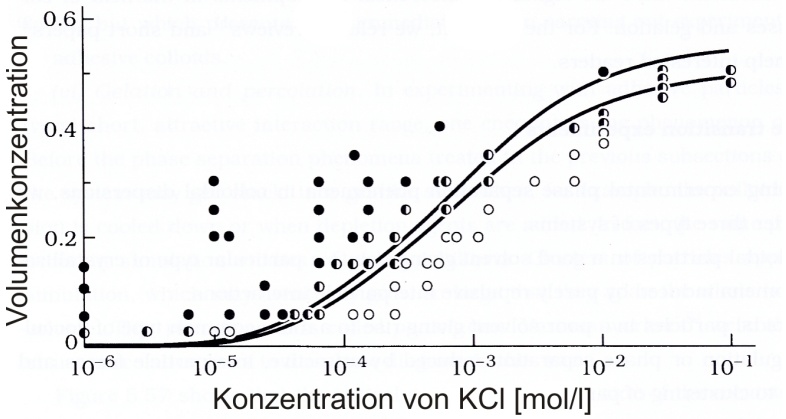


Abbildung 3.3: Steuerung des Phasenverhalten einer kolloidalen Suspension durch Veränderung der Ionenkonzentration. In der Abbildung ist die Volumenkonzentration der Kolloide gegen die Salzkonzentration gezeichnet. Bei konstantem Volumen geht die kolloidale Suspension mit zunehmender Salzkonzentration von einer kristallinen Phase (gefüllte Punkte) über eine koexistierende Phase in eine fluide Phase (offene Punkte) über. Das Koexistenzgebiet für unterschiedliche Salz- und Volumenanteile ist durch zwei Kurven und halbgefüllte Symbole gekennzeichnet (Abbildung aus [82] Seite 347).

3.3 Manipulation von Kolloiden mittels physikalischen Methoden

Das Phasenverhalten kolloidaler Suspensionen lässt sich durch externe Felder beeinflussen. Diese Felder können die Wechselwirkungen zwischen Kolloiden direkt oder indirekt beeinflussen oder gar steuern. Z.B. induzieren elektrische Felder elektrische Dipole in Kolloiden (siehe Kapitel 2.4.4), sodass die Kolloide durch die elektrostatische Kraft zwischen Dipolen wechselwirken. Magnetische Felder können entsprechende Dipole in magnetischen Kolloiden induzieren. Wird ein Magnetfeld senkrecht zu einer Monolage von magnetischen Kolloiden angelegt, so bewirken die feldinduzierten magnetischen Dipole, dass sich die Kolloide gegeneinander abstoßen.

Unter indirekter Steuerung versteht Kolloid-Kolloid-Wechselwirkungen, die sich als Konsequenz eines durch Feld erzeugten Effekts (z.B. Kolloidbewegung) ändern. Kolloidbewegung lässt sich durch verschiedene Antriebe verursachen, beispielsweise durch Dielektrophorese, Elektrophorese bzw. -osmose, oder durch eine Änderung der Geometrie der Messzelle. Die Bewegung der Kolloide führt zur Variation der lokalen Kolloidkonzentration. Z.B. bewirkt Dielektrophorese, sodass Kolloide in die Bereiche mit höherer Feldstärke migrieren (positive DEP), und sich dort akkumulieren. Die erhöhte lokale Kolloidkonzentration kann den Kolloid-Kolloid-

Abstand bewirken, so weit reduziert, sodass die im Fall elektrostatisch stabilisierter Kolloide die effektive Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung für Kristallbildung ausreicht [45, 27, 83, 36].

3.4 Elektrische Felder

3.4.1 Dielektrophorese

Pohl erforschte dielektrophoretische Phänomene sowohl theoretisch als auch experimentell [42, 43]. Das physikalische Prinzip der Dielektrophorese gilt auch für biologische Zellen im Medium. Die erste DEP-Messzelle wurde von Pohl und Hwak aus PMMA konstruiert [84] und besaß eine nadelförmige und eine Plattenelektrode (siehe Abbildung 3.4). Wenn in einer solchen Messzelle eine elektrische Spannung angelegt wird, entsteht ein inhomogenes Feld mit einem Maximum an der nadelförmigen Elektrode. In der Abbildung sind die Feldlinien veranschaulicht. Lebende Hefezellen sammelten sich an der Spitzenelektrode, während die toten Hefezellen auf das elektrische Feld fast nicht reagierten. Dieser DEP-Effekt auf lebende Hefezellen liegt an den signifikant unterschiedlichen dielektrischen Konstanten dieser Zellen und der Umgebung.

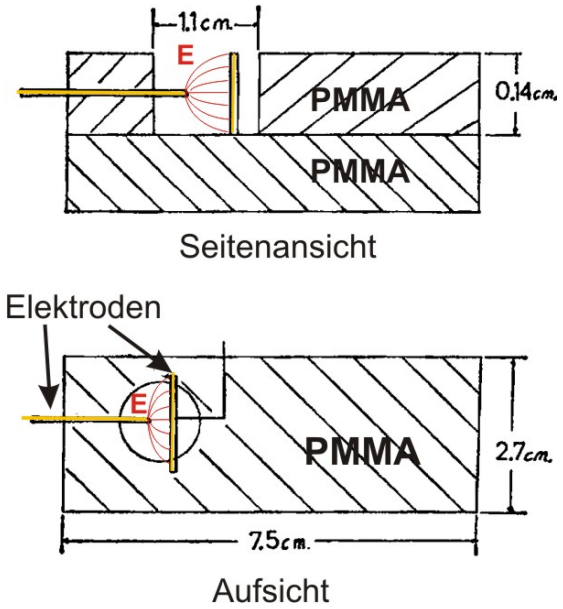


Abbildung 3.4: Pohl's dielektrophoretische Zelle zur Separation der Hefezellen (Abbildung aus [84], verarbeitet). Die Zelle besteht aus PMMA mit zwei Elektroden aus Edelstahl: eine nadelförmige Elektrode und eine Scheibenelektroden. Bei Anlegen einer elektrischen Spannung entsteht ein inhomogenes elektrisches Feld, dessen Feldstärke an der scharfen Elektrode maximal ist.

Seit 1971 wird Dielektrophorese als nützliche Technik zur Erforschung zellulärer Organe

angesehen und verwendet [85]. Dank hoch entwickelter Techniken, wie z. B. Fotolithographie zur Herstellung von Elektroden und konfokaler Mikroskopie zur Analyse, kann man mittels Dielektrophorese das Verhalten von Zellen und Kolloiden besser verstehen und manipulieren. Inzwischen haben sich die Separation und Manipulation der Zellen und der Kolloide zu einem wichtigen Anwendungsgebiet der Dielektrophorese entwickelt [86, 87, 88, 89, 90].

Nach Gleichung 2.49 ist die DEP-Kraft proportional zu dem Volumen eines Objekts. Nach diesem Prinzip entwarfen Kang et al. mikrofluidische Kanäle. Mittels einer spezifischen Geometrie gelang es ihnen, weiße Blutkörperchen und Brustkrebszellen nach ihrer Größe zu trennen [91]. Urdaneta und Smela fanden eine unterschiedliche Frequenzabhängigkeit des Clausius-Mossotti-Faktors lebender und toter Hefezellen. Aufbauend darauf bauten sie ein multifrequentes dielektrophoretisches Gerät, mittels dessen sich lebende von toten Hefezellen trennen lassen [92].

Hund und Westervelt entwickelten eine dielektrophoretische Pinzette, bei der sie zwei winzige Elektroden an zwei Seiten einer scharfen Glasspitze abgeschieden haben. Bei Anlegen einer elektrischen Spannung wurden Hefezellen im Maximum des Feldes gefangen. Dort konnten sich die Hefezellen teilen [93].

Lumsdon und Scott berichteten, dass Goldnanokolloide sich durch Dielektrophorese in einer $20\,\mu\mathrm{m}$ breiten Lücke zwischen 2 Mikroelektroden ansamlenten. Bei Überschreiten einer Grenzspannung können die Kolloide Mikrodrähte bilden, die zwei Elektroden verbinden. Diese Grenzspannung zeigt, dass eine minimale dielektrophoretische Kraft für die Bildung der Mikrodrähte erforderlich ist. Diese Grenzspannung ist abhängig von der Frequenz und Größe der Kolloide [94].

Der Funktionsweise der Dielektrophorese zufolge kann der Gradient eines Lichtfeldes Kräfte auf Zellen und Kolloide ausüben, da Licht aus hochfrequenten elektromagnetischen Wellen besteht. Nach diesem Prinzip wird optische Pinzette (engl. optical tweezer) gebaut [95, 96, 97]. Bei einer typischen optischen Pinzette benutzt man das Lichtfeld im Kreuzungspunkt zweier Laserstrahlen. Bei hinreichender Laserleistung werden Kolloide oder Zellen im Kreuzungspunkt gefangen bzw. festgehalten. Durch Steuerung der Laserstrahlen lässt sich das betreffende Teilchen in die gewünschte Position bringen.

Vossen et al. haben optische Pinzette benutzt, um kolloidale Maske herzustellen [98]. Ihnen gelang es Silikat-Kolloide einzelnen zu positionieren, sodass sie sich eine Matrix ausbildeten. Diese Matrix lässt sich als Maske für Nanolithographie verwenden. Mittels eines Xe-Ionen-Strahls konnten sie die Silikat-Kolloide aufblähen und damit die Maske nachträglich bearbeiten. Es zeigte sich auch, dass Kolloide im Lichtfeld der optischen Pinzette kristallisieren können, ohne individuell manipuliert zu werden [99]. Optische Pinzette können auch als empfindliches Messgerät zur Positionsbestimmung benutzt werden. Kürzlich vermaßen Otto und seine Kolle-

gen die elektrophoretische Bewegung einzelner Polystyrol-Kolloide mittels optischer Pinzette, wobei sie eine Messgenauigkeit von $0,5\,\mathrm{nm}$ erreicht haben [100].

3.4.2 Dielektrophoretische Flasche für Kolloidmanipulation

Um die Kolloide zu kontrollieren, entwickelten Sullivan, Chaikin und ihre Mitarbeiter eine DEP-Flasche [45, 27]. Skizzen davon sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

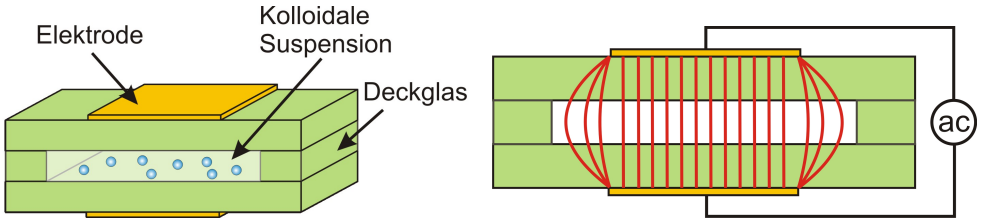


Abbildung 3.5: Skizze der DEP-Flasche von Sullivan et al.. (a) Die DEP-Flasche besitzt zwei parallele Elektroden an der Außenseite eines Glasplättchens. In der Zelle befindet sich eine kolloidale Suspension. (b) Die elektrischen Feldlinien sind hier skizziert.

Sullivan's DEP-Flasche besteht aus zwei Deckgläsern, auf deren äußeren Seiten zwei $20\,\mathrm{nm}$ dünne Goldelektroden abgeschieden sind (Abbildung 3.5 (a)). Die Elektroden werden mittels eines weiteren Deckglases als Distanzstück parallel zueinander positioniert. Die DEP-Flasche wird nach Befüllung mit einem UV-Kleber Luftdicht zusammengeklebt. Eine kolloidale Suspension befindet sich im Inneren der Zelle. Bei angelegter Spannung entsteht ein homogenes elektrisches Feld zwischen den Elektroden, welches am Rand der Elektroden in einen Feldgradieten übergeht. Sullivan verwendete PMMA-Kolloide, die in einer dichte-angepassten Mischung von Decalin und Tetralin suspendiert waren. Da die dielektrische Konstante der Kolloide größer ist als die des Lösungsmittel-Gemisches, wandern die Kolloide unter dem Einfluss des elektrischen Feldes in den Bereich mit höherer Feldstärke (positive Dielektrophorese, siehe Kapitel 2). Als Konsequenz akkumulieren und kristallisieren die Kolloide im homogenen Feld. Die Kolloidkonzentration im homogenen Feld kann durch die Feldstärke gesteuert werden. Abbildung 3.6 veranschaulicht den Volumenanteil der Kolloide an verschiedenen Positionen der DEP-Flasche [27]. In der Abbildung sind Datenpunkte aus den Messungen sowie Kurven aus der Berechnung wiedergegeben. Die Messungen wurden bei einer angelegten Spannung von 80 bzw. 150 V und einer Frequenz von $200\,\mathrm{kHz}$ durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Zellendicke von etwa 0,48 mm entsprechen die jeweiligen Spannungen einer Feldstärke von etwa 0,17 (Sterne) und 0,31 $V/\mu m$ (Kreuz).

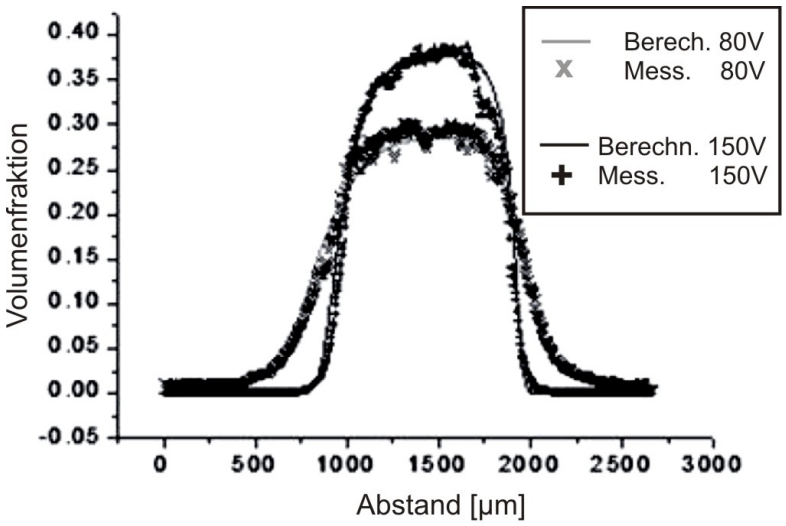


Abbildung 3.6: Kolloidkonzentration in einer DEP-Flasche ist steuerbar durch das elektrisches Feld. Die gestreuten Datenpunkte und die glatte Profilkurve sind jeweils aus der Messung und der theoretischen Berechnung. Die scharfen Kanten des Konzentrationsprofils stimmen mit den Kanten der Elektroden überein . (Abbildung aus [27])

Mittels konfokaler Mikroskopie erforschten Leunissen et al. die Transportmechanismen und die Phasenübergänge der Kolloide in der DEP-Flasche [83, 36]. Sie arbeiteten mit einem Kolloidsystem aus sterisch stabilisierten PMMA-Kolloiden und einem Dichte-angepassten Lösungsmittel aus Decalin und Cyclohexylbromid. Da die dielektrische Konstante der Kolloide kleiner war als die des Mediums, bewegten sich die PMMA-Teilchen unter der Wirkung des elektrischen Feldes in den Bereich niedriger Feldstärken (negative Dielektrophorese, siehe Kapitel 2). Da der Abstand zwischen benachbarten Elektroden klein war, wurde die Kolloide zusammengedrückt. Das Phänomen ist als dielektrophoretische Kompression bekannt. Diese Kompression bewirkte Phasenübergänge der kolloidalen Suspensionen, und zwar von einer flüssigen Phase in dicht gepackte hexagonale sowie kubisch-raumzentrierte Phase [36]. Kristalle aus Hartkugelähnlichen Kolloiden wurden bei hohem Volumenanteil [83] beobachtet und charakterisiert und Kristalle aus langreichweitig wechselwirkenden Kolloiden bereits bei niedrigem Volumenanteil [36]. Diese Ergebnisse stimmten mit den theoretisch erwarteten Phasendiagrammen und den Simulationsergebnissen überein [101, 102].

3.4.3 Elektrophorese und Elektroosmose

Während die DEP-Kraft dielektrische Kolloide in Bewegung bringt, werden geladene Kolloide häufiger in der Elektrophorese und -osmose verwendet.

Quantitative Analyse experimenteller Daten an geladenen Kolloiden erfordert die Kenntnis des Zeta-Potentials. Die Messung des Zeta-Potentials erfolgt oft durch Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität. Um das Zeta-Potential einer glatten Oberfläche zu vermessen, verwendet man oft das inverse Phänomen der Elektroosmose, nämlich das Strömungspotential (siehe Kapitel 2.4.3).

Das Zeta-Potential eines Materials hängt stark von der Umgebung ab. Wie in Kapitel 2.4.3 diskutiert, wird das Zeta-Potential durch die Ionenverteilung bestimmt. Außerdem hängt das Zeta-Potential vom pH-Wert der Umgebung ab. Behrens und Grier untersuchten die Ladungsdichte an der Oberfläche von Siliziumdioxid und Glas [80]. Die Ladungsdichte an beiden Oberflächen zeigt eine ähnliche pH-Wert-Abhängigkeit. Ab einem pH-Wert von 3 sind negative Ladungen dominant, und ihre Dichte nimmt bei steigendem pH-Wert, als abnehmender H^+-Konzentration zu. Dagegen, kann Siliziumdioxid in reinstem Wasser bzw. in der Mischung von Wasser mit bestimmten organischen Lösemitteln in stark sauren Medien (pH-Werte etwa 2 bis 4) positives Zeta-Potential besitzen [103, 104]. Des Weiteren kann das Zeta-Potential auch durch Temperatur, Valenz oder Größe der Gegenionen beeinflusst werden [105].

Zur Untersuchung der elektrophoretischen bzw. elektroosmotischen Bewegung wurden verschiedene Methoden verwendet. Eine wichtige Methode ist die Geschwindigkeitsmessung mit Hilfe des Doppler-Effekts. Hierbei wird die elektrophoretische Mobilität von Kolloiden (Durchmesser ab einigen zehn Nanometern) mit Hilfe eines Lasers bestimmt [106]. Palberg und seine Mitarbeiter verwendeten Laser-Doppler-Geschwindigkeitsmessung zur Bestimmung der Beweglichkeit (μ_{EP}) von Kolloiden verschiedener Größe bei unterschiedlicher Volumenkonzentration [106, 107, 108]. Basierend auf ihren Messungen in deionisiertem Wasser und bei niedrigen Salzkonzentrationen zeigten Palberg et al., dass die elektrophoretische Beweglichkeit der Kolloide kaum von der Kolloidgröße, sondern primär von der Kolloid- und der Salzkonzentration abhängt [106]. Die Kolloidmobilität als Funktion der Kolloidkonzentration zeigt drei Zonen: logarithmische Zunahme, stabiles Plateau und logarithmischer Abfall. Dabei stimmt die letzte Tendenz mit der Theorie von Ohshima überein ($\mu_{EP} \propto ln(1/\phi)$ mit ϕ der Kolloidkonzentration, siehe [109]). Palberg et al. haben gezeigt, dass der Konzentrationsbereich und Höhe des Plateaus von den Eigenschaften der Kolloidoberfläche und der Salzkonzentration bestimmt werden. In der Arbeit von Reiter et al. wurde der Fokus auf die Beziehung zwischen der Mobilität der Kolloide und der Salz- bzw. Kolloidkonzentration gelegt [107]. In ihren Experimenten wurden hauptsächlich monodisperse Kolloide aus Silikat mit einem Radius von $18\,\mathrm{nm}$ mittels Laser-Doppler-Geschwindigkeitsmessung untersucht. Eine abfallende Kolloidmobilität wurde sowohl bei zunehmender Konzentration an Natriumchlorid als auch bei steigender Kolloidkonzentration nachgewiesen. Eine lineare Beziehung liegt vor, wenn die reduzierte Kolloidmobilität ($\mu_{EP,red} = \mu_{EP}(3\eta e)/2\varepsilon k_B T$) als Funktion des logarithmischen Verhältnisses der Konzentra-

tion der Kolloidgegenionen (C_{H^+}) zu Salzionen (C_{Na^+}) dargestellt wird (braune Messpunkte in Abbildung 3.7) Zum Vergleich haben die Authoren ebenfalls die Messdaten aus vorherigen Arbeiten (grüne Kreis und schwarze Quadrate) aufgenommen, die ebenfalls eine lineare Abhängigkeit zeigen.

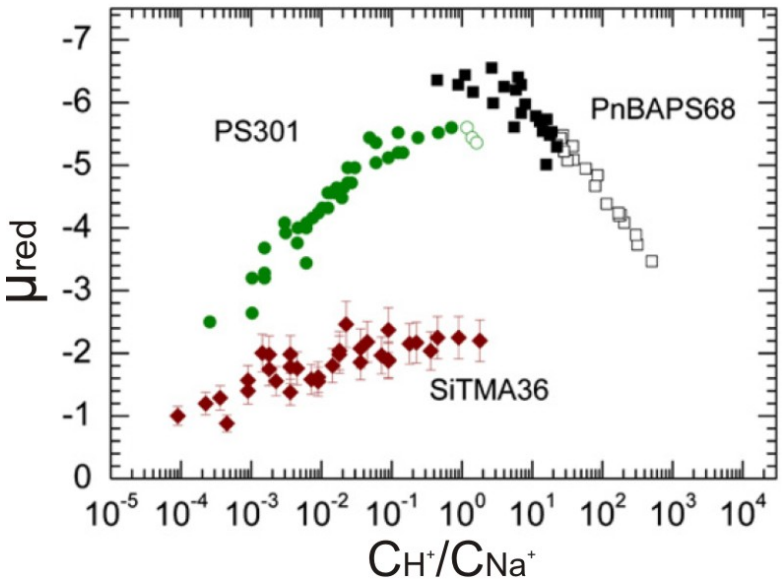


Abbildung 3.7: Reduzierte Kolloidmobilität μ_{red} zeigt eine lineare Abhängigkeit von $log(C_{H^+}/C_{Na^+})$ (braune Messpunkte). Die hier wiederdargestellten Messdaten (grüne Kreise und schwarze Quadrate) aus vorherigen Arbeiten unterstützen diese Aussage. (Abbildung aus [107])

Oddy und Santiago entwickelten eine Methode, mittels derer sowohl die elektrophoretische Mobilität fluoreszent markierter Kolloide im Submikrometer-Bereich als auch deren elektroosmotische Mobilität in einem Mikrokanal bestimmt werden können [110]. In dieser Arbeit wurde die zeitliche Verschiebung der Kolloide mittels epifluoreszenter Mikroskopie und einer CCD-Kamera in elektrischen Gleichstrom und -Wechselfeld vermessen. Mit Hilfe von Bildverarbeitung und statistischer Analyse charakterisierten sie die Beziehung zwischen der elektrophoretischen und -osmotischen Mobilität und der Verteilung der Verschiebung der Kolloide. Somit bestimmten sie die Beiträge von Elektrophorese und -osmose zur gemessenen Mobilität.

Für Untersuchung der Bewegung einzelner Polystyrol-Kolloide verwendeten z. B. Otto et al. eine optische Pinzette mit einer räumlichen Auflösung von $0,5\,\mathrm{nm}$ und einer zeitliche Auflösung von $0,2\,\mathrm{ms}$ [100]. Aus den Messergebnissen berechneten sie das Zeta-Potential der Polystrol-Kolloide, welches mit den Messungen in [111] sehr gut übereinstimmt.

In einer polaren kolloidalen Suspension kann die Feldstärke (E) eines Gleichfeldes nicht einfach durch $E = U/d$ beschrieben werden (mit U die angelegte Gleichungsspannung und d den Elektroden-Elektroden-Abstand), da die effektive Feldstärke wegen der Abschirmung der

Elektroden wesentlich unter dem Wert U/d legt [112]. Aufbauend auf den Arbeiten [113, 114] charakterisierten Biernacki et al. die Kapazität und Leitfähigkeit der EDL [115]. Die effektive Feldstärke kann im elektrischen Wechselfeld signifikant erhöht werden, da Aufbau der elektrischen Doppelschicht durch Umpolarisation der Elektroden gehindert wird. Das erfordert eine schnelle Durchführung der Messung sowie eine höhere Genauigkeit der Positionsbestimmung, da die Reichweite der Kolloidbewegung durch Wechselfeld limitiert ist. Dies wird durch den experimentellen Aufbau in [100] ermöglicht. Erweiterung der Experimente in [100] ermöglichten das elektrophoretische Verhalten der Kolloide und den elektroosmotischen Effekt an der umgebenden Flüssigkeit jeweils am selben Kolloid zu untersuchen [116].

Elektrophorese (Kolloide) und Elektroosmose (Medium) spielen in der Mikrofluidik eine große Rolle. Beispielsweise kann eine Flüssigkeit mittels Elektroosmose transportiert werden. Aufbauend auf dieser Eigenschaft wurde die so genannte elektroosmotische Pumpe entwickelt. Wegen der geringen Dimension wird die Pumpe auch als Mikro- oder Nanopumpe bezeichnet. Verschiedene elektroosmotische Pumpen wurden entwickelt [117, 118, 119, 120], mit deren Hilfe eine maximale Flussrate von über $30\,\mathrm{mL/min}$ [119] bzw. ein maximaler Druck von über $20\,\mathrm{atm}$ [117] erreicht werden kann. Elektroosmotische Pumpen können für verschiedene Ziele eingesetzt werden, z. B. für Mikro-Einspritz-Analysen, als Mikroreaktoren, in Systemen zur Kühlung von Bauelementen in der Mikroelektronik usw. [121, 120]. Wie Dielektrophorese, können elektrophoretische und -osmotische Effekte auch als Methoden verwendet werden, um verschiedene Kolloide bzw. biologische Zellen voneinander zu trennen [122]. Rehann und Renaud entwickelten ein mikrofluidisches Element aus Glas und **P**oly(**dim**ethyl**s**iloxane) (PDMS), mittels dessen sich rot-gefärbte und natürliche Hefezellen separieren lassen. Bei der Separation von Kolloiden bzw. Zellen lässt sich Wechselfeld-Elektroosmose auch benutzen, um den auf Dielektrophorese beruhenden Trennungsprozess zu verstärken [88].

3.5 Magnetische Felder

Wenn magnetische Kolloide in einem dreidimensionalen System dispergiert sind, spricht man von einem magnetischen Fluid. Es gibt verschiedene Arten magnetischer Fluide, z.B. das Ferrofluid und das magnetorheologische Fluid [123]. Enthält ein Fluid ferro- bzw. ferrimagnetische Nanoteilchen (typischerweise mit einem Durchmesser von etwa 10 nm), wird es Ferrofluid genannt. Aufgrund der winzigen Größe besteht das nanoteilchen aus einer einzigen magnetischen Domäne, sodass es sich im permanent magnetischen Zustand befindet. Deshalb ziehen magnetische Nanoteilchen gegenseitig an. Um die Agglomeration dieser Teilchen zu vermeiden, werden sie normalerweise durch Polymere stabilisiert.

In einem Ferrofluid beobachteten Luo et al. eine konvektive Instabilität [124]. In ihrem Sys-

tem waren 6% (Volumenkonzentration) magnetische Nanokolloide in Kerosin suspendiert. Die Suspension wurde in einer $100\,\mu\mathrm{m}$ dünne Messzelle vermessen, die sich in einem vertikal angelegten homogenen Magnetfeld befand. Mittels Lichtstreuung wurde ein dreieckiges sowie polygonales instabiles Streumuster beobachtet. Diese Instabilität ist durch die ungleich verteilte Kelvinkraft (siehe Kapitel 2.4.4) verursacht, die bei den Experimenten durch Konzentrations- und Temperaturgradienten generiert wurde. Zum Anschalten dieser Instabilität ist eine minimale magnetische Feldstärke erforderlich, um die dissipativen Effekte, wie z.B. Viskosität und Diffusion der Kolloide, zu überwinden.

In Ferrofluid wurden auch Phasenübergänge nachgewiesen. Cousin und Cabuil erforschten wässrige Ferrofluide mit Nanokolloiden aus Dieisentrioxid (Fe_2O_3). Dabei fanden sie, dass die Suspension beim Anlegen eines Magnetfeldes von der glasartigen Phase in die flüssige Phase überging [125]. Während dreidimensionale kristalline Strukturen in einem Ferrofluid wegen der zu geringen Monodispersität der Teilchen und der starken Wechselwirkung der Teilchen experimentell schwer zu erzeugen sind, fanden Trasca und Klapp in Simulationen eine weiche kristalline Ordnung. Dabei beschränkte sich die Ordnung auf nur einige Lagen [126]. Weitere Strukturen in Ferrofluiden, wie z. B. Ketten, Streifen, Ringe bis Netzwerke, wurden sowohl theoretisch als auch experimentell beschrieben [126, 127, 128, 129, 130, 131].

Bei der Synthese mikrometergroßer paramagnetischer Kolloide werden magnetische Nanoteilchen in die Polymermatrix des Teilchens inkorperiert. Anders als bei magnetischen Nanoteilchen, sind in einem mikrometergroßen magnetischen Kolloid die Domänen zufällig ausgerichtet. Deshalb ist das Kolloid ohne externes Magnetfeld unmagnetisch. Die Domänen ordnen sich aber, sobald ein Magnetfeld angelegt wird. In externen magnetischen Feldern kann man die Ausrichtung der Nanodomänen steuern. Dadurch ändert sich die Struktur, was zu enormen Variationen des rheologischen Verhaltens (z.B. Viskosität) führen kann [132]. Solche Suspensionen heißen daher **m**agneto**r**heologische Fluide (MR-Fluide).

Magnetorheologische Fluide finden Anwendungen in der Automobilindustrie, Messtechnik, Medizintechnik usw. [133]. Beispielsweise entwickelten Spencer et al. einen magnetorheologischen Dämpfer [134].

Lopez-Lopez et al. berichteten über das rheologische Verhalten eines magnetischen Fluids unter stationärer oder oszillierender Scherströmung [135]. Sie haben Fluide aus Eisenkolloiden (Durchmesser $1\,\mu\mathrm{m}$) und Silikat-Nanokolloiden (Durchmesser $7\,\mathrm{nm}$) untersucht. Die Kolloide waren in Silikonöl dispergiert. Ihr Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.8 wiedergegeben.

Ein homogenes Magnetfeld wird in der Mitte einer Helmholtz-Spule generiert, wo sich ein Scherrheometer befindet. Der Rheometer besteht aus zwei parallelen Platten. Durch Drehung der oberen Platte wird eine Scherrkraft auf das MR-Fluid ausgeübt. Dabei wurde die rheologische Eigenschaft des MR-Fluides erforscht. Lopez-Lopez et al. erklärten ihre Ergebnisse mit-

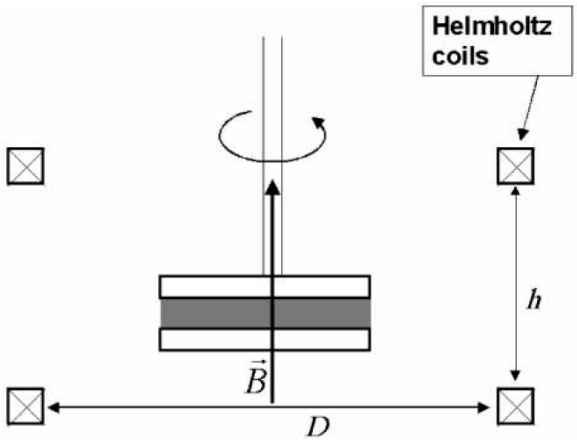


Abbildung 3.8: Hier dargestellt ist ein Aufbau zur Untersuchung magnetorheologischer Eigenschaften magnetischer Fluide. Ein Scherrheometer befindet sich in einem homogenen Magnetfeld, welches durch eine Helmholtz-Spule erzeugt wird. Unter dem Einfluss des Magnetfeldes zeigen die magnetischen Fluide unterschiedliches Verhalten (siehe Text, Abbildung aus [135]).

tels eines Kettenmodels, da die Mikrostruktur des MR-Fluides einer Kette ähnelt. Des Weiteren folgte aus Ihrer Beobachtung, dass Silikat-Nanokolloide die Strukturbildung der magnetischen Kolloide hindern.

Dreidimensionale Kristalle sind in Suspensionen aus magnetischen Kolloiden schwierig herzustellen. Allerdings ist die Situation anders, wenn die magnetischen Teilchen in monodispersen Kugelschalen eingebettet sind. Die magnetischen Bestandteile verändern dann im Magnetfeld ihre Lage innerhalb der Kugelschale. Camargo et al. entwickelten solche Kolloide mit positionierbaren magnetischen Kernen und zeigten, dass man die optischen Eigenschaften von Kristallen aus diesen Kolloiden durch ein Magnetfeld steuern kann. [63]. Van den Pol et al. erforschten magnetische Fluide aus stabförmigen Goethit-Kolloiden. Mittels Klein-Winkel-Röntgenstreuung wurden abhängig von der Stärke des Magnetfeldes flüssigkristalline Anordnungen (z. B. smektische und nematische Phase) detektiert [136].

Helseth et al. untersuchten die Wechselwirkung zwischen dünnen magnetischen Schichten und Supraleiter [66]. Sie fanden heraus, dass magnetische Domänenwand aufgrund des inhomogenen Magnetfeldes naheliegende Wirbeln fangen kann. Nach diesem Prinzip entwickelten sie ein Bauelement aus einem ferrimagnetischen Garnat (Garnat: ein magnetisches Mineral), mittels dessen paramagnetische Kolloide transportiert werden können [67]. Dieser Idee folgend stellten Tierno et al. eine Art Verschiebungsregister (engl. shift register) aus dünnen Garnatstreifen her [68]. Mit Hilfe des Verschiebungsregisters wurden nicht nur magnetische Kolloide schrittweise verschoben, sondern auch Hefezellen durch die hydrodynamische Strömung transportiert, die durch die Kolloidbewegungen verursacht wurde. Diese Technik ist ebenfalls geeig-

net, Kolloide zu separieren [69].

Da einzelne magnetische Kolloide gezielt bewegt werden können (siehe Kapitel 2.4.4), werden sie als „kolloidale Sonden“ (engl. colloidal probe) verwendet. Diese kolloidalen Sonden ermöglichen z.B. die Bestimmung der Viskosität eines Kolloidkristalls oder -glases. Kürzlich untersuchten Habdas et al. die Strömungseigenschaft einer glasartigen Kolloidsuspension aus PMMA Teilchen mittels kolloidaler Sonden [137]. Mittels eines Permanentmagneten zogen sie einzelne magnetische Mikrokolloide durch die PMMA-Suspension. Dabei wurden die Bewegungsbahnen der Teilchen mittels eines konfokalen Mikroskops aufgenommen. Eine minimale Kraft ist erforderlich, um ein einzelnes magnetisches Kolloid in Bewegung zu bringen. Diese minimale Kraft (engl. pinning force) ist abhängig von der Struktur der Umgebung. Cousin et al. verwendeten dagegen homogen verteilte kolloidale Sonden, um die Veränderung der Struktur sowie die mikrorheologischen Eigenschaften der Laponite-Kolloide (Laponite: eine Art von Letten) zu studieren [138].

3.6 Kolloide in eingeschränkten Geometrie

In atomaren Systemen beeinflussen Grenzschichten die Eigenschaften eines Festkörpers sehr, auch die Phasentransition eines Kristalls, z. B. das Oberflächenschmelzen [139]. Es wurde beobachtet, dass das mit Gold beschichtete Silber wesentlich überhitzt werden kann [140]. Die Einflüsse von Grenzschichten sind als „Wandeffekte“ bekannt, die aufgrund ihrer großen Bedeutung in kolloidalen Systemen erforscht werden. Eine Grenzschicht bzw. geometrische Beschränkung limitiert die Bewegung der Kolloide. Dadurch entstehen zusätzliche Wechselwirkungen zwischen naheliegenden Kolloiden und den Wände. Diese Wechselwirkungen bewirken die Verteilung der Kolloide, und damit das Phasenverhalten kolloidaler Suspensionen. Basierend auf neu entwickelte Herstellungsverfahren (z.B. Fotolithographie) ist es kein Problem, geometrische Einschränkungen, wie z.B. Kanälen ab einer Breite von einem Kolloiddurchmesser anzufertigen.

Eine geometrische Einschränkung kann verschiedenste Form besitzen. Wir klassifizieren sie deshalb in zwei vereinfachte Fälle, zweidimensional (2D) und eindimensional (1D). (3D kolloidale Systeme gehören nicht zu geometrischen Einschränkungen.) Ein 2D kolloidales System besteht aus einer oder in der Praxis weniger als einer Kolloidmonolage. Unter einem 1D-System versteht man z.B ein Kanalsystem, welches nur eine Reihe von Kolloiden enthalten.

3.6.1 Phasenverhalten in 2D

Wie im Bulk, existieren auch in 2D-System verschiedene Phasen [141]. Dabei ändert sich das Phasenverhalten in kolloidalen Suspensionen, wenn ich von einem 3D- zu einem 2D-System übergehe [142, 143], d.h. das Phasenverhalten variiert mit dem Grad der räumlichen Einschränkung [144], und die Temperatur der Phasentransition (Erstarren und Schmelzen) wird dabei verschoben. Die berühmteste Theorie zum 2D-System ist das nach dem Verfasser der entsprechenden Originalarbeiten benannte **K**osterlitz-**T**houless-**H**alperin-**N**elson-**Y**oung (KTHNY) Szenario [145, 146, 147]. Nach der KTHNY-Theorie besteht der Schmelz-Prozess im 2D-System aus zwei Schritten: vom Feststoff über eine flüssig-kristalline Phase bis zur Flüssigkeit [145]. Die flüssig-kristalline Phase wird auch als hexatische Phase bezeichnet. Sie besitzt zwei charakteristische Anordnungen: eine kurzreichweitige Positionsanordnung und eine langreichweitige Ausrichtungsanordnung [148]. Theoretisch beschrieben Nelson und Halperin den ersten Übergang in die hexatische Phase beim Schmelzen durch ein exponentielles Abklingen der Positionsanordnung. Das Abklingen der Orientierungsanordnung folgt einem Potenzgesetz [146]. Dabei wiesen sie darauf hin, dass die hexatische Phase bei zu rauen Substraten verschwindet. Mittels Simulation für ein dicht gepacktes Kolloidsystem in 2D mit kurzreichweitiger Anziehung fanden Bladon und Frenkel heraus, dass die hexatische Phase zwischen zwei festen Phasen nahe des kritischen Punktes zu finden ist [149]. Das wurde durch die Experimente von Marcus und Rice verifiziert [150].

In verdünnten 2D-Kolloidsystemen ist die repulsive elektrostatische Wechselwirkung wegen des großen Inter-Kolloid-Abstandes viel schwächer als in konzentrierten Suspensionen, wenn kein externes Feld vorhanden ist. Deshalb verhält sich eine kolloidale Suspension wie eine Flüssigkeit. Um den Einfluss der thermischen Energie $k_B T$ zu überwinden und um eine Ordnung der Kolloide zu erzielen, ist es meist erforderlich, die Wechselwirkungsenergie durch externe Kräfte zu erhöhen. Dies wird z.B. durch Verwendung magnetischer Kolloide und entsprechend magnetischer Felder realisiert. Um stabile kristalline Anordnung der Kolloide zu erzielen, muss die magnetische Wechselwirkungsenergie einen Grenzwert überschreiten, welcher von der Kolloidkonzentration abhängt [151, 152] . Befinden sich die Kolloide in 2D-Kanälen, ändert sich dieser Grenzwert auch entsprechend [152].

Defekte können Schmelzen eines Kristalls hervorrufen. Das Lindemannsche Kriterium besagt, dass ein 3D-Kristall schmilzt, wenn sich die mittlere Bewegungsamplitude eines Partikels in der Größenordnung von $10\,\%$ der Gitterkonstante befindet [153]. Diese Regel gilt auch in 2D-Systemen [154]. Ein Kristall schmilzt lokal, wenn das Lindemannsche Kriterium lokal nicht mehr erfüllt ist, z.B. in Folge des Einbringens von Defekten. Im 2D-System beschrieben Eisenmann et al. ein anisotropes Schmelzen, welches auf anisotroper magnetischer Kolloid-

Kolloid-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Dies haben sie durch ein schräg zu der Systemebene eingestelltes Magnetfeld realisiert [155]. Darüber hinaus beobachteten sie auch eine smektisch-ähnliche Phase.

Auch Lichtfelder können zum Erstarren kolloidaler Suspensionen führen. Das wurde von Wei et al. gezeigt, indem sie mittels koherenter Laserstrahlen eine kolloidale Suspension in eine kristalline Phasen mit schwingenden Kolloiden (engl. floating solid) zwangen [156]. Überschreitet die Laserintensität einen kritischen Wert, geht das System in eine modulierte flüssige Phase über. Der Übergang einer flüssigen über eine Zwischenphase mit schwingenden Kristallen in eine modulierte flüssige Phase wurde kurz nachher von Frey et al. nachgewiesen [157].

3.6.2 Kolloide in Kanälen

In letzter Zeit zieht das Verhalten von Kolloiden in Kanälen verstärkte Aufmerksamkeit auf sich. Einerseits liegt das Forschungsinteresse bei dem Verständnis des Phasenverhaltens unter extremer räumlicher Einschränkung [158, 159, 160]. Andererseits sind solche mikrofluidischen Kanäle wichtig für zahlreiche Anwendungen: z.B. Transport und Separation von Zellen und Kolloiden [86, 122]. Kanäle lassen sich auch als Template zur Herstellung photonischer Kristalle aus Kolloiden verwenden [5]. Des Weiteren dienen Kolloide in Kanälen als Modellsystem für menschliche Blutgefäße mit Blutkörperchen.

Befinden sich die Kolloide im Kanal, so ähnelt das System einer 1D-Situation, wobei die Einflüsse der Kanalwand, wie z. B. Adsorption und Benetzung, signifikant wichtiger sind als in 2D-Systemen [161, 142, 162]. Beispielsweise lässt sich eine kristalline Phase durch Wandeffekte induzieren [158, 163]. Offensichtlich nehmen die Wandeffekte zu, je schmaler ein Kanal ist. Deshalb ist die Strukturbildung der Kolloide abhängig von dem verhältnis von Kanalbreite zum Radius der Kolloide [164, 165, 166]. Die Übergang von einer geordneten in eine ungeordnete Phase wiederholt sich mit steigender Kanalbreite [167]. Außerdem besagt die Simulation von Haghgooie und Doyle, dass die Kolloidebei zunehmender Kanalbreite immer stärker an der Kanalwand lokalisiert sind [164].

Selbstverständlich ist das Zusammenspiel von Wechselwirkung zwischen Kolloiden und Brownscher Bewegung für die Strukturbildung in kolloidalen Suspensionen von entscheidender Bedeutung (siehe Kapitel 2). Z.B. sinkt in Kanälen die Anzahl der Defekte im Kristall der Kolloide bei stärkerer repulsiver Wechselwirkung [152]. Eine hinreichende repulsive Wechselwirkung zur Stabilisierung kolloidaler Kristalle kann z. B. erreicht werden, indem man die Kolloidkonzentration in Kanälen erhöht [166]. Strukturbildung lässt sich aber auch durch Strömungsfeld bzw. Magnetfeld erzielen.

Kumacheva et al. erforschten die Anordnung der Kolloide in Kanälen (Breite L) mit zwei

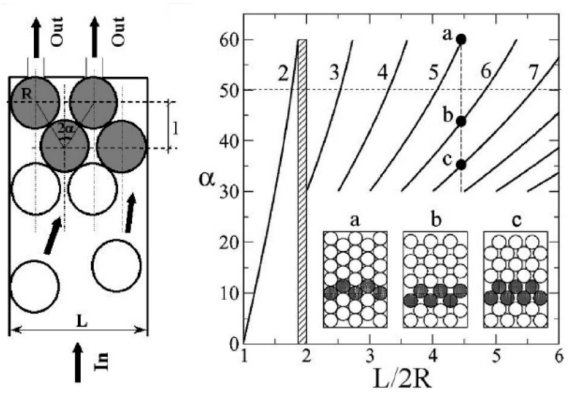


Abbildung 3.9: Links: Ein Kanal mit einem Einlass und zwei schmalen Auslässe (Durchmesser geringer als Kolloiddurchmesser). Die Kolloide besitzen einen Radius von R, und die Kanalbreite beträgt L. Das Verhältnis von Kanalbreite zu Kolloiddurchmesser ermöglicht regemäßige Anordnung der Kolloide. Diese Ordnung ist durch den von Kolloiden eingeschlossenen Winkel α charakterisiert. Rechts: Die Anordnung der Kolloide ist durch den Winkel α als Funktion von $L/2R$ (siehe Text) bestimmt. Die Schemazeichnungen rechts unten zeigen drei mögliche Muster bei $L/2R = 4.46$ (Abbildung aus [165]).

schmalen Auslässen, die kein Kolloid (Radius R) aber Flüssigkeit durchlassen (Abbildung 3.9 [165]). Die Kolloide wurden durch Flüssigkeitsströmung transportiert. Da nur Flüssigkeit aber keine Kolloide den Kanal verlassen kann, erhöht sich die Kolloidkonzentration im Lauf der Zeit. Es bildet sich eine kristalline Struktur im Kanal, deren Ordnung durch den Winkel α gekennzeichnet ist. Auf der rechten Seite der Abbildung ist dieser charakteristische Winkel gegen $L/2R$ gezeichnet. Die Kurven besagen, dass die Ordnung der Kolloide durch die Proportion $L/2R$ bestimmt wird, allerdings können die Kolloide bei einem bestimmten $L/2R$ verschiedene Anordnungen bilden (siehe Schemazeichnungen). Außerdem beobachten Kumacheva et al. Ausheilung des Kolloidkristalls, falls die Kristallstruktur durch Defekte (größere und kleinere Kolloide sowie veränderte Kanalform) gestört wurde.

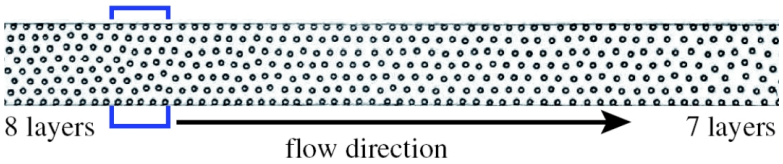


Abbildung 3.10: Bei starker magnetischen Wechselwirkung haben sich 8 Lagen aus magnetischen Kolloiden gebildet. Die Einschränkung des Kanals führt zu einer Abnahme der Lagenzahl. Der Übergangsbereich ist durch den blauen Rahmen markiert. Die Strömung ist nach rechts gerichtet (Abbildung aus [168].)

Köppl et al. untersuchten den Einfluss einer Einschränkung des Kanals auf die Kolloidord-

nung in verdünnten Suspensionen [168]. Dabei verwendeten sie ein Magnetfeld, um die Wechselwirkung magnetischer Kolloide zu steuern, sodass die Kolloide im Kanal mehrerer Lagen bildeten (siehe Abbildung 3.10). Bei einem leichten Kippen des Versuchsaufbaus durchwandern die Kolloide aufgrund von Gravitation das Mikrokanal. Dabei reduziert sich die die Anzahl der Lagen um eins, da die zufällige Bewegung der Kolloide entlang der Querrichtung durch die Einschränkung limitiert ist. Allerdings ist die Struktur in der Strömungsrichtung, sodass die gesamte Anzahl Kolloide pro Kanalabschnitt entlang des Kanals konstant bleibt. Gekennzeichnet ist noch der Übergangsbereich (blauer Rahmen), wo die Lagenreduzierung stattfindet.

4 Lokalisierte Instabilität der Kolloidbewegung in der dielektrophoretischen Flasche

In vorherigen Arbeiten ([45] [27]) wurde der Transport der Kolloide und ihre räumliche Verteilung im Gleichgewicht beschrieben (siehe Kapitel „Stand der Forschung“). Im Rahmen meiner Doktorarbeit untersuchte ich die Bewegung der Kolloide in der DEP-Flasche auf einer kürzeren Zeitskala nach dem Anschalten elektrischer Felder. Dabei konzentrierte ich mich auf die Kolloidmigration in sehr hohen elektrischen Feldgradienten, d.h. Gradienten bis $7 \cdot 10^9\,\mathrm{V}/m^2$ und Frequenzen von $10\,\mathrm{kHz}$ bis $1\,\mathrm{MHz}$. PMMA-Kolloide sind in einer Mischung von trans-Decalin und **C**yclo**h**exyl**b**romid (CHB) homogen dispergiert. Durch Mischen der beiden Flüssigkeiten wurde die Dichte des Mediums derjenigen der Kolloide angeglichen.

Dieses Kapitel ist wie folgt organisiert: In Unterkapitel 4.1 wird die Reinigungsmethode für die Messzellen vorgestellt. In Abschnitt 4.2 beschreibe ich meine Konstruktion einer DEP-Flasche. In Abschnitt 4.3 wird anschließend die Verteilung des elektrischen Feldes in der Messzelle mittels eines numerischen Verfahrens beschrieben. In Unterkapitel 4.4 diskutiere ich die Eigenschaften aller Komponenten des verwendeten Kolloidsystems. In Abschnitt 4.5 wird die Ausbildung einer Verarmungszone im Gradienten des E-Feldes experimentell und theoretisch diskutiert. Nach der Ausbildung dieser Verarmungszone entwickelt sich die Kolloidmigration zu einer instabilen Bewegung. In Abschnitt 4.6 beschreibe ich dieses Verhalten bei unterschiedlichen elektrischen Feldstärken und Frequenzen, und vergleiche es mit der Rayleigh-Taylor-Instabilität. Im letzten Kapitel folgt die Zusammenfassung dieser Arbeit.

4.1 Messzellenreinigung

In allen Teilen dieser Arbeit werden Gläser, z.B. Deckgläser oder Objektträger, als Substrate bzw. Komponente zum experimentellen Aufbau benutzt. Alle Teile der Messzelle sind gründlich zu reinigen. In erster Linie sollen keine fremden Moleküle, meist organische Verunreinigungen, auf dem Substrat zu finden sein. Außerdem soll die Haftung der aufzubringenden Schicht durch Reinigung verbessert werden. Bei den Experimenten, die in diesem und dem nächsten Kapitel beschrieben werden, wurden identische Messzellen verwendet. Zur Präparation der Messzel-

len wurde folgende Reinigungsmethode benutzt. Die ausführlichen Schritte sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Schrittnummer	Beschreibung
1	1 Stunde Ultraschallbad in ca. 1% Hellmanex-Wasser Lösung
2	15 mal Spülen mit MilliQ-Waser
3	Spülen mit Ethanol
4	Trocken mit Druckluft

Tabelle 4.1: Hellmanex-Reinigung

Im oben vorgestellten Reinigungsverfahren wird wasserlösliches Hellmanex-Konzentrat (Hellma GmbH & Co. KG, Deutschland) mit Milli-q-Wasser (auch doppelt deionisiertes Wasser genannt) in einem Volumenverhältnis von $1 : 99$ gemischt. In diese Lösung werden die Gläser eingetaucht. Im Anschluss wird der Behälter in ein Ultraschallbad gestellt. Die Gläser werden eine Stunde lange mittels Ultraschall gereinigt, um organische Verunreinigungen von den Gläsern zu beseitigen. Dann werden sie 15 mal mit Milli-q-Wasser gespült. Um die restlichen organischen Moleküle zu entfernen, werden die Gläser mit Ethanol gereinigt. Unmittelbar danach werden die Gläser mit Druckluft abgeblasen, um Ethanol schneller verdampfen zu lassen.

In Abbildung 4.1 ist eine AFM-Aufnahme einer gereinigten Glasoberfläche dargestellt. Obwohl noch Verunreinigung auf der Glasoberfläche zu sehen ist (helle Drecke in der AFM-Aufnahme), beeinflusst sie aufgrund der geringen Menge (Höhe der Verunreiniung nur etwa $15\,\mathrm{nm}$) meine Experimente nicht. Dies bedeutet, dass Hellmanex-Reinigung eine genügende Sauberheit des Glases garantiert.

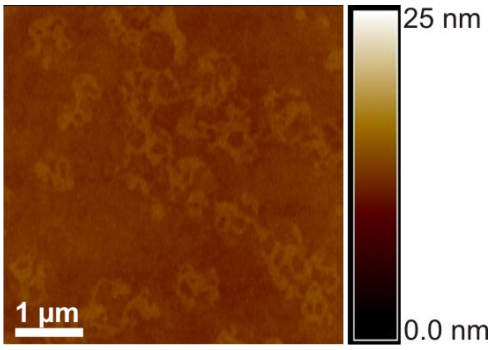
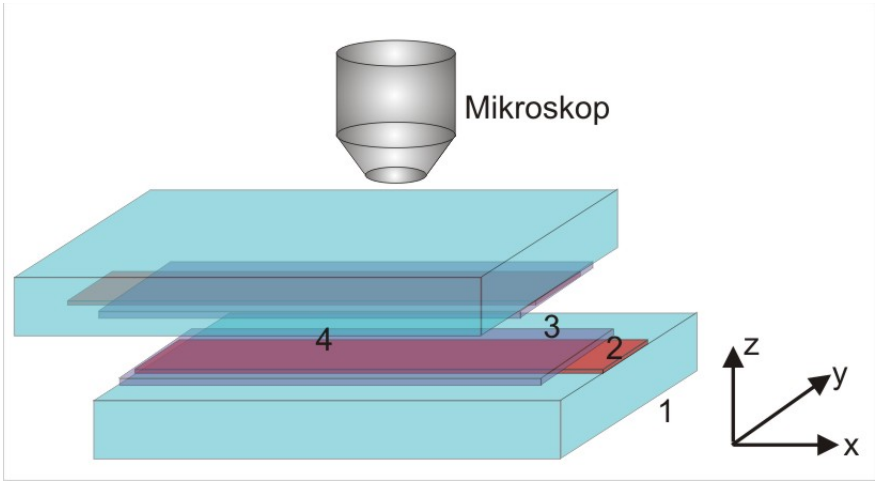


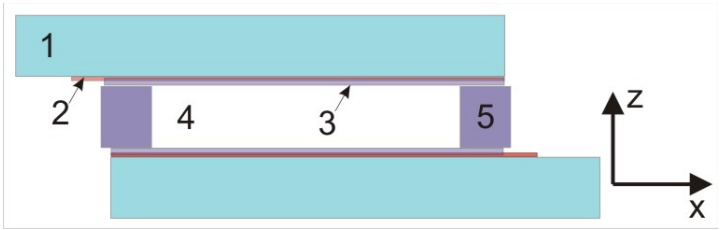
Abbildung 4.1: AFM-Aufnahme gereinigter Glasoberfläche

4.2 Dielektrophoretische Flasche

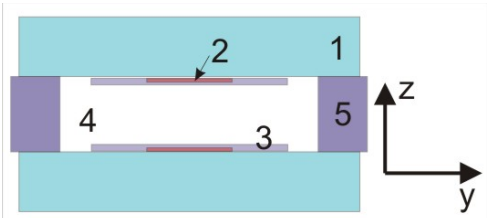
Wie in Kapitel 2 erklärt, kann ein inhomogenes elektrisches Feld eine Kraft, nämlich die DEP-Kraft, auf dielektrische Teilchen ausüben. Zur Untersuchung der Teilchenbewegung setzten Sullivan et al. in ihrer Arbeit eine sogenannte DEP-Flasche ein [45] (siehe Kapitel 3.4.2). Die in dieser Arbeit verwendete DEP-Flasche ist nach dem gleichen Prinzip gebaut und in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 4.2: (a) 3D-Abbildung der DEP-Flasche. Die Flasche besteht aus zwei Objektträgern (1), die von Deckgläser (nicht im Bild dargestellt) getrennt werden, zwei Elektroden aus Indiumzinnoxid (2), die durch eine Silikat-Schicht (auch Siliziumdioxid) (3) elektrisch isoliert gegenüber dem Inneren der Zelle sind. Das Innere der DEP-Flasche wird mit kolloidaler Suspension (4) befüllt. Am Rand der beiden Objektträger wird ein Teil der ITO-Elektrode für die elektrische Kontaktierung des Anschlusskabels freigelassen. Ober- und Unterseite werden dabei leicht gegeneinander versetzt. Die Bewegung der Kolloide wird mittels optischem Mikroskop beobachtet. Auf der rechten Seite ist das Koordinatensystem abgebildet, die in diesem Arbeitsteil benutzt wird. In Abbildung (b) und (c) sind zwei Seitenansichten der 3D-Abbildung jeweils in der x-z-Ebene und der y-z-Ebene. Dabei ist das Distandstück (5) visualisiert.

DEP-Flasche Die DEP-Flasche besteht aus zwei Objektträgern (Element 1 in Abbildung 4.2, Dicke $1\,\mathrm{mm}$). Auf beiden Objektträgern wird eine Elektrode (Element 2 in Abbildung 4.2) aufgebracht. In der DEP-Flasche ist der Kontakt der kolloidalen Suspension (4) mit den Elektroden zu vermeiden, da bei hohen Feldstärken elektrochemische Reaktionen verursacht werden können. Deswegen wird eine elektrisch isolierende Schicht aus Silikat (Element 3 in Abbildung 4.2, Schichtdicke $300\,\mathrm{nm}$) direkt auf die Elektrode abgeschieden. Die Verteilung des Silikats wird dabei mittels einer Maske so eingestellt, dass die Elektroden in y-Richtung komplett mit Silikat bedeckt sind. In x-Richtung bleibt ein Teil des Elektroden-Streifens unbedeckt. Die nicht mit Silikat geschützte Elektrode dient zum elektrischen Kontakt. Die ITO-Elektroden befinden sich an der Innenseite. Deckgläser dienen als Distanzstücke (eingezeichnet in Abbildung 4.2 (b) und(c)) zur parallelen Positionierung der Elektroden.

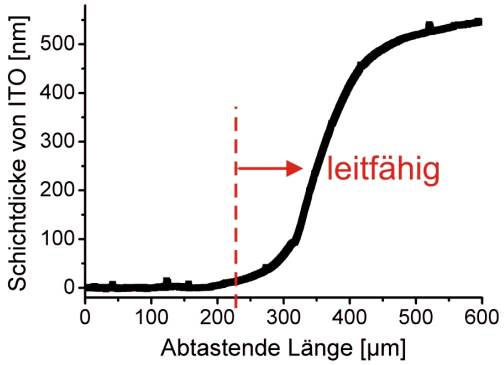


Abbildung 4.3: Verlauf der Schichtdicke als Funktion von y-Koordinate ist hier gezeigt. Die rote gestrichelte Linie bezeichnet die elektrisch leitfähige Kante des ITO-Streifens, die von der optischen Kante abweicht.

Elektroden Als Elektrodenmaterial habe ich Indiumzinnoxid verwendet (engl. **ITO** für **I**ndium **T**in **O**xide). Das beim Sputtern benutzte ITO-Target (Mateck GmbH, Deutschland) enthält $90\,\%$ Indiumoxid (In_2O_3) und $10\,\%$ Zinnoxid (SnO_2). (Hier beziehen sich die prozentuale Angaben auf das Gewicht.) Dadurch, dass Zinnoxid in Indiumoxid dotiert vorliegt, besitzt das Mischoxid eine gute elektrische Leitfähigkeit. Zugleich verfügt ITO über eine sehr gute Transparenz [169, 170, 171]. Darüber hinaus bietet ITO eine bessere mechanische Stabilität als häufig verwendete Metalle, wie z.B. Gold oder Silber.

ITO habe ich in einem Sputterprozess in der Prozessanlage Edwards Auto 500 (Edwards, Großbritannien) aufgebracht. Um mögliche Verunreinigungen auf dem Target zu beseitigen, wurde das ITO-Target vor der Deposition der Elektrode durch Bestrahlen mit dem Argon-Sauerstoff-Plasma für 10 Minuten gereinigt. Beim Sputtern geht ein Teil der Sauerstoffatome

der Oxide verloren [171]. Um den Verlust an Sauerstoff auszugleichen, habe ich neben Argon zusätzlich noch Sauerstoff als Prozessgas verwendet. Das optimale Argon-Sauerstoff-Verhältnis liegt in meinem Fall bei 22:3. In dem Sputterprozess beträgt der Gasfluss von Argon und Sauerstoff jeweils $22\,\mathrm{sccm}$ und $3\,\mathrm{sccm}$ ($1\,\mathrm{sccm}$ ist gleich einem Standardkubikzentimeter pro Minute). Der Prozessdruck liegt bei ungefähr $2,9 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mbar}$. Die eingespeiste Leistung beim Sputtern ist ca. $200\,\mathrm{W}$.

Die ITO-Elektrode ist $500\,\mathrm{nm}$ dick und $4\,\mathrm{mm}$ breit. Wegen des Schatteneffektes am Rand der Sputtermaske nimmt die Dicke zum Rand der ITO-Schicht kontinuierlich von $500\,\mathrm{nm}$ auf Null ab (Abbildung 4.3, gemessen mittels Profilometers, KLA-Tencor Corporation, USA). Während die Kante des ITO-Streifens mit einer Schichtdicke von etwas mehr als einigen hundert Nanometer optisch erkennbar ist, ist ITO schon ab einigen zehn Nanometer Schichtdicke elektrisch leitend. Das impliziert, dass bei der kontinuierlich abnehmenden Schichtdicke, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, die „optische Kante“ der ITO-Elektrode von der „elektrische Kante“ um über $100\,\mu\mathrm{m}$ abweicht. Nach einer Schichtwiderstandsmessung besitzt das gesputterte ITO einen spezifischen Widerstand von ungefähr $4 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Ohm} \cdot \mathrm{cm}$ (für Schichtdicke von ab $100\,\mathrm{nm}$). Dieser ist vergleichbar mit den Angaben aus der Literatur [169, 170, 171].

Anfertigung Bei der Anfertigung der DEP-Flasche sind die Elektroden dem Inneren der DEP-Flasche zugewandt (siehe Abbildung 4.2). Demnach entspricht der Abstand der Elektroden in der DEP-Flasche etwa der Dicke des als Distanzstück verwendeten Deckgläschens. Falls sich die ITO-Seite außen befindet, ist keine Isolierungsschicht notwendig. Der Abstand zwischen den Elektroden entspricht dann der Dicke von zwei Objektträgern. Das Design mit den innenliegenden Elektroden besitzt einen entscheidenden Vorteil: um eine bestimmte elektrische Feldstärke einzustellen, benötigt man eine wesentlich kleinere Spannung als wenn die Elektroden auf der Außerseite der Objektträger angebracht werden. Deckgläschen als Distanzstücke werden mittels UV-Kleber (Norland Products, USA) zwischen den Objektträgern befestigt. Die Dicke des Deckgläschens beträgt ca. $150\,\mu\mathrm{m}$. Unter der Berücksichtigung des zwischen Objektträger und Deckglas eingelaufenen UV-Klebers ergibt sich ein Innenabstand von $170\,\mu\mathrm{m}$ bis $210\,\mu\mathrm{m}$. Wegen des geringen Abstandes zwischen den Elektroden konnte ich mit einem Spannungsverstärkereigenbau bei einer Feldstärke bis $1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$ bei einer Frequenz von $1,1\,\mathrm{MHz}$ arbeiten.

Beim Kleben werden die formpassend geschnittenen Distanzstücke so verlegt, dass sich zwei Öffnungen (siehe 4.4) zum Befüllen der Probe in der leeren DEP-Flasche einander gegenüber befinden. Dies erleichtert das Befüllen der Probe ohne Lufteinschluss. Im Anschluss werden die Elektroden so positioniert, dass die ITO-Streifen möglichst parallel übereinander liegen. Beim Ausrichten per Hand unter Lupe beträgt die Ungenauigkeit der Positionierung bis zu $50\,\mu\mathrm{m}$ in

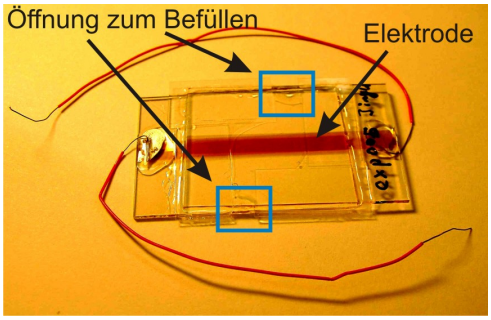


Abbildung 4.4: Fotoaufnahme einer DEP-Flasche

y-Richtung. In x-Richtung werden die Objektträger versetzt geklebt (Abbildung 4.2), sodass die silikatfreie Zone der Elektroden außerhalb der Flasche bleibt. Die Flasche wird mit UV-Kleber bis auf die zwei Öffnungen verschlossen. Die typische Belichtungszeit für die Aushärtung beträgt $45\,\mathrm{Sekunden}$.

Um ein Anhaften von PMMA-Kolloiden an den Wänder zu vermeiden, wird die Innerseite der DEP-Flasche mit PMMA beschichtet. Das PMMA-Polymer hat ein Molekulargewicht von ca. $300\,\mathrm{kg/mol}$ und wird in **T**etra**h**ydro**f**uran (THF) unter Rühren gelöst. Etwa $100\,\mu\mathrm{l}$ der PMMA-Lösung wird an eine Öffnung der DEP-Flasche angebracht. Bei Neigung der Flasche wird die Lösung durch Kapillarkräfte in die Flasche gezogen. Nachdem die Messzelle vollständig befüllt wird, wird die Lösung mittels eines staubfreien Laborpapiers durch die andere Öffnung aus der Flasche gesaugt. Um den Rest des THF vollständig zu verdampfen, wird die DEP-Flasche bei $50\,°\mathrm{C}$ in Vakuum (Druck $< 200\,\mathrm{mbar}$) über Nacht getrocknet.

Für die elektrische Kontaktierung werden zwei Drähte auf die überstehenden Elektroden der DEP-Flasche gelegt. Durch Aufbringen von Leitsilber wird der elektrische Kontakt optimiert. Außerdem wird die mechanische Stabilität dieser Verbindung durch das Kleben mittels UV-Klebers gewährleistet.

Nach dem Fertigstellen der DEP-Flasche wird sie mit der dichte-angepassten kolloidalen Suspension befüllt. Auch dieses mal wird die Probe durch Kapillarkraft in die Zelle gezogen, wobei die Luft durch die zweite Öffnung entweicht. Nachdem die Zelle vollständig befüllt ist, werden die beiden Öffnungen mit UV-Kleber verschlossen. Eine fertiggestellte DEP-Flasche ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Die ITO-Schicht in der Mitte der Zelle ist gelb markiert.

4.3 Numerische Beschreibung des elektrischen Feldes

Im Rahmen dieser Arbeit habe ich die Kolloidbewegung sowohl in externen elektrischen Feldern (siehe dieses Kapitel und Kapitel 6) als auch in externen magnetischen Feldern (siehe das

nächste Kapitel) untersucht. Das externe Feld übt eine Kraft auf die Kolloide aus, die schließlich eine Kolloidmigration verursacht. Der elektrische Feldgradient induziert eine DEP-Kraft auf die Kolloide (Abschnitt 2.4.4). Die auf einzelne Kolloide wirkenden Kräfte können nicht direkt gemessen werden, weil sie im Bereich von Pikonewton liegen, und auch weil die Kolloide in kleinen Messzellen suspendiert sind. Aus den entsprechenden Formeln in Kapitel 2.4.4 geht hervor, dass die jeweilige Kraft proportional zum elektrischen Feldgradienten ist. Obwohl sich die Feldgradienten in den Messzellen nicht dirket gemessen lassen, kann das Problem durch numerische Berechnungen gelöst werden. Dafür habe ich **F**inite **E**lement **M**ethod **M**agnetics (FEMM) benutzt, eine kostenlose Software [172], die von David Meeker entwickelt wurde. Diese Software dient zum Lösen stationärer zweidimensionaler elektromagnetischer Probleme. Man stellt ein Problem in FEMM dar, indem man die Geometrie, die Randbedingungen, die Materialien sowie die gewünschte numerische Auflösung eines Objektes vordefiniert. Als Resultat habe ich in meinem Fall die räumliche Verteilung des elektrischen bzw. magnetischen Feldes (Kapitel 5) erhalten. Die numerische Lösung entlang einer gewünschten Linie lässt sich graphisch darstellen sowie in eine TEXT-Datei exportieren, die für spätere Analysen verwendet werden kann.

Bei dem in diesem Teil der Arbeit verwendeten hochfrequenten elektrischen Wechselfeldern ($10\ kHz$ und $1\,\mathrm{MHz}$), können vorhandene Ionen in der kolloidalen Suspension nicht dem Feld folgen. Unter dieser Bedingung kann man die Feldverteilung mittels der staionären Methode ($f\ =\ 0\,\mathrm{Hz}$) lösen.

In Abbildung 4.5 ist eine DEP-Flasche in Seitenansicht dargestellt. Die Elektroden können in x-Richtung als unendlich lang angesehen werden. Daher spielt die x-Richtung bei der Simulation keine Rolle. In dieser 2D-Abbildung sind die entsprechenden Komponenten der DEP-Flasche sowie die Distanzstücke (1 bis 5) markiert (siehe auch Abbildung 4.2). Beim Anlegen einer elektrischen Spannung bildet sich ein elektrisches Feld aus. Die elektrischen Feldlinien sind in der Abbildung durch rote Kurven visualisiert. Zwischen den Elektroden ist das elektrische Feld nahezu homogen, während es am Rand der Elektroden stark deformiert ist. Aufgrund dieser Inhomogenität spüren die Kolloide eine signifikante DEP-Kraft (Kapitel 2.4.4).

Zur Vereinfachung des Problems wurde zunächst das E-Feld in der mittleren x-y-Ebene entlang der y-Richtung (blaue Linie in Abbildung 4.2) mittels FEMM simuliert. Dabei betrug die Feldstärke des homogenen Feldes zwischen den Elektroden $1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$. Basierend auf der numerischen Lösung des elektrischen Feldes ($E(y)$) wurde der Gradient des Quadrates des elektrischen Feldes ($dE^2(y)/dy$) in y-Richtung berechnet. In Abbildung 4.6 habe ich $E(y)$ (schwarze Punkte) sowie $dE^2(y)/dy$ (blaue offene Quardrate) als Funktion der y-Koordinaten dargestellt. Die Streuung der Datenpunkte ist durch numerisches Rauschen der Simulation verursacht. Der Nullpunkt auf der y-Achse entspricht den elektrisch leitenden Kanten der ITO-Elektrode. Aus

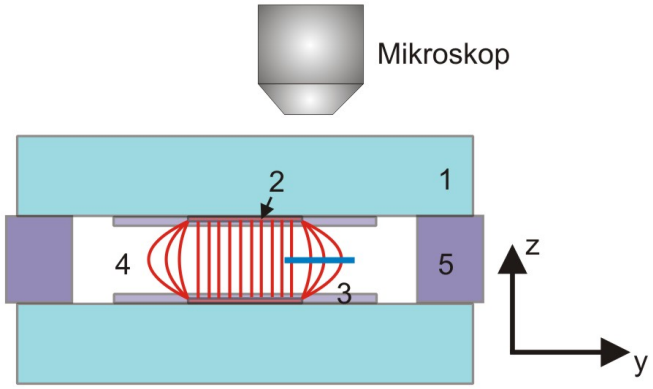


Abbildung 4.5: Seitenansicht der DEP-Flasche. In der Abbildung bezeichnen (1) bis (5) jeweils Objektträger, ITO-Elektrode, Silikat, Kolloidsuspension und Deckgläser als Distanzstück (siehe auch Abbildung 4.2). Nach Anlegen einer elektrischen Spannung bildet sich ein elektrisches Feld aus. Die roten Kurven symbolisieren die Feldlinien. Während das Feld zwischen den parallel eingestellten Elektroden homogen verteilt ist, ist es in der Nähe der Kante der Elektroden deformiert. Auf der rechten Seite ist das 2D-Koordinatensystem gezeigt. Die Feldverteilung in der Mitte der Elektroden entlang der y-Richung (blau markiert) wurde mittels FEMM simuliert (Feldstärke zwischen den Elektroden $1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$). Die numerische Lösung dazu ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

den Datenpunkten erkennt man, dass genau an den elektrischen Kanten die $E(y)$-Kurve die maximale Steilheit besitzt, d.h. $|dE^2(y)/dy|$ ist maximal. Laut Formel 2.49 erreicht hier die DEP-Kraft ihr Maximum. Das negative Vorzeichen von $dE^2(y)/dy$ besagt, dass die DEP-Kraft zum niedrigen Feld gerichtet ist. Nach der Theorie beträgt die maximale DEP-Kraft ungefähr $4,4 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{N}$, was dem Gewicht von knapp zehn PMMA-Kolloiden entspricht (Gewicht eines PMMA-Kolloids: ca. $4,8 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{N}$).

In der Abbildung 4.5 sind die Kanten der Elektroden genau übereinander ausgerichtet. In der Regel sind die ITO-Elektroden gegeneinander versetzt. Diese Versetzung kann auch bei guter Handkontrolle $50\,\mu\mathrm{m}$ betragen, und lässt sich wegen des schwachen Schatteneffektes von transparenten Elektroden auf der Innenseite der geschlossenen Messzelle nicht genau vermessen. Außerdem wurde nur die mittlere x-y-Ebene in der DEP-Flasche in der numerischen Lösung in Abbildung 4.6 berücksichtigt.

Um den Einfluss dieser Faktoren abzuschätzen, habe ich folgende FEMM-Simulation durchgeführt. Die Feldverteilung wurde für alle Ebenen entlang der z-Achse bei einem festen Ebene-Ebene-Abstand ($5\,\mu\mathrm{m}$) und einem minimalen Abstand zu jeder Elektrode (auch $5\,\mu\mathrm{m}$) (bei einem Elektroden-Elektroden-Abstand von $170\,\mu\mathrm{m}$) numerisch gelöst. Die Feldstärke des homogenen Feldes beträgt $1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$. Angenommen wurde ferner ist eine Versetzung der Elektroden

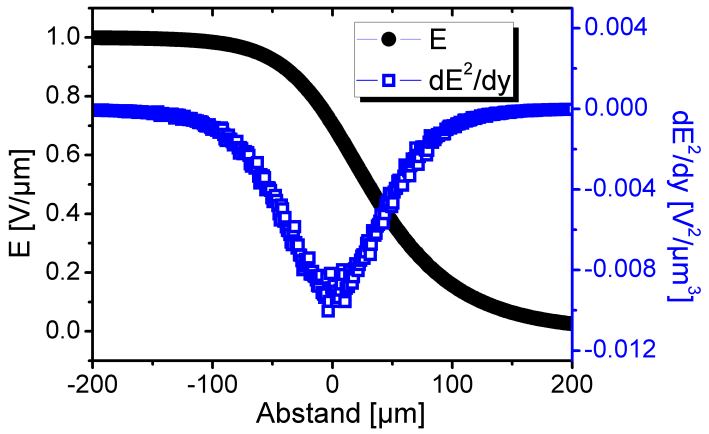
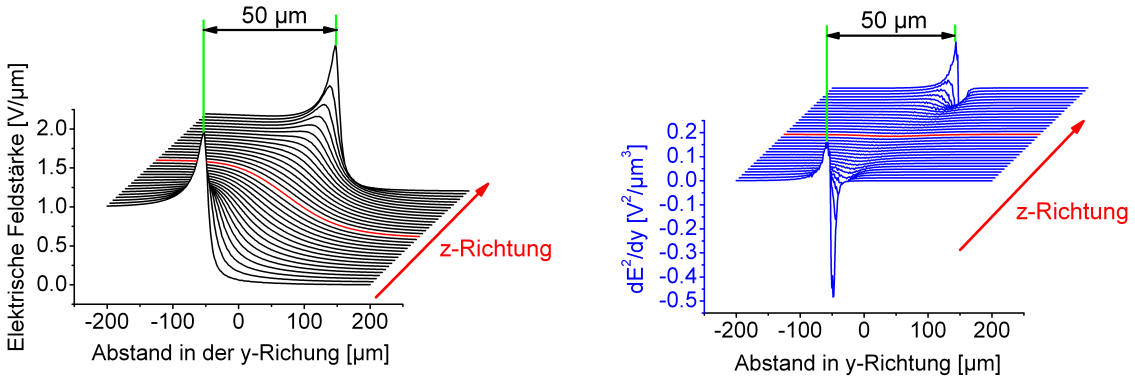


Abbildung 4.6: Numerische Lösung des elektrischen Feldes für die blau markierte Linie in Abbildung 4.5. Dabei bezeichnet die schwarze durchgezogene Kurve die Feldstärke ($E(y)$) und die offenen Rechtecken den Feldgradienten (dE^2/dy). Der entsprechende Rand der Elektrode befindet sich an der y-Koordinate, $0\,\mu\mathrm{m}$. Numerisches Rauschen führt zur Streuung der dargestellten Datenpunkte.



(a) (b)

Abbildung 4.7: (a) Numerische Lösung der Feldstärke $E(y)$ sowie (b) des Gradienten des Quadrates der Feldstärke $dE(y)^2/dy$ entlang der z-Achse (z-Schritt: $50\,\mu\mathrm{m}$). Die Versetzung zwischen den Elektroden von $50\,\mu\mathrm{m}$ ist dabei gekennzeichnet. Die Elektrode bei der höheren z-Koordinate ist bei $y = 0$. $E(y)$ und $dE(y)^2/dy$ in der mittlerer x-y-Ebene in der Messzelle sind jeweils rot markiert. Auffällig ist eine scharfe Spitze der Feldstärke in der Nähe des Randes der jeweiligen Elektrode. Ihr Wert überschreitet die maximale Feldstärke im homogenen Feld. Jede Spitze führt zu einem extrem positiven sowie einem extrem negativen Wert von $dE(y)^2/dy$.

entlang der y-Achse von $50\,\mu\mathrm{m}$, die obere Elektrode ($z = 170\,\mu\mathrm{m}$) befindet sich bei $y = 0$ und die untere bei $y = -50\,\mu\mathrm{m}$. Die Ergebnisse für $E(y)$ und $dE^2(y)/dy$ sind jeweils in Abbildung 4.7 (a) und (b) dargestellt. Rot markierte Kurven stellen die entsprechenden Ergebnisse in der mittleren x-y-Ebene dar. Bemerkenswert sind die Spitzen von $E(y)$ in der Nähe jeder Elektrode, die sogar die maximale Feldstärke im homogenen elektrischen Feld überschreiten. Sie führen zu einem extrem positiven und einem extrem negativen $dE^2(y)/dy$ und bewirken entgegengesetzt gerichtete DEP-Kräfte. Die negative DEP-Kraft bei einem Abstand von $5\,\mu\mathrm{m}$ zu den Elektroden ist ca. 50 mal so groß wie die in der mittleren Ebene (siehe Abbildung 4.6). Jedoch ist diese DEP-Kraft auf einen sehr schmalen Bereich entlang der y-Achse beschränkt.

4.4 Das kolloidale System

Ich verwende monodisperse PMMA-Kolloide, die einen gemittelten Durchmesser von $924\,\mathrm{nm}$ besitzen. Die PMMA-Kolloide sind durch (engl. **P**oly(12 **H**ydroxy **S**tearic Acid), PHS [58]) stabilisiert. Die PHS-Moleküle sind etwa $15\,\mathrm{nm}$ lang, und durch kovalente Bindung auf der Oberfläche der PMMA-Kolloide chemisch gebunden. Durch diese „haarige“ Oberfläche sind die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Kolloiden vernachlässigbar (siehe Kapitel 2.2). Um eine langzeit-stabile kolloidale Suspension zu bekommen, habe ich eine dichte-angepasste Mischung aus $28.5\,\%$ *trans*-Decalin und $71.5\,\%$ Cyclohexylbromid verwendet (prozentuale Angabe in Gewicht). Tabelle 4.2 enthält alle wichtigen Parameter der verwendeten Materialien.

Material	Dichte $[g/cm^3]$	ε_r'	dynamische Viskosität [mPas]
PMMA	1.19	4	—
trans-Decalin	0.87	2.2	3
CHB	1.324	7.9 ([173], p.15)	2.27 ([173], p.14)
Gemisch von *trans*-Decalin und CHB	1.19	≈ 6.21	2.11

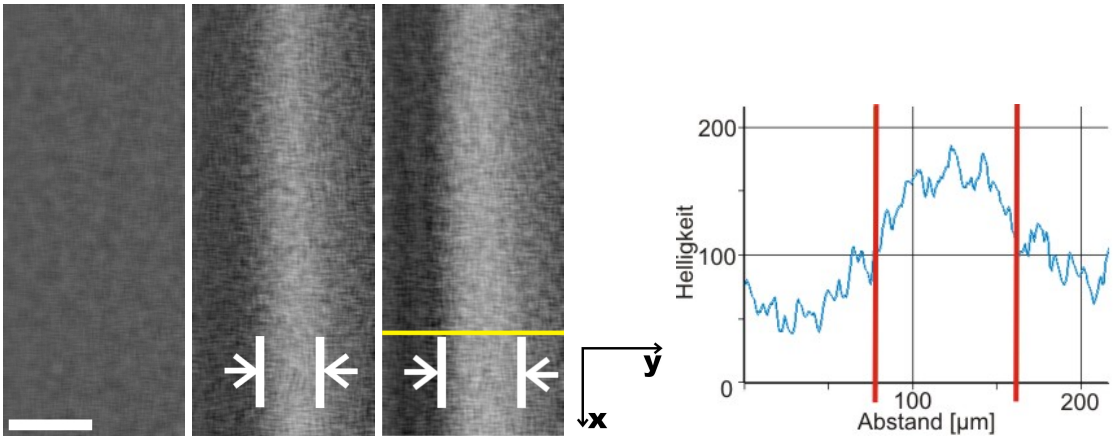
Tabelle 4.2: Die relevanten Parameter der verwendeten Materialien. ε_r' bezeichnet hier den Realteil der relativen dielektrischen Konstante.

Die in diesem Kapitel dargestellten Messdaten stammen aus Experimenten mit drei DEP-Flaschen. In Tabelle 4.3 sind die Konzentration der Kolloidsuspension und der jeweilige Elektroden-Elektroden-Abstand aufgelistet. Die Dicke des Zelleninnenraums wurde durch Substraktion der Dicke der verwendeten Objektträger von der gesamten Zellendicke ermittelt.

Probe	Konzentration (in Gewicht)	Dicke der Probe [μm]
A	5.0 %	—
B	19.6 %	$\approx 190 \pm 20$
C	19.6 %	$\approx 175 \pm 7$

Tabelle 4.3: Konzentration und Dicke der Proben.

4.5 Die kolloidale Verarmungszone



(a) (b) (c) (d)

Abbildung 4.8: Die dargestellten Abbildungen (a) bis (c) zeigen die Entwicklung der Verarmungszone der Kolloide in einem elektrischen Feld ($0.72\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$, $100\,\mathrm{kHz}$, Probe B). Das entsprechende Koordinatensystem ist auf der rechten Seite dargestellt. Abbildung (a) zeigt die Probe vor dem Anschalten des Feldes, und Abbildung (b) and (c) jeweils den Zustand 5 und 7 Sekunden nach dem Anschalten. In Abbildung (b) und (c) ist die linke und die rechte Kante der Verarmungszone weiß markiert. Die Maßstabsleiste ist dabei $100\,\mu\mathrm{m}$ lang. (d) Die hellblaue Kurve zeigt die Helligkeitsverteilung entlang der gelben Linie in Panel (c). Die Helligkeit an den durch rote Linien markierten Stellen entspricht etwa $60\,\%$ der maximalen Helligkeit. Als Verarmungszone definiere ich den Bereich zwischen diesen roten Linien. Die Verarmungszone ist durch die beiden weißen Linien in Abbildung (c) gekennzeichnet.

Nach dem Anlegen des elektrischen Feldes bildete sich am Rand der Elektroden eine an Kolloiden verarmte Zone aus. Unter einem Durchlichtmikroskop lässt sich diese als Helligkeitsdifferenz erkennen. Je heller eine Region ist, desto kleiner ist ihre Kolloidkonzentration. Um die wesentlichen Informationen aus den Aufnahmen besser darzustellen, wurden die optischen Aufnahmen einer Bildverarbeitung unterzogen. Die Bildverarbeitung umfasste Optimierung des Kontrastes, Substraktion des Hintergrundes und Bandpasses (eine Art der Filterung). Der Ein-

fluss unbeweglicher Verunreinigungen wurde mittels Hintergrund-Substraktion eliminiert und das Rauschen in den Aufnahmen durch einen Bandpass reduziert. Alle zu vergleichenden Aufnahmen wurden einheitlich mit diesen Verfahren modifiziert.

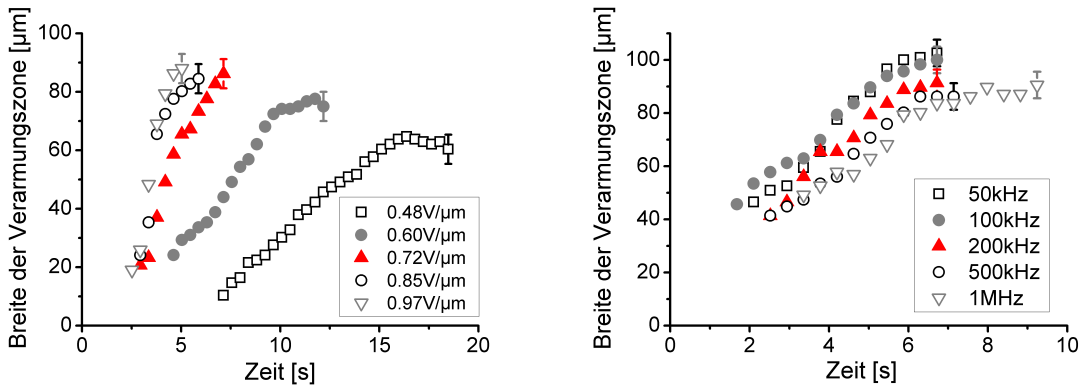
Die zeitliche Veränderung der Kolloidkonzentration ist in den Abbildungen 4.8 (a) bis (c) veranschaulicht (Aufsichten, entspricht der x-y-Ebene, siehe Abbildung 4.2). Abbildung (a) zeigt den Zustand vor dem Anschalten des elektrischen Feldes. Abbildung 4.8(b) und (c) zeigen den Status jeweils 5 und 7 Sekunden nach Anschalten des Feldes. Die weißen Linien markieren die Grenzen der Verarmungszone. Die hellen Streifen entsprechen einer Zone mit reduzierter Kolloidkonzentration (Verarmungszone). Während der ersten zwei Sekunden nach Anlegen des Feldes, zeigt sich die Abnahme der Kolloidkonzentration noch nicht in veränderter Helligkeit. Die Verarmungszone verbreitert sich von (b) nach (c) um etwa $30\,\%$. Sie verbreitet sich kontinuierlich, d. h. die Kolloidkonzentration nimmt nach und nach ab. Die Grenzen der Verarmungszone sind aufgrund der kontinuierlichen Migration von Kolloiden unschaf. Um ihre Breite quantitativ zu erfassen, mussten Kriterien definiert werden. Daher habe ich den Helligkeitsverlauf quer durch die Verarmungszone betrachtet, wie im Panel (d) dargestellt. Die Helligkeitsänderung entspricht der Konzentrationsänderung der Kolloide. Die Helligkeitskurve ist am steilsten bei ungefähr $60\,\%$ der maximalen Helligkeit. Dieser Bereich (zwischen den zwei roten Linien in Abbildung 4.8 (d)) entspricht der weiß markierten Zone in Abbildung 4.8 (c), nämlich der Verarmungszone. Die in den nächsten Abschnitten angegebenen Werte für die Breite der Verarmungszone wurden nach diesem Verfahren ermittelt.

Um die Entwicklung der Verarmungszone systematisch zu untersuchen, habe ich die Feldstärke sowie die Frequenz des elektrischen Feldes variiert.

Zunächst habe ich die Bildung der Verarmungszone bei konstanter Frequenz für Feldstärken von ca. $0,5\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$ bis $1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$ beobachtet. In Abbildung 4.9 (a) habe ich die Breite der Verarmungszone als Funktion der Zeit für unterschiedliche Feldstärken dargestellt. Da die Verarmungszone erst bei hinreichendem Unterschied in der Kolloidkonzentration sichtbar ist, ist sie während der ersten Sekunden nach Anschalten des Feldes nicht zu erkennen. Deshalb existieren keine Messwerte für diese Anfangsphase. Der Fehler von $\pm 5\,\mu\mathrm{m}$ bei den vorhandenen Datenpunkten spiegelt die Ungenauigkeit bei der Bildverarbeitung wider. Dies Ergebnis aus Abbildung 4.9 (a) besagt, dass sich die Verarmungszone mit der Zeit nahezu linear verbreitert. Schließlich erreicht die Breite - zumindestens bei Feldstärken < $0,72\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$ - einen Sättigungswert.

Um den Einfluss der Frequenz zu studieren, untersuchte ich das Wachstum der Verarmungszone bei einer konstanten Feldstärke von $0,72\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$ für Frequenzen von $50\,\mathrm{kHz}$ bis $1\,\mathrm{MHz}$. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.9 (b) dargestellt. Für alle Frequenzen nimmt die Breite der Verarmungszone mit der Zeit zuerst nahezu linear zu. Nach einigen Sekunden erreicht sie einen

Höchstwert und bleibt danach unverändert. Die Datensätze bei niedrigen (50 und 100 kHz) und hohen Frequenzen (500 kHz und 1 MHz) stimmen jeweils innerhalb der Messgenauhigkeit überein. Die maximale Breite der Verarmungszone ist bei niedrigen Frequenzen etwas größer als bei hohen Frequenzen. Eine Erhöhung der Frequenz um einen Faktor 20 (von 50 kHz auf 1 MHz) bewirkt eine Reduzierung der Verarmungszone um weniger als 30 %. Die Abnahme könnte durch residuale frequenzabhängige Leitfähigkeit der Suspensionen verursacht sein, welche die dielektrische Konstante eines Materials beeinflusst, und so den Clausius-Mossotti-Faktor (siehe Kapitel 2.4.4).



(a) (b)

Abbildung 4.9: (a) Entwicklung der Verarmungszone bei konstanter Frequenz (100 kHz) für unterschiedliche Feldstärken. Die Breite der Veramungszone nimmt über mehrerer Sekunden nach Anschalten des Feldes zu. Bei zunehmender Feldstärke bildet sich die Vearmungszone schneller aus. Der bei den Datenpunkten ganz rechts angegebenen Fehler bezieht sich auch auf alle anderen Datenpunkte der jeweiligen Gruppe. (b) Entwicklung der Verarmungszone der Kolloide bei konstanter Feldstärke ($0.72\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$) für unterschiedliche Frequenzen. Die Zunahme der Frequenz hat keinen Einfluss auf die zeitliche Entwicklung der Verarmungszone. Lediglich bei sehr hohen Frequenzen (> 500 kHz) verbreitert sich die Verarmungszone etwas langsamer. Alle hier abgebildeten Daten entstammen der Probe B.

Unklar ist noch, warum sich eine Verarmungszone ausbildet. Dies lässt sich verstehen aus der Verteilung des Feldgradienten entsprechend der numerischen Lösung. Es ergibt sich unterschiedliche Geschwindigkeiten der Kolloide in verschiedenen Regionen: Kolloide in höheren Feldgradienten (entsprechend höherem dE^2/dy) bewegen sich schneller. Kolloide in niedrigeren Feldgradienten können ihnen nicht folgen. Als Konsequenz bildet sich eine Verarmungszone zunächst im Bereich maximaler DEP-Kraft.

Aufgrund eines mangelnden Kontrasts ist es nicht möglich, die Bewegung einzelner Kolloide

zu verfolgen. Um die Kolloidmigration in den Gradienten hinein, also auf der Hochfeldseite der Verarmungszone zu erfassen, habe ich zunächst eine kolloidarme Zone an diser Position erzeugt. Abbildung 4.10 (a) und (b) illustrieren das zu diesem Zweck durchgeführte Experimente.

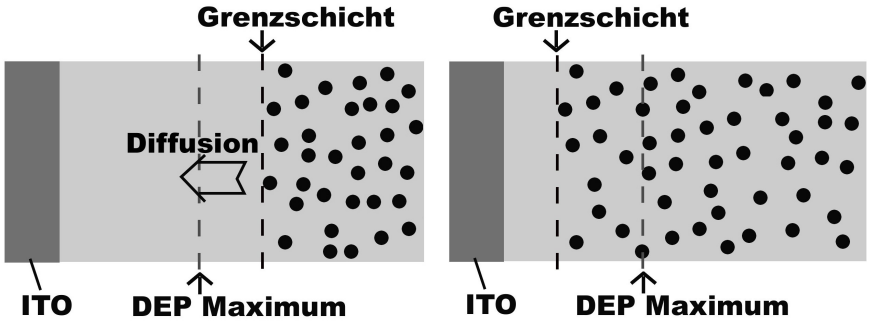
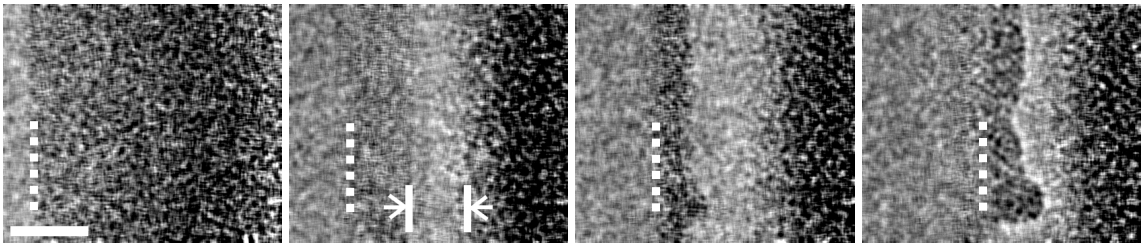


Abbildung 4.10: Einstellen der kolloidarmen Zone links des DEP-Maximums. (a) Lange genug nach dem Anschalten des elektrischen Feldes befindet sich die Grenzschicht zwischen kolloidreicher und kolloidarmer Zone rechts von dem Maximum der DEP-Kraft rechts entfernt. (b) Nach Abschalten des Feldes diffundieren die Kolloide nach links, bis die Grenzschicht die linke Seite des Maximums der DEP-Kraft erreicht hat. In diesem Moment schalte ich das Feld wieder an.

Die optisch sichtbare ITO-Elektrode befindet sich links. Ich habe das elektrische Feld angeschaltet und gewartet, bis die Grenzschicht zwischen der kolloidarmen und -reichen Zone über das DEP-Maximum hinausgewandert ist. In Abbildung 4.10 (a) sind die Positionen der Grenzschicht sowie des DEP-Maximums durch gestrichelte Linien markiert. Schaltet man das elektrische Feld aus, bewirkt Brownsche Bewegung, sodass die Kolloide zurück in die kolloidarme Zone diffundieren. Durch Wiedereinschalten des Feldes zu bestimmten Zeitpunkten lässt sich die Position der Grenzschicht auf der Hochfeldseite beliebig einstellen. In Abbildung 4.10 (b) befindet sie sich links des Maximums der DEP-Kraft.

Im Experiment habe ich zunächst ein elektrisches Feld (ca. $1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$, $100\,\mathrm{kHz}$) in einer DEP-Flasche an (Probe A) legt. Durch Dielektrophorese verließen die PMMA-Kolloide innerhalb einiger Stunden vollständig das inhomogene Feld. Abbildung 4.11 zeigt mikroskopische Aufnahmen. Die Kolloide sind aufgrund der DEP-Kraft aus dem Elektrodenbereich herausgewandert und diffundieren nach Abschalten des Feldes (Abbildung 4.11 (a)) wieder in den Gradientenbereich zurück, sodass eine scharfe Grenzlinie (weiße Punkte) zu erkennen ist. Bei Wiederanschalten des Feldes ($t = 0\,\mathrm{s}$) liegt diese hier links des Maximums der DEP-Kraft, also im Bereich hoher Feldstärke. Die Konzentration der zurückdiffudierten Kolloide ist nun deutlich geringer als zuvor, reicht aber für die Identifikation der Grenzschicht und der Verarmungszone aus. Im Verlauf von einigen zehn Sekunden nach Wiederanschalten des Feldes wanderten diese



(a) (b) (c) (d)

Abbildung 4.11: Experimentielle Beobachtung. Zunächst habe ich mittels Dielektrophorese eine Grenzschicht zwischen kolloidreicher und -armer Region erzeugt (siehe Beschreibung in Abbildung 4.10). Die Grenzschicht ist markiert mit dichten Punkten. Abbildung (a) bis (d) zeigen die zeitliche Entwicklung der Kolloidbewegung jeweils (a) 0 Sekunde (b) 14 Sekunden (c) 29 Sekunden und (d) 42 Sekunden, nachdem das elektrische Feld wieder angeschaltet wurde ($100\,\mathrm{kHz}$, $0,97\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$, Probe A, Konzentration $5\,\%$). Die Maßstabsleiste ist $100\,\mu\mathrm{m}$.

Kolloide in Richtung niedriger Feldstärke, und eine Verarmungszone bildete sich aus (Abbildung 4.11 (b)). Die Grenzschicht auf der Seite der höheren Feldstärke wanderte mit geringerer Geschwindigkeit als die auf der Seite der niedrigeren Feldstärke. Die Kolloide links des Maximums der DEP-Kraft können also nicht mit denen im Bereich des maximalen Feldgradienten Schritt halten. Nach Ausbildung der Verarmungszone zeigte sich eine wellenförmige Instabilität in der Migration der Kolloide (Abbildung 4.11 (c) (d)). Diese Instabilität wird im kommenden Abschnitt vorgestellt.

Habe ich die Grenzschicht rechts des Maximums der DEP-Kraft eingestellt, so habe ich nach Anschalten des Feldes weder eine Verarmungszone noch eine Instabilität der Kolloidbewegung unter absonsten identischen Bedingungen beobachtet.

Es ist aufschlussreich, die vorgelegten Daten mit den theoretischen Überlegung zu vergleichen. Wird Formel 2.49 mit der in Abbildung 4.5 (b) dargestellten numerischen Lösung kombiniert, so kann man die Migrationsgeschwindigkeit eines Kolloids ermitteln. Sobald sich das Kolloid im Medium bewegt, wirkt die Stokes-Reibungskraft auf das Kolloid. Nach theoretischer Berechnung (Berechnung nicht aufgeführt) ist die DEP-Kraft schon innerhalb einer Mikrosekunde durch die Reibung ausgeglichen worden. Also gilt im statinären Fall:

$$\vec{F}_s + \vec{F}_{DEP} = 0. \tag{4.1}$$

Die maximale Geschwindigkeit ist $v_{max} = |\vec{v}_{max}| = |\vec{F}_{DEP}/6\pi r\eta|$, wobei η die Viskosität des umgebenen Mediums bezeichnet, und r den Radius eines Kolloids. Nach Eingeben der Materialparameter erhalte ich als maximale Geschwindigkeit des Kolloids $2,3\,\mu\mathrm{m/s}$ bei einer Feldstärke von $1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$. Nach Stokes-Einstein $D = k_B T/6\pi\eta r$ beträgt der Diffusionskoeffizi-

ent in meinem Fall $D = 0,2\,\mu\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$, d.h. ein Kolloid braucht ca. 1 Sekunde, um eine Strecke von $0,5\,\mu\mathrm{m}$ (Radius eines PMMA-Kolloids) zu diffundieren. Infolgedessen dominiert in hohen Feldgradienten die DEP-Kraft die Kolloidbewegung, insbesondere für lange Zeit und über große Entfernungen. Da die Migrationsgeschwindigkeit proportional zu dem Quadrat der Feldstärke ist, bewegt sich das Kolloid um fast eine Größenordnung langsamer, wenn die Feldstärke auf ein Drittel reduziert wird.

Die experimentell bestimmte Verbreiterung der Verarmungszone überschreitet im Bereich größter Feldgradienten $20\,\mu\mathrm{m/s}$, und liegt bei $0,5\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$ immer noch bei einigen $\mu m/s$. Diese Werte liegen signifikant über den theoretisch erwarteten Werten. Dies bedeutet, dass noch zusätzliche Mechanismen die Bildung und Verbreiterung der Verarmungszone beeinflussen. Der Gradient des elektrischen Feldes variiert über die Dicke der DEP-Zelle (siehe Abbildung 4.7). Das inhomogene Feld bei einer Entfernung von etwa $5\,\mu\mathrm{m}$ zu der Elektrode kann ein Kolloid z.B. mit einer maximalen Geschwindigkeit von etwa $120\,\mu\mathrm{m/s}$ vorantreiben, wenn die Reibung der Suspension an der Substratoberfläche nicht berücksichtigt wird. Auch beeinflusst die unvermeidbare Versetzung der Elektroden beim Zusammenkleben die Feldverteilung. Die hieraus resultierenden Inhomogenitäten des Feldes bewirken eine räumlich variierende DEP-Kraft, die eine überlagernde hydrodynamische Strömungen hervorruft. Während die DEP-Kräfte die Bildung der Verarmungszone bewirkt, tragen hydrodynamische Strömungen aufgrund inhomogener Verteilung der DEP-Kräfte zur Wachstumskinetik der Verarmungszone bei.

Durch die obigen Beobachtungen und Analysen kann ich folgende Aussagen treffen:

1. In Folge der inhomogenen Verteilung der DEP-Kraft ist das Verhalten der Kolloidmigration in Feldgradienten komplex.

2. Die DEP-Kraft weist ein Maximum auf, was unterschiedliche Migrationsgeschwindigkeit der Kolloide abhängig von der Position relativ zum Maximum bewirkt.

3. Grenzschicht und Verarmungszone sind Nichtgleichgewichtsphänomene mit dem Feldgradienten als treibende Kraft.

4.6 Lokalisierte Instabilität - eine Rayleigh-Taylor-ähnliche Instabilität

4.6.1 Experimentelle Beobachtung

Die Kolloidmigration geht nach der Ausbildung der Verarmungszone in eine instabile Bewegung über. Dieser Prozess wird in Abbildung 4.12 veranschaulicht (Aufsicht, $0,97\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$, $100\,\mathrm{kHz}$).

Um störendes Rauschen zu unterdrücken, wurde in allen dargestellten Bildern 4.12 (a) bis (d)

die letzte Aufnahme vor dem Anlegen des E-Feldes bei der Bildverarbeitung als Hintergrund abgezogen. Die Elektroden sind dabei entlang der y-Richtung ausgerichtet. In Abbildung 4.12 (a) ist der Zustand vor dem Anschalten des elektrischen Feldes dargestellt. Die Kolloide sind homogen verteilt. 7 Sekunden später bildete sich eine Verarmungszone aus, die durch die Pfeile in Abbildung 4.12 (b) markiert ist. Bereits 3 Sekunden später wurde die Kolloidbewegung inhomogen. Die Front dieser Kolloidbewegung zeigte schon nach wenigen Sekunden einen wellenförmigen Verlauf, der sich später noch wesentlich verstärkte (Abbildung 4.12 (c) und (d)). Diese wellenförmige Migration verstärkte sich weiter, bis sich ihre Front zu Wirbeln entwickelte. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert.

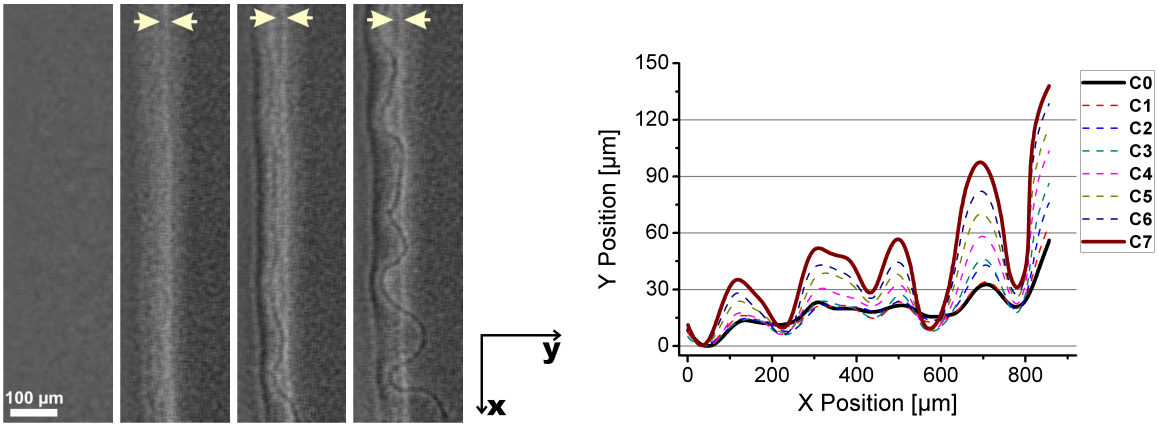


Abbildung 4.12: Darstellung der Kolloidbewegung entlang der positiven y-Richtung in einem elektrischen Feld ($0.97\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$, $100\,\mathrm{kHz}$, Probe C), und zwar jeweils (a) 0 Sekunde, (b) 7 Sekunden, (c) 10 Sekunden (d) 13 Sekunden nach dem Anschalten des Feldes. Die Verarmungszone ist dabei durch zwei Pfeile markiert. Rechts unten ist das entsprechende Koordinatensystem dargestellt. (e) Die zeitliche Entwicklung der Wellenfront ($100\,\mathrm{kHz}$, $0.97\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$, Probe C). Diese Abbildung zeigt die x-y-Koordinaten der Wellenfront zu unterschiedlichen Zeitpunkten (Kurven C0 bis C7). Das tiefste Tal zum Zeitpunkt C0 entspricht der Position $y = 0$. Der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kurven beträgt ca. 0,42 Sekunde.

Die Veränderung der Bewegungsfront ist ein Maß für die Kolloidbewegung. Die genaue Frontposition kann durch Bildverarbeitung (z.B. mit **I**mage-**P**ro-**P**lus, IPP) aus den Aufnahmen extrahiert und dann mittels Matlab und Origin-Software analysiert werden. Wegen des schwachen Kontrasts war eine automatische Erkennung der Wellenkontur in den Orinigalaufnahmen nicht möglich. Die Kontur der Bewegungsfront wurde deshalb mittels IPP manuell Punkt für Punkt verfolgt. Basierend auf diesen Punkten wurden entsprechende Konturkurven in IPP mittels der Funktion „create trace feature“ erstellt. Die Unsicherheit bei der Konturerken-

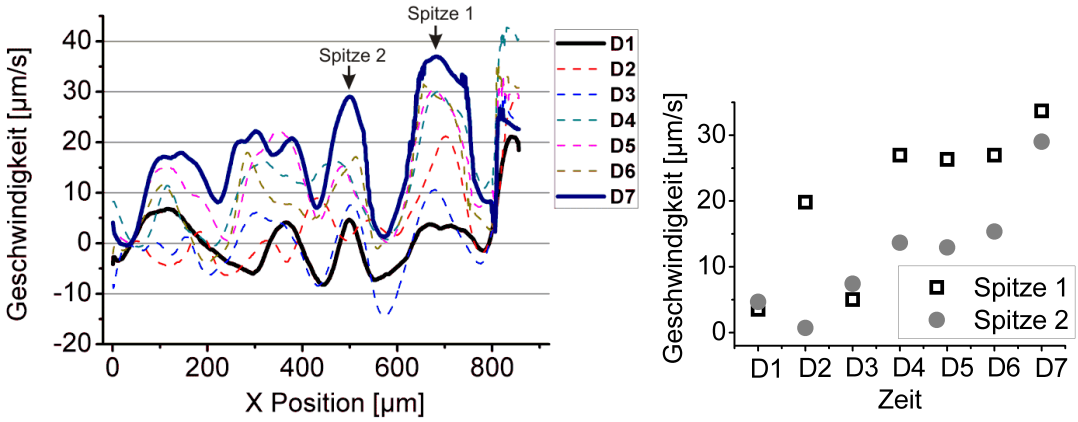
nung betrug maximal $5\,\mu\mathrm{m}$ in der y-Richtung (Bewegungsrichtung). Für die weitere Anaylse wurde die Breite dieser Kurven in weiteren Bildverarbeitungsschritten auf ein Pixel reduziert. Die generierten Bilder im TIFF-Format wurden in Matlab eingelesen, und weiter optimiert, sodass die digitalen Daten mittels Origin dargestellt und analysiert werden konnten.

Als Beispiel sind Konturen aus dem Bewegungsprozess (Abbildung 4.12 (c) und (d)) in Abbildung 4.12 (e) für acht aufeinanderfolgende Zeitpunkte (C0 bis C7) mittels Origin dargestellt. Der Abstand zwischen aufeinanderfolgenden Zeitpunkten beträgt ca. 0,42 Sekunden. Der x- bzw. y-Position in Abbildung 4.12 (e) entspricht jeweils die x- und y-Koordinaten in den mikroskopischen Aufnahmen. Die Abbildung 4.12 (c) und (d) besagen, dass sich die Wellenfront unten in den Aufnahmen schneller als oben bewegte. Die Wellenfront entstand im Feldgradienten zeitlich leicht versetzt ($< 5\,\mathrm{s}$). Dies könnte z. B. durch eine nicht genau parallele Positionierung der Elektroden verursacht sein. In Abbildung 4.12 (e) sind x, y-Koordinaten der Wellenfronten dargestellt. Die x-Koordinaten der Wellenspitzen verschieben sich im Lauf der Bewegung leicht nach links zu kleineren x-Werten. Auch dies könnte durch Unregelmäßigkeiten in der DEP-Flasche hervorgerufen werden.

Die Darstellung der Wellenfronten ermöglicht eine weitere Analyse. In erster Linie lässt sich die Geschwindigkeit der Wellenfront durch x-y-„Kartierung“ aus der zeitlichen Ableitung der Frontbewegung errechnen. Darüber hinaus kann eine wichtige Eigenschaft einer Instabilität, die Wellenlänge, ermittelt werden.

Aus den Frontpositionen zu den jeweiligen Zeitpunkten ergibt sich die lokale Frontgeschwindigkeit, die in Abbildung 4.13 (a) dargestellt ist. Die Kurven D1 - D7 bezeichnen die Geschwindigkeit zu verschiedenen Zeitpunkten. Das Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kurven beträgt ebenfalls 0,42 Sekunden. Abbildung 4.13 (a) zeigt, dass die Geschwindigkeit benachbarter Frontabschnitte stark unterscheidet und im Lauf der Bewegung zunimmt. Abbildung 4.13 (b) stellt die zeitliche Entwicklung der Geschwindigkeit von zwei „Wellenberge“ (Spitze 1 und 2) dar. Die Geschwindigkeit dieser Wellenberge nimmt mit der Zeit zu. Der Höchstwert dieser Geschwindigkeit beträgt mehr als $30\,\mu\mathrm{m/s}$.

Zuerst habe ich die Instabilität bei einer Frequenz von $100\,\mathrm{kHz}$ für Feldstärken bis zu etwa $1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$ untersucht. Anschließend habe ich die mittlere Geschwindigkeit der Wellenspitzen über die gesamte Dauer der Instabilität für Feldstärken von $0,5$ bis $1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$ berechnet. Hier definiere ich die Dauer der Instabilität als den Zeitraum, der zwischen dem Auftauchen der Instabilität und dem Entstehen der wirbelförmigen komplexen Kolloidmigration liegt. In Abbildung 4.14 (a) ist diese Geschwindigkeit gegen die entsprechenden elektrischen Feldstärken gezeichnet. Sie steigt fast linear mit der Feldstärke an (rote lineare Anpassung). Die angepasste Linie schneidet beim Extrapolieren die x-Achse bei einer Feldstärke von ungefähr $0,3\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$. Somit gibt es eine kritische Feldstärke von $0,3\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$ für das Auftreten der Instabilität. Tat-



(a) (b)

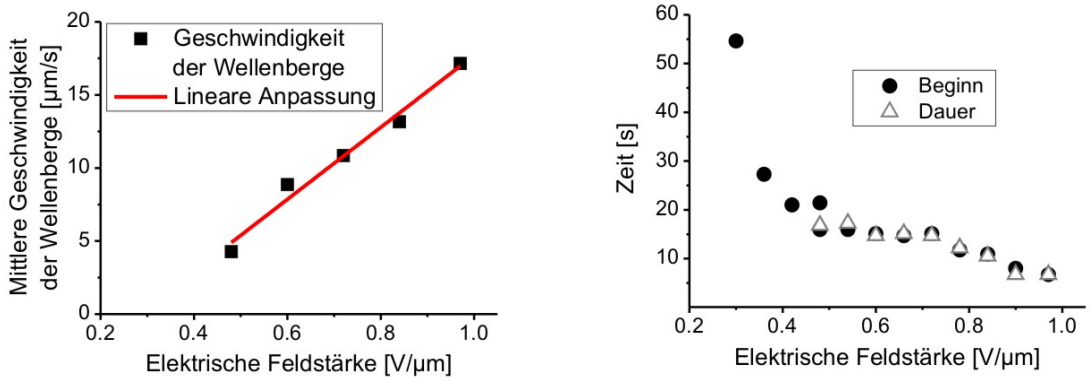
Abbildung 4.13: Die Evolution der Geschwindigkeit der Wellenfront. Die Kurven D1 bis D7 in Abbildung (a) sind aus den in Abbildung 4.12 dargestellten Kurven (C0 bis C7) berechnet. Die Datenpunkte in Abbildung (b) zeigen die Geschwindigkeit von zwei ausgewählten Wellenspitzen als Funktion der Zeit (D0 bis D7) (gekennzeichnet in (a)). (Messdaten von Probe (C)), Tabelle 4.3

sächlich konnte ich unterhalb dieser Feldstärke keine Instabilität beobachten.

Der Beginn sowie die Dauer der Instabilität für unterschiedliche Feldstärken sind in Abbildung 4.14 (b) dargestellt. Bei steigender Feldstärke triff die Instabilität früher auf, und entwickelt sich schneller, und ist von kürzerer Dauer. Bei der Feldstärke von $1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$ liegt die maximale Kolloid-Migrationsgeschwindigkeit in der Nähe der Elektrode (bei einer Entfernung von $5\mu m$) bei etwa $12\,\mu\mathrm{m/s}$ (berechnet mittels Gleichung 2.49 bei dem extrem negativen Wert von $dE^2s(y)/dy \approx -0,5\,\mathrm{V}^2/\mu\mathrm{m}^3$, siehe Abbildung 4.7 (b)), was die maximale Spitzengeschwindigkeit $5\,\mu\mathrm{m/s}$ bei $0,5\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$ (siehe Abbildung 4.14 (a)) überschreitet. Das bedeutet, dass die zur Migration der Kolloidfront ausreichende DEP-Kraft noch keine instabile Bewegung der Kolloide verursachen kann. Das heißt, dass die DEP-Kraft zwar die einzelnen Kolloide in Bewegung bringt, die Instabilität der gesamten Migrationsfront jedoch durch hydrodynamische Prozese hervorgerufen werden könnte.

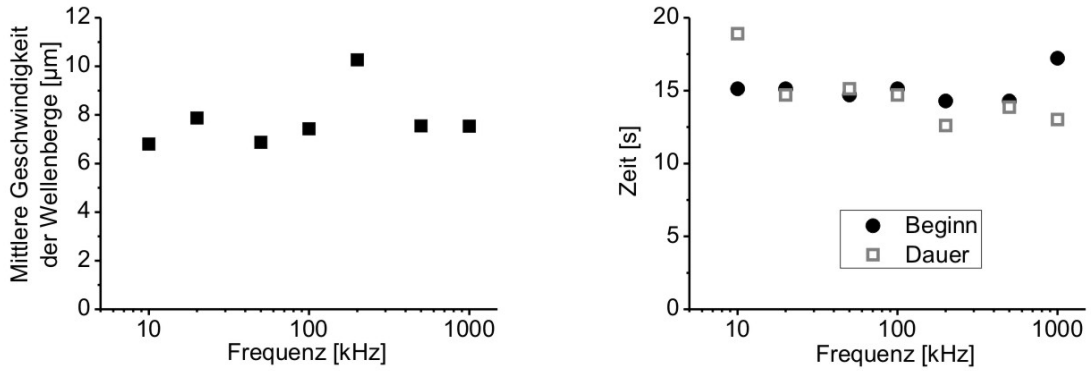
In einer anderen Messserie habe ich die Frequenzen verändert, während die Feldstärke bei $0,75\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$ konstant blieb. In Abbildung 4.15 (a) habe die entsprechenden maximalen Geschwindigkeiten für die jeweilige Frequenzen eingetragen. In Abbildung 4.15 (b) sind der Beginn sowie die Dauer der Instabilität gegen die Frequenz verzeichnet. Sowohl die maximale Geschwindigkeit der Wellenberge als auch der Beginn und die Dauer der Instabilität hängen nur unwesentlich von der Frequenz ab.

Die Wellenlänge der instabilen Bewegungsfront wurde durch den Abstand zwischen zwei



(a) (b)

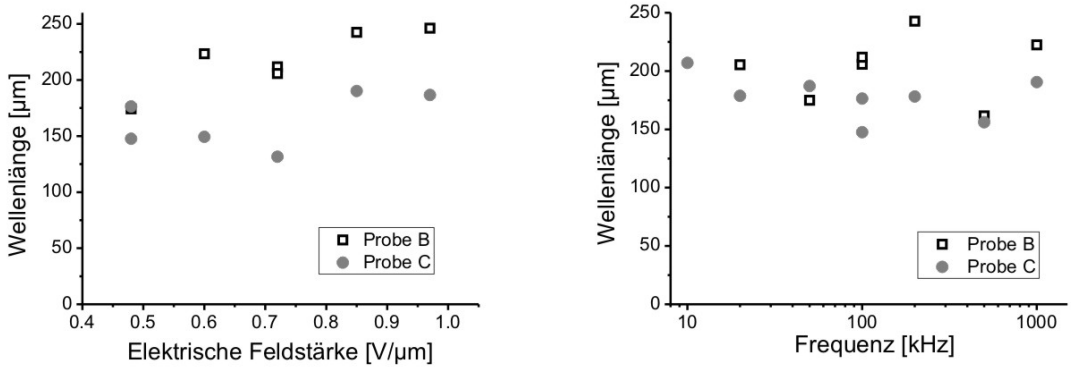
Abbildung 4.14: (a) In diesem Diagramm ist die Geschwindigkeit der Wellenspitzen (schwarze Datenpunkte) für unterschiedliche Feldstärken bei konstanter Frequenz ($100\,\mathrm{kHz}$) dargestellt. Die rote Linie ist die lineare Anpassung dieser Datenpunkte. Die maximale Geschwindigkeit der Wellenfront nimmt ungefähr linear mit steigender elektrischer Feldstärke zu. (b) Bei zunehmender Feldstärke ($0,30$ bis knapp $1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$) verkürzt sich sowohl die Zeit bis zur Entstehung der Instabilität als auch deren Dauer. Die Dauer der Instabilität ist definiert durch das Auftreten der Wellenkontur und den Übergang in eine Wirbelbewegung (Messdaten von Probe C, Tabelle 4.3)



(a) (b)

Abbildung 4.15: (a) Die mittlere Geschwindigkeit der Wellenberge zeigt keine Frequenzabhängigkeit bei konstanter Feldstärke (0,75 $V/\mu m$). (b) In dieser Abbildung sind der Beginn sowie die Dauer der Instabilität als Funktion der Frequenz bei einer eingehaltenen Feldstärke von ca. $0,5V/\mu m$ dargestellt. Innerhalb der experimentellen Genauigkeit ist sowohl der Beginn sowie die Dauer der Instabilität unabhängig von der Frequenz. (Messdaten von Probe C, Tabelle 4.3)

benachbarten Wellenminima definiert. Die mittlere Wellenlänge in den Experimenten wurde mittels Matlab berechnet. Die Abbildungen 4.16 (a) und (b) zeigen, dass die Wellenlänge unabhängig von der Feldstärke und der Frequenz íst. Die ermittelten Wellenlängen sind dagegen vergleichbar mit der Dicke der DEP-Flasche (siehe Tabelle 4.3). Der kleine Unterschied der Wellenlänge resultiert voraussichtlich aus der Variation der Messzellendicken beider DEP-Flaschen (Probe B: $190 \pm 20\,\mu\mathrm{m}$, Probe C: $175 \pm 7\,\mu\mathrm{m}$). Somit wird die Wellenlänge von feldunabhängigen Parametern, d.h. der Zellengeometrie bestimmt.



(a) (b)

Abbildung 4.16: (a) Wellenlänge gegen die Feldstärke bei einer konstanten Frequenz von $100\,\mathrm{kHz}$. Innerhalb der experimentellen Genauigkeit ist die Wellenlänge unabhängig von der Feldstärke ist. (b) Wellenlänge gegen die Frequenz bei einer konstanten Feldstärke von $0,48\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$. Keine Frequenzabhängigkeit ist nachweisbar.

4.6.2 Rayleigh-Taylor-Instabilität

Die obigen Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine hydrodynamische Strömung die instabile Bewegung der Kolloide hervorrufen könnte. Hier möchte ich diese Instabilität mit der **R**ayleigh-**T**aylor-Instabilität (RT-Instabilität) vergleichen.

In 1883 beschrieben Strutt und Rayleigh eine Instabilität in einem Fluid mit variabler Dichte [174]. Diese Instabilität wurde später als **R**ayleigh-**T**aylor-Instabilität bezeichnet. In dieser Veröffentlichung nahmen die Autoren an, dass das Fluid inkompressibel ist, und seine Dichte nur in vertikaler Richtung variiert. Theoretisch bewiesen sie, dass sich eine wellenförmige Instabilität entwickelt, falls die Dichte des oberen Fluids größer ist als die des unteren. Die Instabilität bewirkt einen wellenförmigen Verlauf der Flüssigkeitsgrenzfläche. Die Wellen werden auch RT-Finger genannt. Dies gilt sowohl für den Fall einer scharfen Grenzschicht zwischen den beiden

Medien als auch für einen Übergang mit kontinuierlich veränderter Dichte. Da der Dichteunterschied ein Volumenparameter ist, wirkt auf beide Flüssigkeitsanteile eine Volumenkraft ein. Das System ist instabil, wenn die obere Flüssigkeit eine größere Volumenkraft spürt als die untere. Kürzlich beobachteten Völtz und ihre Kollegen die RT-Instabilität in einer granularen Suspension [175] aus Sand und Glyzerin [176]. In Gleichgewicht befinden sich die Sandpartikel auf dem Boden der Messzelle. Bei geeignetem Volumenverhältnis entsteht eine Grenzfläche zwischen der Sand-Glyzerin-Suspension und dem reinen Glyzerin zu finden. Dreht man nun die Messzelle um, dann befindet sich die Sand-Glyzerin-Suspension zunächst oberhalb des Glyzerins. Da auf die obere Sand-Suspension eine größere Volumenkraft wirkt, beginnen die Sandpartikel zu sedimentieren. Gleichzeitig steigt Glyzerin nach oben. Diese Bewegung entwickelt sich zu einer wellenförmigen RT-Instabilität. Die RT-Instabilität lässt sich auch in der Astrophysik und in Elektrohydrodynamik beobachten [177].

Im Folgenden vergleiche ich die Instabilität in meinem System mit der RT-Instabilität. Bei der von Gravitation angetriebenen RT-Instabilität entspricht die Volumenkraft dem Gewicht pro Volumeneinheit. In meiner kolloidalen Suspension ist die Volumenkraft die auf eine Volumeneinheit ausgeübte DEP-Kraft. Diese Volumeneinheit soll geometrisch räumlich betrachtet groß im Vergleich zu einzelnen Kolloiden sein aber klein im Vergleich zu der Messzelle. Diese Volumenkraft lässt sich berechnen aus dem Produkt von der Kolloidkonzentration und der DEP-Kraft auf die einzelnen Kolloide.

Wir betrachten zwei Volumeneinheiten, von denen die eine (I) sich nah des Maximums der DEP-Kraft und die andere (II) auf der Seite der hohen Feldstärke befindet. Zu dem Zeitpunkt, wenn sich die Verarmungszone bereits ausgebildet hat, aber die Kolloidmigration noch stabil ist, ist die Konzentration nah des Maximums der DEP-Kraft niedriger als die in dem Bereich nah der Elektroden, d.h. dem hohen elektrischen Feld. Oberhalb eines bestimmten Konzentrationsunterschieds ist die Volumenkraft auf die Volumeneinheit I größer als die auf die Volumeneinheit II. Im Extremfall ist die Kolloidkonzentration in der Volumeneinheit I Null, sodass die Volumenkraft ebenfalls Null beträgt, d.h. es kostet keine Energie, um Volumeneinheit I zu Position II zu bewegen, während das System Energie durch Austausch der Volumeneinheit II mit I gewinnt. Diese Situation ähnelt derjenigen bei der RT-Instabilität. Deshalb wird die Grenzschicht zwischen der kolloidreichen und -armen Zone instabil und es entwickelt sich eine hydrodynamische Strömung. Ich halte die obigen Argumente des Energiegewinns für eine Voraussetzung der Instabilität. Jedoch wirken andere dissipativen Mechanismen, z. B. Viskosität und Diffusion, dem Entstehen der Instabilität entgegen. Daraus resultiert der beobachtete Schwellenwert für die Felstärke, d.h. eine hinreichend große DEP-Kraft ist notwendig.

Solange die Volumenkraft homogen verteilt ist, bleibt das System stabil. Dies trifft sowohl für binäre Flüssigkeitssyteme als auch für das Sand-Glyzerin-System zu. Im Fall elektrischer

Feldgradienten ist die DEP-Kraft jedoch inhomogen verteilt, und zwar sowohl in y- als auch in z-Richtung (siehe Abbildung 4.2). Diese räumliche Inhomogenität macht unsere Situation komplexer, sodass ein direkter Vergleich beider Systeme unmöglich wird. Da die DEP-Kraft sich in unserem System mit zunehmendem y-Abstand kontinuierlich ändert (siehe Abbildung 4.6), ähnelt diese Instabilität einer RT-Instabilität von Flüssigkeitsschichten mit kontinuierlicher Dichteänderung in der Grenzzone, jedoch mit zusätzlicher Inhomogenität in vertikaler Richtung in der DEP-Flasche. Bei der RT-Instabilität hängt die Wellenlänge vom Dichteunterschied ab. Entsprechend müsste sie in meinem Fall vom Unterschied der DEP-Volumenkraft abhängen. Dass dies nicht zu beobachten war, könnte durch die inhomogene Verteilung in z- und x-Richtung (Genauigkeit der Elektrodenpositionierung) bedingt sein.

4.7 Schlussfolgerung

Im Rahmen dieses Arbeitsblockes wurde die Migration von PMMA-Teilchen in einer dichteangepassten Mischung von CHB und *trans*-Decalin in inhomogenen elektrischen Wechselfeldern erforscht.

Die DEP-Kraft, welche die Kolloide in Richtung niedriger Feldstärke treibt (negative DEP), zeigt ein Maximum in der Mitte des Feldgradienten. Aufgrund dieser inhomogenen Verteilung ergibt sich eine unterschiedliche Migrationsgeschwindigkeit der Kolloide in Abhängigkeit von ihrer Position relativ zu der des DEP-Maximums. Hierdurch entsteht im Bereich des Maximums eine Zone mit reduzierter Kolloidkonzentration (Verarmungszone). Die für die Bildung und das Anwachsen der Verarmungszone benötigte Zeit sinkt mit steigender Feldstärke, hängte innerhalb der experimentellen Genauigkeit nicht von der Frequenz des elektrischen Feldes ab. Nachdem sich die Verarmungszone ausgebildet hat, wird die Front der Kolloidmigration auf der Seite der hohen Feldstärke instabil. Es bildet sich eine wellenförmige Kolloidfront, die durch die Verarmungszone wandert. Die instabile Bewegung der Kolloide entsteht früher und entwickelt sich schneller bei höherer Feldstärke, und sie ist ebenfalls frequenzunabhängig. Ihre Wellenlänge hängt von der geometrischen Dimension der DEP-Flasche ab. Die inhomogen verteilte DEP-Kraft bewirkt die Ausbildung der kolloidreichen und -armen Zone, da die Volumenkraft in der kolloidreichen Zone viel größer ist als die in der kolloidarmen Zone. Unter dieser Bedingung wird die kolloidale Migration instabil. Diese Instabilität ähnelt der RT-Instabilität.

5 Defektdynamik im Kolloidsystem

Defekte in der Struktur bzw. Ordnung von Atomen oder Molekülen können die Eigenschaften der betreffenden Materialien beeinflussen. Daher ist die Kenntnis der Dynamik von Defekten bei der Herstellung von Werkstoffen wichtig [178]. Auch kolloidale Systeme können strukturelle Defekte aufweisen. Dabei beeinflussen Defekte ebenfalls die Wechselwirkungen zwischen Teilchen und können daher lokal Phasenübergänge auslösen [155, 152]. Prinzipiell gibt es Defekte nicht nur in geordneten Strukturen (Kristallen) sondern auch flüssigen und Glasphasen. Hier bewirken die Defekte oftmals Inhomogenitäten in der Teilchenkonzentration bzw. Verklumpfungen („Blobs“). Nelson beschrieb die Einflüsse von Defekten in flüssigen und glasartigen Phasen schon 1983 [179] (siehe „Stand der Forschung“). Libal et al. untersuchten numerisch die Dynamik eines Punkteffekts in zweidimensionalen Kolloidkristallen bei unterschiedlichen Temperaturen [180].

Kolloide können nicht nur als Defekte angesehen sondern auch als Sonden genutzt werden (siehe „Stand der Forschung“). Mittels kolloidaler Sonden fanden Habdas et al. heraus, dass eine minimale Kraft zum Antrieb magnetischer Kolloide in einer glasartigen Phase erforderlich ist. Sie beschrieben die Abhängigkeit der Kolloidgeschwindigkeit von der ausgeübten Kraft. Simulationsergebnisse stimmen mit dieser Beobachtung überein [181, 182]. Durch Simulation studierten C. Reichhardt und C.J.O. Reichhardt die Dynamik, wenn ein Kolloid in Folge einer externen Kraft ein Kolloidkristall passiert [183]. Dabei zeigten Sie, dass die Kolloidgeschwindigkeit von der Temperatur, der ausgeübten Kraft und der Oberflächenladung des einzelnen Kolloids und der umgebenen Kolloiden abhängt.

Experimentell habe ich in dieser Arbeit die Defektdynamik in einer kolloidalen Matrix, insbesondere in Kolloidkristall studiert. Dazu habe ich magnetische Kolloide als Sonden verwendet, die in geringer Konzentration der kolloidalen Suspensionen beigemischt wurden.

In Abschnitt 5.1 beschreibe ich das experimentelle System und diskutiere die Unterschiede der magnetischen Polystyrol-Kolloide und der nichtmagnetischen PMMA-Kolloide.

Die Bestimmung der auf magnetische Kolloiden ausgeübten Kelvinkräfte erlaubt eine quantitative Analyse kinetischer Eigenschaften von kolloidalen Suspensionen, z.B. der Abhängigkeit der Geschwindigkeit magnetischer Kolloiden von der Kelvinkraft. Um dies zu erzielen, habe ich das Magnetfeld der verwendeten Magneten vermessen. Das Messverfahren sowie die Ergebnisse werden in Abschnitt 5.2 vorgestellt.

Durch negative Dielektrophorese wandern PMMA-Kolloide in Bereiche niedrigerer elektrischer Feldstärke. Somit erhöht sich dort die lokale Kolloidkonzentration. Erreicht die Kolloidkonzentration einen bestimmten Wert, beginnen die PMMA-Kolloide zu kristallisieren. Im Unterkapitel 5.3 beschreibe ich meine experimentelle Beobachtung dieses Kristallisationsprozesses. Mittels Lichtstreuung habe ich hexagonale Muster nachgewiesen, was die Existenz kolloidaler Kristalle beweist. Kristalline Strukturen aus fluorezent markierten Kolloiden habe ich auch direkt unter einem konfokalen Mikroskop beobachtet.

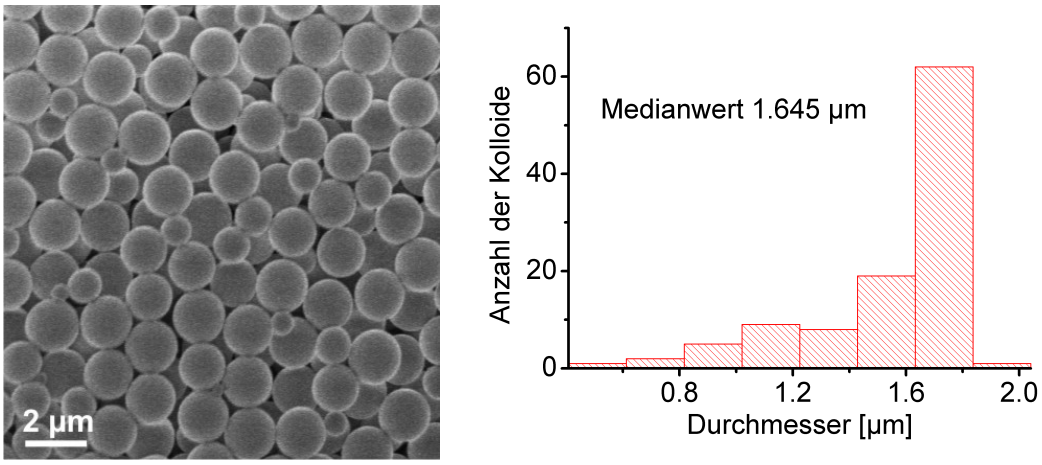
In Abschnitt 5.4 beschreibe ich meine Untersuchungen zur Kolloiddynamik mittels kolloidaler Sonden sowohl in der flüssigen als auch in der kristallinen Phase. Dabei wurde zunächst der Diffusionskoeffizient der Kolloide in der flüssigen Phase bestimmt. Im Anschluss wurden die Einflüsse der Bewegung magnetischer Kolloide auf die lokalen kristallinen Strukturen erforscht.

In Abschnitt 5.5 fasse ich die Ergebnisse zusammen und formuliere offene Fragen, die mit Hilfe der hier eingesetzten Untersuchungsmethoden geklärt werden können.

5.1 Die Materialien

Fluoreszenz-markierte PMMA-Kolloide wurden für die Untersuchungen zur Strukturbildung und magnetische Polystyrol-Kolloide als Sonden eingesetzt.

5.1.1 Fluoreszent markierte PMMA-Kolloide



(a) (b)

Abbildung 5.1: (a) SEM-Aufnahme fluoreszent markierteter PMMA-Kolloide (b) Verteilung der Kolloiddurchmesser.

Markierung mit Fluoreszenzfarbstoff ermöglicht es, PMMA-Kolloide mittels LSCM zu untersuchen. So lässt sich die Struktur mit hoher Auflösung abbilden und Bilder aufeinanderfolgender Schichten in 3D rekonstruieren. Ich habe fluoreszent markierte PMMA-Teilchen verwendet, die im Haus nach der in [72, 73] beschriebenen Methode synthetisiert wurden. Abbildung 5.1 (a) zeigt eine SEM-Aufnahme dieser PMMA-Teilchen. Die Größenverteilung der Kolloiddurchmesser ist in Abbildung 5.1 (b) dargestellt und entspricht einer Polydispersität von $17,6\,\%$.

Im Vergleich zu unmarkierten PMMA-Kolloiden sind die fluoreszent markierten PMMA-Kolloide in der Mischung aus CHB und Decalin leicht negativ geladen. Das führt dazu, dass die elektrostatische Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigbar ist. Da die Abschirmungslänge in diesem ionen-armen Lösemittelgemisch vergleichbar mit dem Durchmesser der PMMA-Kolloide ist (etwa $0,3 - 0,6\,\mu\mathrm{m}$, ähnlich wie die Abschirmungslänge aus [36]), bilden diese kolloidalen Suspensionen „weiche Kristalle“. Dagegen kann man unmarkierte PMMA-Kolloide als Hartkugeln ansehen.

5.1.2 Magnetische Kolloide

Die Untersuchung der Defektdynamik erfordert, eine Kraft nur auf die Defekte auszuüben, um sie individuell zu bewegen. Um dies zu erzielen, benutzte ich paramagnetische Teilchen (Dynabeads M450, Invitrogen Corporation, USA), da sie selektiv durch ein magnetisches Feld manipuliert werden können. Hingegen übt das Magnetfeld auf nichtmagnetische PMMA-Kolloide keine Kraft aus. Die Kelvinkraft auf ein magnetisches Kolloid lässt sich mittels Gleichung 2.55 berechnen (siehe Kapitel 2.4).

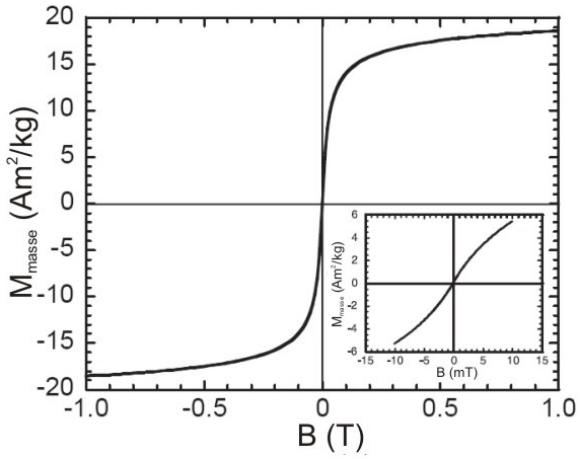


Abbildung 5.2: Eine nichtlineare M-B-Kennlinie der magnetischen Kolloide M450 liegt vor [46]. Hierbei steht M_{mass} für die Magnetisierung pro Einheitsmasse (siehe Text).

Die beschriebene M_{mass}-B-Kennlinie für M450-Kolloide ist in Abbildung 5.2 dargestellt [46]. Dabei versteht man unter M_{mass} die Magnetisierung pro Einheitsmasse ($M = \rho M_{mass}$), und B die Flussdichte des externen Feldes ($B = \mu_0 H$). Die M_{mass}-B-Kennlinie zeigt eine nichtlineare Beziehung, die bei der Berechnung der Kelvinkraft zu berücksichtigen ist.

5.1.3 Die kolloidalen Suspensionen

Die relevanten Eigenschaften der beiden im Folgenden diskutierten Suspensionen sind in Tabellen 5.1 und 5.2 zusammengefasst.

Eigenschaften	PMMA-Kolloide 1	Magnetische Kolloide
Durchmesser	$920\ nm$	$4,4\ \mu m$
Dichte	$1,19\ g/cm^3$	$1,6\ g/cm^3$
Stabilisierung	sterisch	elektrostatisch
fluoreszente Markierung	nein	nein
Volumenanteil der Suspension	$29-34\%$	$< 0,01\%$

Tabelle 5.1: Beschreibung des Systems 1

Eigenschaften	PMMA-Kolloide 2	Magnetische Kolloide
Durchmesser	$1.64\ \mu m$	$4,4\ \mu m$
Dichte	$1,19\ g/cm^3$	$1,6\ g/cm^3$
Stabilisierung	sterisch	elektrostatisch
fluoreszente Markierung	ja	nein
Volumenanteil der Suspension	$23-25\%$	$< 0,01\%$

Tabelle 5.2: Beschreibung des Systems 2

In beiden Systemen sind die PMMA-Kolloide hochkonzentriert, während die magnetischen Teilchen stark verdünnt vorliegen (siehe die Tabellen). Die magnetischen Teilchen sind monodispers und am Anfang jedes Experimentes in der Kolloidsuspension homogen verteilt. Als Suspensionsmedium habe ich die gleiche Mischung von Decalin und CHB benutzt (siehe Kapitel 4). Wegen der Dichte-Anpassung sedimentieren die PMMA-Kolloide nicht. Dagegen sedimentieren die magnetischen Teilchen aufgrund ihrer deutlich größeren Dichte.

Da die magnetischen Teilchen andere Eigenschaften (Größe, Oberflächenladung usw.) besitzen, stören sie die lokale Verteilung der PMMA-Kolloide bzw. die lokale Gitterstruktur der Kristalle aus PMMA-Kolloiden. Diese Störungen der kolloidalen Struktur sind wegen der geringen Konzentration der Dynabeads nur lokal und die magnetischen Kolloide können daher als

Defekte betrachtet werden. Die Eigenschaften der gesamten kolloidalen Suspensionen werden nicht beeinflusst.

5.2 Kelvinkraft auf magnetische Kolloide

5.2.1 Berechnung der Kelvinkraft

Das Suspensionsmedium, die Mischung aus Decalin und CHB, ist unmagnetisch. Nach der Diskussion in Abschnitt 2.4.4, gilt hier die Gleichung 2.55 für die Kelvinkraft. Nach einer trivialen Umformung lautet sie:

$$\vec{F}_{MAP} = \frac{4}{3}\rho_K \pi r^3 \vec{M}_{masse}(\vec{B}) \cdot \nabla \vec{B}. \tag{5.1}$$

$\frac{4}{3}\rho_K \pi r^3$ ist hier die Masse ($m_K = \frac{4}{3}\rho_K \pi r^3$) eines Kolloids. Werden beide Seiten der Gleichung durch das Gewicht ($G_K = m_K g$, mit g = Erdbeschleunigung) eines Kolloids geteilt, ergibt sich dann:

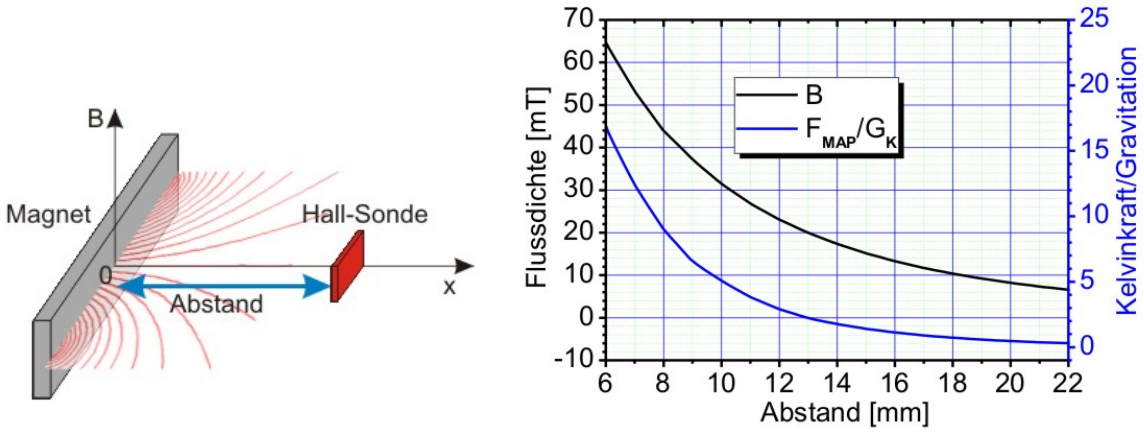
$$R^* = \vec{F}_{MAP}/m_K g = \frac{1}{g}\vec{M}_{masse}(\vec{B}) \cdot \nabla \vec{B}. \tag{5.2}$$

Hier beschreibt R^* das Verhältnis der Kelvinkraft zur Gewichtskraft eines Kolloids. Um ein Kolloid in einer Matrix von PMMA-Kolloiden zu bewegen, muss R^* groß genug sein, z.B. $R^* > 1$ („pinning force“ siehe [137] und Abschnitt 5.4). Eine normale magnetische Spule, wie z.B. Helmholtz-Spule, bietet nur eine Flussdichte B von einigen mT an. Solche Fluxdichten reichen nicht aus, um einzelne Dynabead-Kolloide zu manipulieren. Deshalb habe ich in meinen Experimenten Permanentmagnete benutzt.

5.2.2 Vermessung der Magnetfelder

Ich habe zwei unterschiedliche quadratische Permanentmagnete (Neotexx GmbH, Berlin) verwendet. Ihre Dimensionen sind jeweils $25*6*2\,\mathrm{mm}^3$ und $20*6*2\,\mathrm{mm}^3$ (Länge*Breite*Dicke). Beide sind durch die Dicke magnetisiert und verfügen über fast gleiche magnetische Flussdichte, jeweils $1,36\,\mathrm{T}$ und $1,37\,\mathrm{T}$ (T = Tesla). Deshalb erzeugen beide Magnete ein nahezu gleiches Magnetfeld entlang der Mittelachse. Der geringe Unterschied wird bei der Berechnung vernachlässigt. Zwei identische Magnete ziehen sich gegenseitig an und zusammen können als ein Magnet verwendet werden. Der „Doppel-Magnet“ ist in der Praxis aufgrund der Verdopplung der Dicke besser handhabbar, und wurde deshalb bei den Experimenten genutzt.

Um die Kelvinkraft zu berechnen, müssen die Feldterme $\vec{B}$ und sein Gradient $\nabla\vec{B}$ bestimmt werden. Man erhält diese durch Vermessung der Flussdichte sowie deren räumlichen Vertei-



(a) (b)

Abbildung 5.3: (a) Skizze des Aufbaus zur Messung magnetischer Flussdichte B. (b) Das Messergebnis B und die daraus berechnete Kelvinkraft F_{MAP} auf einzelnes magnetisches Kolloid ist gegen dem Abstand x zur Oberfläche des Magnets dargestellt. Die Feldlinien in der mittleren horizontalen Ebene sind durch rote Kurven veranschaulicht.

lung. Für diese Messung habe ich ein Gaussmeter (Lake Shore Model 455 DSP, Lake Shore Cryotronics, Inc., USA) benutzt. Die Skizze zum Messaufbau ist in Abbildung 5.3 (a) dargestellt.

Bei der Messung wurde der Doppel-Magnet mit Klebeband an einem Messtisch fixiert. Eine am Gaussmeter angeschlossenen Hall-Sonde wurde auf einem Schrittmotor befestigt, welcher eben auf dem Messtisch fixiert wurde. Das Doppel-Magnet und die Hall-Sonde wurden zunächst bei der Messung zusammengebracht und so genau wie möglich zentriert. Diese Position entspricht dem Null-Abstand in Abbildung 5.3 (a). Mittels des Schrittmotors wurde die Hall-Sonde vom Doppel-Magnet schrittweise entfernt. Dabei blieb die Hall-Sonde immer parallel zum Magnet. Die Flussdichte in Abhängigkeit von der Entferung der Hall-Sonde vom Magneten wurde gemessen. Die Messpunkte wurden in Origin (Software) linear interpoliert und sind als schwarze Kurve „B“ in Abbildung 5.3 (b) dargestellt. Bei Experimenten mit Suspensionen wurden nur Kolloide in der Nähe dieser Achse gezielt untersucht, weil das Streufeld (siehe Abbildung 5.3 (a)) in diesem Bereich minimal ist. Die Berechnung der Kelvinkraft auf einzelne Kolloide wird hierdurch bedeutend vereinfacht, weil die Werte direkt mit den Feldmessungen verglichen werden können. Durch Kombination mit der Messkurve für die Flussdichte habe ich die auf ein einzelnes M450-Kolloid ausgeübte Kelvinkraft berechnet, welche gegen dem Abstand zu dem Doppel-Magnet als blaue Kurve dargestellt ist (siehe Abbildung 5.3 (b)). Hierbei ist die Kelvinkraft auf das Gewicht des M450-Kolloids normiert. Die Kelvinkraft-Kurve wurde

ebenfalls mittels linearer Interpolation der Datenpunkte aus der Abbildung 5.2 erzeugt.

5.3 Kristallisation von PMMA-Kolloiden

5.3.1 Kristallisation durch dielektrophoretische Kompression

Für diesen Arbeitsteil habe ich gleiche DEP-Flaschen verwendet, wie in Kapitel 4 ausführlich beschrieben. Diese wurden mit binären kolloidalen Suspensionen aus PMMA-Kolloiden und magnetischen Kolloiden befüllt. Zu Beginn jedes Experiments waren die PMMA-Kolloide wegen der Dichte-Anpassung homogen in der Messzelle verteilt, hingegen sedimentierten die magnetischen Kolloide wegen ihrer größeren Dichte auf den Boden der Messzelle. Dann habe ich ein elektrisches Wechselfeld ($1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$, $200\,\mathrm{kHz}$) angeschaltet. Die Parameter der elektrischen Felder blieben bei allen Experimenten unverändert. Aufgrund negativer Dielektrophorese wanderten die PMMA-Kolloide in die Bereiche niedriger Feldstärke, während die magnetischen Kolloide wegen ihres großen effektiven Gewichts sich in der Regel nicht bewegten. Migration der PMMA-Kolloide führte aufgrund des limitierten Zellenvolumens zu einer ständigen Erhöhung der Kolloidkonzentration im Bereich der niedrigen Feldstärke. Das Phänomen ist als dielektrophoretische Kompression bekannt [83, 36]. Da die in diesem Arbeitsblock untersuchten Kolloidsuspensionen höher konzentriert sind (siehe Tabelle 5.1 und 5.2), überschreitet die lokale Kolloidkonzentration bereits nach einigen Stunden nach Anschalten des elektrischen Feldes die kritische Konzentration, ab welcher die Kolloide kristallisieren. Die in Abbildung 5.4 dargestellten optischen Aufnahmen visualisieren den Kristallisationsprozess.

Abbildungen 5.4 (a) bis (d) zeigen die Änderung der Struktur aus PMMA-Kolloiden in der Nähe der Elektrodenkante (dunkle Streifen auf der linken Seite in jeder Aufnahme). Während in der Region niedriger Feldstärke ca. 30 Minuten nach dem Anschalten des elektrischen Feldes die Suspension noch homogen war (Abbildung 5.4 (a)), entstanden die ersten kristallinen Domänen ca. 2 Stunden später. Um die Domänenwände klarer zu machen, habe ich den Kontrast einer ausgewählten Region (durch rote gestrichelte Linie markiert) mittels Bildverarbeitung verbessert. Diese Region ist in Abbildung 5.4 (b) vergrößert dargestellt. Einige Domänenwände sind durch gelbe Pfeile gekennzeichnet. Bedingt durch die Migration weiterer PMMA-Kolloide in den Bereich der niedrigen Feldstärke vergrößerten sich die kristallinen Domänen und wuchsen zusammen, sodass sich eine einheitliche Front zwischen kristallinen Bereichen und Suspension bildete (Abbildung 5.4 (c)). Diese Frontlinie trennt die kristalline (links) und flüssige Phase (rechts). Diese Front bewegte sich aufgrund des „Drückens“ der sich nach rechts bewegenden Kolloide und des Kristallwachstums ständig nach rechts (Abbildung 5.4 (c) und (d)). Auffällig ist die Migration der magnetischen Teilchen. Magnetische Teilchen folgten der Bewegung

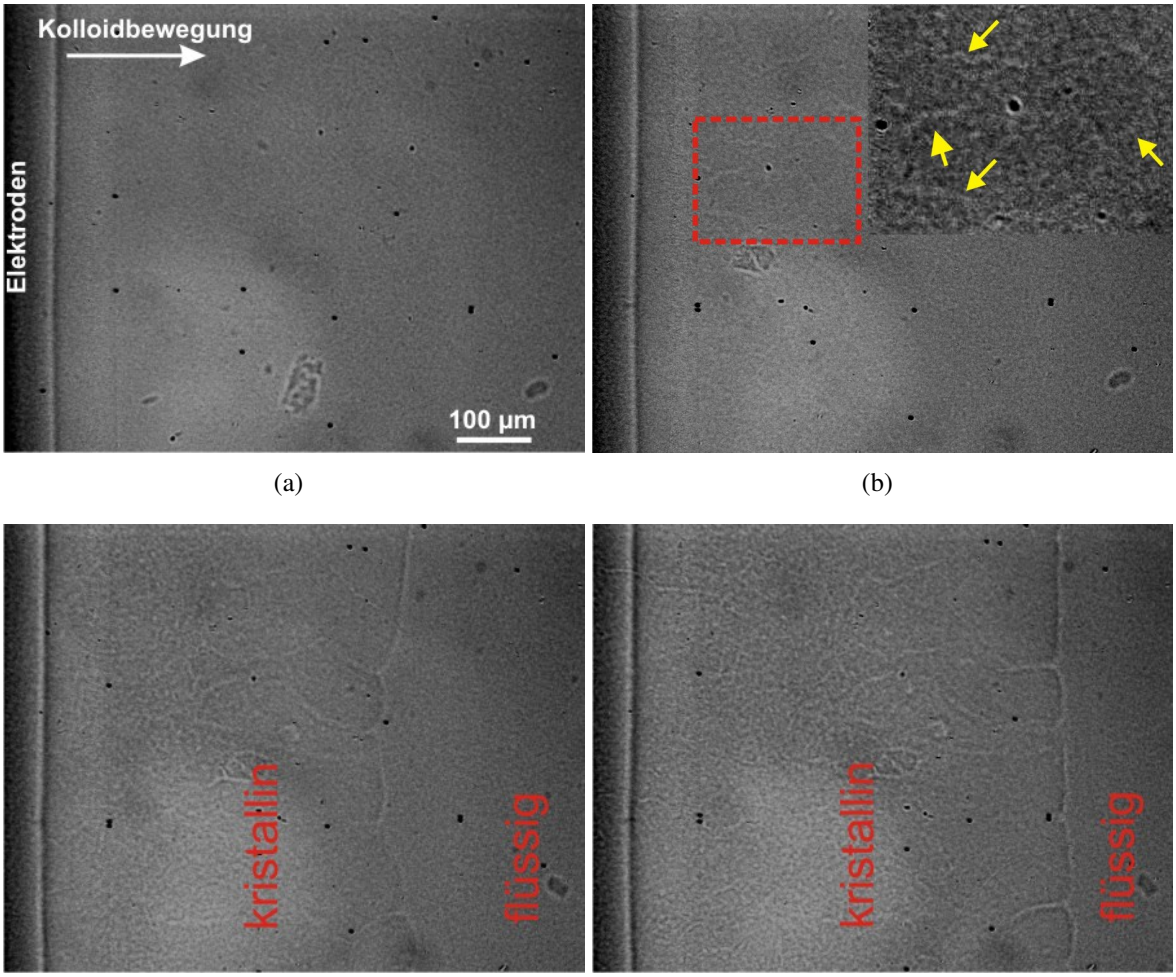


Abbildung 5.4: PMMA-Kolloide kristallisieren unter dem Einfluss der DEP-Kraft. Abbildung (a) bis (d) zeigen die optischen Aufnahmen 28 Minuten, 2,5 Stunden, 16 Stunden und 40 Stunden nach Anschalten des elektrischen Feldes ($1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$, $200\,\mathrm{kHz}$). Schon ab 2,5 Stunden sind Grenzen zwischen den Kristalldomänen optisch erkennbar (Panel (b)). Die rot markierte Region ist rechts oben vergrößert dargestellt. Dabei ist der Kontrast der Aufnahme so optimiert, dass die Domänengrenzen (durch gelbe Pfeile gekennzeichnet) klar zu identifizieren sind. Die Kristalldomänen wachsen mit der Zeit. Nach 16 Stunden ist eine Grenzlinie zwischen kristalliner und flüssiger Phase erkennbar. Diese Grenzlinie verschiebt beim Drücken nachkommender Kolloide von der Elektrodenseite und bei weiterem Kristallwachstum ((d)). Magnetkolloide sind als dunkle Punkte erkennbar. Innerhalb des kristallinen Bereichs wandern sie zusammen mit der Kristallstruktur nach rechts ((b) bis (d)), während sie im rechten Bildteil unbeweglich sind. Dies spricht für Wechselwirkungen mit der Kristallstruktur.

erst, nachdem sich kristalline Domänen gebildet hatten. Das lässt vermuten, dass die magnetischen Teilchen fest in die kristalline Struktur eingeschlossen sind, und dass der Kristall von der Elektrodenseite herwächst. Die Wechselwirkungen der Magnetteilchen mit den Kolloiden der Kristallstruktur kann auf viskosen Kräften beruhen, oder die Magnetteilchen könnten bereits Bestandteil des Kristallgitters sein.

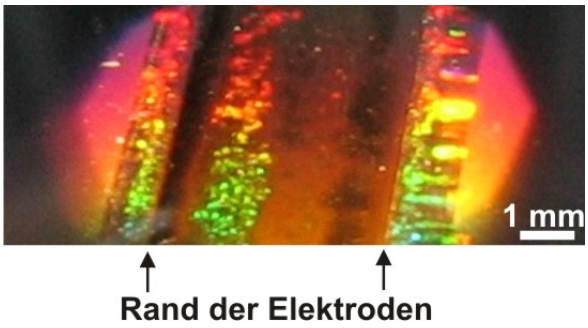


Abbildung 5.5: Fotoaufnahme der DEP-Flasche zeigt Kristalldomänen in der Nähe des Randes der transparenten Elektroden. Sowohl in der Nähe von Elektrodenkanten als auch zwischen den Elektroden sind bunte Regionen zu beobachten, die kristalline Domänen mit verschiedenen Orientierungen bedeuten.

In Abbildung 5.5 ist eine Aufnahme dargestellt, die mittels einer Digitalkamera (Canon PowerShot A80) gemacht wurde. In dieser Aufnahme sind viele bunte Regionen in der Nähe der Elektrodenkanten zu sehen. Diese kommen durch Bragg-Diffraktion des Lichtes an den einzelnen Kristalldomänen zustande. Verschiedene Farben in der obigen Abbildung entsprechen unterschiedlichen Orientierungen der kristallinen Domänen. Auch zwischen den transparenten Elektroden stellen sich bunte „defragmentierte“ kristalline Domänen dar. Diese werden im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert.

Solange das elektrische Feld besteht, entwickeln sich die kristallinen Domänen ständig weiter, jedoch immer langsamer, da immer weniger Kolloide im Feldgradienten zur Verfügung stehen. Wird das elektrische Feld ausgeschaltet, so fangen die ausgebildeten kolloidalen Kristalle an zu schmelzen. Bei meinen Experimenten dauerte es mehrere Tage, bis die Kristalle komplett verschwanden.

5.3.2 Lichtstreuung an unmarkierten PMMA-Kolloiden

Um Strukturen aus PMMA-Kolloiden in einer DEP-Flasche zu untersuchen, habe ich einen einfachen Aufbau zur Lichtstreuung entworfen und aufgebaut (siehe Abbildung 5.6).

In diesem Aufbau ist eine Laserquelle (Teil 1 in Abbildung 5.6) in einer Halterung (Teil 3) vertikal montiert. Die Laserquelle ist an ein Steuergerät (Teil 6) angeschlossen, welches

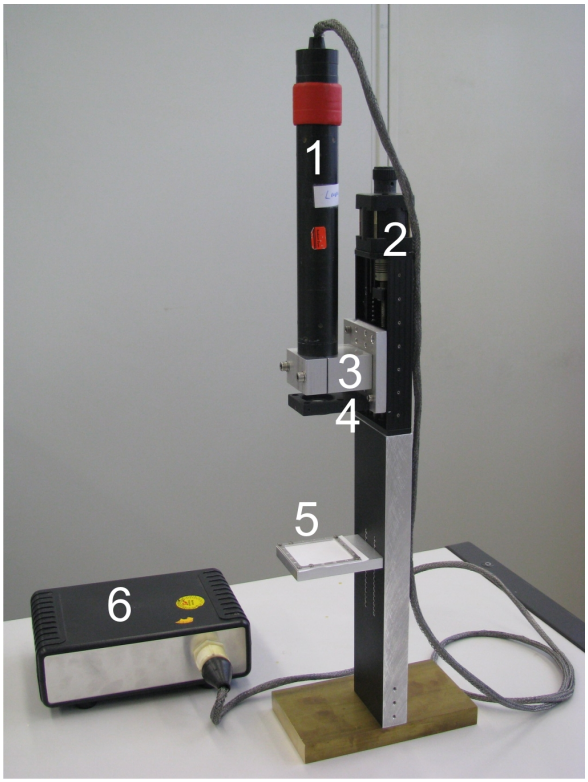
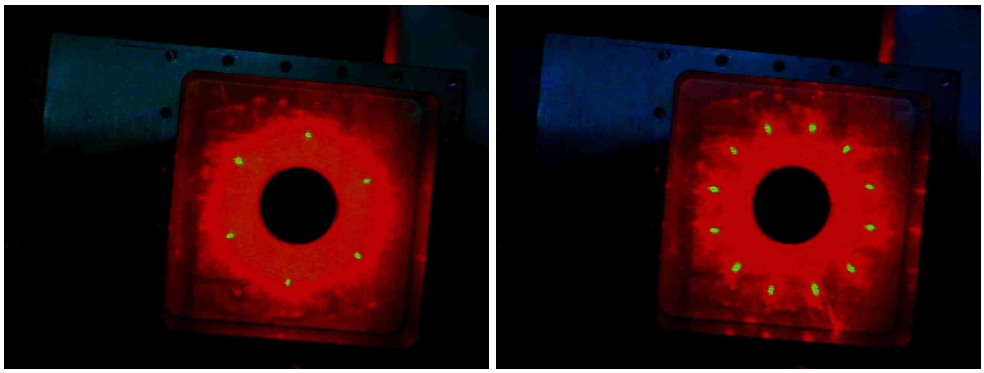


Abbildung 5.6: Lichtstreuaufbau. Eine Laserquelle (1) ist durch einen Halter (3) an einem Schrittmotor (2) montiert. Der Laser wird durch ein Steuergerät (6) gesteuert. Eine Linse (4), die den Laserstrahl von (1) auf eine Messzelle fokussiert, ist direkt unter der Laserquelle zentriert angebracht. Die Messzelle befindet sich zwischen der Laserquelle und einem Schirm (5), auf dem das Streumuster abgebildet wird. Durch Justage des Abstands zwischen der Linse und der Messzelle wird der Laserstrahl so fokussiert, dass der Durchmesser des Laserstrahls minimiert wird.

die benötigte elektrische Spannung zum Betrieb des Lasers liefert. Die Wellenlänge des Lasers beträgt $633\,\mathrm{nm}$ (Durchmesser der untersuchten Kolloide ca. $1\,\mu\mathrm{m}$). Der Laserstrahl besitzt einen Durchmesser von ca. $2mm$. Um kleine kristalline Domänen zu untersuchen, wird der Laser mittels einer Linse (Teil 4) auf die Probe fokussiert. Um den Brennpunkt genau auf die Probe zu treffen, wird ein Schrittmotor (Teil 2) zur Variation des Abstands zwischen der Linse und der Probe genutzt. Beim Experiment wird die Messzelle senkrecht zu dem Laserstrahl unter der Linse eingesetzt, und das Streumuster wird auf einen Schirm unter der Probe (Teil 5) abgebildet.

Dank seiner kleinen Abmessungen kann dieser Aufbau direkt neben dem Mikroskop plaziert werden, so dass die Probe ohne Umbauaufwand untersucht werden kann. Darüber hinaus kann die Probe in horizontaler Lage untersucht werden, so dass die Sedimentation magnetischer Kolloide nach einer Seite der Messzelle vermieden wird.

Für die Lichtstreuungsuntersuchungen habe ich die DEP-Flasche parallel zu dem Schirm ausgerichtet, und die Messzelle so positioniert, dass der Laserstrahl innerhalb der kristallinen Zonen auf die DEP-Flasche traf. Auf dem Schirm wurden hexagonale Streuungsmuster abgebildet, die mittels einer Webcam von unten aufgenommen wurden.



(a) (b)

Abbildung 5.7: (a) Die auf dem Schirm abgebildeten sechs Streupunkte bedeuten eine hexagonale kristalline Struktur von PMMA-Kolloiden. (b) Hier sind zwei gegeneinander gedrehte hexagonale Strukturen auf dem Schirm abgebildet. Dies bedeutet zwei kristalline Domänen mit verschiedenen Kristallorientierungen.

In Abbildung 5.7 sind zwei Streumuster zu sehen. Sechs hexagonale Punkte (Abbildung 5.7 (a)) bedeuten eine homogene kristalline hexagonale Struktur. Im Vergleich dazu sind in Abbildung 5.7 (b) 12 helle Punkte abgebildet, die durch zwei benachbarte kristalline Domänen mit unterschiedlichen Kristallrichtungen entstehen. Der Durchmesser des auf die Messzelle eintreffenden Laserstrahls ist vergleichbar mit der Domänengröße (typischerweise $100 - 200\,\mu\mathrm{m}$, siehe Abbildung 5.4). Daher kann der Laserstrahl gleichzeitig auf benachbarte Kristalle treffen. Die Streumuster dieser kristallinen Strukturen werden gleichzeitig auf dem Schirm abgebildet. Auch Streumuster von 3 bis 4 Kristalldomänen wurden beobachtet. Diese Domänen können nebeneinder oder übereinander liegen. Trotz unterschiedlicher Orientierung befinden sich alle Streupunkte auf demselben Kreis, entsprechend einer identischen Gitterkonstante der Kristalle.

Für eine hexagonale Struktur lässt sich die Gitterkonstante a mittels folgender Beziehung ermitteln [184]:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} n sin(\frac{\theta}{2})} \tag{5.3}$$

Hier bezeichnet λ die Wellenlänge des Lasers im Vakkum, n den Brechungsindex der Suspension und θ den Beugungswinkel. Um θ zu erhalten, habe ich den Weg des Lasers im Experiment in Abbildung 5.8 veranschaulicht. Der Laserstrahl breitet sich jeweils durch Glas, kolloidale

Suspension („Probe“ in der Abbildung) und Luft aus.

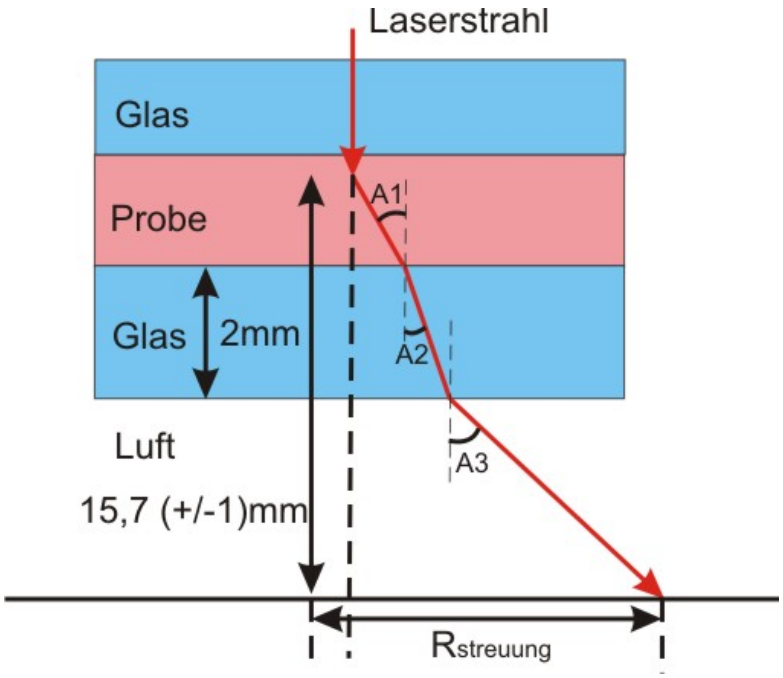


Abbildung 5.8: Skizze des Strahlwegs. Der Laserstrahl wird in der Probe gestreut und an den Grenzen zwischen Probe, Glas und Luft zweimal gebrochen.

Dabei wird der Laserstrahl zunächst an der kristallinen Struktur gebeugt (Beugungswinkel $A1$), dann wird er an der Grenzschicht zwischen Suspension-Glas und Glas-Luft gebeugt. Dabei betragen die zugehörigen Winkel jeweils $A2$ und $A3$. Die Dicke des Glases ist bekannt ($L_{Glas} = 2\,\mathrm{mm}$). Der Abstand zwischen der Probe und dem Schirm beträgt etwa $L = 15,7 \pm 1\,\mathrm{mm}$ ($L_{Luft} + L_{Glas} = L$). $R_{Streuung}$ bezeichnet den Radius des Beugungskreises ($R_{Streuung} = 16,4 \pm 0,8\,\mathrm{mm}$). Bei Vernachlässigung der Dicke der Probe (etwa $0,170\,\mathrm{mm}$) gilt folgende Beziehung zwischen den obigen Parametern:

$$R_{Streuung} = L_{Glas} tan(A2) + L_{Luft} tan(arcsin(\frac{n_{Glas} sin(A2)}{n_{Luft}})) \tag{5.4}$$

da:

$$n_{Luft} sin(A3) = n_{Glas} sin(A2) \tag{5.5}$$

Außerdem gilt folgender Zusammenhang:

$$n_{Probe} sin(A1) = n_{Glas} sin(A2) \tag{5.6}$$

Die Brechungsindices jeweiliger Materialien sind in Tabelle 5.3 aufgelistet. Dabei entspre-

chen die durch „* “ markierten Werte den Herstellerangaben. Dagegen ist der Brechungsindex der kolloidalen Suspension aus den Volumenanteilen der Komponenten berechnet. Dabei habe ich für den Volumenanteil der PMMA-Kolloide 50% bis 60% (typischer Volumenanteil eines kolloidalen Kristalls aus Hartkugeln) angenommen. Außerdem ist es angenommen, dass alle Brechungsindexe auch für den verwendeten Laser (Wellenlänge $633\,\mathrm{nm}$) gelten.

Material	Brechungsindex (n)
trans-Decalin	1.469^*
CHB	1.495^*
PMMA	1.492^*
Suspension	1.4896 bis 1,4901 berechnet bei einem Volumenanteil von 50% bis 60%
Glas	$1,5171^*$

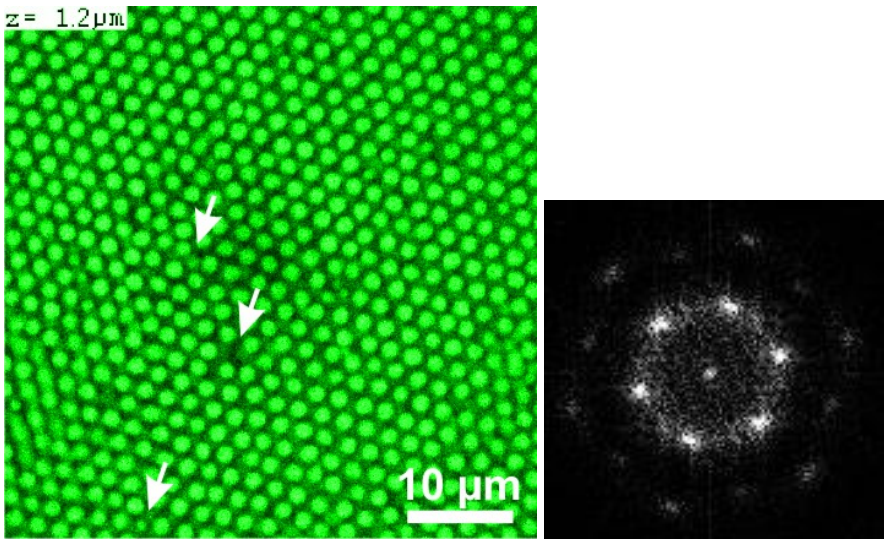
Tabelle 5.3: Brechungsindices verwendeter Materialien. „*“, nach Angaben der Hersteller.

Um den Winkel $A2$ zu berechnen (Gleichung 5.4), habe ich in Matlab $R_{Streuung}$ gegen $A2$ geplottet und $A2$ zu $R_{Streuung}$ $30,0° \pm 1,7°$ bestimmt. Der Gleichung 5.6 zufolge beträgt der Winkel $A1$ $30,6° \pm 1,8°$. Nach der Bragg-Gleichung 5.3 beträgt die Gitterkonstante damit $936 \pm 53\,\mathrm{nm}$ ($\theta = A1$). Sinnvoll sind nur Werte größer als der Durchmesser der PMMA-Kolloide ($924\,\mathrm{nm}$). Die niedrigste Raumbelegung bei der maximalen Gitterkonstante $989\,\mathrm{nm}$ liegt bei $66,4\,\%$. Dieser Wert überschreitet den Grenzwert für kolloidale Kristalle aus Hartkugeln ($57\,\%$, siehe „Grundlagen“) im Gravitationsfeld. Dies könnte z.B. durch einen Fehler im Brechnungsindex n verursacht werden.

5.3.3 Direkte Aufnahme kristalliner Struktur mittels LSCM

Durch Lichtstreumuster lässt sich die kristalline Struktur der PMMA-Kolloide nachweisen. Allerdings erhält man dadurch keine Informationen über lokale Struktur. Mittels konfokaler Mikroskopie lässt sich dieses Problem überwinden. Das Funktionsprinzip der konfokalen Mikroskopie ist in Kapitel 3 beschrieben.

Unser selbstgebautes konfokales Mikroskop bietet eine horizontale Auslösung von $200\,\mathrm{nm}$, eine vertikale Auslösung von $500\,\mathrm{nm}$, und eine Zeitauflösung von $1,5\,\mathrm{s}$ pro 2D-Aufnahme (bei $512 * 512$ Pixel). Das maximale Untersuchungsfeld beträgt $150 * 150 * 150\,\mu\mathrm{m}^3$. Mittels dieses Mikroskops habe ich Suspensionen von mit Fluoreszenzfarbstoff markierten PMMA-Kolloiden (siehe Tabelle 5.2) untersucht. Die PMMA-Kolloide emittieren bei Anregung durch den Laserstrahl Licht, weshalb sie in den Aufnahmen hell erscheinen. Dagegen erscheinen die magnetischen Kolloide und das Medium schwarz.



(a) (b)

Abbildung 5.9: (a) Eine aus PMMA-Kolloiden gebildete Kristallebene. (b) Ergebnis der Fast-Fourier-Transformation der kristallinen Struktur in Panel (a)

In der DEP-Flasche kristallisieren die PMMA-Kolloide in der Zone niedriger Feldstärke durch dielektrophoretischer Kompression. In Abbildung 5.9 (a) ist eine kristalline Lage in dieser Zone dargestellt. Das Bild wurde ca. eine Woche nach Anschalten des eletrischen Feldes ($1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$, $200\,\mathrm{kHz}$, Dicke der Messzelle etwa $60\,\mu\mathrm{m}$) aufgenommen. Es ist eine einzige kristalline Domäne zu sehen. Aufgrund von Defekten (z.B. kleinere PMMA-Kolloide oder Verunreiniung, siehe weiße Pfeile) ist diese kristalline Ebene nicht perfekt. Schnelle Fourier-Transformation (engl. **F**ast **F**ourier **T**ransformation, FFT) der Abbildung 5.9 (a) ergab eine hexagonale Struktur (siehe Abbildung 5.9 (b)).

Die mittlere Gitterkonstante liegt bei $2,25 \pm 0,05\,\mu\mathrm{m}$, was den Medianwert des Kolloiddurchmessers (ca. $1,6\,\mu\mathrm{m}$) deutlich überschreitet. Bei diesem Abstand kann nur elektrostatische Wechselwirkung den Kristall stabilisieren [83]. Gitterkonstante und Kolloiddurchmesser ergeben eine 3D-Raumbelegung der Kolloide von $28,7\,\%$, deutlich unter der Kristallisationskonzentration in kolloidalen Systemen aus Hartkugeln ($54,5\,\%$).

5.4 Dynamische Untersuchung

5.4.1 Flüssige Phase kolloidaler Suspension

Die Viskosität einer kolloidalen Suspension hängt von der Konzentration der Kolloide ab ([82, 185]). Die Geschwindigkeit kolloidaler Sonden in der Suspensionen liefert demnach Aufschluss über die Kolloidkonzentration.

Zunächst habe ich die Bewegung einzelner magnetischer Kolloide in magnetischen Feldern untersucht. Bei den Experimenten befand sich der Permanentmagnet links von der Messzelle in einer Entfernung von 11 bis $12\,\mathrm{mm}$ zum Beobachtungsfeld. In allen Experimenten wurde der Magnet so angebracht, dass die magnetischen Kolloide bzw. Kolloidzüge (siehe folgende Beschreibung) möglichst nur in der horizontalen Ebene bewegt werden. In Abbildung 5.10 ist der Aufbau skizziert. Dabei befindet sich eine Messzelle im horizontalen magnetischen Feld (rote Feldlinien). Nach Abbildung 5.3 (b) beträgt die Kelvinkraft bei dieser Entfernung dem 3 bis 4 fachen Wert der Gravitationskraft.

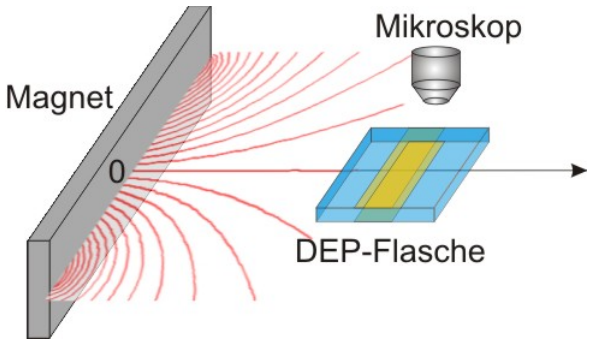
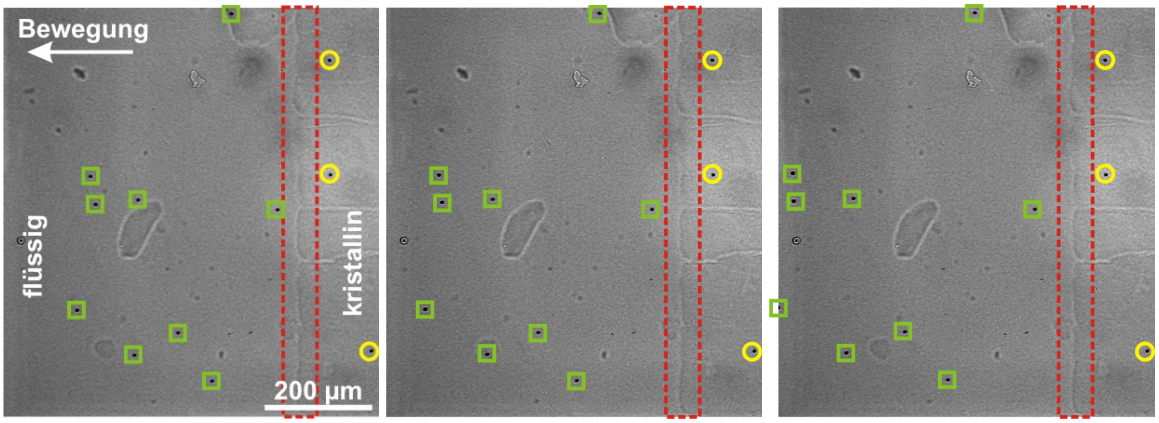


Abbildung 5.10: Ein Magnet wird so ausgerichtet, dass magnetische Kolloide sich nur in der horizontalen Richtung bewegen. Die magnetischen Feldlinien in dieser horizontalen Ebene sind durch rote Kurven dargestellt.

In Abbildung 5.11 ist die Bewegung einzelner magnetischer Kolloide veranschaulicht. Die magnetischen Teilchen (schwarze Punkte in den Aufnahmen) befanden sich in der flüssigen bzw. kristallinen Phase einer Suspension von PMMA-Kolloiden (bei dieser Auflösung nicht sichtbar). Die Grenzregion zwischen den beiden Phasen ist mit roten gestrichelten Linien markiert. Während sich die magnetischen Kolloide (durch gelbe Kreise gekennzeichnet) in Kristallen nicht bewegten, nähern sie sich in der flüssigen Phase (durch grüne Quadrate markiert) dem Magneten (siehe den weißen Pfeil). Die mittlere Geschwindigkeit ist in Abbildung 5.12 gegen die Zeit dargestellt.

Unter Vernachlässigung der thermischen Energie und der Kolloid-Kolloid-Wechselwirkung gilt: $F_{MAP} = -F_s = 6\pi r\eta v$ [183]. Bei einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von $1,3\,\mu\mathrm{m/s}$ sowie einer Kelvinkraft vom 3,5 fachen der Gravitation ($G_K = 7,0 * 10^{-13}\,\mathrm{N}$) beträgt $\eta = 44\,\mathrm{mPa\cdot s}$. Dieser Wert ist etwa 21 mal groß wie die Viskosität der Mischung von Decalin/CHB ($\eta = 2,11\,\mathrm{mPa\cdot s}$, Messergebnis in Tabelle 4.2 in Kapitel 4). Nach der Arbeit von Halder et al. [185] ist dieser Wert sinnvoll, und die Konzentration der PMMA-Kolloide in diesem Bereich sollte bei etwa 40% liegen, also um ca. 20% unter der kritischen Kristallisationskonzentration ($0,494$). Ändert sich die Konzentration an der Kristall-Flüssigkeit-Grenzlinie



(a) (b) (c)

Abbildung 5.11: Bewegung einzelner magnetischer Kolloide in kristalliner und flüssiger Phase einer PMMA-Kolloidsuspension. Abbildung (a) bis (c) zeigen jeweils die Positionen der Kolloide am Anfang, 36 und 73 Sekunden später. Dabei ist die Grenzregion zwischen kristalliner und flüssiger Phase durch rote gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die Magnetkolloide in der flüssigen Phase (mit grünen Quadraten markiert) wanderten nach links (in Pfeilrichtung), die in der kristallinen Phase (markiert mit gelben Kreisen) waren dagegen immobil. Die Kolloidkonzentration vorm Anschalten des Feldes beträgt ca. $34\,\%$.

nur unwesentlich, so sollte die Kolloidkonzentration nah an $0,494$ liegen. Diese Differenz könnte an der Ungenauigkeit der Messung liegen. Sie könnte aber auch dadurch verursacht werden, dass der kritische Volumenanteil der kristallinen PMMA-Kolloide aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung unter $0,494$ liegt, da die sterisch stabilisierten PMMA-Teilchen in Decalin/CHB leicht geladen sein kann ([173] Kapitel 2.5). Insgesamt hängt die Kolloidkon-

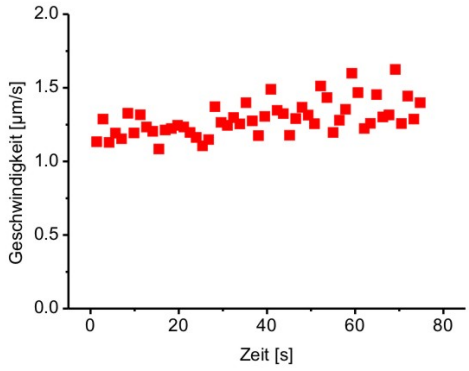


Abbildung 5.12: Geschwindigkeitsentwicklung einzelner Kolloide über die Zeit ($F_{MAP} = 3 - 4G_K$).

zentration in der kristallinen Phase vom Zusammenspiel der elektrostatischen Wechselwirkung, der DEP-Kompression und der Brownschen Bewegung ab.

Paramagnetische Kolloide können wegen der Rest-Magnetisierung auch ohne externes Magnetfeld lockere Kolloidketten bilden. Befindet sich eine Kolloidkette im Magnetfeld, wird jedes Kolloid entlang der magnetischen Feldlinie zu einem magnetischen Dipol, wodurch die Kolloidkette zu einem starren Kolloidzug wird und sich entlang des Feldes ausrichtet.

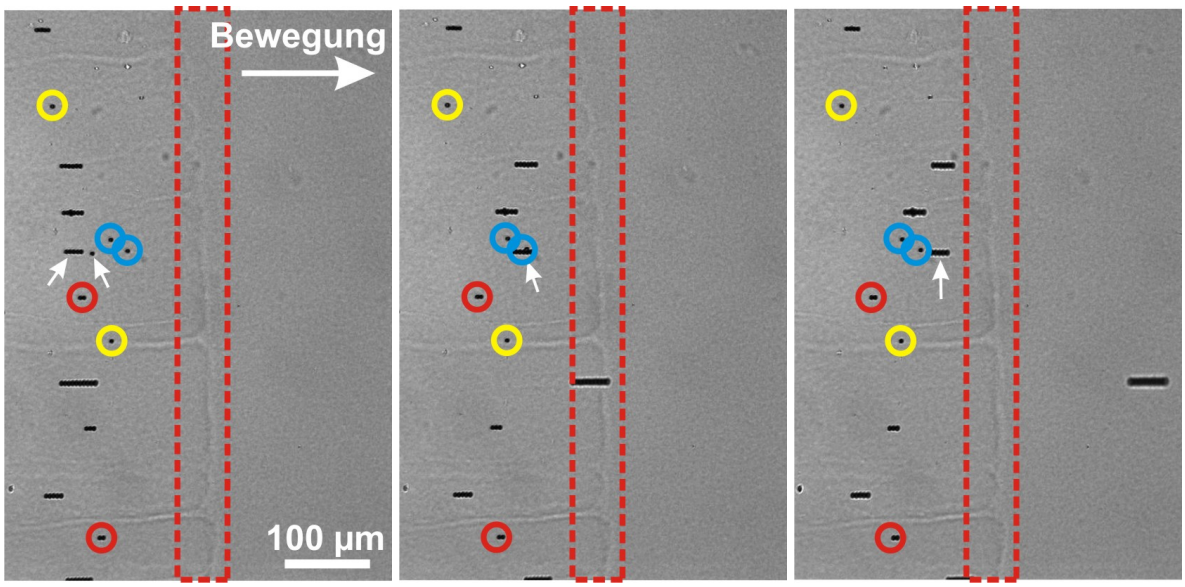
Kelvinkraft auf einen magnetischen Kolloidzug ist proportional zur Anzahl der Kolloide im Zug, also gilt:

$$F_{MAP,N} = NF_{MAP} \tag{5.7}$$

Hierbei bezeichnet $F_{MAP,N}$ die Kelvinkraft auf einen Kolloidzug, welcher aus N einzelnen Kolloiden besteht, und F_{MAP} die Kelvinkraft auf ein einzelnes magnetisches Kolloid.

In Abbildung 5.13 ist die Bewegung magnetischer Kolloidzüge dargestellt. Wieder befand sich das Beobachtungsfeld 11 bis 12 mm vom Magneten entfernt. In dieser Abbildung befindet sich die flüssige Phase rechts und die kristalline Phase links. Die Übergangszone ist durch eine rote gestrichelte Linie gekennzeichnet. Je mehr Kolloide ein Kolloidzug besitzt, desto schneller bewegt er sich durch den Kristall, und desto schneller verlässt er die kristalline Zone (siehe Abbildung 5.14 (a)). Liegt die Anzahl der Kolloide in einem Kolloidzug unter einem Grenzwert, bewegt er sich nicht. Also ist eine minimale Kraft erforderlich, um ein/einen Kolloid/Kolloidzug aus einem lokalen Energieminimum zu bekommen. Dieses Energieminimum ist abhängig von der Kolloid-Kolloid-Wechselwirkungen. Einzelne Magnetkolloide (gelbe und blaue Kreise in Abbildungen 5.13) und Kolloidpaare (rote Kreise) sind immobil bzw. wenig mobil. Sie befinden sich an nahezu derselben Position in allen Aufnahmen, während sich längere Ketten nachweislich bewegen. Die kritische Kelvinkraft für die Bewegung im Kristall liegt demnach zwischen 1 und 2-fach von F_{MAP}. Dies entspricht etwa dem 4 - 8 fachen der Gravitationskraft und entspricht ca. 3 - 6 pN (Piconewton, $1\,\mathrm{pN} = 1 * 10^{-12}\,\mathrm{N}$). Kolloidzüge wirken einzelne Magnetkolloide in der Umgebung an und werden durch deren Aufnahme beschleunigt (Abbildung 5.13 (a) bis (c), weißer Pfeil). Die einzelnen Kolloide bewegten sich auf die vorbeibewegende Kette zu (Pfeil in 5.13(a)).

In Abbildung 5.14 (a) ist die Geschwindigkeit der Kolloidzüge gegen die Beobachtungszeit dargestellt. Auffällig dabei ist, dass Kolloidzüge aus mehr als 5 Kolloiden nach einer bestimmten Zeit dramatisch beschleunigt wurden. Um zu klären, ob dies auf das Passieren der Phasengrenze zurückzuführen ist, habe ich die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der lateralen Position (y-Achse) betrachtet. Dies ist in Abbildung 5.14 (b) dargestellt. Die flüssige und kristalline Phase sowie die Übergangszone sind durch zwei rote Linien gekennzeichnet. Im Ver-

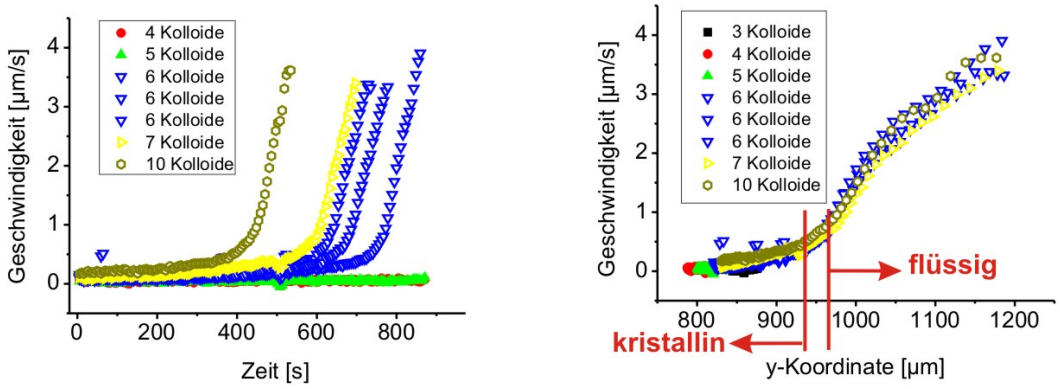


(a) (b) (c)

Abbildung 5.13: Abbildung (a) bis (c) beschreiben jeweils die Positionen der PMMA-Kolloide am Anfang der Aufnahme, 430 und 520 Sekunden später. Die Region zwischen kristalliner (links) und flüssiger (rechts) Phase ist rote gekennzeichnet. Die Kolloide bewegen sich von der kristalline in die flüssige Phase (siehe den großen Pfeil im Panel (a)). Einzelne Kolloide sind im Kristall immobil (durch gelbe Kreise markiert). Ketten aus zwei Kolloiden (rote Kreise) waren aufgrund der verdoppelten Kelvinkraft gerade beweglich und wanderten nach rechts. Mit zunehmender Kolloidanzahl steigt die Geschwindigkeit eines Kolloidzugs. In der flüssigen Phase bewegten sich unterschiedlich lange Kolloidzüge mit fast identischer Geschwindigkeit (siehe Abbildung 5.14 (b)). Die Kolloidkonzentration vorm Anschalten des Feldes betrug ca. $34\,\%$.

gleich zu der Geschwindigkeit der Kolloidzüge in der kristallinen Phase ist die Geschwindigkeit in der flüssigen Phase deutlich größer. Die Geschwindigkeit in der flüssigen Phase erhöht sich innerhalb von $200\,\mu\mathrm{m}$ auf das 3 - 4 fache. Diese Änderung übersteigt die Variation der Kelvinkraft in demselben Bereich, welche nur etwa $30\,\%$ beträgt. In der flüssigen Phase besitzen die Kolloidzüge mit unterschiedlicher Kolloidanzahl ähnliche Geschwindigkeiten, obwohl die Kelvinkraft mit der Anzahl Kolloide zunimmt.

Obwohl die Konzentration der Kolloide technisch schwierig zu bestimmen ist, sollen folgende Annahmen gelten. Zunächst soll die Änderung der Kolloidkonzentration am Flüssig-Kristall-Übergang unwesentlich sein. In den oben beschriebenen Experimenten muss die Volumenkonzentration an der Frontlinie der Kristalle zwischen $34\,\%$ (der Volumenanteil vor Anschalten des elektrischen Feldes) und $49,4\,\%$ liegen. Da die DEP-Kraft die Kolloide in die Zone niedrigerer Feldstärke treibt und Diffusion das Konzentrationsgefälle ausgleicht, muss die Kol-



(a) (b)

Abbildung 5.14: Geschwindigkeitsentwicklung der Kolloidzüge in Abhängigkeit von (a) der Zeit und (b) der Position. $F_{MAP} = 3 - 4G_K$

loidkonzentration auch weit entfernt von der Elektroden zugenommen haben ($> 34\,\%$). Die Daten zur Beweglichkeit einzelner Magnetkolloide in der flüssigen Phase ergeben in der Nähe der Grenzschicht eine Kolloidkonzentration von etwa $40\,\%$ bis $49,4\,\%$. Das heißt, dass der Konzentrationsunterschied über die ganze flüssige Zone kleiner als $50\,\% - 34\,\% = 16\,\%$. Das Gesichtsfeld ist im Vergleich zu dem gesamten flüssigen Bereich sehr schmal (weniger als 1/10). Unter Annahme einer linearen Konzentrationsänderung variiert diese im Gesichtsfeld nur um $< 1,6\,\%$. Zur Vereinfachung der nachkommenden Analyse nehmen wir weiterhin an, dass der Diffusionskoeffizient in diesem Bereich konstant ist. (Allerdings ist diese Annahme für ein hoch konzentriertes Kolloidsystem nicht ganz richtig, da die Viskosität mit Zunahme der Kolloidkonzentration dramatisch ansteigt [185].) Unter diesen Voraussetzungen soll der Volumenanteil der Kolloide in der flüssigen Phase in der Nähe der Grenzlinie in beiden Experimenten gleich sein. Basierend auf dieser Annahme lässt sich die vorher berechnete Diffusionskonstante (siehe Abbildung 5.11 und die Diskussion anbei) für die flüssige Phase verwenden.

Zur Berechnung der Reibung auf die Kolloidzüge ist der Einfluss ihrer Form zu berücksichtigen. Vereinfachend können sie meist als Zylinder angesehen werden. Die Reibungskraft auf eine Einheitslänge eines unendlich langen Zylinders lässt sich wie folgend beschreiben (siehe [38], Seite 244-246):

$$\vec{F}_{S,EL} = -4\pi\eta\vec{v}\frac{1}{log(7,4\eta/\rho_M v d_K)}. \tag{5.8}$$

Hierbei bezeichnet d_K den Kolloiddurchmesser. Der logarithmische Term beschreibt Einfluss der Geschwindigkeit und der Zylinderform auf die Reibungskraft (siehe [38]). Hier setzen wir sinvolle Parameter aus den Experimenten in den Term ein:

$\eta = 44\,\mathrm{mPa}\cdot\mathrm{s}$, $\rho_M = 1,19 * 10^3\,\mathrm{kg/m^3}$, $v = 2,5 * 10^{-6}\,\mathrm{m/s}$ und $d_K = 4,4 * 10^{-6}\,\mathrm{m}$, dann ergibt sich $\frac{1}{log(7,4\eta/\rho_M v d_K)} \approx 0,135$. Variiert η im Bereich von $22\,\mathrm{mPa}\cdot\mathrm{s}$ bis $88\,\mathrm{mPa}\cdot\mathrm{s}$, so ändert sich $\frac{1}{log(7,4\eta/\rho_M v d_K)}$ entsprechend von 0,141 bis 0,130, d.h. um nur ca. $8\,\%$. Das bedeutet, dass der Einfluss einer Viskositätsänderung in den obigen Experimenten signifikant unterdrückt werden konnte, sodass die vorherige Annahme über eine konstante Viskosität in dem untersuchten Bezirk in einem gewissen Maß bei der Geschwindigkeitsanalyse doch gilt!

Wir verwenden Gleichung 5.8 für einen Kolloidzug mit einer Länge von Nd_K, so ergibt sich:

$$\vec{F}_{S,Zug} = -4\pi\eta\vec{v}Nd_K\frac{1}{log(7,4\eta/\rho_M v d_K)}. \tag{5.9}$$

Im Gleichgewicht gilt $F_{MAP,N} = NF_{MAP} = F_{S,Zug} = 4\pi\eta N d_K v\frac{1}{log(7,4\eta/\rho_M v d_K)}$. Daraus folgt:

$$F_{MAP} = 4\pi\eta d_K v\frac{1}{log(7,4\eta/\rho_M v d_K)}. \tag{5.10}$$

Gleichung 5.10 besagt, dass die Geschwindigkeit eines Kolloidzuges unabhängig von der Anzahl der Kolloide N durch die Kelvinkraft auf einzelnes Kolloid bestimmt werden kann, solange N groß genug ist. In meinen Experimenten ist $N = 6$ hinreichend.

Einsetzen der experimentellen Daten ermöglicht die Reibungskraft abzuschätzen. Bei einer Geschwindigkeit von $2,5\,\mu\mathrm{m}$ beträgt die Reibungskraft pro Kolloiddurchmesser ($N = 1$) $8,4 * 10^{-13}\,\mathrm{N}$. Diese Kraft liegt jedoch unter der Kelvinkraft $F_{MAP} = 3,5G_K = 2,38 * 10^{-12}\,\mathrm{N}$ (nach Abbildung 5.3 (b)). Daraus folgt eine Beschleunigung von $88\,\mathrm{m/s^2}$ (dem 9 fachen der Erdbeschleunigung). Dieser Wert ist viel größer als der aus dem in Abbildung 5.14 (a) dargestellten Prozess (bis zu etwa $4 * 10^{-8}\,\mathrm{m/s^2}$). Dieser enorme Unterschied bedeutet, dass man dabei auch andere Einflussfaktoren auf die Kolloidbewegung noch berücksichtigen muss, z.B. die thermische Fluktuation der Kolloide und die elektrostatische Wechselwirkung zwischen magnetischen Kolloiden und PMMA-Teilchen, wie C. Reichhardt und C. J. O. Reichhardt beschrieben [183].

5.4.2 Kolloidale Kristalle aus Weichkugeln

„Weiche“ kolloidale Kristalle sind durch elektrostatische abstoßende Wechselwirkung stabilisiert. Der Begriff „Kristall“ ist gerechtfertigt, da die Kolloide eine langreichweitige Positionsordnung sowie Elastizität aufweisen. Anderseits sind sie wegen der schwachen Wechselwirkung „weicher“ als Kristalle aus Hartkugeln. Da die elektrostatische Wechselwirkung langreichweitig ist, weisen weiche Kristalle eine Gitterkonstante auf, die signifikant größer ist als der Kolloiddurchmesser. Ich habe ein System aus schwach geladenen fluoreszent markierten PMMA-

Kolloiden untersucht, welches weiche Kristalle ausbildet.

Elastizität des Kristalls aus Kolloiden

Wie zuvor befand sich das System in einer DEP-Flasche, allerdings betrug die Probendicke nur ungefähr $60\,\mu\mathrm{m}$. Die Kolloidkonzentration zum Anfang war ca. $24\,\%$. Nach dem Anschalten eines elektrischen Feldes ($1\,\mathrm{V}/\mu\mathrm{m}$, $200\,\mathrm{kHz}$) bildeten die PMMA-Kolloide im Bereich niedriger Feldstärke unter dem Einfluss der DEP-Kraft Kristalle aus. In den folgenden Experimenten wurden die Regionen in der Nähe der Verarmungszone beobachtet. Es wurde auf eine Ebene in der Nähe des Bodens fokussiert, sodass sedimentierte magnetische Kolloide und Strukturen aus PMMA-Kolloiden gleichzeitig abgebildet werden konnten. Dies ermöglicht eine direkte Beobachtung der Strukturänderung, die durch die Bewegung magnetischer Kolloide hervorgerufen wird. Obwohl durch ein normales Lichtmikroskop Lichtsignale aus verschiedenen Ebenen in der Probe aufgenommen werden, reflektiert z.B. eine hexagonale Struktur in der Aufnahme auch eine kristalline Struktur [186]. Hingegen ist es schwierig festzustellen, welcher kolloidalen Struktur ein unvollständig kristallines Beugungsmuster in der Aufnahme entspricht. Dies könnte eine flüssige Phase, aber auch z.B. ein verformter oder degenerierter Kristall sein. Da bei der optischen Aufnahme nur einige (ca. 4-5) Kolloidlagen zur sichtbaren Anordnung beitragen können, ähnelt die beobachtete Schicht einem 2D-System. Daher wurden einige Methoden, die für die Anaylse 2D-Systeme eingesetzt werden, auch hier verwendet.

Bei Bewegung des Magneten verändern sich sowohl die Stärke als auch die Richtung des lokalen Magnetfeldes. Die Änderung der Feldrichtung führt zur Drehung eines Kolloidzugs. Die Migrationsgeschwindigkeit des Kolloidzugs hängt dagegen wesentlich von der Kelvinkraft ab. Aufgrund dieser Besonderheit ist es möglich, in schwachen magnetischen Feldern Kolloidzüge zu drehen bzw. rotieren, ohne die Änderung ihrer Position berücksichtigen zu müssen.

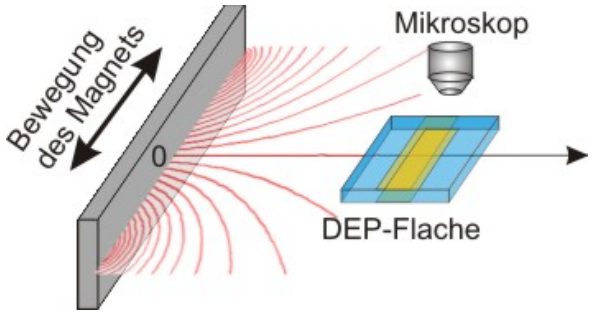


Abbildung 5.15: Bei Hin- und Herbewegung des Permanentmagnets drehen sich Kolloidzüge in der Matrix aus PMMA-Kolloiden in der DEP-Flasche.

In den folgenden Experimenten habe ich magnetische Kolloidzüge durch Hin- und Herbewegung eines Magnets gedreht (siehe Abbildung 5.15). Dabei wurde der Magnet vertikal so

positioniert, dass sich die Kolloide in vertikaler Richtung möglichst nicht bewegten. Bei einer hinreichend schnellen Bewegung (ca. 2 Sekunden pro Hin- ung Herbewegung) des Magnetes war ausschließlich eine Drehung der Kolloidzüge zu beobachten.

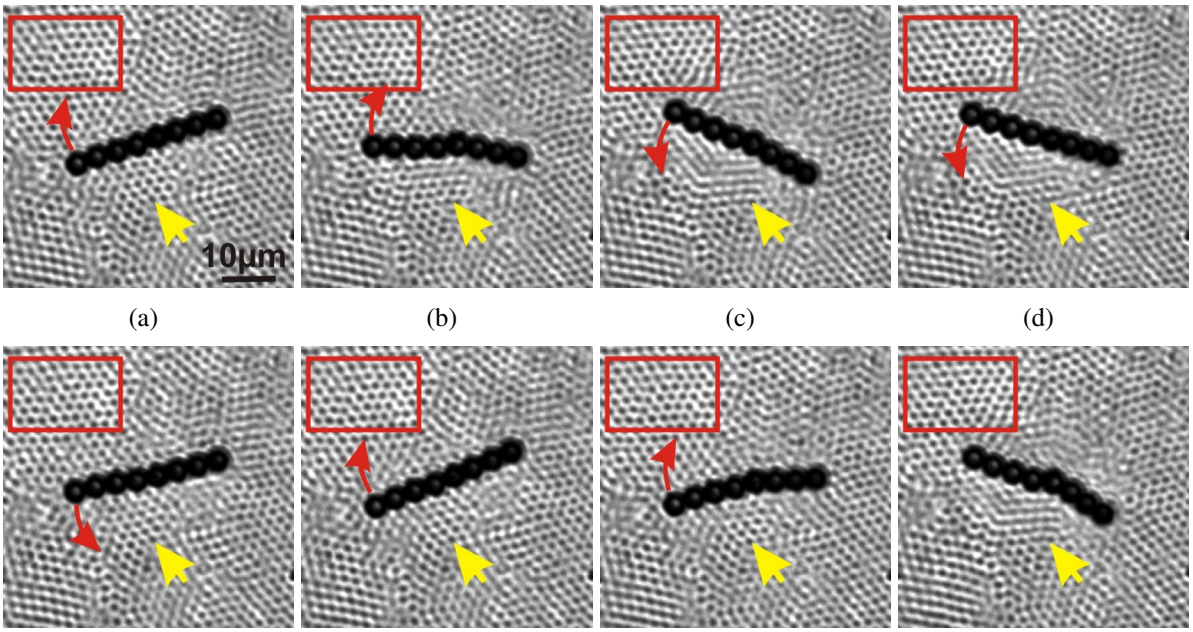
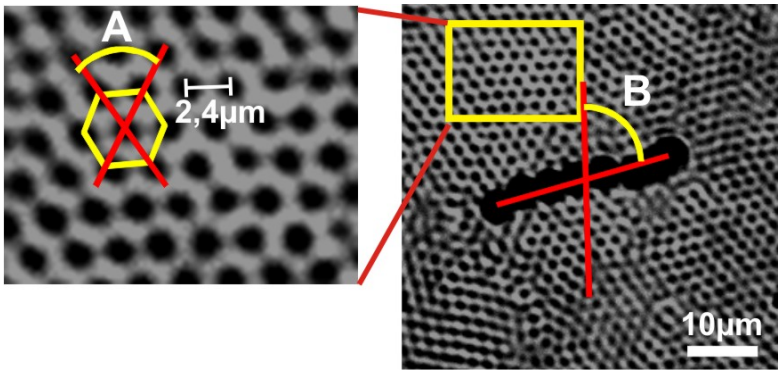


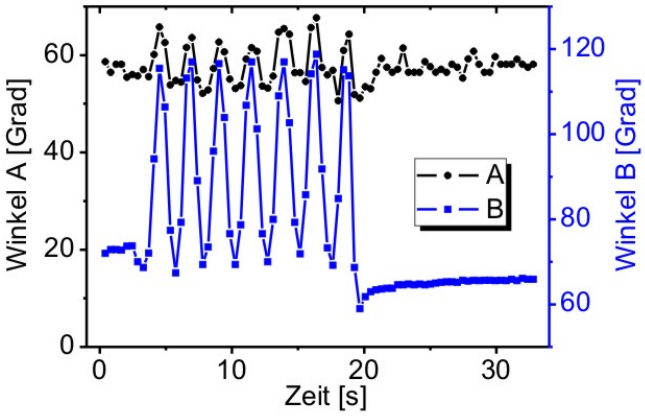
Abbildung 5.16: Die unter einem Durchlichtmikroskop aufgenommenen Beugungsmuster (a) bis (h) zeigen die Drehung eines Kolloidzugs in einer 2D-Ebene in der Nähe des Zellenbodens. Die roten Pfeile bezeichnen die Drehrichtung des Kolloidzugs. Die rot eingerahmte Anordnung der Beugungsmuster von Kolloiden blieb bei Drehung des Kolloidzugs stabil, während die kristalline Struktur an der durch gelben Pfeil markierten Stelle verschmiert wurde und restaurierte. Der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen beträgt $0,41$ Sekunden und der Kolloidkette ist etwa $35\,\mu\mathrm{m}$ lang.

Die Aufnahmen (a) bis (h) in Abbildung 5.16 stellen die Drehung eines Kolloidzugs dar. Der Kolloidzug bestand aus 8 einzelnen magnetischen Teilchen (Bildmitte) und war umgegeben von PMMA-Kolloiden in polykristalliner Anordnung. In dem Bereich, welcher in Abbildung 5.16 (a) noch kristallin war (z.B. mit gelbem Pfeil markierte Stelle), wurde eine verschmierte Zone nach der Drehung des Kolloidzugs gefunden (siehe Abbildung 5.16 (c) und (d)). Hingegen blieben die Kristalle etwas weiter entfernt (z.B. oben links, rot markiert) stabil. Dieses bedeutet, dass Bewegung eines Defekts eine lokale Änderung der kolloidalen Anordnung in den nahliegenden Zonen bewirkt. An der durch den gelben Pfeil markierten Stelle entstand nach Drehung des Kolloidzugs in entgegengesetzte Richtung die kristalline Struktur wieder (Abbildung 5.16 (e), (f) und (g)). Also muss die Restaurierung des Kristalls sehr schnell sein, d.h. innerhalb von 1-2

Sekunde. Dieser 2D-Aufnahmen ermöglichen jedoch nicht festzustellen, ob die verschmierte Zone eine Zerstörung der Kristallstruktur bedeutet, oder ob das Kristallgitter nur verformt oder aus der Fokusebene gedrängt wurde.



(a)



(b)

Abbildung 5.17: (a) Definition des charakteristischen Winkels A für die Gitterstruktur und B für die Drehung der Kolloidkette. Die optischen Aufnahmen wurden so verarbeitet, dass charakteristische Winkel zwischen Nachbargitterpunkten (Winkel A) definiert werden kann. Die Änderung der Kristallstruktur äußert sich in Veränderung dieser Winkel. Die durchschnittliche Gitterkonstante in der markierten Region beträgt ca. $2,4\,\mu\mathrm{m}$. (b) Änderung des Winkels A und B sind synchron.

In Abbildung 5.17 (a) rechts ist ein Bild mit verbessertem Kontrast gezeigt. Die gelb eingerahmte Zone ist auf der linken Seite vergrößert dargestellt. Eine hexagonale Struktur oberhalb des Kolloidzugs ist durch gelbe Linien markiert. Zur Quantifizierung der Drehung des Kolloidzugs wird ein Winkel B zwischen der vertikalen Linie und der Längsachse des Kolloidzugs definiert. In einer hexagonalen Kristallstruktur lässt sich die Verformung der Struktur durch die Veränderung des Winkels A zwischen zwei Achsen durch die Eckpunkte eines Hexagons be-

schreiben. Drehte der Kolloidzug in der Uhrzeigerrichtung, nahm der Winkel B und ebenfalls der Winkel A zu. Drehte der Kolloidzug gegen den Uhrzeigerrichtung, so nahm der Winkel B und A ab. In Abbildung 5.17 (b) sind beide Winkel gegen die Beobachtungszeit aufgetragen. Der Magnet wurde zum Teil der Beobachtungszeit verwendet und insgesamt 7 mal hin- und herbewegt. Vor der ersten und nach der letzten Bewegung blieb der Winkel B unverändert (blaue Kurve in Abbildung 5.17 (b)). Die Fluktuationen des Winkel A vor und nach den 7 Bewegungszyklen wurden durch Brownsche Bewegung hervorgerufen. Beide periodischen Winkel-Änderungen stimmen miteinander überein. Das bedeutet eine sofortige Reaktion der Gitterstruktur auf eine externe Kompression innerhalb der zeitlichen Auflösung (ca. 0,4 Sekunden).

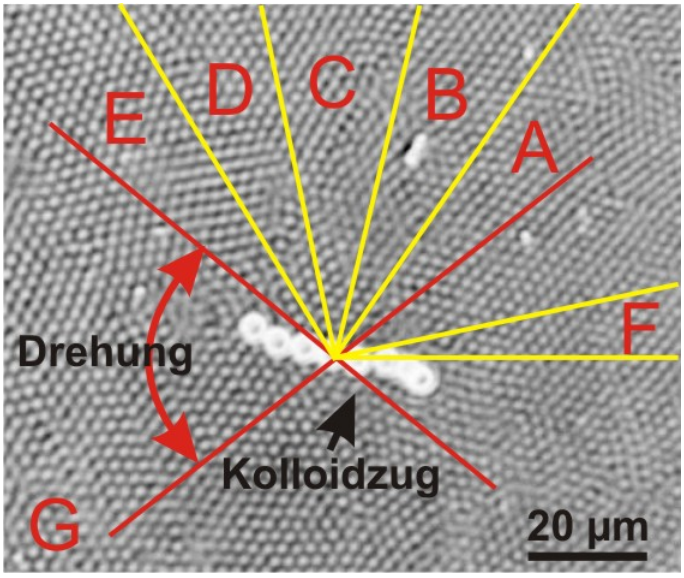
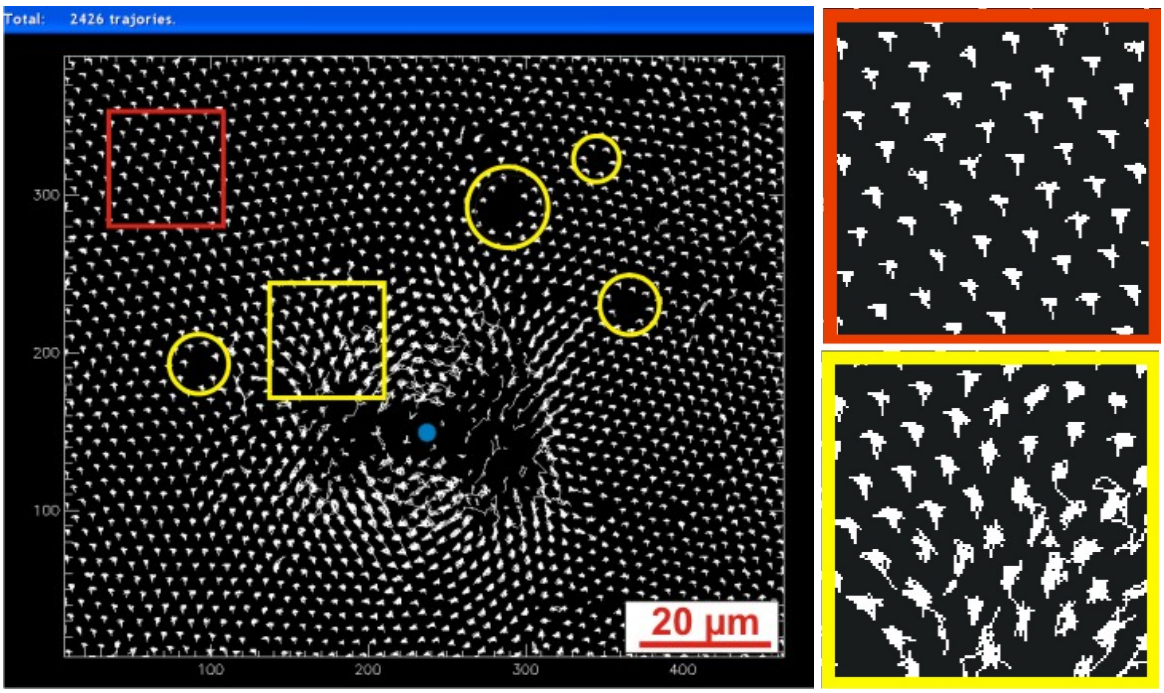


Abbildung 5.18: Um die Position des Kolloidzugs und der PMMA-Kolloide mit Hilfe des Computers besser zu identifizieren, wurden die Aufnahmen negativ dargestellt. Daher erscheinen die Beugungsmuster der Kolloide hier hell. Die hier dargestellte Aufnahme beschreibt den Zustand, bevor ein Magnetfeld angebracht wurde. Hier wird der Bewegungsbereich (ein Kreissektor) durch zwei rote Linien markiert, deren Kreuzung das Drehzentrum des Kolloidzugs kennzeichnet. Der Wirkungsbereich der Drehung (oberhalb des Kolloidzugs) wurden in 5 Zonen (A bis E) unterteilt. Zur Analyse der kolloidalen Bewegung und Ordnung werden noch 2 Referenzzone F und G betrachtet (siehe unten).

Positionsverfolgung Um den Einfluss der Kompression auf die kolloidale Anordnung zu analysieren, wurde die zeitliche Entwicklung der Positionen von PMMA-Kolloiden mittels der Programmplatform mittels „**I**nteractive **D**ata **L**anguage“ (IDL, ITT Visual Information Solutions, USA) auswertet. Für die Positionsdetektion der Kolloide wird dabei nach den lokalen

Intensitätsmaxima gesucht [187]. Deshalb wurden die Aufnahmen zunächst negativ dargestellt. In Abbildung 5.18 ist ein Beispiel gezeigt, in dem eine helle Kette den magnetischen Kolloidzug dargestellt. Aufgrund der Bewegungsart des Kolloidzugs, nämlich der Drehung, habe ich das beeinflusste Gebiet (oberhalb des Kolloidzugs in Abbildung 5.18) in 5 Zonen (A bis E) unterteilt. Die Bewegung und Ordnung der PMMA-Kolloide in diesen Zonen und in zwei Referenzbereichen F und G wurde studiert. Dabei befindet sich Zone G weit entfernt von dem Kolloidzug. Obwohl Zone F auch in der Nähe des Kolloidzugs ist, wurde sie aufgrund des Drehungswinkels nicht durch den Kolloidzug komprimiert, anders als die Zonen A bis E.



(a) (b)

Abbildung 5.19: „Kolloide“ wurden mittels IDL verfolgt. In Panel (a) sind die Trajektorien aller Beugungsmuster von Kolloiden dargestellt. Der dicke blaue Punkt bezeichnet das Drehzentrum des Kolloidzugs. Die durch gelbe Kreise gekennzeichneten Lücken zeigen Defekte. Abbildung (b) zeigt zwei Vergrößerungen der in (a) durch Rahmen markierten Regionen (jeweils $18 * 18\,\mu\mathrm{m}^2$) weit entfernt vom Kolloidzug (oben) und in dessen Nähe (unten). Die Bewegung der Kolloide in verschiedenen Zonen wurden unterschiedlich vom Kolloidzug beeinflusst, siehe Panel (b).

In Abbildung 5.19 ist das Ergebnis der Positionsverfolgung in der Videoaufnahme aus 80 Aufnahmen veranschaulicht. Der Zeitabstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen beträgt ca. 0,41 Sekunde. Die Trajektorien der einzelnen Beugungsmuster der PMMA-Kolloide sind weiß dargestellt. In der Nähe des Kolloidzugs werden die Trakektorien durch die Drehung

des Kolloidzugs richtungsabhängig beeinflusst. In der Mitte der Abbildung 5.19 (a) befindet sich eine große Lücke. Dieser Bereich wurde bei der Lokalisierung der PMMA-Kolloide ausgeblendet, da in unmittelbarer Nähe des Kolloidzugs kein eindeutiges „Kolloid"-Tracking möglich ist. Bei kleineren Lücken (gelbe Kreise) handelt es sich um Kristalldefekte, die z.B. durch Verunreinigung hervorgerufen wurden.

In Panel (b) sind die zwei in Panel (a) markierten quadratischen Zonen vergrößert dargestellt. Der gelb markierte Bereich befindet sich unmittelbar am Rand des Bewegungsbereiches des Kolloidzugs (Zentrum-Zentrum-Abstand: ca. $20\,\mu\mathrm{m}$). Die Zone im roten Rahmen ist weiter vom Drehzentrum (der dicken blauen Punkt) entfernt (Zentrum-Zentrum-Abstand: ca. $56\,\mu\mathrm{m}$). Während sich die Trajektorien im roten Rahmen sehr ähneln, ist die Form der Trajektorien im gelb markierten Bereich abhängig von ihrer relativen Position in Bezug auf den Kolloidzug. Bereiche mit einer Entfernung > $50\,\mu\mathrm{m}$ vom Drehzentrum des Kolloidzugs werden nur leicht beeinflusst.

Analyse mittels Lindemann-Parameters Die Reichweite eines Defekts kann durch den Lindemann-Parameter P_L quantifiziert werden [186]:

$$P_L = \frac{1}{a_{P_L,nn}} \sqrt{\frac{3}{4} < a^2_{P_L}(\tau \to \infty) >} \tag{5.11}$$

$a_{P_L,nn}$ bezeichnet die durchschnittliche Gitterkonstante, $< a^2_{P_L}(\tau \to \infty) >$ den asymptotischen Wert des mittleren Quadrates der Verschiebung. $< a^2_{P_L}(\tau \to \infty) >$ ist prinzipiell für eine statistische Analyse im Gleichgewicht ($\tau \to \infty$) geeignet. Unter der Annahme, dass ein thermodynamisches Gleichgewicht hinreichend schnell erreicht wird, d.h. viel schneller als die Drehung des Kolloidzugs, gilt die Gleichung 5.11 auch für die durch Bewegung des Kolloidzugs induzierte Dynamik in Kolloidkristallen. Mittels des Lindemann-Parameters habe ich den Einflussbereich des mobilen Defekts, nämlich des drehenden Kolloidzugs, quantifiziert. Den minimalen Abstand zum Drehzentrum des Kolloidzugs habe ich entsprechend des Drehradiuses auf $20\,\mu\mathrm{m}$ gesetzt und der maximale Abstand betrug ca. $70\,\mu\mathrm{m}$.

In Abbildung 5.20 sind zwei Gruppen von Datenpunkten zu sehen. Die obere Datengruppe (geschlossene Datenpunkte) stammt aus der Kolloidbewegung während der Drehung des Kolloidzugs. Hingegen beschreibt die untere Gruppe (offene Punkte) die Bewegungsamplitude nach der Entfernung des Magnetfeldes. Dabei ist der Grenzwert des Lindemann-Parameter (0,1, siehe Kapitel 3 oder [153, 154]) durch eine graue strichelte Linie markiert. Die Datenpunkte oben nehmen für alle analysierten Zonen mit zunehmendem Abstand zum Drehzentrum fast exponentiell ab. Ein exponentieller Abfall wurde ebenfalls bei ruhenden Defekten nachgewiesen [186]. Mit zunehmendem Abstand zum Drehzentrum nähert sich P_L einen endlichen

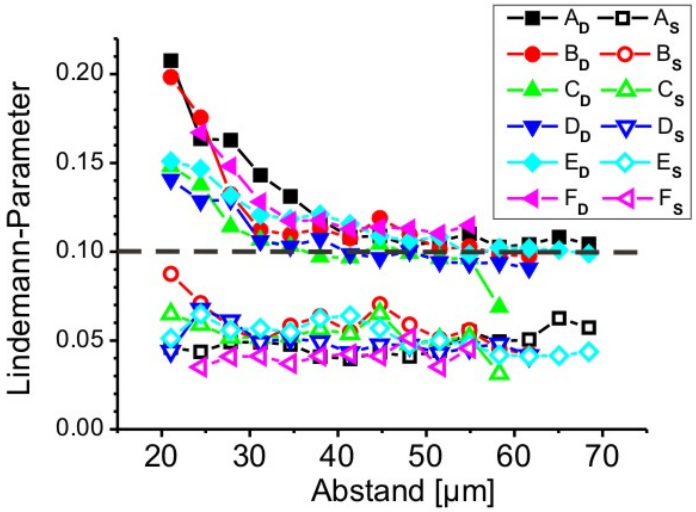


Abbildung 5.20: Ortsabhängigkeit des Lindemann-Parameters. Für alle Zonen (A bis F) nimmt die Bewegungssamplitude der PMMA-Kolloide mit steigendem Abstand zum Drehzentrum exponential ab (geschlossene Datenpunkte, oben), während die Amplitude im ruhenden Zustand des Kolloidzugs deulich kleiner ist und keine Abstandsabhängigkeit zeigt (offene Datenpunkte, unten). Die graue gestrichelte Linie stellt den kritischen Lindemann-Parameter dar. Für $P_L > 0{,}1$ soll der Kristall schmelzen [153, 154]. Die Indexe „D“ steht für Drehung und „S“ für Stillstand.

Wert, der bei $0,10 \pm 0,01$ liegt. Bei geringem Abstand zum Drehzentrum zeigt P_L eine starke Abhängigkeit vom gewählten Kreissektor. Dies kann durch die ortsabhängige Amplitude der erzwungenen Bewegung der PMMA-Kolloide erklärt werden (siehe Abbildung 5.18). Z.B. wird Zone A stärker komprimiert als Zone C. Dies bewirkt einen Unterschied von P_L bis zu etwa 0,07 (siehe die Datenpunkte beim Abstand von $20\,\mu\mathrm{m}$ in Abbildung 5.20). Auch die Amplitude der Kolloidbewegung in Zone F nimmt exponential ab, obwohl Zone F im Unterschied zu den anderen Zonen nicht komprimiert wurde. Dies kann durch die Scherrung des Kolloidzugs an den Kolloiden in Zone F erklärt werden.

Nach dem Lindemann-Gesetz können Kristalle nicht schmelzen, wenn P_L unter dem Grenzwert von 0,1 liegt. Im Unterschied zu der oberen Datengruppe liegen alle Datenpunkte nach Entfernung des Magneten unter 0,09. Bei den entsprechenen Experimenten blieb der Kolloidzug in Ruhe und beeinflusste seine Umgebung so wenig, dass die PMMA-Kolloide nur lokal fluktuierten, ihre Konformation aber beibehielten.

Analyse des Phasenübergangs Bei großer Entfernung zum Kolloidzug bewegten sich die PMMA-Kolloide in einer kleinen Region synchron, sodass sie ihre Struktur beibehielten.

Die „Kolloide“, deren Position durch die Drehung des Kolloidzugs beeinflusst war, wurden mittels IDL identifiziert. Diese Daten habe ich statistisch ausgewertet, um zu klären, wie viele „Kolloide“ beeinflusst wurden und wie die Veränderung der Position von Entfernung und Richtung zum Kolloidzug abhängt. Alle detektierten „Kolloide“ sind als Knoten eines Netzsystems dargestellt. Abbildung 5.21 zeigt das Ergebnis.

In der Abbildung 5.21 sind nur Knoten mit sechs Nachbarn (Gitterpunkte) durch einen Kreis markiert. Hingegen werden die Knoten mit weniger oder mehr Nachbarn oder signifikant längeren Verbindungen zu ihren Nachbarn nicht markiert. An den Stellen mit Defekten (z.B. Kolloidzug, Verunreinigungen, Domänen-Eckpunkte) sind Netzlücken anstatt Knotenpunkte zu finden.

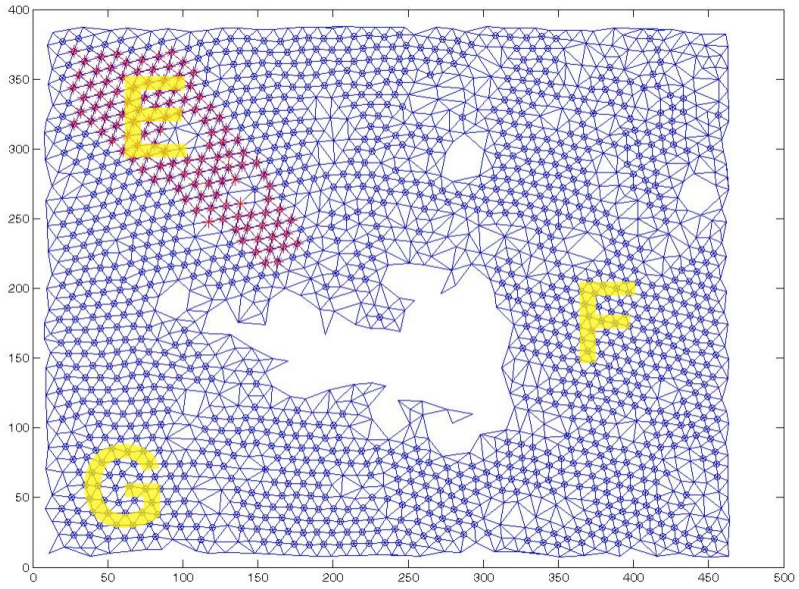


Abbildung 5.21: Darstellung des Kristallgitters als Netzstruktur. In dieser Abbildung sind die Positionen aller Beugungsmuster der PMMA-Kolloide als Knoten im Netz dargestellt. Alle durch einen Kreis markierten Punkte bezeichnen die Gitterpunkte, die sechs Nachbarn haben. Dabei wurden ausgewählte Zonen „E“ (mit rot markierten Punkte) „F“ und „G“ mittels g_6 (siehe Text) analysiert (siehe Abbildung 5.23). Aufgrund von Defekten bzw. Verunreinigungen können an manchen Positionen keine Knotenpunkte erkannt werden. An diesen Stellen finden sich Netzlücken.

Hinreichend weit entfernt vom Drehzentrum blieb die kolloidale Struktur trotz der vom Kolloidzug ausgeübten Kraft stabil. Um zu erfassen, wie die Bewegung der Defekte (hier Kolloidzüge) die Anordnung der PMMA-Kolloide beeinflusst, wurden die Videoaufnahmen mittels eines Algorithmus, g_6, analysiert, der durch folgende Gleichung gegeben ist [188, 167]:

$$g_6(\tau) =< \Psi_6^*(0)\Psi_6(\tau) > \tag{5.12}$$

$g_6(\tau)$ beschreibt die Änderung der Winkelkorrelation im Verlauf der Zeit τ, wobei der Zeitnullpunkt als $\tau = 0$ definiert ist. Der Term Ψ_6 ist ein lokaler Parameter der Bindungsordnung (sein konjugierter Wert bei $\tau = 0$ ist $\Psi_6^*(0)$):

$$\Psi_6 = \frac{1}{m}\sum_{k=1}^{m} e^{i6\theta_k}. \tag{5.13}$$

Hierbei ist θ der Winkel zwischen den Verbindungen zwischen einem Kolloid und seinen nächsten Nachbaren (siehe Winkel A in Abbildung 5.17), m die Anzahl der nächsten Nachbaren für ein gegebenes Kolloid. Beim g_6-Algorithmus wird die Position eines Kolloids relativ zu seinen Nachbaren untersucht. Dieser Algorithmus wurde für die Untersuchung zweidimensionaler Strukturen entwickelt [188], wobei ein Kolloid sechs Nachbaren besitzt (von daher g_6).

Der g_6 Algorithmus ist als eine statistische Methode, die den Anteil kristalliner Domänen beschreibt. In einem idealen 2D-Kristall ist $|g_6| = 1$. In der Praxis wird eine Struktur als kristallin bezeichnet, wenn $g_6 \approx 1$ ist. Da bei dieser Methode der Ordnungsparameter mit dem Anfangszustand ($\tau = 0$) verglichen wird, ist g_6 besonders geeignet für die Analyse von Phasenübergängen. Im vorliegenden Fall befanden sich die Kolloidlagen in der Nähe des Glassubstrats. Da dabei die Kristallstruktur quasi-2D ist, kann g_6 zur Beschreibung ihrer Ordnung benutzt werden.

Bei der Drehung des Kolloidzugs handelt sich um eine kreisförmige Bewegung. Verschiedene Kreissektoren (A - G) wurden mittels des g_6-Algorithmus analysiert. Im Folgenden werden nur die Ergebnisse zu den Regionen mit wenigen Defekten (E, F und G in Abbildung 5.21) diskutiert.

In Abbildung 5.23 (a) ist die Entwicklung des Ordnungsparameters g_6 dreier in der „E“-Zone gelegten Zonen beschrieben (siehe Abbildung 5.22), in denen sich mehr als 10 Gitterpunkte befinden. Von E1 (blaue Dreiecke) über E2 (rote Kreise) bis E3 (schwarze Quadrate) nimmt der Abstand zum Rotationszentrum des Kolloidzugs schrittweise zu. Der Zentrum-Zentrum-Abstand zum Drehzentrum der drei Zonen beträgt jeweils $26\,\mu\mathrm{m}$, $33\,\mu\mathrm{m}$ und $40\,\mu\mathrm{m}$. Der noch weiter entfernte Bereich in Kreissektor wurde kaum durch den Kolloidzug beeinflusst. Deshalb wird hier darüber nicht diskutiert.

Im Vergleich zu E1 ist g_6 in E2 und E3 kleiner. Dies bedeutet eine weniger ausgeprägte Anordnung in den letzten beiden Zonen. Dies ist durch eine höhere Defektdichte in diesen Zonen verursacht.

g_6 nahm nach der Bewegung des Kolloidzugs sichtlich ab, insbesonders in der E1-Zone. Je

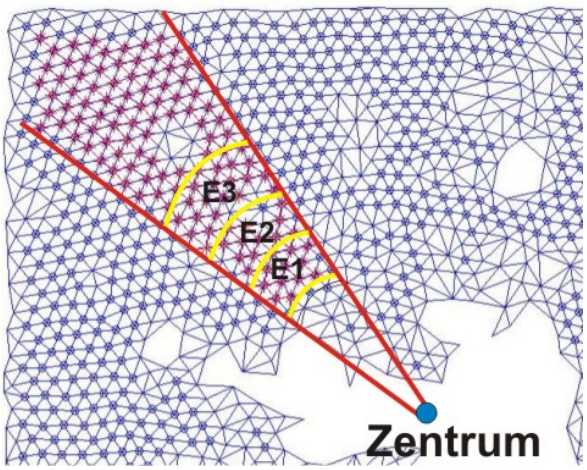
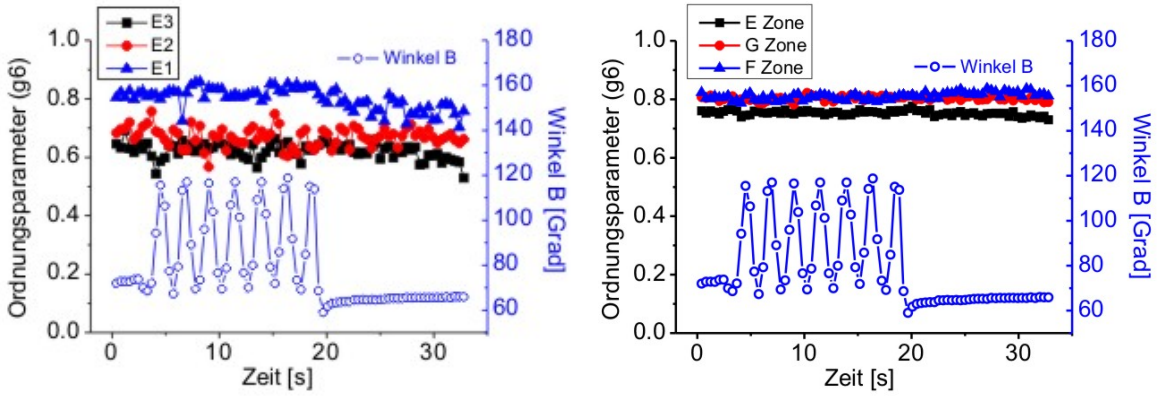


Abbildung 5.22: Definition von drei Zonen in Kreissektor E nahe des Drehzentrums der Kolloidzüge. Region E1 bis E3 befinden sich mit zunehmendem Zentrum-Zentrum-Abstand zum Drehzentrum jeweils von ca. $26\,\mu\mathrm{m}$, $33\,\mu\mathrm{m}$ und $40\,\mu\mathrm{m}$.



(a) (b)

Abbildung 5.23: (a) g_6-Analyse der E-Zone. Dabei stellen sich die Zonen E1 (blaue Dreiecke), E2 (roter Kreis) und E3 (schwarzer Quadrat) die Bereiche mit zunehmendem Abstand zum Drehzentrum dar. g_6 sinkt nach der Bewegung des Kolloidzugs in naherer Zone zum Drehzentrum (E1) leicht ab. (b) g_6-Analyse von E, F und G-Zonen. Der Winkel des Kolloidzugs bei Drehung ist dabei angegeben (offener blauer Kreis). In allen drei Zonen reagiert die kristalline Struktur nicht auf Oszillation des Kolloidzugs.

näher sich eine Zone zum Bewegungszentrum (aber außerhalb der zerstörten Region) befindet, desto stärker wird ihre kolloidale Anordnung durch diese Bewegung beeinflusst. Der Ordnungsparameter g_6 zeigt ansonsten keine Abhängigkeit von der Drehung des Kolloidzugs (blaue offene Kreise). Insgesamt ist g_6 in allen drei Zonen hoch. Dies bedeutet eine kristalline Struktur in allen Regionen.

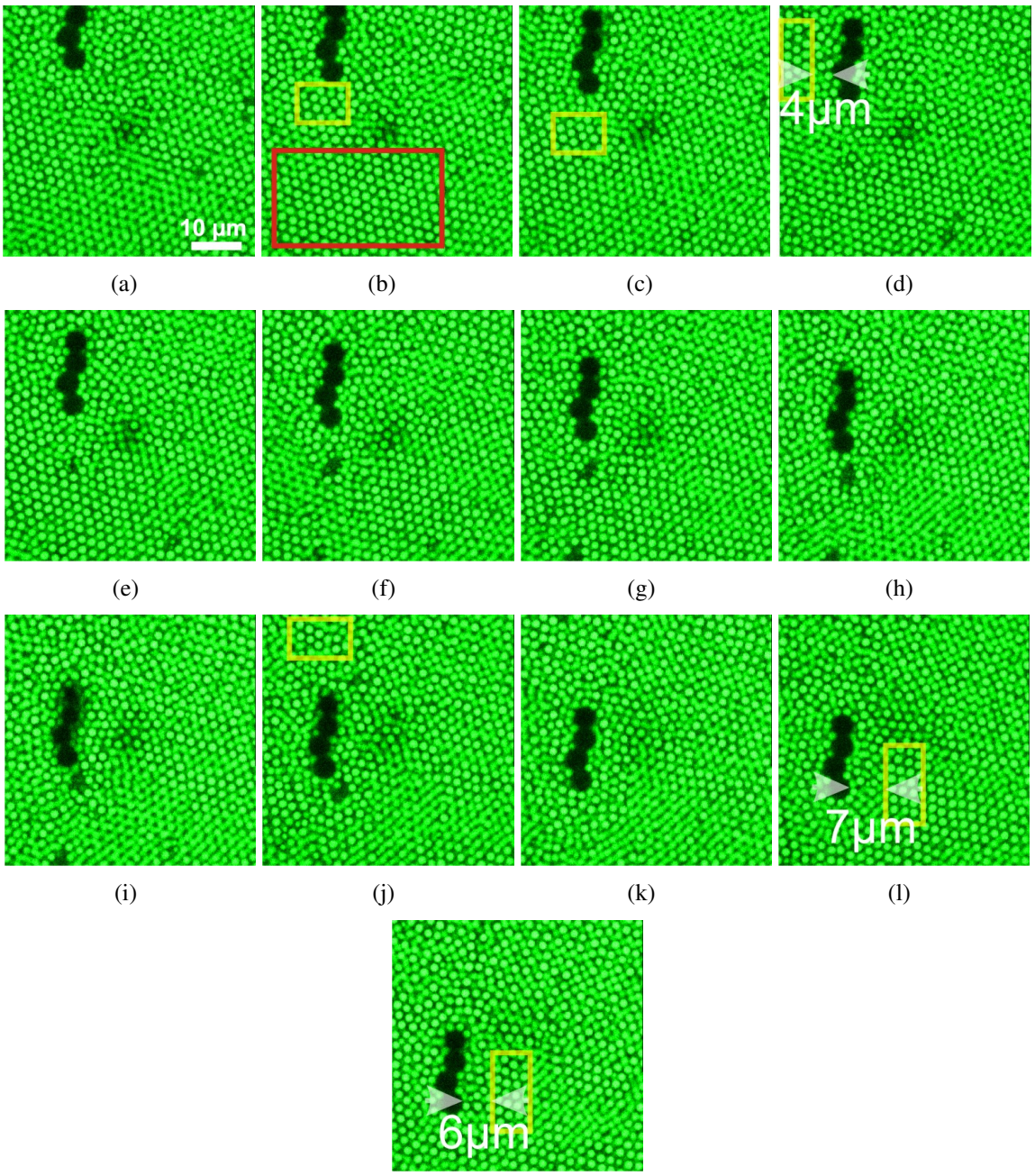
In Abbildung 5.23 (b) ist g_6 in den Zonen E, F und G dargestellt. Dabei wurden alle Knotenpunkte in der jeweiligen Zonen betrachtet (Definition der Zonen siehe Abbildung 5.18). Zone F befindet sich mit einem Mindestabstand von $20\,\mu\mathrm{m}$ zum Drehzentrum. Zone G wird hier als Referenzzone angesehen, da aufgrund der großen Entfernung (>$40\,\mu\mathrm{m}$) zum Drehzentrum sowohl die Bewegung der PMMA-Kolloide als auch die kristalline Struktur unbeeinflusst blieb. Im Vergleich zur Zone E besitzten Zone F und G ein höheres g_6, entsprechend einer höheren Kristallordnung, da in den letzten zwei Zonen weniger Defekte zu finden sind. Nach Analyse des Lindemann-Parameters beeinflusst die Bewegung des Kolloidzugs Zone F durch Scherung (siehe oben). Dies bedeutet, dass durch Scherung des Kolloidzugs der Kristall in F-Zone sich nur deformierte, allerdings nicht schmolz. Insgesamt war der Kristall in allen drei Zonen stabil und reagierte kaum auf die Bewegung des Kolloidzugs sowohl während als auch nach Aufhören der Drehung.

Defekt induziertes Phasenverhalten in weichen Kristallen

Obwohl die optischen Aufnahmen die Möglichkeit bieten, kolloidale Kristalle zu untersuchen, enthalten sie keine 3D-Informationen. Außerdem kann man aufgrund der Tiefenschärfe sowie sich vielfach überlagernder Lichtsignale das Phasenverhalten der kolloidalen Suspensionen (z.B. Schmelzen und Erstarren) nicht erforschen. Um die Defekte-induzierte Phasenübergänge zu untersuchen, habe ich daher konfokale Mikroskopie verwendet.

Die konfokalen Aufnahmen in Abbildung 5.24 veranschaulichen die Bewegung eines Kolloidzugs durch eine Matrix bestehend aus mit Farbstoff markierten PMMA-Kolloiden. Offensichtlich haben die PMMA-Kolloide fcc-kristalline Struktur gebildet (siehe z.B. rot eingerahmte Zone in Abbildung 5.24 (b)), die eine durchschnittliche Gitterkonstante von etwa $2,2\,\mu\mathrm{m}$ besitzt. Dies ist deutlich größer als der Kolloiddurchmesser (etwa $1,6\,\mu\mathrm{m}$). Die daraus berechnete Kolloidkonzentration beträgt etwa $29\,\%$, signifikant kleiner als die kritische Kristallisationskonzentration im Hartkugelsystem aus Kolloiden ($49,4\,\%$). Das bedeutet, dass die Kristalle elektrostatisch stabilisiert sind.

Ein Zug aus 4 magnetischen Kolloiden ist in Abbildung 5.24 zu sehen (schwarze Kreise). Im Laufe des Experiments berührte der Kolloidzug das Substrat nicht und blieb parallel zum Substrat. Aufgrund der Kelvinkraft ($F_{MAP,N=4} \approx 2G_K = 1,5\,\mathrm{pN}$) wandert der Kolloidzug entlang der Feldlinie (in den Bildern nach unten). Die mittlere Geschwindigkeit des Kolloidzugs beträgt $1,07\,\mu\mathrm{m/s}$. Die in diesem Experiment erforderliche Kelvinkraft für Kolloidbewegung liegt deutlich unter der kristischen Kraft in vorheriger Diskussion ($F_{MAP} > 4G_K$, siehe Seite 91). Dies kann an der unterschiedlichen Kolloidkonzentration der kolloidalen Kristalle liegen: die Kolloidkonzentration hier ($29\,\%$) ist deutlich kleiner als $54,5\,\%$ und sogar geringer als



(a) (b) (c) (d)

(e) (f) (g) (h)

(i) (j) (k) (l)

(m)

Abbildung 5.24: (a) bis (o) LSCM-Aufnahmen visualisieren die Bewegung eines Kolloidzugs sowie der kolloidalen PMMA-Matrix in 2D-Ebene. Die durchschnittliche Gitterkonstante beträgt etwa $2,2\,\mu\mathrm{m}$, deutlich größer als der Kolloiddurchmesser (etwa $1,6\,\mu\mathrm{m}$). Die Konzentraion der PMMA-Kolloide beträgt ca. $29\,\%$. Zur Vereinfachung der Diskussionen im Text sind einige kristalline Bereiche eingerahmt. Das Zeitinterval zwischen zwei benachbarten Aufnahmen beträgt etwa 24 Sekunden.

die Kolloidkonzentration zu Anfang in den letzten Experimenten ($34\,\%$). Ein noch konkreter Vergleich ist leider nicht möglich, da verscheidene PMMA-Kolloide in beiden Experimenten verwendet wurden (siehe Tabelle 5.1 und 5.2).

Durch die Bewegung des Kolloidzugs wird die kristalline Struktur aus PMMA-Kolloiden gestört. Nach ca. 1,5 Minuten (von (f) bis Panel (j)) sind die geschmolzenen Kolloide (siehe die gelb markierte Zone hinter dem Kolloidzug in Abbildung (j)) rekristallisiert. Diese Zeit entspricht der Ausheilungszeit des kolloidalen Kristalls. Im Vergleich zu diese Ausheilungszeit ist die Restaurierung des Kristalls sehr kurz (< 1 Sekunde, siehe Diskussion auf Seite 96-97). Das bedeutet, dass Drehung des Kolloidzugs nur eine Verformung aber kein Schmelzen der kristallinen Struktur bewirkt haben soll.

Als beweglicher Defekt hat der gerichtet migrierende Kolloidzug ein lokales Schmelzen des kolloidalen Kristalls verursacht. Vor dem Kolloidzug ist die hexagonale Struktur noch bis zu einem Abstand von einem Kolloiddurchmesser erhalten (siehe gelb markierte Zone in Abbildung 5.24 (b) und (c)). In der Querrichtung hingegen, sind mindestens 2 Kolloidlagen geschmolzen, entsprechend $4 - 7\,\mu\mathrm{m}$ (siehe markierte Zone in Abbildung 5.24 (d), (l) und (m)). Obige Ergebnisse bedeuten, dass ein sich bewegender Defekt lokale kolloidale Struktur zum Schmelzen bringt. Die Reichweite des Defekts scheint von der Bewegungsrichtung oder der Form des Defekts abzuhängen.

5.5 Zusammenfassung mit offenen Fragen

Mittels magnetischer Kolloide als Sonden habe ich kolloidale Suspensionen aus PMMA-Kolloiden erforscht. Aufgrund von Magnetophorese (siehe „Grundlagen“) wurden die magnetischen Teilchen durch inhomogene Magnetfelder manipuliert. Das Magnetfeld wurde mittels eines Gaußmeters vermessen und die resultierende Kelvinkraft auf die Kolloide berechnet.

Dielektrophoretische Kompression führte zur Kristallisation der PMMA-Kolloide im Bereich niedriger Feldstärke in der DEP-Flasche. Die Kristallisation wurde sowohl durch Lichtstreuung als auch durch konfokale Aufnahmen bewiesen.

Die Migration der magnetischen Kolloide wurde in der Grenzschicht zwischen kristalliner und flüssiger Phase untersucht. Während in der kristallinen Phase eine minimale Kelvinkraft (engl. pinning force) für die Bewegung magnetischer Kolloide erforderlich ist, migrieren die Kolloide in der flüssigen Phase bereits auf kleine Kelvinkräfte ($F \leq 3pN$). Magnetische Kolloide werden nach Passieren der kristallin-flüssig-Grenzschicht signifikant beschleunigt, obwohl die Kolloidkonzentration sich nur geringfügig ändern sollte. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkungen in der kristallinen Struktur den Durchgang magnetischer Kolloide behindert. Um die Magnetkolloide durch den Kristall zu bewegen, ist eine externe Kraft notwendig, die aus-

reicht, um dies Ordnung lokal zu zerstören. Nachdem die Magnetkolloide einen Bezirk verlassen haben, ist die kristalline Ordnung wieder der energetisch günstigste Zustand, sodass die PMMA-Kolloide rekristallisieren. Nur bei genauerer Kenntnis der „Pinning-Kraft“ lassen sich die Kolloid-Kolloid-Wechselwirkungskräfte berechnen, die abhängig vom dem Verhältnis des Durchmesser der PMMA-Kolloide und der magnetischen Sonden sein sollte. Diess erfordert Kolloide mit unterschiedlichen Größen und präziser Lokalisierung der magnetischen Kolloide im externen magnetischen Feld, und somit eine bessere Steuerung des Magnetfeldes. Des Weiteren soll der Einfluss der Tempatur auf die Bewegung der kolloidalen Sonden studiert werden.

In meinen Experimenten rekristallisierten geschmolzene Domänen bereits innerhalb von 2 Minuten. Den konfokalen Aufnahmen zufolge kann ein sich langsam bewegender Kolloidzug weiche Kristalle aus PMMA-Kolloiden innerhalb einer Distanz von etwa $1,6\,\mu\mathrm{m}$ (ein Kolloiddurchmesser) in Bewegungsrichtung und $4\,\mu\mathrm{m}$ in Querrichtung schmelzen. Eine genauere Erforschung der Dynamik flüssiger und kristalliner kolloidaler Suspensionen erfordert einen weiteren Ausbau der experimentellen Vorrichtungen, z.B. einer verbesserten Zeitauflösung des Mikroskopes.

Kolloidkristalle aus fluoreszent markierten PMMA-Kolloiden sind weiche Kristalle, und zeigen gegenüber dem Druck durch magnetische Kolloidzüge eine elastische Deformation. Die Matrix der PMMA-Kolloide verformte sich sofort, ohne ihre hexagonale Struktur zu verlieren. Dies bedeutet eine Verformung der Kristalle innerhalb von weniger als 0,4 Sekunden, der schnellsten Zeitauflösung des Aufnahmesystems. Nach Verbesserung der Zeitauflösung ist zu erwarten, dass die tatsächliche Latenzzeit bestimmt werden kann. Im Vergleich zum unbewegten Kolloidzug beeinflusste der drehende Kolloidzug die Bewegung der umgebenen Kolloide. Dieser Einfluss nimmt nach Analyse mittels des Lindemann-Parameters bei steigendem Abstand zum Drehzentrum exponential ab. Die Dynamik magnetischer Kolloiden beeinflusst auch den Ordnungsparameter der Kolloidkristalle, welcher durch den g_6-Algorithmus beschrieben werden kann. Der Analyse zufolge sind die Kolloide vor allem bei genügender Entfernung zum Drehzentrum der Kolloidzüge ($\geq 40\,\mu\mathrm{m}$) stabil kristallisiert, sodass der g_6-Faktor auch bei Bewegung des Kolloidzugs nahezu konstant ist. Die elastischen Eigenschaften kolloidaler Kristalle, z.B. die maximale Deformation und die Reaktionszeit/Grenzfrequenz können in der Zukunft genauer erforscht werden. Dazu ist eine computerunterstützte Steuerung der Drehung des Permanentmagnets (Drehmoment sowie Drehfrequenz). Darüber hinaus können weitere Fragen, wie z.B. welche Einflüsse die Größe der Defekte besitzt, experimentell beantwortet werden.

6 Verhalten von Kolloiden in eingeschränkter Geometrie unter dem Einfluss elektrischer Felder

Wegen der wachsenden Zahl mikrofluidischer Anwendungen zieht das Kolloidverhalten in schmalen Kanälen zunehmend Aufmerksamkeit auf sich. In dünnen Kanälen werden zur Steuerung der kolloidalen Wechselwirkungen und Anordnung oft magnetische Felder verwendet, während die Manipulation der Kolloidbewegung häufig durch Pumpen bzw. Fluss, aber auch Gravitationsfelder oder elektrische Felder realisiert wird. Auf der anderen Seite können hier durch Wandeffekte interessante Phänomenen verursacht werden, was ebenfalls zur dynamischen Änderung der Anordnung führt. Hierzu existieren zahlreiche Arbeiten [158, 165, 152, 142, 168, 166], jedoch wurden bei Untersuchung kolloidaler Anordnung die Kolloid-Kolloid-Wechselwirkungen häufig manipulisiert, um die Brownsche Bewegung zu unterdrücken.

Ohne die kolloidale Wechselwirkung zu steuern, habe ich in der folgenden Serie von Experimenten das Kolloidverhalten in Kanälen sowohl im Gravitationsfeld als auch in externen elektrischen Feldern untersucht. Dabei befanden sich die Kolloide in rechteckigen oder in keilförmigen Kanälen, um den Einfluss der Wandeffekte unterschiedlich stark zu gestalten.

In Abschnitt 6.1 wird die verwendete kolloidale Suspension beschrieben.

Abschnitt 6.2 erläutet, welche spezielle Anforderungen bei der Forschung an Kolloiden in Kanälen zu erfüllen sind. Im Anschluss wird der Herstellungsprozess solcher Mikrokanälen mittels Fotolithograhie aus Fotolack SU-8 beschrieben.

Bei Untersuchung des kolloidalen Verhaltens in Kanälen ist die durch elektrisches Feld angetriebene Konvektion zu vermeiden. Dazu habe ich eine Messzelle für die Untersuchung von Elektrophorese und -osmose in Mikrokanälen (Abkürzung EP-Zelle) entwickelt. In Abschnitt 6.3 erkläre ich detailliert den Aufbau sowie die Anfertigung der EP-Zelle.

Unterkapitel 6.4 beschäftigt sich mit der Verteilung elektrischer Felder in Mikrokanälen. Nach Simulation mittels FEMM (siehe Kapitel 4.3) liegt im Bereich der Kanäle ein homogenes elektrisches Feld vor.

Abschnitt 6.5 beschreibt die Kolloidbewegung in rechteckigen Kanälen. Weiterhin wird diskutiert, warum im Experiment das elektrische Feld in der EP-Zelle zeitlich nicht konstant ist, sondern mit der Zeit abklingt. Mittels der Theorie der EDL und eines elektrischen Schaltungs-

modells wird die zeitliche Änderung eines elektrischen Feldes erklärt.

Abschnitt 6.6 enthält die Ergebnisse meiner Beobachtung des Kolloidverhaltens im graviationalen und elektrischen Feld. Die Form der Kanäle hat in beiden Feldtypen großen Einfluss auf Bewegung und Verteilung der Kolloide.

Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst und offene Fragen diskutiert.

6.1 Kolloidale Suspension

Ich beobachtete die Bewegung und die Verteilung der Kolloide in Mikrokanälen in doppelt deionisiertem Wasser. Dieses wurde vor dem Versuch direkt aus einer Milli-Q-Wasser-Anlage entnommen. Das Wasser bei Raumtemperatur besaß eine Leitfähigkeit von $0,5\ \mu s/cm$, was einer Ionenkonzentration von etwa $1,8 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{mol/L}$ entspricht. Daraus ergibt sich nach der Gleichung 2.10 eine Debye-Länge von etwa $230\,\mathrm{nm}$, viel größer als die Reichweite der Van-der-Waals-Wechselwirkung (wenige Nanometer). Daher sind die Van-der-Waals-Kräfte vernachlässigbar.

Die untersuchten Kolloide sind magnetische Kolloide „M450“ von Dynabeads (ausführliche Beschreibung siehe Kapitel 5). Die Debye-Länge ist wesentlich kleiner als der Kolloiddurchmesser ($4,4\,\mu\mathrm{m}$, wurde deshalb bei Analyse der Kolloidbewegung vernachlässigt. Da kein magnetisches Feld verwendet wurde, wurden die magnetischen Kolloide bei den Experimenten nur als Kolloide mit negativen Ladungen an der Oberfläche betrachtet. Da im Wasser sowohl der Kanalboden (aus Silikat) als auch die Kanalwand (aus Fotolack SU-8, siehe kommende Beschreibung) negativ geladen sind [104, 189], stoßen sie die Kolloide ab.

6.2 Lithographische Prozesse zur Herstellung von Mikrokanälen

Das Ziel dieser Arbeit ist, die Bewegung geladener Kolloiden und ihre Verteilung in einer quasi-eindimensionalen Beschränkung in externen elektrischen Feldern zu erforschen. Ich habe Deckgläser (Menzel, Glasbearbeitungswerk GmbH & Co. KG, Braunschweig) als Substrat verwendet. Das transparente Deckglas ermöglicht die Beobachtung mittels eines optischen Transmissionsmikroskops. Es besitzt eine Stärke von $0,4\,\mathrm{mm}$, womit eine genügende mechanische Stabilität vorliegt. Die Kanäle besitzen nur eine Breite von dem vier- bis elffachen Durchmesser (abhängig von der Kanalform) der verwendeten Kolloide. In der Längsrichtung soll die Beweglichkeit der Kolloide nicht eingeschränkt sein. Das fordert ein großes Länge/Breite-Verhältnis. Ich habe bei einer geringen Kolloidkonzentration gearbeitet, sodass die Kolloide nach Sedimen-

tation keine geschlossene Monolage bildeten. Um die Kolloide in eine Lage in der Nähe des Bodens der Messzelle zu treiben, muss verhindert werden, dass die Kolloide sich nach oben aus dem Kanal herausbewegen. Deshalb muss die Kanalwand so hoch sein, dass die Kolloide auch nicht durch eine zufällige Bewegung (z.B. Brownsche Bewegung) die Kanalwand überwinden können.

Kanäle, die diese oben genannten Anforderungen erfüllen, wurden mittels Fotolithografie hergestellt. Dazu ist eine entsprechende Maske erforderlich. Die erwünschte Struktur habe ich mittels AutoCad erstellt. Die Struktur wurde bei dem Maskenhersteller (Firma Delta Mask, Niederlande) aus Chrom auf Kalknatronglas hergestellt. Als Beispiel ist die verwendete Struktur der rechteckigen Kanäle in Abbildung 6.1 dargestellt.

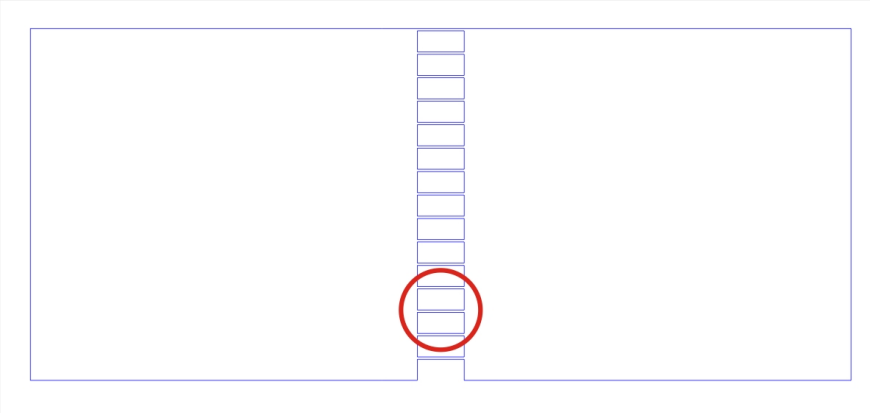


Abbildung 6.1: Struktur rechteckiger Multikanäle. Auf der linken und rechten Seiten sind zwei quadratische Reservoirs, zwischen denen sich insgesamt fünfzehn Kanäle befinden. Jeder Kanal ist $20\,\mu\mathrm{m}$ breit und $400\,\mu\mathrm{m}$ lang. Die Breite der Wand zwischen zwei Kanälen beträgt $180\,\mu\mathrm{m}$, sodass die Kolloidmigration in benachbarten Kanälen nicht gegenseitig beeinflusst wird.

Die Messzelle besteht aus zwei Reservoirs, die durch Mikrokanäle verbunden sind. Da gelegentlich Kanäle defekt sind (z.B. durch feste Verunreinigung verstopft), gibt es in jeder Zelle 15 Kanäle zwischen den Reservoirs. Die rechteckigen Kanäle sind $20\,\mu\mathrm{m}$ breit und $400\,\mu\mathrm{m}$ lang. Das große Länge/Breite-Verhältnis bietet eine Beschränkung auf die Kolloidmigration in der Längsrichtung. Die Stege zwischen den Kanälen sind $180\,\mu\mathrm{m}$ breit, so dass die Vorgänger in benachbarten Kanälen einander nicht beeinflussen. Die Filmdicke lässt sich durch die Auswahl der Prozessparameter bei der Fotolithografie steuern. Sie beträgt in diesem Fall ungefähr $13\,\mu\mathrm{m}$, also etwa das Dreifache des Durchmessers der verwendeten Kolloide ($4,4\,\mu\mathrm{m}$). Das Überwinden der Wand durch die Kolloiden ist deswegen sehr unwahrscheinlich.

Zur Herstellung von den Mikrokanälen habe ich Fotoresist „SU-8 10“ verwendet. SU-8 bezeichnet eine Produktserie von MicroChemicals GmbH in Ulm und gehört zu den negativen

Fotoresists. Mit SU-8 10 lässt sich laut Hersteller eine Schichtdicke von $10\,\mu\mathrm{m}$ bis $30\,\mu\mathrm{m}$ abhängig von der Schleudergeschwindigkeit erreichen. Die molekulare Struktur des SU-8 ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Diese Moleküle können durch Bestrahlung mit UV-Licht (Wellenlänge 350 bis $400\,\mathrm{nm}$) an bestimmten Stellen vernetzen. Dies geschieht nur dort, wo die verwendetete Maske die UV-Bestrahlung durchlässt. Unvernetzters SU-8 kann durch organische Lösemittel entfernt werden. Die gewünschte Struktur aus vernetztem SU-8 bleibt übrig.

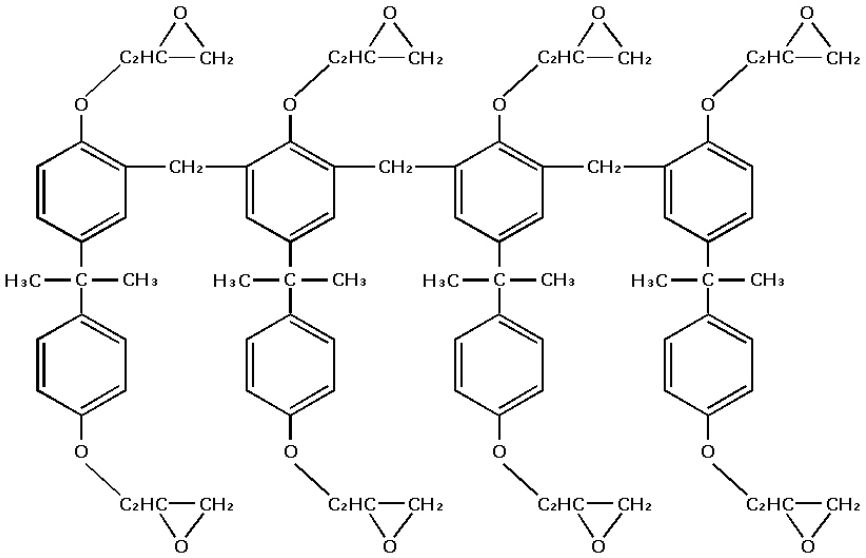


Abbildung 6.2: SU-8 Molekül (aus [190])

Der komplette Herstellungsprozess von Mikrokanälen besteht aus mehrerer Schritten und ist als Flussdiagramm in Abbildung 6.3 dargestellt. Bis auf den Reinigungsprozess bei der RCA-Reinigung (siehe unten) wurden alle Herstellungsschritte der Mikrokanäle im Reinraum durchgeführt.

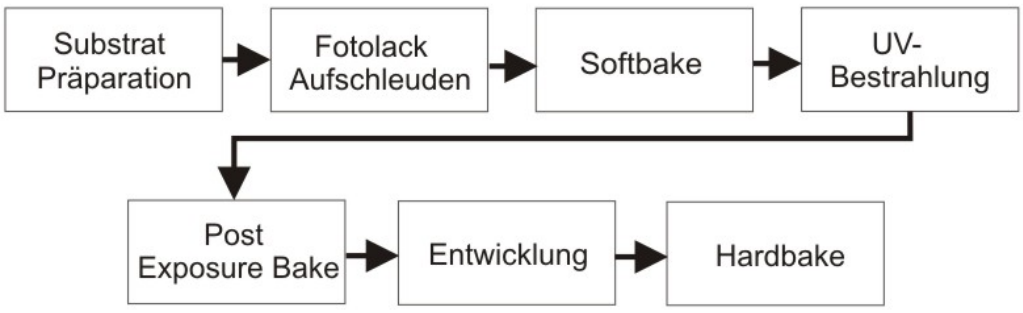


Abbildung 6.3: Ablauf der lithografischen Prozesse

Reinigung des Substrates

Lithographische Prozesse erfordern sehr saubere Substrate. Für die Beschichtung mit SU-8 wurden die Glassubstrate nach der Empfehlung des Herstellers gereinigt.

Schritt	Beschreibung
1	RCA-1: $H_2O_2(25\%) : NH_4OH(25\%) : H_2O = 1 : 1 : 5$ bei 70-75°C für 10 Minuten
2	RCA-2: $HCl(30\%) : H_2O_2(25\%) : H_2O = 1 : 1 : 8$ bei ca. 80°C für 10 Minuten
3	15 Mal Abspülen mit MilliQ-Wasser
4	Abspülen mit Ethanol/Isopropanol
5	Abtrocken mit Stickstoff oder ohne Hilfsmittel

Tabelle 6.1: RCA-Reinigung

Methode 1: RCA-Reinigung Die sogenannte „RCA"-Reinigung ist für stark verschmutzte Substrate geeignet. Im ersten Schritt werden die Gläser in einem Gemisch „RCA-1" aus Wasserstoffperoxid (25%), Ammoniak-Lösung (25%) und deionisiertem Wasser in einem Volumenverhältnis von $1 : 1 : 5$ für 10 Minuten auf $70 - 75$°C erwärmt. Im Anschluss wird der Reinigungsschritt „RCA-2" durchgeführt. Dafür wird eine Mischung von Salzsäure (30%), Wasserstoffperoxid (25%) und Wasser in einem Volumenverhältnis von $1 : 1 : 8$ angesetzt. Die Gläser werden in dieser Lösung für 10 Minuten auf 80°C erwärmt. Organische Verunreinigungen werden durch chemische Reaktion entfernt. Die Gläser werden dann 15 Mal mit deionisiertem Wasser abgespült. Danach werden die Deckgläser in den Reinraum gebracht, um mögliche Kontamination zu vermeiden. Nun werden durch Abspülen mit Ethanol oder Isopropanol Reste der organischen Chemikalien und Staub beseitigt. Um das übrige Ethanol oder Isopropanol vollständig zu verdampfen, werden die Gläser unmittelbar nach dem Abspülen mit Stickstoff abgeblasen.

Schrittnummer	Beschreibung
1	Mit Aceton abwischen
2	20 min in Ultraschallbal in Aceton
3	Abspülen mit Ethanol oder Isopropanol
4	Abtrocken mit Stickstoff oder ohne Hilfsmittelabtrocken

Tabelle 6.2: Reinigung mit organischen Lösungsmitteln

Methode 2: Reinigung mit organischen Lösemitteln Folgendes Reinigungsverfahren wird für die leicht kontaminierten Substrate vorgeschlagen, die mit Partikeln bzw. organisch verunreinigt sind. Die von uns benutzten Deckgläser können laut dem Hersteller nur leicht mit organischen Fremdmolekülen verschmutzt sein. Deshalb wurde falls nicht anders erwähnt diese Methode verwendet, um den Aufwand der Präparation zu reduzieren. In dieser Reinigungsmethode werden die Verunreinigungen mit Aceton entfernt. Um die stark an die Glasoberfläche gebundenen Verunreinigungen zu entfernen, werden die Deckgläser zuerst mit Aceton-enthaltenden staubfreien Tüchern abgewischt. Die in Aceton eingetauchten Gläser werden dann 20 Minuten mit Ultraschall gereinigt. Wie bei dem ersten Verfahren, werden die Deckgläser im Reinraum abgespült und abgetrocknet.

Die obigen zwei Reinigungsmethoden wurden zur Präparation der Substrate verwendet. Es konnte kein Unterschied beim lithografischen Prozess beobachtet werden. Sogar die in Kapitel 4 beschriebene Reinigungsmethode verfügt über ausreichende Reinigungskraft, wenn die Substrate im Reinraum abgetrocknet werden.

Aufbringen des Fotoresistes

Der erste lithographische Schritt ist Aufschleudern des Fotolacks auf das Deckglas. Der Fotolack SU-8 10 wird im Kühlschrank aufbewahrt und vor Verwendung eine Stunde bei Raumtemperatur abgedeckt stehen gelassen, um den Fotolack auf Raumtemperatur vorzuwärmen. Dann wird ein gereinigtes Deckglas auf eine entsprechende Halterung der Lackschleuder aufgelegt, durch Vakuum angesaugt und mit Stickstoff abgeblasen, um eventuell vorhandene Staubpartikel zu beseitigen. Nun wird mittels einer Pipette eine angemessene Menge SU-8 langsam und homogen auf dem Substrat verteilt. Dabei ist darauf zu achten, dass keine Luftblasen entstehen. Da SU-8 10 sehr viskos ist, wird nach dem Aufbringen so lange gewartet, bis es das Substrat gut benetzt hat. Dann wird der Fotolack bei einer Umdrehung von ca. $500\,\mathrm{U/min}$ für 9 Sekunden und anschließend bei ca. $2200\,\mathrm{U/min}$ für 40 Sekunden geschleudert. Nach diesem Schritt ist auf dem Substrat eine homogene Fotolackschicht mit einer Schichtdicke von ca. $13\,\mu\mathrm{m}$ nach der Aushärtung zu finden.

Beim Aufschleudern des Fotolacks entstehen zwei Probleme. Zu einem führt die hohe Viskosität des SU-8 zur Entstehung einer Dehnungsspannung in SU-8. Zum anderen nimmt am Rand der Probe die Dicke des SU-8-Flims signifikant zu (engl. edge bead). Idealerweise sollte sich die Fotomaske bei Belichtung unmittelbar auf dem zu bearbeitenden Substrat (Kontaktmode) befinden. Durch das „edge bead“ entsteht ein Luftspalt zwischen der Fotomaske und dem SU-8-Film. Deshalb wird die Qualität der Struktur (in der Mitte der Probe) wesentlich durch die Streuung des UV-Lichtes limitiert. Um die oben genannten Effekte zu vermindern, habe ich

den Fotolackfilm für 1 Stunde relaxieren lassen. Bei der Relaxation wurde die Spannung in dem SU-8-Film abgebaut, wodurch dessen Anhaftung auf dem Substrate verbessert wurde. Darüber hinaus wurde „edge bead“ durch Rücklauf des Fotolackes teilweise reduziert.

Softbake

Die Lackschicht enthält eine gewisse Konzentration des Restlösemittels. Beim „Softbake“ wird der Anteil des Lösemittels verringert. Dadurch wird Verschmutzung der Maske und Verkleben der Probe an der Maske vermieden. Darüber hinaus lässt sich die Lackhaftung auf dem Substrat verbessern.

Der „Softbake“-Prozess wird auf einer Heizplatte durchgeführt, und er unterteilt sich in zwei Schritte. Zuerst wird das Substrat bei $50\,°C$ für drei Minuten vorgeheizt. Unmittelbar danach wird das Deckglas bei $90\,°C$ für 5 Minuten auf einer zweiten Heizplatte geheizt. Das Verdampfen des Restlösungsmittels vollzieht sich hauptsächlich im zweiten Schritt. Der erste Schritt dient primär dazu, die durch eine zu rasche Temperaturzunahme verursachte mechanische Spannung zwischen der Lackschicht und dem Substrat zu minimieren. Diese Spannung kann zu einer Verformung führen, die später Fugenbildung (siehe Abbildung 6.4 (a)) zwischen Fotolack und Substrat bzw. Abrisse in der Lackschicht verursachen können. Aus diesem Grund wird nach dem „Softbake“ lediglich die Heizplatte abgeschaltet, um die Probe langsam auskühlen zu lassen.

Ultraviolett-Belichtung

Zur Belichtung habe ich eine fotolithografische Anlage von SUSS MJB 3 (Hersteller KARL SUSS, USA) verwendet.

Die in der Anlage eingebaute Quecksilber-Ultraviolett(UV)-Lampe, $UV400$, besitzt eine Leistung von $350\,\mathrm{W}$. Das von der Lampe austretende UV-Licht enthält Wellenlängen von 350 bis $450\,\mathrm{nm}$, und deckt das zur Vernetzung der Fotoresist-Moleküle benötigte Wellenspektrum (eben 350 bis $450\,\mathrm{nm}$ nach Hersteller) ab. Das auf dem Substrat ankommende UV-Licht hat eine Intensität von 15 bis $25\,\mathrm{mW/cm^2}$ (Angabe des Herstellers). Die Belichtungsdosis hängt von der Dicke der Lackschicht ab. Bei einer Schichtdicke von $13\,\mu\mathrm{m}$ liegt die angemessene Belichtungszeit bei 22 Sekunden, was einer Dosis von 330 bis $550\,\mathrm{mJ}$ entspricht.

Die zu belichtende Probe wird auf die Edelstahl-Bühne des Masken-Aligners aufgelegt. Da die Probe transparent ist, wird das UV-Licht nach Passieren der Probe von der rauhen Oberfläche der Bühne reflektiert. Das reflektierte Licht führt zu einer schrägen Kanalwand auf dem Substrat (Abbildung 6.4 (a)). Um das Problem zu lösen, wird auf die Bühne eine schwarz lackierte

Aluminium-Platte gelegt, die das durchdringende Licht nahezu vollständig absorbiert. Ohne zurückreflektiertes UV-Licht wird die Kanalwand vollständig senkrecht (Abbildung 6.4 (b)).

SU-8 ist ein chemisch verstärkt funktionelles System. Bei der Belichtung werden geringe Mengen an Lewissäure in dem bestrahlten Gebiet erzeugt. Nach der Belichtung wird die Probe etwa eine Stunde relaxiert.

Post exposure bake

In diesem Schritt dient die vorher generierte Lewissäure als Katalysator für die Vernetzung der $SU-8$-Mokelüle. Die vollständige Vernetzung passiert bei der anschließenden Erwärmung, sogenannt „Post exposure bake “. Ähnlich wie beim „Softbake“ wird die Probe zuerst mild bei 50 °C für eine Minute temperiert, um einen Temperaturschock zu vermeiden. Anschließend wird sie 5 Minuten bei 90 °C gebacken, wobei SU-8 komplett vernetzt. Schon nach diesem Schritt lässt sich die Struktur in der SU-8-Schicht erkennen, weil sich durch Vernetzung der Brechungsindex der bestrahlten Zone ändert. Wie beim „Softbake“ wird die Probe im Anschluss durch Ausschalten der Heizplatte langsam gekühlt, um Spannungen abzubauen und Rissbildung zu vermeiden. Bevor die Struktur entwickelt wird, wird die Probe länger als 12 Stunden gelagert, wodurch Rissbildung im Fotolack minimiert wird [191].

Entwicklung der Mikrostrukur

Um die gewünschte Struktur zu generieren, muss unbelichtetes SU-8 von der Probe entfernt werden. Dieser Prozess wird Entwicklung genannt und wird mittels eines Entwicklers, häufig eines organischen Lösungsmittels, realisiert.

Ich habe $mr-Dev\ 600$ (micro resist technology GmbH, Berlin) als Entwickler benutzt. Während der Entwicklung wird die Probe in $mr-Dev600$ eingetaucht und darin ständig von Hand geschüttelt, um SU-8-Moleküle in hinreichendem Kontakt mit dem Lösungsmittel zu halten. Nach 60 Sekunden Entwicklung ist die erzielte Struktur entstanden. Unmittelbar danach wird die Probe mit Isopropanol abgespült, um das übrige Lösungsmittel wegzuwaschen. Durch Abblasen mit Stickstoff wird die Probe getrocknet. Da die Struktur in Experimenten langfristig (bis zwei Wochen) mit Wasser bzw. wässriger Lösung in unmittelbarem Kontakt bleiben muss, ist eine hohe Stabilität in wässriger Lösung erforderlich.

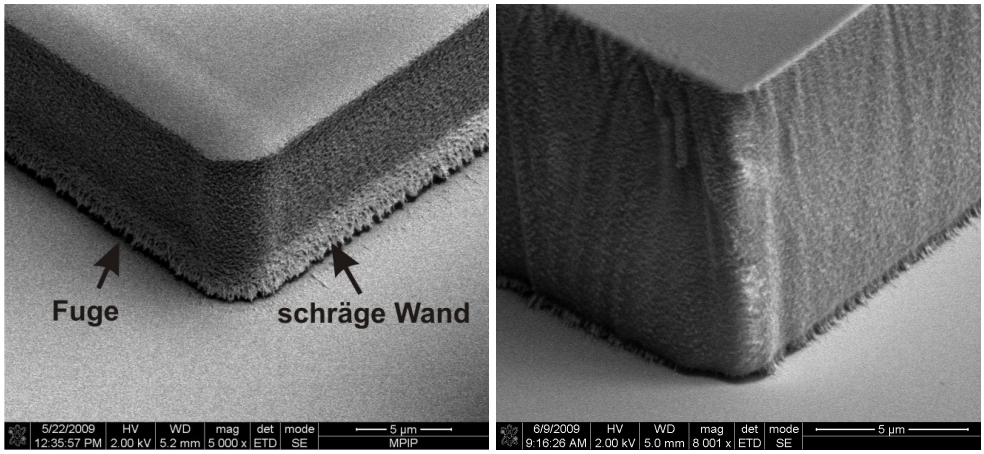
Hardbake

Nach der Entwicklung können Risse entstehen [191, 192]. „Hardbake“ hilft, den gerissenen Film auszuheilen (laut dem Hersteller), und die Lackschicht weiter zu stabilisieren. Zum „Hardbake“ der SU-8-Lage wird die Probe zuerst für eine Minute auf $50\,°\mathrm{C}$ dann für 5 Minuten auf $150\,°\mathrm{C}$ geheizt und dann langsam abgekühlt. Die Risse sind nach diesem Annealing nahezu ausgeheilt.

Die nach diesem Verfahren hergestellten SU-8-Filme hatten eine Dicke von etwa $13\,\mu\mathrm{m}$ nach Messungen mittels eines Alphastepper (KLA Tensor Corporation, USA).

Auswirkung der Relaxation und der schwarzen Unterlage

Bei der Optimierung der Herstellung von Mikrokanälen habe ich festgestellt, dass eine ausreichende Relaxationszeit für eine einwandfreie Geometrie der Kanäle erforderlich ist. Die Ursache ist die Reflexion des UV-Lichts von der Edelstahl-Bühne zurück in die Probe. In Abbildung 6.4 sind SEM-Aufnahmen zweier unterschiedlich verarbeiteter Kanäle dargestellt.



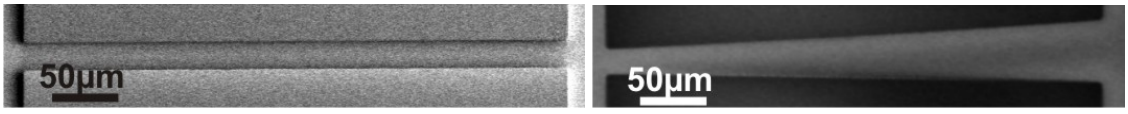
(a) (b)

Abbildung 6.4: Ergebnisse aus zwei verschiedenen Prozessen (SEM-Aufnahmen von zwei Kanalecken) (a) Ohne hinreichende Relaxation und schwarze Aluminiumunterlage, ist ein Schlitz zwischen SU-8-Film und Substrat entstanden und die untere Kanalwand ist schräg ausgerichtet (siehe die Markierung durch weiße Pfeile). (b) Relaxation des Films und Benutzung einer schwarzen Unterlage optimiert die Prozessierung des Kanals: die senkrechte Kanalwand haftet fugenfrei an dem Substrat.

Bei Herstellung des Kanals (a) betrug die Relaxationszeit nur wenige Minuten. Die dadurch entstandene Spannung führte zur Bildung einer Fuge zwischen Lackschicht und Substrat (Hö-

he < $1\,\mu\mathrm{m}$). Die Entstehung dieser Fuge bedeuet eine schlechte Anhaftung, die das Ablösen des SU-8-Films hervorrufte. Wurde das UV-Licht an der Grenzfläche der Edelstahl-Bühne reflektiert, so führte es nah am Glassubstrat zur Belichtung einer dünnen Lage außerhalb der zu belichtenden Zone. Dadurch entstand eine schräge Kante. Bei Prozessierung des Kanals (b) wurde die mechanische Spannung an der Grenzschicht durch genügend lange Relaxationszeit minimiert. Deshalb ist hier die Fuge fast geschlossen. Die Benutzung einer schwarzen Unterlage verbesserte ebenfalls das Ergebnis: Ohne reflektiertes UV-Licht bleibt die Kanalwand senkrecht.

Um den Einfluss verschiedener geometrischer Einschränkungen auf das kolloidale Verhalten zu untersuchen, wurden in den Experimenten viereckige und keilförmige Kanäle benutzt. Während ein viereckiger Kanal $20\,\mu\mathrm{m}$ breit ist, nimmt die Breite eines keilförmigen Kanals von $20\,\mu\mathrm{m}$ auf $50\,\mu\mathrm{m}$ zu. Beide Kanäle sind gleich hoch (etwa $13\,\mu\mathrm{m}$). Abbildung 6.5 (a) und (b) (Aufsichtbild) zeigen SEM-Aufnahmen beider Kanäle. Bei den Experimenten wanderten die Kolloide in der Längsrichtung durch die Kanäle.



(a) (b)

Abbildung 6.5: (a) SEM-Aufnahme eines viereckigen Kanals und (b) eines keilförmigen Kanals (Aufsicht)

6.3 Aufbau der EP-Zelle

In einer EP-Zelle befinden sich zwei Elektroden, die zum Anlegen elektrischer Spannung dienen. Diese Messzelle muss geschlossen sein, damit der durch Verdampfen des Mediums verursachte hydrodynamische Fluss die Bewegung der Kolloide nicht beeinflusst. Bei Verwendung von Mikrokanälen sollen sich die Kolloid nur in Längsrichtung (siehe Abbildung 6.5) bewegen. Mittels der Skizzen in Abbildung 6.6 beschreibe ich hier den Aufbau und die Anfertigungsprozesse einer EP-Zelle.

Ich habe Milli-Q-Wasser als suspendierendes Medium verwendet. Auch in vernetztes SU-8 dringt Wasser ein [193, 194]. Um dies zu vermeiden, wurde nach dem lithografischen Prozess $150\,\mathrm{nm}$ Silikat aufgesputtert (Abbildung 6.6 (a)). Der Literatur zufolge liegt das typische Zetapotential von Silikat/Glas bei $-50\,\mathrm{mV}$ bis $-100\,\mathrm{mV}$, abhängig von pH-Wert [104]. In Milli-Q-Wasser besitzt Silikat eine negative Oberflächenladung (etwa $-70\,\mathrm{mV}$ [104]). Die Wand eines SU-8-Kanals kann sich in wässrigen Lösungsmittel auch negativ aufgeladen. In chemisch neu-

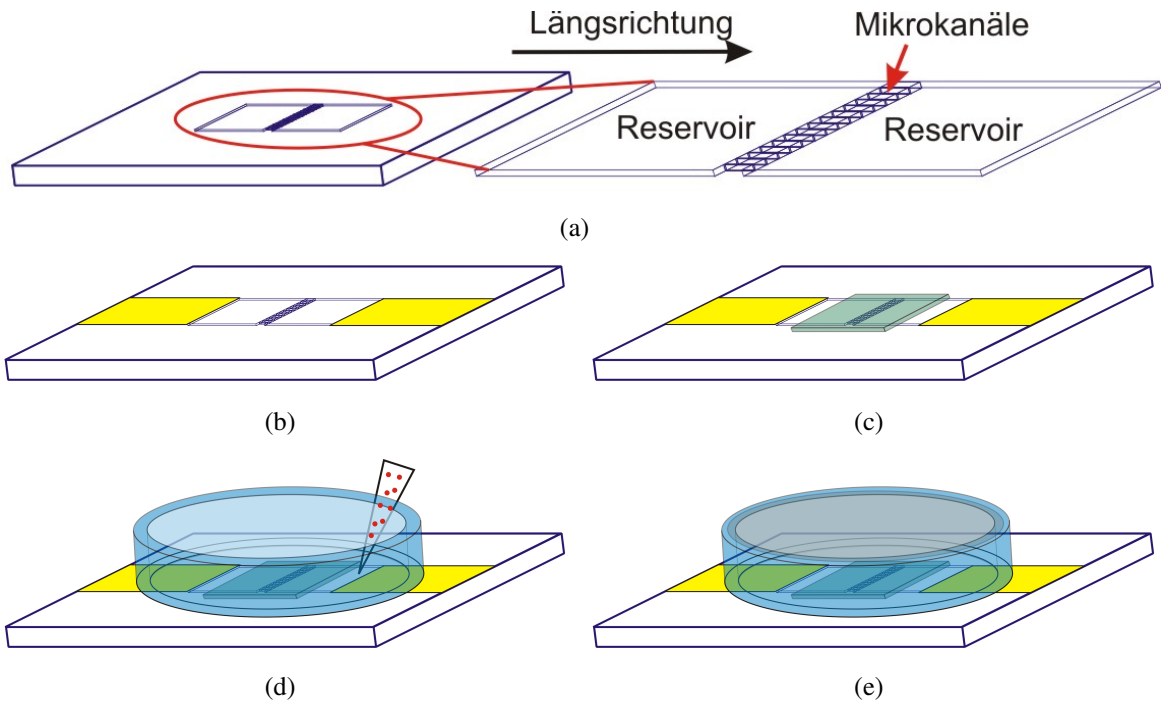


Abbildung 6.6: Skizze des Herstellungsprozesses einer EP-Zelle. (a) Strukturierte Probe mit einer dünnen Silikat-Lage ($150\,\mathrm{nm}$) Die Mikrokanälen und zwei Reservoirs befinden sich in der Mitte der Probe und sind auf der rechten Seite vergrößert dargestellt. (b) Goldelektroden werden bei einem Aufdampfprozess auf die Probe in Kontakt mit dem Reservoir deponiert. (c) Über die Kanäle wird ein Deckglasstück (ca. $4 * 6\,\mathrm{mm}^2$) mittels UV-Klebers geklebt. Dadurch wird die feldinduzierte Konvektion minimiert. (d) Mittels UV-Kleber wird ein Glasring auf das Substrat geklebt. Dann wird eine kleine Menge (ca. $2\,\mu\mathrm{l}$) kolloidale Suspension unter Benutzung der Kapillarkraft zwischen dem Deckglas und dem strukturierten Substrat gebracht. Anschließend wird das Medium in ein Reservoir befüllt. (e) Mit einem runden Deckglas wird die gesamte EP-Zelle durch Kleben verschlossen und damit Verdunstung verhindert.

tralen Lösungen kann sein Zetapotential z.B. $-70\,\mathrm{mV}$ erreichen. Die negativen Oberflächenladungen an der Wand verhindern das Festkleben der Kolloide, da die verwendeten Kolloide aufgrund der Epoxy-Gruppe ebenfalls negativ geladen sind (nach Angabe des Herstellers).

In Abbildung 6.6 (b) ist eine Probe mit Elektroden (gelbe Fläche) abgebildet. Die Elektroden bestehen aus Chrom und Gold. Dabei dient Chrom als Haftvermittler für Gold. Die beiden Schichten werden mittels entsprechender Maske thermisch aufgedampft, und besitzen eine Dicke von jeweils $2\,\mathrm{nm}$ bzw. $50\,\mathrm{nm}$.

Im Anschluss klebe ich ein kleines Deckglas mittels UV-Klebers auf die Probe (Abbildung 6.6 (c)). Ich habe hier UV-Kleber verwendet, welcher nach dem Aushärten wasserdicht ist. Da der UV-Kleber eine endliche Dicke besitzt, befindet sich das Deckgläschen etwas oberhalb

der Kanäle. In den so erschaffenen Tunneln wird die Kolloidmigration beobachtet. Auf beiden Seiten des Probenbereichs stehen Öffnungen für das Einfüllen der kolloidalen Suspension zur Verfügung. Das Deckglas verhindert Konvektion durch Anlegen eines elektrische Feldes oder vertikale Bewegung der Kolloide.

Im Anschluss (Abbildung 6.6 (d)) wird ein O-förmiger Glasring mittels UV-Kleber um das Deckglas auf der Probe geklebt. Dann werden etwa $2\,\mu\mathrm{l}$ kolloidale Suspension mittels einer Pipette (Eppendorf, Deutschland) zu einer Öffnung des Kolloidmigration-Raums gebracht. Kapillarkraft saugt die Suspension ein. Ungefähr $250\,\mu\mathrm{l}$ Wasser werden nun in den Glasring gefüllt, bis sich eine konvexe Oberfläche (Oberflächenspannung) ausgebildet hat. Ein rundes Deckglas wird von einer Seite oberhalb des Glasrings geschoben. Kapillarkraft bewegt das Deckglas auf die konvexe Oberfläche. Sorgfältig habe ich am Rand des Glasrings die restliche Lösung mittels Labortüchern abgesaugt, so dass keine Luftblase in der Messzelle entsteht. Nachdem das überschüssige Wasser verdunstet ist (dies kann mehrerer Minuten dauern), habe ich vorsichtig UV-Kleber an den Rand des O-Glasrings gegeben, und die Zelle mit UV-Kleber verschlossen.

Mittels SEM wurden Kolloide in einem Mikrokanal abgebildet (siehe Abbildung 6.7). In der getrockneten Probe lagerten sich die M450-Kolloide an der Kanalwand an.

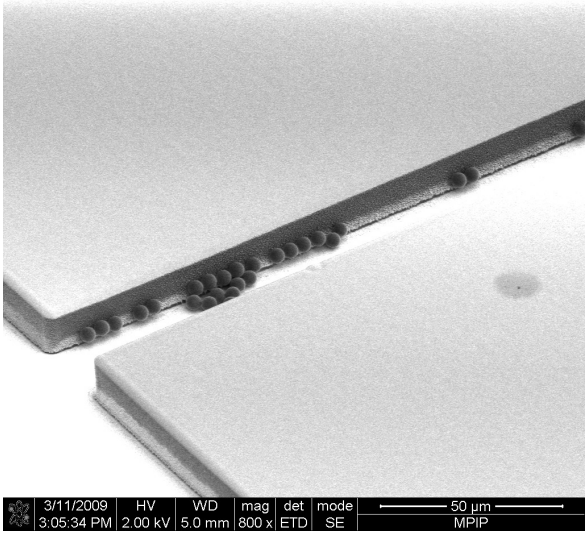


Abbildung 6.7: SEM-Aufnahme eines mit Kolloiden befüllten Kanals

6.4 Elektrisches Feld entlang des Kanals

Der Elektrodenabstand in der Zelle beträgt $7\,\mathrm{mm}$ (siehe Abbildung 6.8). Bei einer elektrischen Spannung von $1\,\mathrm{V}$ würde im Vakuum die elektrische Feldstärke bei ca. $0,14\,\mathrm{V/mm}$ liegen. Da sich die Kolloide sich in einer ionenhaltigen Lösung befinden, ist die Situation komplizierter.

Im Vergleich zu dem Elektrodenabstand (7 mm) kann die geringe Dicke des SU-8-Films (13 μm) vernachlässigt werden, sodass das elektrische Feld im Kanalbereich immer parallel zum Boden orientiert ist.

Beim Aufbringen der Au-Elektroden ist beachten, dass die Elektroden genau an den Reservoirkanten anschließen sollen. Um das Positionieren zu erleichtern, sind die aufgedampften AU-Filme breiter als die Reservoire (siehe Abbildung 6.8). Der Elektrodenabstand der Maske liegt ebenfalls bei 5 mm. Da die Reservoirkante den dünnen Goldfilm (50 nm) unterbricht, beträgt der tatsächliche Elektrodenabstand 7 mm, wie auch der Abstand zwischen den Reservoirkanten. Abbildung 6.8 zeigt die Geometrie von Kanälen und Reservoirs mit aufgebrachten Elektroden.

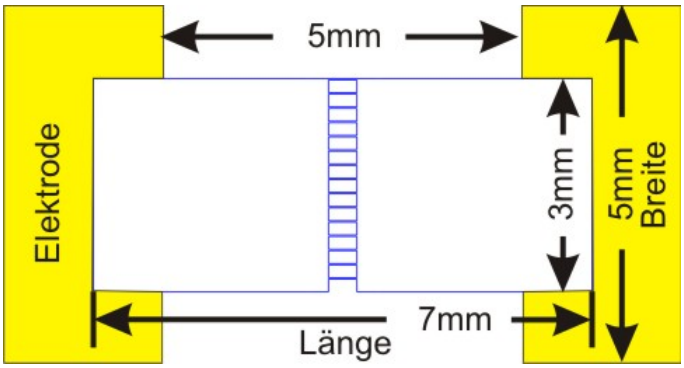


Abbildung 6.8: Reale Geometrie der Elektroden. Um Probleme mit der genauen Positionierung zu vermeiden, sind die Elektroden (5 mm) breiter als die Reservoirs (3 mm). Wegen der Reservoirkante beträgt der effektive Elektrodenabstand 7 mm

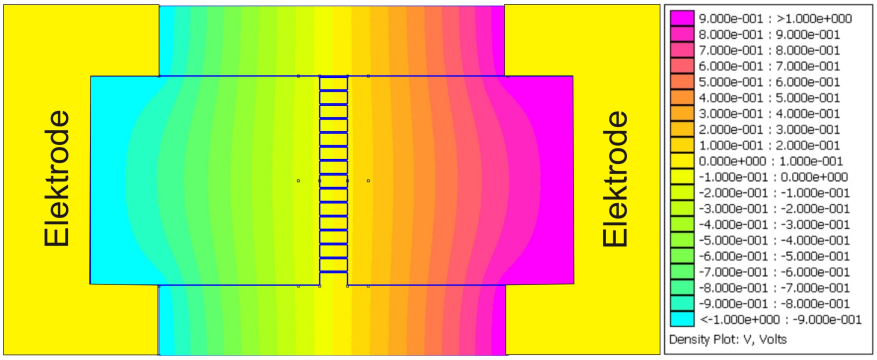


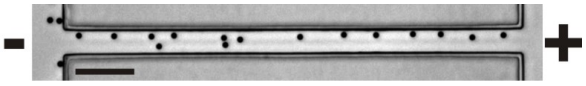
Abbildung 6.9: Elektrische Feldverteilung nach einer Simulation mittels FEMM. Das elektrische Feld entlang aller Kanäle ist trotz Variation des Elektrodenabstandes (siehe Abbildung 6.8) homogen.

Obwohl der Elektrodenabstand außerhalb der Reservoire nur 5 mm beträgt, d.h. am Ende des Reservoirs von 7 auf 5 mm abfällt (siehe Abbildung 6.8), ist das elektrische Feld in der

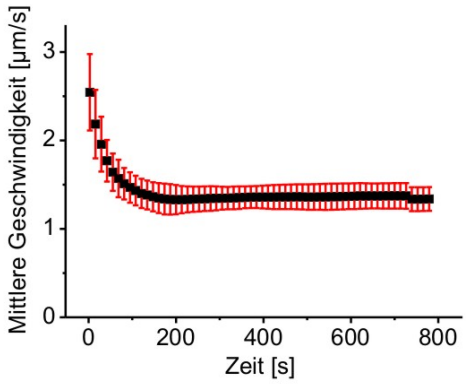
Nähe der Kanäle wegen der großen Elektrodenentfernung fast homogen. Da die Geometrie der klammerförmigen Elektroden die Feldverteilung beeinflusst, habe ich die Feldstärke im Bereich der Kanäle mittels FEMM simuliert (siehe Abbildung 6.9). Die Farbcodedarstellung zeigt, dass das elektrische Feld in allen Kanälen gleich ist.

6.5 Kolloide in rechteckigen Kanälen

Bei den folgenden Experimenten waren die negativ geladennen Kolloide M450 in Milli-Q-Wasser dispergiert (siehe Abbildung 6.10 (a)). Bei Anlegen einer elektrischen Gleichspannung von $2\,\mathrm{V}$ migrierten die Kolloid nach rechts zur Kathode. Die durchschnittliche Geschwindigkeit und die Standardabweichung sind in Abbildung 6.10 (b) gegen die Zeit dargestellt. Die Geschwindigkeit der Kolloide klingt in den ersten 200 Sekunden ab, während sie danach fast unverändert bleibt.



(a)



(b)

Abbildung 6.10: (a) Optische Aufnahme der Kolloide in einem rechteckigen Kanal. Die Kolloide wanderten nach rechts zu der Kathode. Die Skala steht für eine Länge von $50\,\mu\mathrm{m}$. (b) Zeitliche Entwicklung der gemittelten Kolloidgeschwindigkeit.

Die Migrationsrichtung der Kolloide bedeutet, dass die Kolloidbewegung hauptsächlich durch Elektroosmose verursacht wurde. Antrieb durch Elektrophorese hätte bewirkt, dass sich die negativ geladenen Kolloide zur Anode bewegen (siehe Kapitel 2.4.3). Angesichts der geringen Dicke des Flüssigkeitsfilms überwog hier die Elektroosmose die Elektrophorese. Die Elektroosmose spiegelt die Migration der Ionen nahe der geladenen Oberfläche wider.

6.5.1 Strommessung

Der Strom durch die gesamte EP-Zelle wurde gemessen, da eine Strommessung ausschließlich durch die Mikrokanäle aufgrund der komplexen Geometrie nicht möglich war.

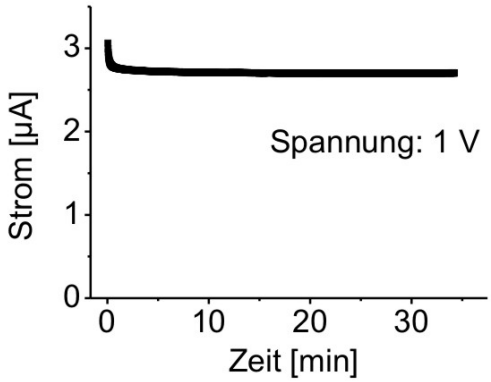


Abbildung 6.11: Strom-Verlauf einer EP-Messzelle

Bei der Strommessung wurde eine Gleichspannung von $1\,\mathrm{V}$ an die Messzelle angelegt. Die zeitliche Änderung des Stroms ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Der durch die Zelle fließende Strom nahm innerhalb den ersten hundert Sekunden signifikant ab, was zunächst durch den Aufbau der EDL erklärt werden kann. Danach fiel der Strom langsam ab, und blieb danach nahezu konstant. Das Ergebnis stimmt qualitativ mit der Geschwindigkeitsentwicklung der Kolloide überein (siehe Abbildung 6.10 (b)). Jedoch betrug der Stromabfall nur ca. $10\,\%$, während Geschwindigkeit um etwa $60\,\%$ abnahm. Dies könnte an der komplexen Zellgeometrie liegen. Der Strommessung wurde an der gesamten Messzelle durchgeführt, dagegen reflektiert die Geschwindigkeitsmessung an den Kolloiden nur die elektroosmotische Strömung unterhalb des Deckglases (siehe Abbildung 6.6). Während die Dicke des Flüssigkeitsfilms unterhalb des Deckglases etwa $13\,\mu\mathrm{m}$ beträgt, liegt diese oberhalb des Deckglases bei ca. $1,8\,\mathrm{mm}$.

Elektroosmose hat einen Einfluss auf die Kolloidgeschwindigkeit. Angenommen, die elektrische Spannung würde zunächst nicht abgeschirmt, dann betrüge die elektrische Feldstärke im Kanalbereich etwa $350\,\mathrm{V/m}$ (nach der Simulation mittels FEMM). Darüber hinaus setzen wir zur Vereinfachung das Zetapotential an der Silikat- und SU-8-Oberfläche jeweils auf $\zeta_W = -70\,\mathrm{mV}$, und das Zetapotential der Kolloiden wird hier vernachlässigt, da sie laut dem Hersteller nur schwach geladen sind. Die relative dielektrische Konstante ε_r von Wasser beträgt etwa 80, und seine Viskosität $\eta = 1\,\mathrm{mPa \cdot s}$. Nach $v_{EO} = -\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\zeta_W E}{\eta}$ (Gleichung 2.40) erhalten wir eine Geschwindigkeit der elektroosmotischen Strömung von ungefähr $17,5\,\mu\mathrm{m/s}$. Die Geschwindigkeitsbestimmung in der Anfangsphase ist durch die Zeitauflösung des Mikroskops limitiert (ca. 1 Bild pro 2 Sekunden). Da die M450-Kolloide schwerer als Wasser sind, sinken

sie nach unten. Sie können jedoch wegen der elektrostatischen Abstoßung die Oberfläche des Substrats nicht erreichen. So reichern sie sich in Bodennähe an. Die Flussgeschwindigkeit in Bodennähe ist aufgrund von Reibung erheblich kleiner, es bildet sich ein Flussprofil aus (vergleich Abbildung 2.8 in Kapitel 2). Daher beträg die gemessene maximale Kolloidgeschwindigkeit nur $5\,\mu\mathrm{m/s}$.

6.5.2 Äquivalente Leitung des dynamischen Models

Obige Experimenten zeigen, dass das elektrische Feld im Kanalbereich zeitlich nicht konstant ist. Dies kann durch eine EDL erklärt werden. Das physikalische Prinzip lässt sich durch ein einfaches Modell veranschaulichen (siehe Abbildung 6.12). Dabei wird der Einfluss der Oberflächenladungen der Kolloide vernachlässigt.

Abbildung 6.12: Ein physikalisches Modell der elektrophoretischen Zelle. Wenn eine elektrische Spannung angelegt wird, bildet sich eine EDL an den Elektroden aus (siehe Kapitel „Grundlagen“). In der Lösung zwischen den Elektroden sind freibewegliche Ionen (Anionen und Kationen) vorhanden.

Nach Anlegen einer elektrischen Spannung sind die Elektroden polarisiert. Wegen elektrostatischer Kraft sammeln sich die Anionen an der Anode, und die Kationen an der Kathode. Weiterhin werden die Anionen (Kationen) von der ersten Kationenlage (Anionen) angezogen. Bei Gleichspannung werden die Elektroden durch die EDL stark abgeschirmt, sodass das elektrische Feld abgeschirmt wird [115].

Vergleichbare Strommessungen wie in Abbildung 6.11 wurden von Lao et al. für eine Elektrolytlösung durchgeführt [113]. Ihre Messdaten wurden von Biernacki et al. in ihrer Arbeit dargestellt und analysiert (siehe die Datenpunkte „Reference“ in Abbildung 6.13, aus [115]).

In der Abbildung 6.13 lassen sich zwei Bereiche erkennen, die sich durch zwei exponentielle Kenntlinien beschreiben lassen. Um diese Stromentwicklung theoretisch zu beschreiben, schlugen Biernacki und seine Kollegen eine elektrische Ersatzschaltung für den durch ein elektrisches Feld induzierten Fluss vor [115] (siehe Abbildung 6.14(a)).

Diese Schaltung besteht aus 3 Widerständern (R_L und R_{EDL}) und 3 Kapazitäten (C_L und C_{EDL}), die die Lösung (L) und die zwei EDL berücksichtigt. Im niedrigen Frequenzbereich ist die Kapazität der Lösung C_L und der Widerstand der EDL R_{EDL} vernachlässigbar, so dass die

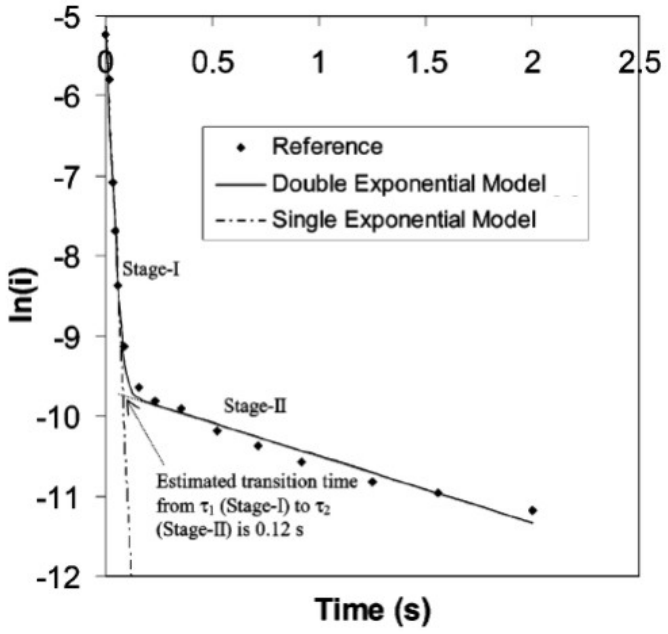


Abbildung 6.13: In der Abbildung ist ein zeitlicher Verlauf eines elektrischen Strom dargestellt. Diese Stromentwicklung lässt sich als zwei Bereiche unterteilen, die unterschiedlichen Zeitkonstanten für das Aufladen des Kondensators besitzen (Abbildung aus [115].)

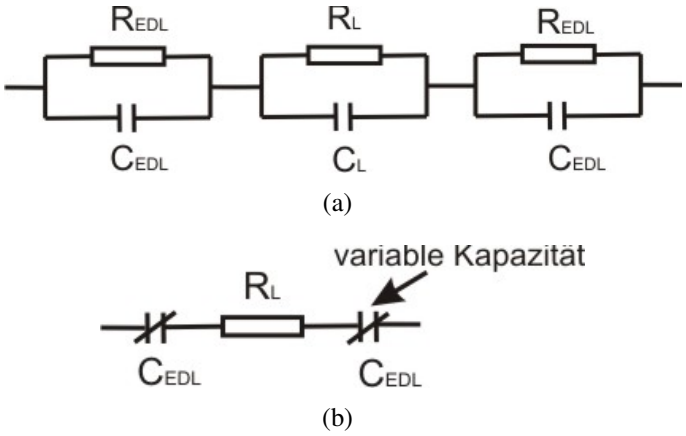


Abbildung 6.14: (a) Eine Ersatzschaltung für die EP-Zelle aus [115]. In diesem Modell wurden die Widerstände „R“und Kapazitäten „C“der Lösung („L“) und zweier EDL berücksichtigt. (b) Vereinfachung der Ersatzschaltung in Abbildung (a). Hier wird neues Symbol für variable Kapazität der EDL verwendet (auch aus [115]).

Ersatzschaltung weiter vereinfacht werden kann [115] (siehe Abbildung 6.14 (b)).

Im vereinfachten Modell in Abbildung 6.14 (b) ist die Kapazität der EDL durch eine variable Kapazität ersetzt. Dies geschieht aufgrund des dynamischen Aufbaus der EDL [113, 114, 115].

Nach Biernacki et al. besitzt in den oben genannten zwei Phasen der Stromentwicklung die Kapazität zwei Werte. Somit liegen bei der Messung zwei Zeitkonstanten $\tau = R_L C_{EDL}$ vor, und zwar in der ersten Phase $\tau = 0,02\,\mathrm{s}$ und in der zweiten Phase $\tau = 1,2\,\mathrm{s}$ (Übergangsbereich vernachlässigt, siehe [115]).

Der obigen Idee zufolge liegt nach der Strommessung in Abbildung 6.11 die Zeitkonstante der ersten Phase bei etwa $100\,\mathrm{s}$. Wenn der Auf- und Entladeprozess hinreichend schnell erfolgt, sollte der Strom nur wenig abfallen. Deshalb habe ich in den weiteren Experimenten der Gleichspannung U_{DC} eine Wechselspannung U_{AC} überlagert, mit $U_{DC} < U_{AC}$. Um den Aufbau einer EDL zu verhindern, habe ich bei $100\,\mathrm{Hz}$ gearbeitet. Abbildung 6.15 zeigt ein Messergebnis dazu.

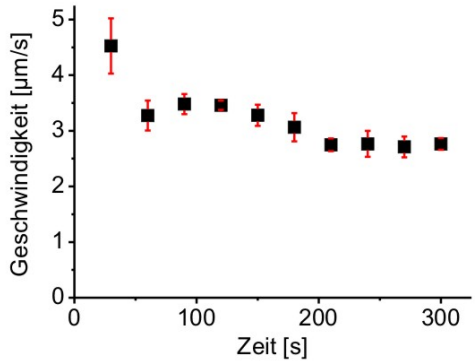


Abbildung 6.15: Der Geschwindigkeitsverlauf der Kolloide in einer Messzelle. Die dabei angelegte Spannung war eine Kombination von Wechselspannung ($4\,\mathrm{V}$, $100\,\mathrm{Hz}$) und Gleichspannung $2\,\mathrm{V}$.

Obwohl eine Kombination von Gleichspannung und Wechselspannung (jeweils $U_{DC} = 2\,\mathrm{V}$ und $U_{AC} = 4\,\mathrm{V}, 100\,\mathrm{Hz}$) benutzt wurde, nahm die Kolloidgeschwindigkeit zeitlich ab. Dies lässt sich durch das elektrische Schaltungsmodell aus [115] nicht erklären, und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter studiert.

6.6 Kolloide in keilförmigen Kanälen

6.6.1 In Gravitationsfeldern

Bei Untersuchung in keilförmigen Kanälen wurde zunächst das Verhalten im Gravitationsfeld beobachtet. Um die Kolloide unter Gravitation durch Kanäle wandern zu lassen, wurde der experimentelle Aufbau um 4° gekippt. Aufgrund der Gravitation bewegten sich die Kolloide nach unten.

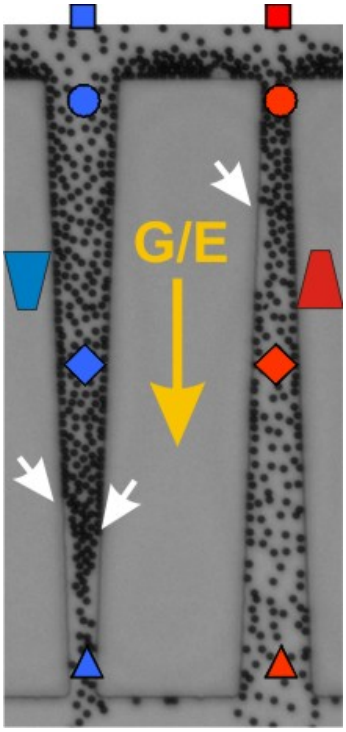


Abbildung 6.16: Aufsicht der Kolloidposition in keilförmigen Kanälen. Das blaue und rote Trapez auf der linken und der rechten Seite dieser Abbildung stehen hier sowie in den weiteren Diskussionen jeweils für sich verjüngendes und sich verbreiterndes Kanal. Dabei wanderten Kolloide bei Kippung des Versuchsaufbaus durch die Kanäle nach unten (siehe gelben Pfeil). Die Anzahl, die Dichte, sowie die Migrationsgeschwindigkeit der Kolloide wurden an den markierten Stellen vermessen (siehe Abbildung 6.17 bis 6.19). Die weißen Pfeile markieren die Positionen, unterhalb deren sich die Kolloide von der Kanalwand lösten und einer kollektiven Strömung folgten.

In Abbildung 6.16 sind magnetische Kolloide M450 (schwarze Punkte) in zwei Kanälen zu sehen, die sich jeweils in Bewegungsrichtung verjüngen (links) oder verbreitern (rechts). In diesem Abschnitt steht ein blaues Trapez für sich verjüngende Kanäle, und ein inverses rotes Trapez für sich verbreiternde Kanäle. Da die Kanalwände die Bewegung behindern, sammelten sich dort die Kolloide. Die Kolloide blieben jedoch nicht an diesen Kanalwänden hängen, sondern traten langsam in die Kanäle ein.

In der Abbildung sind mehrere Stellen markiert, und zwar im linken Kanal durch blaue Symbole und im rechten durch rote Symbole. Diese Stellen stehen jeweils für einen Bereich mit einer Tiefe von ca. $50\,\mu\mathrm{m}$ und einer Breite von ca. $100\,\mu\mathrm{m}$. Verschiedene Orte sind durch verschiedene Symbole markiert: vor dem Eindringen in den Kanal mit einem Quadrat, am Eingang, in der Mitte und am Ausgang eines Kanals jeweils mit einem Kreis, Raute bzw. einem Dreieck.

An diesen Stellen wurden die Geschwindigkeit und Packungsdichte der Kolloide gemessen. Die Kolloide direkt neben der Kanalwand bewegten sich aufgrund der Reibung sehr langsam. Diese langsame Bewegung stört die Beschreibung der Fließgeschwindigkeit und wurde deshalb bei der Geschwindigkeitsanaylse hier sowie in dem kommenden Abschnitt nicht berücksichtigt. Die berechneten Geschwindigkeiten sind in Abbildung 6.17 dargestellt.

An den durch weiße Pfeile markierten Stellen entfernte die Strömung die Kolloide von der Kanalwand. In dem sich verbreiterden Kanal konnten die Kolloide ca. $55\,\mu\mathrm{m}$ weiter in Bewegungsrichtung wieder der Wand annähern.

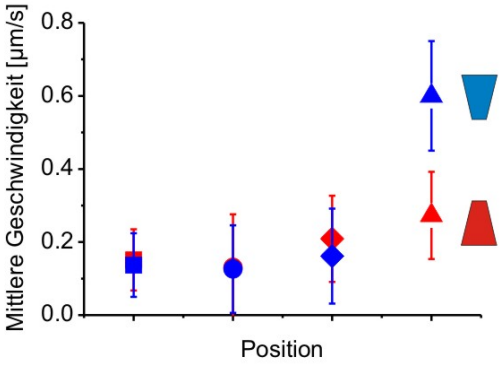


Abbildung 6.17: Dargestellt ist die Geschwindigkeit der Kolloide gegen ihre Position. Diese Geschwindigkeit nimmt beim Durchgang des Kanals zu, hängt aber auch von der Form des Kanals ab.

Bevor die Kolloide in die Kanäle eintreten, bewegen sich die Kolloide mit einer Geschwindigkeit von etwa $0,15\,\mu\mathrm{m/s}$ im Reservoir (Abbildung 6.17). Am Eingang der Kanäle ändert sich die durchschnittliche Geschwindigkeit kaum. In Kanälen sinkt die gesamte Anzahl der Kolloide aufgrund ihrer Sammlung an den Kanalwänden. Deshalb ist die Geschwindigkeitsabweichung in den Kanälen größer als außerhalb der Kanälen (siehe Quadrate in Abbildung 6.17). Die Geschwindigkeit der Kolloide nimmt bei Durchlaufen des Kanals stetig zu, sowohl in sich verengenden Kanälen (rote Datenpunkte) als auch in sich verbreiternden Kanälen (rote Datenpunkte). Eine dramatische Zunahme der Geschwindigkeit tritt am Ausgang sich verengender Kanäle auf, wo die Kolloide am schnellsten migrieren.

Abbildung 6.18 (a) zeigt die zeitliche Entwicklung der Anzahl der Kolloide an verschiedenen Positionen des enger werdenden Kanals. Vor dem Kanal (Quadrat) nimmt die Anzahl Kolloide im Laufe der Zeit ab. Sie variiert im Eingangsbereich des Kanals (Kreis), nimmt allerdings nicht ab, da die auf der Kanalwand gestapelten Kolloide ständig in den Kanal fließen. Die geringste Anzahl der Kolloide findet man im Ausgangsbereich, was an Hindernis der Kanalverengung liegt. Die zeitliche Entwicklung der Packungsdichte an den entsprechenden Positionen

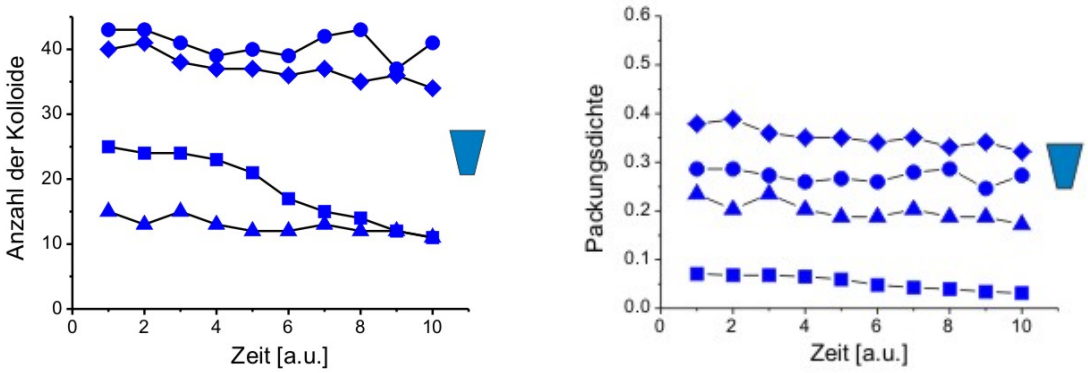


Abbildung 6.18: In (a) und (b) ist die Anzahl der Kolloide sowie die Packungsdichte an verschiedenen Positionen im Kanal mit abnehmender Breite geplottet.

ist in Abbildung 6.18 (b) dargestellt. Bevor die Kolloide in die Kanälen eintreten (Position mit Quadrat gekennzeichnet), ist die Packungsdichte am niedrigsten. Bereits im Eingang zum Kanal (Position durch Kreis markiert) hat die Kolloidkonzentration aufgrund der hineinfließenden Kolloide signifikant zugenommen. Sie nimmt bei weiterer Verengung zu, fällt jedoch im Ausgangsbereich wieder ab, während die Kolloidgeschwindigkeit signifikant ansteigt. Der Analyse zufolge erreicht die Packungsdichte der Kolloide im verjüngenden Kanal direkt über der durch weiße Pfeile markierte Stelle seinen maximalen Wert von bis $44\,\%$. In einem anderen Versuch beträgt die entsprechende Packungsdichte $32\,\% - 36\,\%$.

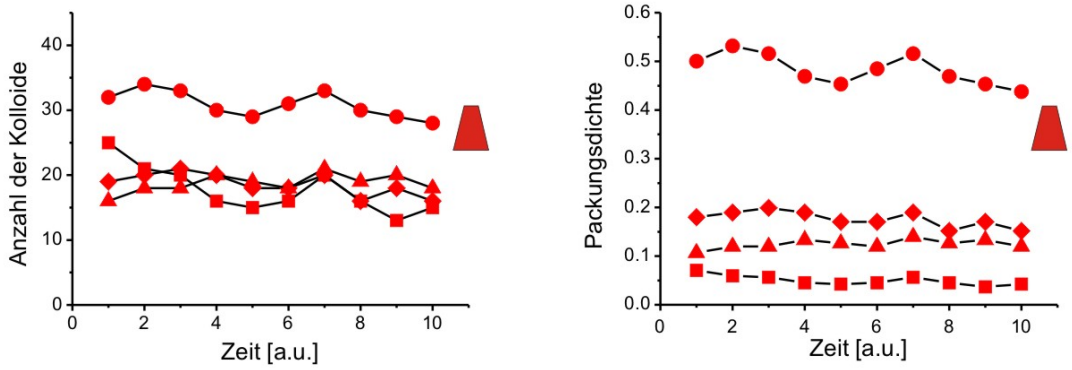


Abbildung 6.19: In (a) und (b) ist die Anzahl der Kolloide sowie die Packungsdichte an verschiedenen Positionen im Kanal mit zunehmender Breite geplottet.

Abbildung 6.19 (a) zeigt die zeitliche Entwicklung der Anzahl der Kolloide im breiter werdenden Kanal. Im Eingangsbereich des Kanals findet man die größte Anzahl Kolloide. Dies resultiert ebenfalls aus der Kolloidanhäufung an der Kanalwand. Auch die größte Packungsdichte der Kolloide befindet sich im Kanaleingang. Sie ist dank ihres schmaleren Eingangs von

$20\,\mu\mathrm{m}$ und trotz der kleineren absoluten Anzahl der Kolloide (bis 33) signifikant größer als die im Eingangsbereich des enger werdendes Kanals und erreicht Werte von bis ca. $53\,\%$. Bei Durchgehen durch den Kanal nimmt die Kolloidkonzentration ständig ab.

Die Entwicklung der Kolloidbewegung muss in den keilförmigen Kanälen in Kombination mit der Kolloidkonzentration betrachtet werden. Die schweren Kolloide M450 rollen im Gravitationsfeld nach unten. Dies löst eine entgegengesetzte Bewegung des Wassers aus, da das gesamte Volumen in der Zelle konstant bleibt. Das Wasser fließt zwischen den Kolloiden hindurch. Bei einer Verengung des Kanals erhöht sich die Packungsdichte der Kolloide. Kolloide und Lösungsmittel können sich schneller bewegen, wenn die Kolloidbewegung kollektiv der Strömung folgt. Somit bleibt das gesamte System in einer günstigsten Lage als sonst. Diese Situation ähnelt der in Kapitel 4 diskutierten Instabilität der Kolloide. Hier wird die Kolloidbewegung durch Gravitation angetrieben. Bei Erhöhung der Packungsdichte der Kolloide nimmt die Volumenkraft entsprechend zu. Wird ein Grenzwert der Volumenkraft erreicht, dann tritt eine instabile Kolloidmigration auf. Diese Instabilität wurde sowohl in den verjüngenden als auch in den sich verbreiterden Kanälen beobachtet. Falls die Kolloidkonzentration hinreichend zum Anschalten der Instabilität ist, entfernen sich die Kolloide von der Kanalwand (markiert durch weiße Pfeile in Abbildung 6.16). In den oben beschriebenen Experimenten ist dazu eine Kolloidkonzentration von $32\,\%$ hinreichend. Da die Geschwindigkeit und Konzentrationsänderung der Kolloide von der Schrägheit der Kanalwand abhängig sein muss, sollte die Anfangsposition der Instabilität sich entsprechend verschieben, wenn die Schrägheit, die Packungsdichte der Kolloide oder die Kolloidgeschwindigkeit verändert wird. Die Ansammlung der Kolloide in der Mitte des Kanals wird durch die Gegenströmung von Wasser entlang der Wände unterstützt. Die Wasserströmung führt ebenfalls zu einer erhöhten Kolloidkonzentration an der Wände an solchen Orten (markiert durch weiße Pfeile in Abbildung 6.16, was die Instabilität der Kolloidbewegung garantiert.

Bei der Instabilität in sich verbreiternden Kanälen konnten die Kolloide nach einer Strecke wieder in der Nähe der Kanalwand migrieren, wo die Kolloidkonzentration nicht hinreichend hoch war. In sich verjüngenden Kanälen ist die Länge dieser Strecke größer. Diese Länge scheint, von der Migrationsgeschwindigkeit der Kolloide abzuhängen: je schneller die Kolloide wandern, desto länger ist diese Strecke. Außerdem müsste die Länge dieser Strecke auch von der Kolloidkonzentration vorne in der Bewegungsrichtung abhängen, die das Weiterkommen der instabilen Kolloidbewegung behindert.

Im Folgenden vergleiche ich die Geschwindigkeit im Kanal mit der im Reservoir (Quadrat), die als ungestört angesehen werden kann. Die Bewegung einzelner Kolloide im Reservoir wird durch die effektive Gravitationskraft verursacht:

$$G_{Eff} = (\rho_K - \rho_M) V_K g sin(\alpha) \tag{6.1}$$

Hier bezeichnet G_{Eff} die effektive Gravitationskraft, α den Neigungswinkel. V_K steht für das Volumen eines Kolloids, und ρ_K sowie ρ_M jeweils für die Dichte des Kolloids und des Wassers.

Dieser effektiven Gravitationskraft wirkt die Stokes-Reibung entgegen. Es gilt dann: $G_{Eff} = 6\pi r\eta v$ (siehe „Grundlagen“). Damit sollte sich ein magnetisches Kolloid bei einer Neigung von 4° mit einer Geschwindigkeit von ca. $0,5\,\mu\mathrm{m/s}$ bewegen. Dieser Wert ist deutlich größer als der aus den experimentell Experimenten gemessene ($0,15\,\mu\mathrm{m/s}$). Die Abnahme der Geschwindigkeit könnte durch die Reibung der Flüssigkeit am Boden hervorgerufen werden. An der Oberfläche des Bodens ist die Geschwindigkeit der Flüssigkeit Null. Obwohl die Kolloide wegen der Coulomb-Kraft den Boden nicht berühren, bremst die Kanalwand die Bewegung ab.

6.6.2 In elektrischen Feldern

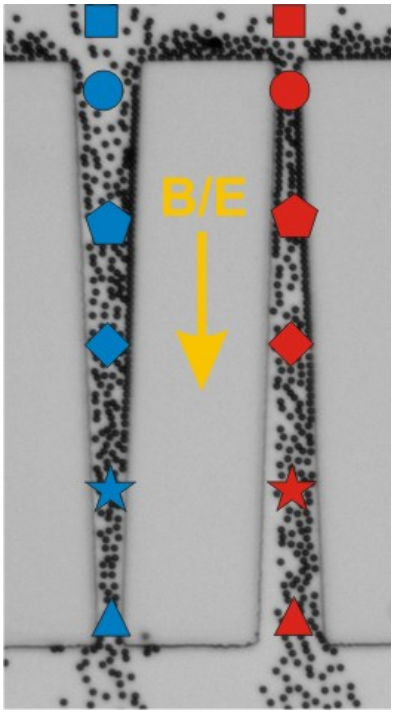


Abbildung 6.20: Hier ist eine Aufnahme für Kolloidmigration im Kanal gezeigt. Die Kolloide folgen dabei dem elektroosmotischen Fluss des Wassers (siehe Text). Die Richtung des elektrischen Feldes und der Strömung ist durch einen gelben Pfeil gekennzeichnet.

Im folgenden Experiment wurde die Kolloidbewegung durch Elektroosmose in sich verbreiternden und verjüngenden Kanälen untersucht. Eine Momentaufnahme ist in Abbildung 6.20

dargestellt. Die Bewegungsrichtung der Kolloide zeigt nach unten (siehe den Pfeil). Bei der Analyse sind verschiedene Stellen betrachtet, die ebenfalls für einen Bereich mit identischer Tiefe und Breite stehen wie im letzten Abschnitt. In dem breiter werdenden Kanal migrieren die Kolloide entlang der rechten Kanalwand.

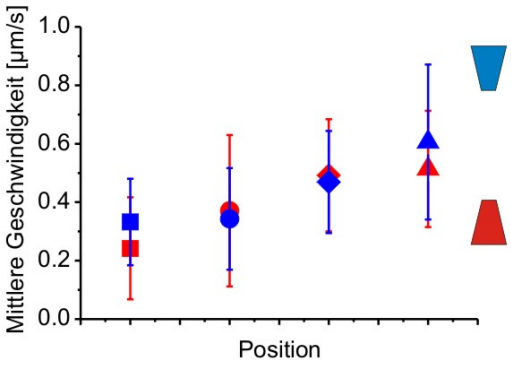


Abbildung 6.21: Die Kolloidgeschwindigkeit steigt entlang des Kanals in Flussrichtung an.

In Abbildung 6.21 ist die mittlere Geschwindigkeit der Kolloide an einigen markierten Positionen (siehe Abbildung 6.20) dargestellt. Die Migrationsgeschwindigkeit steigt in beiden Kanalformen kontinuierlich an.

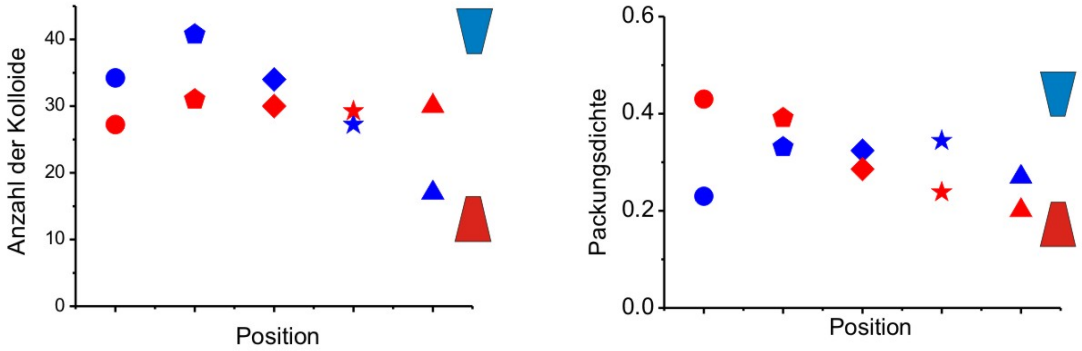


Abbildung 6.22: (a) Die Anzahl und (b) die Packungsdichte entlang des Kanals. Die Packungsdichte der Kolloide entlang des verbreiternden nimmt Kanals ab, dagegen ändert sich sie im verengenden Kanal nur zu Beginn und Ende des Kanals..

Abbildung 6.22 (a) und (b) zeigen jeweils die Änderung der Anzahl und die Konzentration der Kolloide entlang der Kanäle. Bei der Elektroosmose bewegen sich die Kolloide mit der Wasserströmung mit. Das momentane Flußvolumen wird durch die Kanalbreite limitiert, so dass die Anzahl der Kolloide bei Kanalverengung absinkt. Die gleichzeitige Abnahme der

Kanalbreite und der Anzahl der Kolloide führt zu weniger Änderung der Kolloidkonzentration entlang des Kanals. Dagegen bleibt in breiter werdenden Kanälen die Anzahl der Kolloide fast unverändert, so dass die Packungsdichte der Kolloide bei Kanalverbreiterung abfällt. Aufgrund der kleinen Diffusionskonstante und der Trägheit der Kolloide sind Wassermoleküle viel mobiler als Kolloide. Aus diesem Grund wird bei Kanalverbreiterung die Bewegung des Wassers viel mehr begünstigt, während Kolloide und Wasser beiden durch Kanalverengung behindert werden können. Die oben genannte Begünstigung der Wasserströmung erlaubt das Wasser, den Zwischenraum bei Kanalverbreiterung schnell zu füllen, so dass die Kolloidkonzentration abnahm. Dies sollte auch dazu beitragen, dass die Kolloidbewegung zu einer Seite geschoben wurde, wie Abbildung zeigt.

Bei der durch Elektroosmose angetriebenen Kolloidmigration bewegen die Kolloide mit dem Wasser mit. Deshalb besteht keine Gegenströmung. Das ist der Grund dafür, dass die Kolloide am Ausgang sich verbreiternder Kanäle keine zentrale Strömung gebildet haben (Im Gegensatz zu Abbildung 6.16). Die Strömung der kolloidale Suspension muss seinen Ausgang finden, der sich am Ende des Deckglases befinden soll (siehe Abbildung 6.6(c)). Hierbei müsste eine Gegenströmung oberhalb des Deckglases existieren, wodurch das gesamte Flüssigkeitsvolumen in der EP-Zelle konstant gehalten wird.

6.7 Diskussion und Zusammenfassung

In diesem Arbeitsblock habe ich die Kolloidbewegung und -verteilung in Wasser in Mikrokanälen untersucht, die aus dem Fotoresist SU-8 hergestellt wurden. Der Durchmesser der verwendeten Kolloide ($4,4\,\mu\mathrm{m}$) erfordert eine noch höhere Kanalwand, um die Bewegung der Kolloide auf das Innere des Kanals zu beschränken. Den Herstellungsprozess dieser Mikrokanäle habe ich zunächst optimiert.

Für die Erforschung des Kolloidverhaltens habe ich eine elektrophoretische/-osmotische Zelle entwickelt, die mit einer kolloidalen Suspension gefüllt wird. Dank eines Deckgläschens über den Mikrokanälen sind überlagerte elektrokinetische Effekte wie z.B. elektrische Konvektion weitergehend unterdrückt. Durch Aufbringen von Gold-Elektroden ist eine Untersuchung in elektrischen Feldern möglich. Eine numerische Simulation zeigt, dass das elektrische Feld im Bereich der Kanäle sehr homogen ist.

Bei Untersuchung der Bewegung und Verteilung der Kolloide wurden Kanäle mit rechteckiger oder keilförmiger Form eingesetzt.

Die Kolloidgeschwindigkeit sank innerhalb der ersten hundert Sekunden schnell ab. Im Anschluss blieb die Kolloidgeschwindigkeit innerhalb der Beobachtungszeit (bis zu 15 Minuten) fast konstant (beobachtet in rechteckigen Kanälen). Die Abnahme der Kolloidgeschwindigkeit

ist verursacht durch eine Abschirmung des elektrischen Feldes, was durch Strommessungen bestätigt wurde. Die Reduzierung des elektrischen Feldes habe ich mittels Theorie der EDL sowie einer Ersatzschaltung interpretiert. Eine Wechselspannung mit einer größeren Amplitude als die Gleichspannung reduzierte den Einfluss der EDL.

In den keilförmigen Kanälen sind die Geschwindigkeit und Packungsdichte der Kolloide abhängig von der Position und der Kanalform (verjüngende bzw. verbreiternd). Im Gravitationsfeld wandern die Kolloide durch die Kanäle. Sie werden in beiden Kanalformen zunächst beschleunigt. Am Ausgang sich verengender Kanäle erhöht sich die Kolloidgeschwindigkeit dramatisch. Da im Gleichgewicht der Durchfluss der Kolloide konstant bleibt, nimmt in sich verjüngenden Kanälen die kolloidale Konzentration bei Erhöhung der Migrationsgeschwindigkeit nicht weiter zu. Die höchste Kolloidpackungsdichte wurde im Eingang des sich verbreiternden Kanals gefunden. Aufgrund ihrer kleinen Dimension wird die Kolloidkonzentration stark durch an der Kanalwand kommenden Kolloide beeinflusst. Im weiteren Verlauf im Kanal fällt die Kolloidkonzentration ab.

Bei hinreichender Kolloidkonzentration wird der Zwischenraum für die Gegenströmung des Wassers stark reduziert. Das führt dazu, dass das Strömungsfeld instabil wird gegen eine Separation der Wasserströmung (entlang der Wände) und der Kolloidmigration. Dieses Phänomen wurde sowohl in sich verjüngenden Kanälen als auch in sich verbreiternden Kanälen beobachtet. Ich erkläre dies mittels der Volumenkraft bei hinreichender Kolloidkonzentration. Zum Anschalten der instabilen Kolloidbewegung ist eine kritische Packungsdichte erwartet, welche von der effektiven Gravitation bestimmt werden sollte. Aus Zeit Gründen konnte diese Frage in diesem Projekt nicht weiter verfolgt werden, könnte aber von einem Nachfolger aufgegriffen werden.

Im Reservoir bewegten sich die Kolloide langsamer als theoretisch erwartet. Dies sollte durch die Reibung der Flüssigkeit an der Oberfläche des Substrats hervorgerufen werden.

Auch beim Transport der Kolloide durch den elektroosmotischen Fluss nahm ihre Geschwindigkeit entlang des Kanals zu, sowohl in sich verjüngenden als auch in sich verbreiternden Kanälen. Die Packungsdichte veränderte sich bei Verengung des Kanals wenig, während sie bei Verbreiterung des Kanals fast linear abnahm. Ich erkläre dies mittels der kleinen Diffusionskonstante und der großen Trägheit der Kolloide.

Bei Variation der Oberflächenladungsdichte der verwendeten Materialien (Kolloide, Glas und Silikat) lassen sich die Wechselwirkung zwischen Kolloiden und der Kanalwand manipulieren, so dass sich das kolloidale Verhalten entsprechend ändern soll. Aufgrund der Limitierung der vorhandenen Messapparturen ließen sich die entsprechenden Zeta-Potentiale der Substanzen bei Durchführung dieser Arbeit nicht messen. In einem weiterentwickelten Aufbau sollten diese Potentiale jedoch im Prinzip meßbar sein. Mit diesen Kenntnissen kann z.B. das Geschwin-

digkeitsprofil im Kanal simuliert werden, in dem man geladene Kolloide als Punktladungen betrachtet [195].

Die Kolloidbewegung und -Verteilung zeigt interessante Abhängigkeit von der Kanalform, sowohl in Gravitationsfeldern als auch in elektrischen Feldern. Nach dieser Beobachtung kann man Kolloide in verschiedenen Kanälen studieren, um z.B. die Bewegung von Kolloiden in komplexen Situationen z.B. in der Mikrofluidik zu verstehen.

7 Zusammenfassung

Kolloide sind wichtige Werkstoffe und finden viele Anwendungen, sowohl im Alltagsleben als auch in der Forschung und Entwicklung.

In der anwendungsorientierten Forschung werden Kolloide beispielsweise benutzt, um Hybridmaterialien mit besonderen Eigenschaften herzustellen. In der Optik versucht man, z.B. photonische Kristalle und Bandpässe für Lichtstrahlen aus Kolloidkristallen herzustellen. Elektrophoretische Bildschirme aus geladenen Kolloide sind bereits auf den Markt eingeführt werden. Aus Nanopartikel sollte man in der Zukunft leistungsfähigere Festplatten anfertigen. In der Fahrzeugindustrie werden elektrisch bzw. magnetisch schaltbare Dämpfer, die kolloidale Suspensionen enthalten, ebenfalls eingesetzt. In der Mikrofluidik ist man bereits in der Lage, verschiedene Partikel bzw. Zellen voneinander zu separieren. Noch zahlreichende Anwendungen von Kolloiden werden von Menschen entdeckt werden.

In der Grundlagenforschung bilden kolloidale Suspensionen wichtiges Modellsystem für atomare Systeme. Durch Untersuchung an kolloidalen Suspensionen erwartet man, Vorgänge auf atomarer Skala besser zu verstehen, z.B. die Phasenübergangsdynamik, die sich in atomaren Systemen zeitlich und räumlich nicht auflösen lässt. In kolloidalen Systemen sind jedoch die Längen- und Zeitskalen um eingige Größenordnungen verschoben und somit im beobachtbaren Bereich.

Im Vergleich zu atomaren Systemen lassen sich Kolloid-Kolloid-Wechselwirkungen durch chemische sowie physikalische Verfahren manipulieren, sodass man das Phasenverhalten kolloidaler Suspensionen gezielt steuern kann. Auch kann man mittels externer Felder sowohl die Bewegung als auch die Wechselwirkung der Kolloid kontrollieren. Externe Felder können elektrische oder magnetische Felder sein, auch geometrische Einschränkungen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit habe ich kolloidale Suspensionen in externen elektrischen und magnetischen Feldern untersucht. Nach dem Prinzip der Dielektrophorese kann ein inhomogenes elektrisches Feld dielektrische Kolloide in Bewegung bringen. Um die Kolloidkonzentration mittels elektrischer Felder zu steuern habe ich dielektrophoretische Flasche als nützliches Werkzeug. In einer DEP-Flasche koexistieren bei angelegter Spannung drei Zonen, die durch eine hohe homogene, inhomogene bzw. niedrige (bis zu Null) homogene Feldstärke charakterisiert sind. Dies erlaubte auch, das kolloidale Verhalten unter verschiedensten Feldbedingungen zu studieren.

Zunächst habe ich in hohen Feldgradienten die Bewegung der PMMA-Kolloide bei relativ niedriger Kolloidkonzentration (<20 %) in dichteangepasstem Lösungsmittel untersucht (Kapitel 4). Aufgrund der inhomogenen Feldverteilung an den Elektrodenrändern wurden die PMMA-Kolloide durch Dielektrophorese in Bewegung gebracht. Die ortsabhängige DEP-Kraft führt zu eines ortsabhängigen Migrationsgeschwindigkeit der Kolloide. Am Rand der Elektroden erreicht die DEP-Kraft ihr Maximum. Da sich langsamer bewegende Kolloide den sich schneller bewegenden nicht folgen können, bildet sich eine an Kolloiden veramte Zone im Bereich der hohen Feldgradienten. Im Verlauf der zeitlichen Entwicklung der Verarmungszone sinkt die Kolloidkonzentration in dieser Zone kontinuierlich ab. Dies bewirkt, dass auf der Seite hoher Feldstärke, wo die Kolloidkonzentration größer ist, die Volumenkraft der Dielektrophorese die in der Verarmungszone überschreitet. Dies gilt als erforderliche Bedingung für einer instabile hydrodynamische Bewegung und führt dazu, dass beim Durchwandern der Verarmungszone die Kolloidbewegung eine wellige Instabilität ausbildet. Diese Instabilität ähnelt der Rayleigh-Taylor-Instabilität und sollte nach der theoretischen Analyse durch hydrodynamische Strömungen verursacht werden. Die Feldfrequenz (f > 100 kHz) beeinflusst die Ausbildung der Verarmungszone sowie die Entwicklung der Instabilität kaum. Im Vergleich dazu ist die Feldstärke für beide von Bedeutung: je stärker das Feld ist, desto schneller entwickelt sich die Verarmungszone, und damit die Instabilität. Unterhalb einer gewissen Feldstärke konnte keine Instabilität beobachtet werden. Dies kann durch dissipative Mechanismen in der kolloidalen Suspensionen erklärt werden. Während ein Konzentrationsabfall der Kolloide durch DEP aufgebaut wird, wirkt die Diffusion dieser Konzentrationsinhomogenität entgegen und die Viskosität behindert jegliche hydrodynamische Strömung. Deshalb kann eine Instabilität nur beobachtet werden, wenn die (in Bewegungsrichtung sich verengende oder erweiternde Kanäle) DEP-Kraft den beiden dissipativen Mechanismen überwiegt. Die Wellenlänge der instabile Bewegung hängt weder von der Feldstärke noch von der Feldfrequenz ab, sondern scheint, durch die Zellendicke bestimmt zu werden, der kleinsten Dimension der DEP-Flasche.

Diese Kenntnisse über Kolloidmigration in hohen Feldgradienten ergänzen unsere Kenntnisse über Nichtgleichgewichtsphänomene in kolloidalen Suspensionen.

Hohe elektrische Feldgradienten ermöglichen, Kolloidmigration im Nichtgleichgewicht zu erforschen. Im Vergleich dazu, konnten PMMA-Kolloide bei höherer Kolloidkonzentration (> 29 %) nach dem Anschalten eines elektrischen Feldes im Gebiet niedriger Feldstärke kristallisieren (Kapitel 5). Diese Kristalle schmolzen wieder nach dem Ausschalten des elektrischen Feldes. Dieser Prozess wurde durch Diffusion angetrieben, und benötigte deshalb mehrerer Tage. Kristalline Strukturen aus unmarkierten PMMA-Kolloide wurden durch Lichtstreuung nachgewiesen. In Suspensionen aus mit Fluoreszenzfarbstoff markierten PMMA-Kolloiden wurden Kristalle mittels konfokaler Mikroskopie direkt beobachtet. Dabei lag die Gitterkonstante der

fluoreszent markierten Kristalle deutlich über dem Kolloiddurchmesser (um etwa $0,6\,\mu\mathrm{m}$). Dies zeigt, dass elektrostatische Wechselwirkung die Kristalle stabilisierten. Solche Kristalle werden „weiche Kristalle“ genannt.

Um elastische und rheologische Eigenschaften einer kolloialen Matrix zu untersuchen, wurde magnetische Kolloide als Sonden verwendet. Dazu wurde eine sehr geringe Konzentration magnetischer Kolloide (<$0,01\,\%$) der PMMA-Kolloidsuspensionen zugemischt, sodass sie die Struktur der PMMA-Kolloide nur lokal störten und daher als Defekte betrachtet werden konnten. Zur Steuerung der magnetischen Kolloide wurden Permanentmagnete benutzt. Die Kelvinkraft auf die magnetischen Kolloide wurde mittels Vermessung der magnetischen Feldverteilung und theoretischer Berechnung bestimmt.

Um magnetische Kolloide in einer Matrix aus kristallisierten PMMA-Kolloiden zu bewegen, ist eine minimale Kraft („pinning force“) erforderlich [183]. Die Pinning-Kraft lag in meinen Experimentenbei 3 bis $6\,\mathrm{pN}$ im Hartkugelsystem aus nicht fluoreszent markierten PMMA Kolloiden. In der flüssigen kolloidalen Phase wurde keine minimale Kraft gefunden. Um herauszufinden, ob in der flüssigen Phase die Pinning-Kraft unterhalb einer minimal ausgeübten Kelvinkraft liegt oder gar nicht existiert, ist eine genauere Steuerung des Magnetfeldes erforderlich. Kolloidgeschwindigkeiten wurden sowohl in der flüssigen als auch in der kristallinen Phase bestimmt. Auf Kolloidzüge mit mehren magnetischen Kolloiden wird eine größere Kelvinkraft ausgeübt und diese wurden in der kristallinen Phase stärker beschleunigt. In der flüssigen Phase bewegten sich die Kolloidzüge mit mehr als 6 Kolloiden mit fast gleicher Geschwindigkeit bei vergleichbaren Abstand zur flüssig-Kristall-Grenzfläche. Dies lässt ich mittels eines hydrodynamischen Modells für die Bewegung von Zylindern in einem viskosen Medium interpretieren. Die Kolloidgeschwindigkeit änderte sich mit dem Abstand zur flüssig-Kristall-Grenzfläche, was einen Konzentrationsgradienten in der flüssiger Phase widerspiegelt. Das kann mittels konfokaler Mikroskopie detaillierter untersucht werden, da LCSM die Bestimmung der lokalen Kolloidkonzentration ermöglicht. Die entsprechenden Resultate könnten verwendet werden, um die lokale Konzentration kolloidaler Suspension bzw. die Dichte der Flüssigkeit in nicht dichteangepassten Suspensionen zu bestimmen.

Elastizität und Dynamik weicher kolloidaler Kristalle wurde mittels kolloidaler Sonden studiert. Sie wurden zunächst mittels normaler Durchlichtmikroskopie erforscht (2D-Beobachtung). Bei Bei oszillatorischer Rotation der Kolloidzüge mittels Hin- und Herbewegung des Permanentmagnets wurden die Kristalle verformt. Die Derformation der kristallinen Gitter war synchron zur Drehung der Kolloidzüge. Aus der Analyse des Lindemann-Parameters ergibt sich, dass der Einfluss der bewegenden Kolloidzüge mit der Entfernung zu dessen Drehzentrum exponential abklingt. Bei Betrachtung der Winkelkorrelation mittels des g_6-Parameters wurde es festgestellt, dass kein Phasenübergang durch die Drehung der Kolloidzüge hervorgerufen wur-

den. Normale Lichtmikroskopie liefert nur 2D-Informationen und begrenzte räumliche Auflösung, insbesondere eine sehr limitierte vertikale Auflösung. Jedoch erfolgt Schmelzen der 3D-Kristalle in allen drei Richtungen. Um dieses Problem zu überwinden, haben wir bereits die ersten 3D-Untersuchungen in einem selbstgebauten konfokalen Mikroskop durchgeführt. Langsame Bewegung eines Kolloidzugs (etwa $1\,\mu\mathrm{m/s}$) wurde bereits beim Antrieb durch eine kleinere Kelvinkraft (ca. $1,5\,\mathrm{pN} < 3\,\mathrm{pN}$, siehe den letzten Abschnitt) beobachtet. Diese kann an der deutlich kleineren Kolloidkonzentration (etwa $29\,\%$) oder an den kolloidalen Wechselwirkungen im Hartkugelsystem oder im „weichen Kristall“ liegen. Der sich in Richtung des Permanentmagneten bewegende Kolloidzug bewirkte ein Schmelzen und anschließende Rekristallisation der PMMA-Kolloide. Die Ausheilungszeit lag im meinen Experimenten bei etwa 1,5 Minuten. Der Kolloidzug verursachte lokales Schmelzen in seiner Umgebung mit einer minimalen Reichweite von $1\,\mu\mathrm{m}$ entlang der Bewegungsrichtung und $4-7\,\mu\mathrm{m}$ senkrecht zur Bewegungsrichtung. In weiteren Untersuchungenn kann bestimmt werden, wie der Einfluss eines ruhenden bzw. sich bewegenden Defekts von seiner Größe, der Amplitude, Geschwindigkeit und Frequenz seiner Bewegung abhängt. Hierfür ist ein experimenteller Ausbau erforderlich, der z.B. präzise automatische Steuerung des Magnetfeldes beinhaltet. Dies sollte ermöglichen, magnetische Kolloide abhängig von der Fragestellung unterschiedlich zu bewegen (Drehung, Zug, Vibration mit variabler Stärke und Frequenz usw.). Die Steuerung des Magnetfeldes sollte mit dem konfokalen Mikroskop kombiniert genutzt werden können. Dabei ist ebenfalls eine bessere zeitliche Auflösung des konfokalen Mikroskops erforderlich.

Die Untersuchungen der rheologischen und elastischen Eigenschaften flüssiger und kristalliner kolloidaler Suspensionen sollen zum Verständnis der Rheologie and Dynamik/Defektdynamik in kolloialen Suspensionen beitragen. Hieraus erhoffen wir neue Kenntnis über die Dynamik in atomaren Systemen zu erzielen.

Durch elektrische Felder können kolloidale Suspensionen kristallisieren oder schmelzen. Kristalline und amorphe Phase zeigten in meinen Experimenten unterschiedliche rheologische Eigenschaften. Lag die Kelvinkraft unter der Pinning-Kraft in Kolloidkristallen, so bewegten sich die Kolloide in der flüssigen Phase, während sie in der kristallinen Phase in Ruhe blieben. Dies ermöglicht uns, z.B. schaltbare Kanäle aus Kolloiden herzustellen. Nach Anschalten eines elektrischen Feldes können Kolloide kristallisieren, was z.B. bestehende Kanal blockiern kann. Materialtransport wird verboten, solange der Antrieb unter einem Grenzwert liegt. Schaltet man das Feld aus, so wird das Kanal nach dem Schmelzen des Kristalls wieder freigegeben. Dann ist ein Transport erlaubt.

Im dritten Arbeitsteil wurde die Bewegung und Verteilung von Kolloiden in eingeschränkter Geometrie, in Mikrokanälen im Gravitationsfeld und in elektrischen Gleichspannungsfeldern untersucht (Kapitel 6). Dabei bildeten die Kolloide weniger als eine Monolage in vertikaler

Richtung. Deshalb ist das Problem nahezu eindimensional.

Zunächst wurde ein fotolithographischer Prozess entwickelt, um Kanäle wohldefinierter Dimensionen herzustellen. Die Untersuchung wurde in eigenentworfenen Messzellen durchgeführt, in der eine elektrische Spannung angelegt wird. Beim Zellaufbau wurde darauf geachtet, elektrische Konvektion zu limitiert.

Die feldinduzierte Bewegung der Kolloide wurde in rechteckigen und keilförmigen Kanälen studiert. Da die paramagnetischen Kolloide (M450) in Milli-Q-Wasser schwach geladen sind, bewegte sie sich in elektrischen Feldern durch Elektroosmose durch die Kanäle. Die Kolloidgeschwindigkeit sank zunächst ab und blieb im Anschluss fast konstant. Die Abnahme der Geschwindigkeit lässt sich durch Aufbau der elektrischen Doppelschicht erklären. In keilförmigen Kanälen hängt die Geschwindigkeit und Packungsdichte der Kolloide von der Position und der Kanalform (in Bewegungsrichtung sich verengende oder erweiternde Kanäle) ab. Beim Antrieb durch Gravitation beschleunigten die Kolloide entlang des Kanals. Das Strömungsfeld wurde instabil gegen eine Separation der Wasserströmung (entlang der Wände) und der Kolloidmigration. Das Auftreten der Instabilität könnte von der Packungsdichte, dem Neigungswinkel des Kanals und der effektiven Gravitation abhängen. Die Packungsdichte ist positionsabhängig, insbesondere in sich verbreiternden Kanälen: die Packungsdichte ist am Kanalanfang am höchsten und nimmt entlang des Kanals ständig ab.

Das Verständnis der Bewegung und Packungsdichte in verschiedenen Kanalformen kann uns helfen, kolloidales Verhalten in komplexen Kanalgeometrien in der Mikrofluidik vorherzusagen.

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbolverzeichnis

a	-	Gitterkonstante eines Kristalls
$a_{P_L,nn}$	-	Durchschnittliche Gitterkonstante bei Anaylse des Lindemann-Parameters
$< a^2_{P_L}(\tau \to \infty) >$	-	Asymptotischer Wert des mittleren Quadrates der Verschiebung der Gitterpunkte
da_j	-	Die von externe Kraft F_j verursachte Verschiebung der Komponenten
A_H	-	Hamaker-Konstante
c	-	Konzentration
c_0	-	Konzentration des Salzes
c^+	-	Konzentration positiver Ionen
c^-	-	Konzentration negativer Ionen
c_i^0	-	Konzentration von Ionen i
c_P	-	Teilchenanzahldichte der Polymere
C_{AB}	-	Koeffizient aller Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Molekül A und B
C_{EDL}	-	Kapazität der EDL an einer Elektrode
C_L	-	Kapazität der Lösung zwischen Elektrode
d	-	Abstand
d_K	-	Kolloiddurchmesser
D	-	Diffusionskoeffizient
e	-	Elementarladung des Elektrons
η	-	Viskosität
ε_0	-	Permittivität des Vakuums
ε_r	-	Relative Dielektrizitätskonstante
ε_K	-	Relative Dielektrizitätskonstante des Kolloids
ε_M	-	Relative Dielektrizitätskonstante des Mediums
ε_r^*	-	Komplexe relative Dielektrizitätskonstante

ε_r'	-	Realer Teil der relativen Dielektrizitätskonstante
ε_r''	-	Imaginärer Teil der relativen Dielektrizitätskonstante
$\vec{E}$	-	Elektrische Feldstärke
$f(\kappa r)$	-	Korrekturfaktor des Zeta-Potentials
$\vec{F}$	-	Kraft
$\vec{F}_j$	-	Externe Kraft
$\vec{F}_{DEP}$	-	Dielektrophoretische Kraft
F_{EDL}	-	Elektrostatische Kraft zwischen zwei elektrischen Doppelschichten
$\vec{F}_{MAP}$	-	Kelvinraft auf ein Kolloid
$\vec{F}_{MAP,N}$	-	Kelvinraft auf einen Kolloidzug mit N einzelnen Kolloiden
$\vec{F}_S$	-	Stokes-Reibung
$F_{S,EL}$	-	Stokes-Reibung auf die Einheitslänge eines Zylinders
$F_{S,Zug}$	-	Stokes-Reibung auf einen Kolloidzug
F_{VdW}	-	Van-der-Waals-Kräfte
g	-	Erdbeschleunigung
g_6	-	Änderung der Winkelkorrelation in einer Struktur
G_K	-	Schwerkraft auf ein Kolloid
G_{Eff}	-	Effektive Schwerkraft auf ein Kolloid
h	-	Planck'sche Konstante
$\vec{H}$	-	Magnetische Feldstärke
$\vec{p}$	-	Magnetische Feldstärke im Kolloid
i	-	Beliebige Komponente
k_B	-	Boltzmann-Konstante
κ	-	Abklingabstand
K_ε^*	-	Komplexer elektrischer Clausius-Mossotti-Faktor
K_ε^*	-	Realer elektrischer Clausius-Mossotti-Faktor
K_μ	-	Realer magnetischer Clausius-Mossotti-Faktor
l	-	Einheitslänge eines Monomers
L	-	Abstand zwischen der Probe und dem Schirm bei Lichtstreuung
L_{Glas}	-	Weglänge des Laserstrahls im Glas bei Lichtstreuung
L_{Luft}	-	Weglänge des Laserstrahls in der Luft bei Lichtstreuung
λ	-	Wellenlänge des Lasers
λ_D	-	Debye-Länge
$\vec{M}$	-	Magnetisierung des Werkstoffes
$\vec{M}_K$	-	Magnetisierung des Kolloids
$\vec{M}_{mass}$	-	Magnetisierung pro Einheitsmasse

m_K ..... - Masse eines Kolloids
μ ..... - Magnetische Permeabilitätszahl
μ_K ..... - Magnetische Permeabilitätszahl des Kolloids
μ_M ..... - Magnetische Permeabilitätszahl des Mediums
μ_0 ..... - Magnetische Permeabilitätszahl im Vakuum
μ_i ..... - Chemisches Potential der Komponente i
μ_{EP} ..... - Mobilität (Beweglichkeit) des Kolloids
$\mu_{EP,red}$ ..... - Reduzierte Mobilität des Kolloids
n ..... - Anzahl der Monomere in einer Polymerkette
n_{Glas} ..... - Brechungsindex des Glases
n_i ..... - Teilchenzahl der Komponente i im thermodynamischen Systems
n_{Luft} ..... - Brechungsindex der Luft
n_{Probe} ..... - Brechungsindex der Probe
N ..... - Anzahl der Kolloide
ω ..... - Kreisfrequenz des elektrischen Feldes
p ..... - Druck im thermodynamischen Systems
p_0 ..... - Druck außerhalb des Spaltes
P ..... - Wahrscheinlichkeit
P_L ..... - Lindemann-Parameter
ψ ..... - Elektrisches Potential
ψ_m ..... - Elektrisches Potential in der Mitte von zwei geladenen Platten
$\Psi_6(\tau)$ ..... - lokaler Parameter der Bindungsordnung
$\Psi_6^*(0)$ ..... - Konjugierter Wert des Ψ_6 bei $\tau = 0$
Π ..... - Osmotischer Druck
r ..... - Kolloidradius
R ..... - End-zu-End-Abstand einer Polymerkette
R_0 ..... - Mittelwert des End-zu-End-Abstands R
R_g ..... - Gyrationsradius
R_EDL ..... - Widerstand der EDL an einer Elektroden
R_L ..... - Widerstand der Lösung zwischen Elektroden
$R_{Streuung}$ ..... - Radius des Beugungskreises auf dem Schirm
R^* ..... - Verhältnis der Kelvinkraft zur Gewichtskraft auf ein Kolloid
ρ_e ..... - Ladungsdichte
ρ ..... - Dichte eines Materials
ρ_K ..... - Dichte des Kolloids
ρ_M ..... - Dichte des Mediums

S	-	Entropie
T	-	Absolute Temperatur
θ	-	Beugungswinkel des Laserstrahls bei Lichtstreuung
τ	-	Zeit
V	-	Volumen des thermodynamischen Systems
V_K	-	Volumen eines Kolloids
$\vec{v}$	-	Geschwindigkeit
$\vec{v}_{EO}$	-	Geschwindigkeit bei Elektroosmose
$\vec{v}_{EP}$	-	Geschwindigkeit bei Elektrophorese
$\vec{v}_{Ges}$	-	Gesamte Geschwindigkeit
W	-	Freie Enthalpie
W_{VdW}	-	Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie
W_{DLVO}	-	DLVO-Wechselwirkungsenergie
W_{AB}	-	Potentielle Energie zwischen Moleküle A und B
w	-	Freie Enthalpie pro Einheitsfläche
w_{DLVO}	-	DLVO-Wechselwirkungsenergie pro Einheitsfläche
ζ	-	Zeta-Potential
ζ_W	-	Zeta-Potential der Wand
ζ_K	-	Zeta-Potential des Kolloids
Z_i	-	Valenz der Ionenart i

Abkürzungsverzeichnis

AFM	-	**A**tomic **F**orce **M**icroscop
CHB	-	**C**yclo**h**exyl**b**romid
DEP-Flasche	-	**D**i**e**lektro**p**horetische Flasche
DEP-Kraft	-	**D**i**e**lektro**p**horetische Kraft
DLVO-Theorie	-	**D**erjaguin-**L**andau-**V**erwey-**O**verbeek-Theorie
EDL	-	**E**lectric **D**ouble **L**ayer
FEMM	-	**F**inite **E**lement **M**ethod **M**agnetics
FFT	-	**F**ast **F**ourier **T**ransformation
IDL	-	**I**nteractive **D**ata **L**anguage
IPP	-	**I**mage-**P**ro-**P**lus
KTHNY-Theorie	-	**K**osterlitz-**T**houless-**H**alperin-**N**elson-**Y**oung-Theorie
LSCM	-	**L**aser **S**canning **C**onfocal **M**icroscopy
MR-Fluide	-	**M**agneto**r**heologische Fluide
PDMS	-	**P**oly(**d**i**m**ethyl**s**iloxane)
PHS	-	**p**oly(12 **h**ydroxy **s**tearic acid)
PMMA	-	**P**oly**m**ethyl**m**eth**a**crylat
RT-Instabilität	-	**R**ayleigh-**T**aylor-Instabilität
SEM	-	**S**canning **E**lectron **M**icroscope
SFB	-	**S**onder**f**orschungs**b**ereich
TEM	-	**T**ransmission **E**lectron **M**icroscope
THF	-	**T**etra**h**ydro**f**uran
1D	-	eindimensional
2D	-	zweidimensional
3D	-	dreidimensional

Abbildungsverzeichnis

1.1 Feldinduziertes Phasenverhalten 4

2.1 Eine EDL und ihr zugehöriger Potentialverlauf 10
2.2 DLVO-Wechselwirkung 15
2.3 Ein sterisch stabilisiertes Kolloid 16
2.4 Skizze einer Polymerkette 16
2.5 Darstellung der Verarmungskraft zwischen Kolloiden 17
2.6 Wechselwirkung durch Verarmung 18
2.7 Phasendiagramm in einem kolloidalen System aus Hartkugeln 19
2.8 Darstellung der Elektroosmose 23
2.9 Elektrische Doppelschicht an einem geladenen Kolloid 24
2.10 Darstellung der Dielektrophorese 26

3.1 Entwicklung der Kolloidforschung 31
3.2 Funktionsweise der konfokalen Mikroskopie 33
3.3 Chemisch gesteuertes Phasenverhalten in kolloidalen Suspensionen 35
3.4 Eine dielektrophoretische Messzelle zur Zellenseparation 36
3.5 Skizze einer DEP-Flasche 38
3.6 Verteilung der Kolloidkonzentration in einer DEP-Flasche 39
3.7 Abhängigkeit der Kolloidmobilität von der Salzkonzentration 41
3.8 Versuchsaufbau zur Bestimmung magnetorheologischer Eigenschaften magnetischer Fluide 44
3.9 Anordnung der Kolloide in Kanälen 48
3.10 Anordnung magnetischer Kolloide in Kanälen unter dem Einfluss magnetischer Felder 48

4.1 AFM-Aufnahme gereinigter Glasoberfläche 52
4.2 Skizze der selbstentworfenen DEP-Flasche 53
4.3 Verlauf der Schichtdicke des abgeschiedenen ITO-Films 54
4.4 Fotoaufnahme einer DEP-Flasche 56
4.5 Seitenansicht der DEP-Flasche 58

4.6 2D-numerische Lösung der Feldverteilung in der DEP-Flasche 59
4.7 2D-numerische Lösung der Feldverteilung über die Zellendicke in der DEP-Flasche 59
4.8 Aufnahmeserie der Entwicklung der Kolloid-Verarmungszone 61
4.9 Feldstärken- und Frequenzabhängigkeit der Entwicklung der Verarmungszone . 63
4.10 Einstellen der kolloidarmen Zone links des DEP-Maximums 64
4.11 Experimentelle Realisierung des in Abbildung 4.10 beschriebenen Vorgehens . 65
4.12 Instabile Kolloidbewegung 67
4.13 Entwicklung der Frontgeschwindigkeit der Kolloide 69
4.14 Abhängigkeit der Instabilität von der Feldstärke 70
4.15 Geschwindigkeit der Wellenberge bei variablen Frequenzen 70
4.16 Wellenlänge 71

5.1 SEM-Aufnahme und Durchmesserverteilung mit Farbstoff markierter PMMA-Kolloide 76
5.2 Charakteristische M-B-Kurve der magnetischen Kolloide M450 77
5.3 Aufbau zur Messung der magnetischen Flussdichte und Kelvinkraft 80
5.4 Kristallisation der Kolloide durch Steuerung des elektrischen Feldes in der DEP-Flasche 82
5.5 Kristalline Domänen in der Nähe des Randes von Elektroden 83
5.6 Aufbau zur Lichtstreuung 84
5.7 Hexagonales Laserstreumuster 85
5.8 Skizze des Strahlwegs bei der Laserstreuung 86
5.9 Aufnahme einer kristallinen Ebene mittels konfokaler Mikroskopie 88
5.10 Manipulation der Bewegung magnetischer Kolloide 89
5.11 Aufnahmeserie der Bewegung einzelner Kolloide in kristalliner und flüssiger Phase 90
5.12 Geschwindigkeitsentwicklung einzelner Kolloide 90
5.13 Bewegung magnetischer Kolloidzüge in kristalliner und flüssiger Phase 92
5.14 Geschwindigkeitsentwicklung der Kolloidzüge über Zeit und Position 93
5.15 Aufbau zur horizontalen Drehung der Kolloidzüge 95
5.16 Aufnahmeserie für die Drehung der magnetischen Kolloidzüge 96
5.17 Definition des charakteristischen Winkels für die Gitterstruktur und für die Drehung der Kolloidkette. 97
5.18 Analyse der charakteristischen Winkel für die Gitterstruktur und für die Drehung der Kolloidkette 98

5.19 Regional unterschiedliche Beeinflussung der Struktur durch bewegte Kolloidzüge 99
5.20 Ortsabhängigkeit des Lindemann-Parameters 101
5.21 Detektion der Kristallstruktur 102
5.22 Definition von drei Zonen nahe des Drehzentrums der Kolloidzüge 104
5.23 Phasenverhalten bei Drehung des Kolloidzugs 104
5.24 Kolloidverfolgung mittels konfokaler Mikroskopie 106

6.1 Struktur rechteckiger Multikanäle 111
6.2 SU-8 Molekül 112
6.3 Ablauf der lithografischen Prozesse 112
6.4 SEM-Aufnahmen der Kanalecken aus zwei verschiedenen Prozessen 117
6.5 SEM-Aufnahme eines viereckigen Kanals und eines keilförmigen Kanals . . . 118
6.6 Herstellungsprozess einer EP-Zelle 119
6.7 SEM-Aufnahme eines mit Kolloiden befüllten Kanals 120
6.8 Darstellung der Geometrie der Elektroden 121
6.9 Numerische Lösung für die elektrische Feldverteilung 121
6.10 Kolloide in einem rechteckigen Kanal und ihre Geschwindigkeitsentwicklung . 122
6.11 Strom-Verlauf einer EP-Messzelle 123
6.12 Physikalisches Modell der elektrophoretischen Zelle 124
6.13 Strommessung nach der Literatur 125
6.14 Ersatzschaltung für die EP-Zelle 125
6.15 Geschwindigkeitsverlauf der Kolloide in einer Messzelle 126
6.16 Momentaufnahme der Kolloide in keilförmigen Kanälen im Gravitationsfeld . . 127
6.17 Kolloidgeschwindigkeit an verschiedenen Positionen in keilförmigen Kanälen . 128
6.18 Änderung der Kolloidanzahl und Packungsdichte im sich verjüngenden Kanal . 129
6.19 Änderung der Kolloidanzahl und der Packungsdichte im sich verbreiternden Kanal 129
6.20 Momentaufnahme der Kolloide im elektrischen Feld 131
6.21 Entwicklung der Kolloidgeschwindigkeit im elektrischen Feld 132
6.22 Änderung der Anzahl und Packungsdichte der Kolloide entlang des Kanals im elektrischen Feld 132

Tabellenverzeichnis

1.1 Klassifikation kolloidaler Dispersionen 1

4.1 Hellmanex-Reinigung 52
4.2 Relevante Parameter der verwendeten Materialien 60
4.3 Konzentration und Dicke der Proben. 61

5.1 Beschreibung des Systems 1 78
5.2 Beschreibung des Systems 2 78
5.3 Brechungsindices verwendeter Materialien 87

6.1 RCA-Reinigung 113
6.2 Reinigung mit organischen Lösungsmitteln 113

Literaturverzeichnis

[1] Robert J. Hunter. *Foundations of Colloid Science*. Oxford University Press, New York, USA, 2nd edition, 2001.

[2] `http://en.wikipedia.org/wiki/Colloid`.

[3] A. van Blaaderen. Materials science - opals in a new light. *Science*, 282(5390):887–888, 1998.

[4] J.D. Joannopoulos, S.G. Johnson, J.N. Winn, and R.D. Meade. *Photonic Crystals*. Princeton University Press, Princeton, USA, 2008.

[5] E. Kumacheva, R. K. Golding, M. Allard, and E. H. Sargent. Colloid crystal growth on mesoscopically patterned surfaces: Effect of confinement. *Advanced Materials*, 14(3):221–+, 2002.

[6] P. Masse, S. Reculusa, K. Clays, and S. Ravaine. Tailoring planar defect in three-dimensional colloidal crystals. *Chemical Physics Letters*, 422(1-3):251–255, 2006.

[7] `http://de.wikipedia.org/wiki/Elektronisches_Papier`.

[8] Günter Schmid, editor. *Nanoparticles*. Wiley-VCH, 2004.

[9] Rainer Waser, editor. *Nanoelectronics and Information Technology*. Wiley-VCH.

[10] P. N. Pusey and W. Vanmegen. Phase-behavior of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature*, 320(6060):340–342, 1986.

[11] Dgal Aarts, M. Schmidt, and H. N. W. Lekkerkerker. Direct visual observation of thermal capillary waves. *Science*, 304(5672):847–850, 2004.

[12] Hans Lyklema. *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, volume IV. ELSERVIER ACADEMIC PRESS, Amsterdam, NL, 2005.

[13] `http://www.weltderphysik.de/de/1357.php`.

[14] W. Poon. Colloids as big atoms. *Science*, 304(5672):830–831, 2004.

[15] S. Suresh. Crystal deformation - colloid model for atoms. *Nature Materials*, 5(4):253–254, 2006.

[16] A. van Blaaderen. Colloids under external control. *Mrs Bulletin*, 29(2):85–90, 2004.

[17] A. Yethiraj and A. van Blaaderen. A colloidal model system with an interaction tunable from hard sphere to soft and dipolar. *Nature*, 421(6922):513–517, 2003.

[18] Gottfried Arlt. *Werkstoffe der Elektrotechnik*. Wissenschaftsverlag Mainz in Aachen, Aachen, GER, 1989. Skript zur Vorlesung „Werkstoffe der Elektrotechnik" an der RWTH Aachen.

[19] P. Schall, I. Cohen, D. A. Weitz, and F. Spaepen. Visualization of dislocation dynamics in colloidal crystals. *Science*, 305(5692):1944–1948, 2004.

[20] P. Schall, I. Cohen, D. A. Weitz, and F. Spaepen. Visualizing dislocation nucleation by indenting colloidal crystals. *Nature*, 440(7082):319–323, 2006.

[21] R. M. Davies. The determination of static and dynamic yield stresses using a steel ball. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 197(1050):416–432, 1949.

[22] W. W. Gerberich, J. C. Nelson, E. T. Lilleodden, P. Anderson, and J. T. Wyrobek. Indentation induced dislocation nucleation: The initial yield point. *Acta Materialia*, 44(9):3585–3598, 1996.

[23] S. Suresh, T. G. Nieh, and B. W. Choi. Nano-indentation of copper thin films on silicon substrates. *Scripta Materialia*, 41(9):951–957, 1999.

[24] A. Gouldstone, H. J. Koh, K. Y. Zeng, A. E. Giannakopoulos, and S. Suresh. Discrete and continuous deformation during nanoindentation of thin films. *Acta Materialia*, 48(9):2277–2295, 2000.

[25] T. Voigtmann and W. C. K. Poon. Glasses under high pressure: a link to colloidal science? *Journal of Physics-Condensed Matter*, 18(37):L465–L469, 2006. Voigtmann, Th Poon, Wilson C. K.

[26] T. Voigtmann. Idealized glass transitions under pressure: Dynamics versus thermodynamics. *Physical Review Letters*, 101(9), 2008. Voigtmann, Th.

[27] M. T. Sullivan, K. Zhao, A. D. Hollingsworth, R. H. Austin, W. B. Russel, and P. M. Chaikin. An electric bottle for colloids. *Physical Review Letters*, 96(1), 2006.

[28] Peter W. Atkins and Julio de Paula. *Physikalische Chemie*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, GER, 4rd edition, 2005.

[29] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, and Michael Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, GER, 2rd edition, 2001.

[30] B. Derjaguin. Analysis of friction and adhesion iv the theory of the adhesion of small particles. *Kolloid-Zeitschrift*, 69(2):155–164, 1934.

[31] `http://www.malvern.com/LabEng/industry/colloids/dlvo_theory.htm`.

[32] S. Asakura and F. Oosawa. On interaction between 2 bodies immersed in a solution of macromolecules. *Journal of Chemical Physics*, 22(7):1255–1256, 1954.

[33] R. I. Feigin and D. H. Napper. Depletion stabilization and depletion flocculation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 75(2):525–541, 1980.

[34] Y. Mao, M. E. Cates, and H. N. W. Lekkerkerker. Depletion force in colloidal systems. *Physica A*, 222(1-4):10–24, 1995.

[35] V. J. Anderson and H. N. W. Lekkerkerker. Insights into phase transition kinetics from colloid science. *Nature*, 416(6883):811–815, 2002.

[36] M. E. Leunissen and A. van Blaaderen. Concentrating colloids with electric field gradients. ii. phase transitions and crystal buckling of long-ranged repulsive charged spheres in an electric bottle. *Journal of Chemical Physics*, 128(16), 2008.

[37] A. P. Philipse and A. Vrij. Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 128(1):121–136, 1989.

[38] G.K. Batchelor. *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge University Press, New York, USA, 2007.

[39] C. Werner, H. Korber, R. Zimmermann, S. Dukhin, and H. J. Jacobasch. Extended electrokinetic characterization of flat solid surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208(1):329–346, 1998.

[40] H. Ohshima. A simple expression for henrys function for the retardation effect in electrophoresis of spherical colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 168(1):269–271, 1994.

[41] C. Z. Ye and D. Q. Li. Electrophoretic motion of a sphere in a microchannel under the gravitational field. *Journal of Colloid and Interface Science*, 251(2):331–338, 2002.

[42] H. A. Pohl. The motion and precipitation of suspensoids in divergent electric fields. *Journal of Applied Physics*, 22(7):869–871, 1951.

[43] H. A. Pohl. Some effects of nonuniform fields on dielectrics. *Journal of Applied Physics*, 29(8):1182–1188, 1958.

[44] Thomas B. Jones. *Electromechanics of particles*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995.

[45] M. Sullivan, K. Zhao, C. Harrison, R. H. Austin, M. Megens, A. Hollingsworth, W. B. Russel, Z. D. Cheng, T. Mason, and P. M. Chaikin. Control of colloids with gravity, temperature gradients, and electric fields. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 15(1):S11–S18, 2003. Sp. Iss. SI.

[46] G. Fonnum, C. Johansson, A. Molteberg, S. Morup, and E. Aksnes. Characterisation of dynabeads (r) by magnetization measurements and mossbauer spectroscopy. pages 41–47, 2004.

[47] `http://de.wikipedia.org/wiki/Glas`.

[48] `http://de.wikipedia.org/wiki/Kolloid`.

[49] H. Lowen. Colloidal soft matter under external control. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 13(24):R415–R432, 2001.

[50] K. P. Velikov, C. G. Christova, R. P. A. Dullens, and A. van Blaaderen. Layer-by-layer growth of binary colloidal crystals. *Science*, 296(5565):106–109, 2002.

[51] M. E. Leunissen, C. G. Christova, A. P. Hynninen, C. P. Royall, A. I. Campbell, A. Imhof, M. Dijkstra, R. van Roij, and A. van Blaaderen. Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles. *Nature*, 437(7056):235–240, 2005.

[52] F. M. van der Kooij, K. Kassapidou, and H. N. W. Lekkerkerker. Liquid crystal phase transitions in suspensions of polydisperse plate-like particles. *Nature*, 406(6798):868–871, 2000.

[53] A. van Blaaderen. Materials science - colloids get complex. *Nature*, 439(7076):545–546, 2006.

[54] H. Lowen. Colloidal dispersions in external fields: recent developments. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 20(40), 2008.

[55] W. Stober, A. Fink, and E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26(1):62–69, 1968.

[56] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill. Studies on preparation and characterization of monodisperse polystyrene lattices .3. preparation without added surface-active agents. *Colloid and Polymer Science*, 252(6):464–471, 1974.

[57] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, and W. A. Vandervelden. Au55[p(c6h5)3]12cl6 - a gold cluster of an exceptional size. *Chemische Berichte-Recueil*, 114(11):3634–3642, 1981.

[58] L. Antl, J. W. Goodwin, R. D. Hill, R. H. Ottewill, S. M. Owens, S. Papworth, and J. A. Waters. The preparation of poly(methyl methacrylate) lattices in nonaqueous media. *Colloids and Surfaces*, 17(1):67–78, 1986.

[59] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*, 13(18):1389–1393, 2001.

[60] C. M. van Kats, P. M. Johnson, Jeam van den Meerakker, and A. van Blaaderen. Synthesis of monodisperse high-aspect-ratio colloidal silicon and silica rods. *Langmuir*, 20(25):11201–11207, 2004.

[61] S. M. Marinakos, J. P. Novak, L. C. Brousseau, A. B. House, E. M. Edeki, J. C. Feldhaus, and D. L. Feldheim. Gold particles as templates for the synthesis of hollow polymer capsules. control of capsule dimensions and guest encapsulation. *Journal of the American Chemical Society*, 121(37):8518–8522, 1999.

[62] Y. Lu, J. McLellan, and Y. N. Xia. Synthesis and crystallization of hybrid spherical colloids composed of polystyrene cores and silica shells. *Langmuir*, 20(8):3464–3470, 2004.

[63] P. H. C. Camargo, Z. Y. Li, and Y. Xia. Colloidal building blocks with potential for magnetically configurable photonic crystals. *Soft Matter*, 3(10):1215–1222, 2007.

[64] M. Gill, S. P. Armes, D. Fairhurst, S. N. Emmett, G. Idzorek, and T. Pigott. Particle-size distributions of polyaniline silica colloidal composites. *Langmuir*, 8(9):2178–2182, 1992.

[65] J. L. Luna-Xavier, A. Guyot, and E. Bourgeat-Lami. Synthesis and characterization of silica/poly (methyl methacrylate) nanocomposite latex particles through emulsion polymerization using a cationic azo initiator. *Journal of Colloid and Interface Science*, 250(1):82–92, 2002.

[66] L. E. Helseth, P. E. Goa, H. Hauglin, M. Baziljevich, and T. H. Johansen. Interaction between a magnetic domain wall and a superconductor. *Physical Review B*, 65(13), 2002.

[67] L. E. Helseth, T. M. Fischer, and T. H. Johansen. Paramagnetic beads surfing on domain walls. *Physical Review E*, 67(4), 2003. Part 1.

[68] P. Tierno, S. V. Reddy, J. Yuan, T. H. Johansen, and T. M. Fischer. Transport of loaded and unloaded microcarriers in a colloidal magnetic shift register. *Journal of Physical Chemistry B*, 111(48):13479–13482, 2007.

[69] P. Tierno, S. V. Reddy, M. G. Roper, T. H. Jofansen, and T. M. Fischer. Transport and separation of biomolecular cargo on paramagnetic colloidal particles in a magnetic ratchet. *Journal of Physical Chemistry B*, 112(12):3833–3837, 2008.

[70] A. Vanblaaderen and A. Vrij. Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo-silica spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 156(1):1–18, 1993.

[71] A. Vanblaaderen and A. Vrij. Synthesis and characterization of colloidal dispersions of fluorescent, monodisperse silica spheres. *Langmuir*, 8(12):2921–2931, 1992.

[72] C. Pathmamanoharan, K. Groot, and J. K. G. Dhont. Preparation and characterization of crosslinked pmma latex particles stabilized by grafted copolymer. *Colloid and Polymer Science*, 275(9):897–901, 1997.

[73] G. Bosma, C. Pathmamanoharan, E. H. A. de Hoog, W. K. Kegel, A. van Blaaderen, and H. N. W. Lekkerkerker. Preparation of monodisperse, fluorescent pmma-latex colloids by dispersion polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 245(2):292–300, 2002.

[74] A. I. Campbell and P. Bartlett. Fluorescent hard-sphere polymer colloids for confocal microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 256(2):325–330, 2002.

[75] `http://www.physik.uni-regensburg.de/forschung/schwarz/Mikroskopie/15-Konfokal.pdf`.

[76] G. J. Brakenhoff. Imaging modes in confocal scanning light-microscopy (cslm). *Journal of Microscopy-Oxford*, 117(NOV):233–242, 1979.

[77] G. J. Brakenhoff, P. Blom, and P. Barends. Confocal scanning light-microscopy with high aperture immersion lenses. *Journal of Microscopy-Oxford*, 117(NOV):219–232, 1979.

[78] `http://de.wikipedia.org/wiki/Konfokalmikroskop#Prinzip`.

[79] V. Prasad, D. Semwogerere, and E. R. Weeks. Confocal microscopy of colloids. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 19(11), 2007. Prasad, V. Semwogerere, D. Weeks, Eric R.

[80] S. H. Behrens and D. G. Grier. The charge of glass and silica surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 115(14):6716–6721, 2001.

[81] S. Hachisu, Kobayash.Y, and A. Kose. Phase separation in monodisperse latexes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 42(2):342–348, 1973.

[82] W.B. Russel, D.A Saville, and Schowalter W.R. *Colloidal Dispersions*. Cambridge University PRESS, Cambridge, UK, 1991.

[83] M. E. Leunissen, M. T. Sullivan, P. M. Chaikin, and A. van Blaaderen. Concentrating colloids with electric field gradients. i. particle transport and growth mechanism of hard-sphere-like crystals in an electric bottle. *Journal of Chemical Physics*, 128(16), 2008.

[84] H. A. Pohl and I. Hawk. Separation of living and dead cells by dielectrophoresis. *Science*, 152(3722):647–649, 1966.

[85] H. A. Pohl and J. S. Crane. Dielectrophoresis of cells. *Biophysical Journal*, 11(9):711–727, 1971.

[86] N. G. Green and H. Morgan. Dielectrophoretic separation of nano-particles. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 30(11):L41–L44, 1997.

[87] P. R. C. Gascoyne and J. Vykoukal. Particle separation by dielectrophoresis. *Electrophoresis*, 23(13):1973–1983, 2002.

[88] H. Zhou, L. R. White, and R. D. Tilton. Lateral separation of colloids or cells by dielectrophoresis augmented by ac electroosmosis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(1):179–191, 2005.

[89] D. F. Chen and H. J. Du. A dielectrophoretic barrier-based microsystem for separation of microparticles. *Microfluidics and Nanofluidics*, 3(5):603–610, 2007.

[90] L. M. Yu, C. Iliescu, G. L. Xu, and F. E. H. Tay. Sequential field-flow cell separation method in a dielectrophoretic chip with 3-d electrodes. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 16(5):1120–1129, 2007.

[91] Y. J. Kang, D. Q. Li, S. A. Kalams, and J. E. Eid. Dc-dielectrophoretic separation of biological cells by size. *Biomedical Microdevices*, 10(2):243–249, 2008.

[92] M. Urdaneta and E. Smela. Multiple frequency dielectrophoresis. *Electrophoresis*, 28(18):3145–3155, 2007.

[93] T. P. Hunt and R. M. Westervelt. Dielectrophoresis tweezers for single cell manipulation. *Biomedical Microdevices*, 8(3):227–230, 2006.

[94] S. O. Lumsdon and D. M. Scott. Assembly of colloidal particles into microwires using an alternating electric field. *Langmuir*, 21(11):4874–4880, 2005.

[95] E. R. Dufresne and D. G. Grier. Optical tweezer arrays and optical substrates created with diffractive optics. *Review of Scientific Instruments*, 69(5):1974–1977, 1998.

[96] C. Mio, T. Gong, A. Terray, and D. W. M. Marr. Design of a scanning laser optical trap for multiparticle manipulation. *Review of Scientific Instruments*, 71(5):2196–2200, 2000.

[97] R. W. Applegate, J. Squier, T. Vestad, J. Oakey, and D. W. M. Marr. Optical trapping, manipulation, and sorting of cells and colloids in microfluidic systems with diode laser bars. *Optics Express*, 12(19):4390–4398, 2004.

[98] D. L. J. Vossen, D. Fific, J. Penninkhof, T. van Dillen, A. Polman, and A. van Blaaderen. Combined optical tweezers/ion beam technique to tune colloidal masks for nanolithography. *Nano Letters*, 5(6):1175–1179, 2005.

[99] D. L. J. Vossen, M. A. Plaisier, and A. van Blaaderen. Colloidal crystallization induced by optical gradient forces exerted by optical tweezers. pages 755–762, Denver, CO, 2004.

[100] O. Otto, C. Gutsche, F. Kremer, and U. F. Keyser. Optical tweezers with 2.5 khz bandwidth video detection for single-colloid electrophoresis. *Review of Scientific Instruments*, 79(2), 2008.

[101] A. P. Hynninen and M. Dijkstra. Phase behavior of dipolar hard and soft spheres. *Physical Review E*, 72(5), 2005. Part 1.

[102] A. P. Hynninen and M. Dijkstra. Phase diagram of dipolar hard and soft spheres: Manipulation of colloidal crystal structures by an external field. *Physical Review Letters*, 94(13), 2005.

[103] M. Kosmulski and E. Matijevic. Microelectrophoresis of silica in mixed-solvents of low dielectric-constant. *Langmuir*, 7(10):2066–2071, 1991.

[104] M. Kosmulski and E. Matijevic. Zeta-potentials of silica in water alcohol mixtures. *Langmuir*, 8(4):1060–1064, 1992.

[105] B. J. Kirby and E. F. Hasselbrink. Zeta potential of microfluidic substrates: 1. theory, experimental techniques, and effects on separations. *Electrophoresis*, 25(2):187–202, 2004.

[106] T. Palberg, M. Medebach, N. Garbow, M. Evers, A. B. Fontecha, H. Reiber, and E. Bartsch. Electrophoresis of model colloidal spheres in low salt aqueous suspension. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 16(38):S4039–S4050, 2004. Sp. Iss. SI.

[107] H. Reiber, T. Koller, T. Palberg, F. Carrique, E. R. Reina, and R. Piazza. Salt concentration and particle density dependence of electrophoretic mobilities of spherical colloids in aqueous suspension. In *International Electrokinetics Conference (Elkin)*, volume 309, pages 315–322, Nancy, FRANCE, 2006. Reiber, Holger Koeller, Tetyana Palberg, Thomas Carrique, Felix Reina, Emilio Ruiz Piazza, Roberto.

[108] M. Medebach, L. Shapran, and T. Palberg. Electrophoretic flow behaviour and mobility of colloidal fluids and crystals. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 56(1-2):210–219, 2007.

[109] H. Ohshima. Electrokinetic phenomena in a dilute suspension of spherical colloidal particles in a salt-free medium. In *International Symposium on Electrokinetic Phenomena*, volume 222, pages 207–211, Krakow, Poland, 2002.

[110] M. H. Oddy and J. G. Santiago. A method for determining electrophoretic and electroosmotic mobilities using ac and dc electric field particle displacements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269(1):192–204, 2004.

[111] C. Gutsche, U. F. Keyser, K. Kegler, and F. Kremer. Forces between single pairs of charged colloids in aqueous salt solutions. *Physical Review E*, 76(3), 2007.

[112] M. Z. Bazant, K. Thornton, and A. Ajdari. Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems. *Physical Review E*, 70(2), 2004. Part 1.

[113] A. I. K. Lao, D. Trau, and I. M. Hsing. Miniaturized flow fractionation device assisted by a pulsed electric field for nanoparticle separation. *Analytical Chemistry*, 74(20):5364–5369, 2002.

[114] J. J. Biernacki and N. Vyas. A one-dimensional transient model of electrical field flow fractionation. *Electrophoresis*, 26(1):18–27, 2005.

[115] J. J. Biernacki, P. M. Mellacheruvu, and S. M. Mahajan. Electric circuit model for electrical field flow fractionation. *Analytical Chemistry*, 78(14):4998–5005, 2006.

[116] I. Semenov, O. Otto, G. Stober, P. Papadopoulos, U. F. Keyser, and F. Kremer. Single colloid electrophoresis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(1):260–264, 2009.

[117] S. L. Zeng, C. H. Chen, J. C. Mikkelsen, and J. G. Santiago. Fabrication and characterization of electroosmotic micropumps. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 79(2-3):107–114, 2001.

[118] Y. Takamura, H. Onoda, H. Inokuchi, S. Adachi, A. Oki, and Y. Horiike. Low-voltage electroosmosis pump for stand-alone microfluidics devices. In *16th International Symposium on Microscale Separation and Analysis*, volume 24, pages 185–192, San Diego, Ca, 2003.

[119] S. H. Yao, D. E. Hertzog, S. L. Zeng, J. C. Mikkelsen, and J. G. Santiago. Porous glass electroosmotic pumps: design and experiments. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268(1):143–153, 2003.

[120] X. Y. Wang, C. Cheng, S. L. Wang, and S. R. Liu. Electroosmotic pumps and their applications in microfluidic systems. *Microfluidics and Nanofluidics*, 6(2):145–162, 2009. Wang, Xiayan Cheng, Chang Wang, Shili Liu, Shaorong.

[121] C. C. Chang and R. J. Yang. Electrokinetic mixing in microfluidic systems. *Microfluidics and Nanofluidics*, 3(5):501–525, 2007.

[122] Z. Yuan, A. L. Garcia, G. P. Lopez, and D. N. Petsev. Electrokinetic transport and separations in fluidic nanochannels. *Electrophoresis*, 28(4):595–610, 2007. Yuan, Zhen Garcia, Anthony L. Lopez, Gabriel P. Petsev, Dimiter N.

[123] S. Odenfach. *Ferrofluids*. Springer, Berlin, GER, 2002.

[124] W. L. Luo, T. D. Du, and J. Huang. Novel convective instabilities in a magnetic fluid. *Physical Review Letters*, 82(20):4134–4137, 1999.

[125] F. Cousin and V. Cabuil. Fluid-solid transitions in aqueous ferrofluids. In V. Buckin, editor, *13th Conference of the European-Colloid-and-Interface-Society (ECIS 99)*, volume 115 of *Progress in Colloid and Polymer Science*, pages 77–83, Dublin, Ireland, 1999.

[126] R. A. Trasca and S. H. L. Klapp. Structure formation in layered ferrofluid nanofilms. *Journal of Chemical Physics*, 129(8), 2008. Trasca, R. A. Klapp, S. H. L.

[127] A. Wiedenmann, A. Hoell, M. Kammel, and P. Boesecke. Field-induced pseudocrystalline ordering in concentrated ferrofluids. *Physical Review E*, 68(3), 2003. Part 1.

[128] C. Y. Hong, I. J. Jang, H. E. Horng, C. J. Hsu, Y. D. Yao, and H. C. Yang. Ordered structures in fe3o4 kerosene-based ferrofluids. In *41st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials*, volume 81, pages 4275–4277, Atlanta, Ga, 1996. Part 2A.

[129] P. J. Camp and G. N. Patey. Structure and scattering in colloidal ferrofluids. *Physical Review E*, 62(4):5403–5408, 2000. Part B.

[130] C. Holm and J. J. Weis. The structure of ferrofluids: A status report. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 10(3-4):133–140, 2005.

[131] F. Martinez-Pedrero, M. Tirado-Miranda, A. Schmitt, and J. Callejas-Fernandez. Formation of magnetic filaments: A kinetic study. *Physical Review E*, 76(1), 2007. Part 1.

[132] P. P. Phule and J. M. Ginder. Synthesis and properties of novel magnetorheological fluids having improved stability and redispersibility. In *6th International Conference on Electro-Rheological Fluids, Magneto-Rheological Suspensions and Their Applications (E RMR 97)*, volume 13, pages 2019–2027, Yonezawa, Japan, 1997.

[133] `http://de.wikipedia.org/wiki/Ferrofluid`.

[134] B. F. Spencer, S. J. Dyke, M. K. Sain, and J. D. Carlson. Phenomenological model for magnetorheological dampers. *Journal of Engineering Mechanics-Asce*, 123(3):230–238, 1997.

[135] M. T. Lopez-Lopez, J. D. G. Duran, A. V. Delgado, and F. Gonzalez-Caballero. Scaling between viscosity and hydrodynamic/magnetic forces in magnetic fluids. *Croatica Chemica Acta*, 80(3-4):445–451, 2007.

[136] E. van den Pol, D. M. E. Thies-Weesie, A. V. Petukhov, P. Panine, and G. J. Vroege. Chromium-modified goethite in an external magnetic field. In *2nd Conference on Colloidal Dispersions in External Fields*, volume 20, Bonn Bad Godesberg, GERMANY, 2008. van den Pol, E. Thies-Weesie, D. M. E. Petukhov, A. V. Panine, P. Vroege, G. J.

[137] P. Habdas, D. Schaar, A. C. Levitt, and E. R. Weeks. Forced motion of a probe particle near the colloidal glass transition. *Europhysics Letters*, 67(3):477–483, 2004.

[138] F. Cousin, V. Cabuil, and P. Levitz. Magnetic colloidal particles as probes for the determination of the structure of laponite suspensions. *Langmuir*, 18(5):1466–1473, 2002.

[139] H. Lowen. Melting, freezing and colloidal suspensions. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 237(5):249–324, 1994.

[140] J. Daeges, H. Gleiter, and J. H. Perepezko. Superheating of metal crystals. *Physics Letters A*, 119(2):79–82, 1986.

[141] N. Osterman, D. Babic, I. Poberaj, J. Dobnikar, and P. Ziherl. Observation of condensed phases of quasiplanar core-softened colloids. *Physical Review Letters*, 99(24), 2007.

[142] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak. Effects of confinement on freezing and melting. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 18(6):R15–R68, 2006.

[143] S. A. Rice. Structure in confined colloid suspensions. *Chemical Physics Letters*, 479(1-3):1–13, 2009. Rice, Stuart A.

[144] M. Schmidt and H. Lowen. Phase diagram of hard spheres confined between two parallel plates. *Physical Review E*, 55(6):7228–7241, 1997. Part B.

[145] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless. Ordering, metastability and phase-transitions in 2 dimensional systems. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 6(7):1181–1203, 1973.

[146] D. R. Nelson and B. I. Halperin. Dislocation-mediated melting in 2 dimensions. *Physical Review B*, 19(5):2457–2484, 1979.

[147] A. P. Young. Melting and the vector coulomb gas in 2 dimensions. *Physical Review B*, 19(4):1855–1866, 1979.

[148] `http://en.wikipedia.org/wiki/Hexatic_phase`.

[149] P. Bladon and D. Frenkel. Dislocation unbinding in dense 2-dimensional crystals. *Physical Review Letters*, 74(13):2519–2522, 1995.

[150] A. H. Marcus and S. A. Rice. Phase transitions in a confined quasi-two-dimensional colloid suspension. *Physical Review E*, 55(1):637–656, 1997. Part B.

[151] K. Zahn and G. Maret. Dynamic criteria for melting in two dimensions. *Physical Review Letters*, 85(17):3656–3659, 2000.

[152] R. Haghgooie and P. S. Doyle. Structure and dynamics of repulsive magnetorheological colloids in two-dimensional channels. *Physical Review E*, 72(1), 2005. Part 1.

[153] F. A. Lindemann. The calculation of molecular natural frequencies. *Physikalische Zeitschrift*, 11:609–612, 1910.

[154] X. H. Zheng and J. C. Earnshaw. On the lindemann criterion in 2d. *Europhysics Letters*, 41(6):635–640, 1998.

[155] C. Eisenmann, U. Gasser, P. Keim, and G. Maret. Anisotropic defect-mediated melting of two-dimensional colloidal crystals. *Physical Review Letters*, 93(10):4, 2004.

[156] Q. H. Wei, C. Bechinger, D. Rudhardt, and P. Leiderer. Experimental study of laser-induced melting in two-dimensional colloids. *Physical Review Letters*, 81(12):2606–2609, 1998.

[157] E. Frey, D. R. Nelson, and L. Radzihovsky. Light-induced melting of colloidal crystals in two dimensions. *Physical Review Letters*, 83(15):2977–2980, 1999.

[158] Z. T. Nemeth and H. Lowen. Freezing and glass transition of hard spheres in cavities. *Physical Review E*, 59(6):6824–6829, 1999.

[159] G. Piacente, I. V. Schweigert, J. J. Betouras, and F. M. Peeters. Generic properties of a quasi-one-dimensional classical wigner crystal. *Physical Review B*, 69(4):17, 2004.

[160] C. R. Nugent, K. V. Edmond, H. N. Patel, and E. R. Weeks. Colloidal glass transition observed in confinement. *Physical Review Letters*, 99(2), 2007. Nugent, Carolyn R. Edmond, Kazem V. Patel, Hetal N. Weeks, Eric R.

[161] P. Attard. Recent advances in the electric double layer in colloid science. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6(4):366–371, 2001.

[162] K. Binder, J. Horbach, R. Vink, and A. De Virgiliis. Confinement effects on phase behavior of soft matter systems. *Soft Matter*, 4(8):1555–1568, 2008. Binder, Kurt Horbach, Juergen Vink, Richard De Virgiliis, Andres.

[163] L. W. Teng, P. S. Tu, and L. I. Microscopic observation of confinement-induced layering and slow dynamics of dusty-plasma liquids in narrow channels. *Physical Review Letters*, 90(24), 2003.

[164] R. Haghgooie and P. S. Doyle. Structural analysis of a dipole system in two-dimensional channels. *Physical Review E*, 70(6), 2004. Part 1.

[165] E. Kumacheva, P. Garstecki, H. K. Wu, and G. M. Whitesides. Two-dimensional colloid crystals obtained by coupling of flow and confinement. *Physical Review Letters*, 91(12), 2003.

[166] T. R. Stratton, S. Novikov, R. Qato, S. Villarreal, B. Cui, S. A. Rice, and B. Lin. Structure of quasi-one-dimensional ribbon colloid suspensions. *Physical Review E*, 79(3), 2009. Stratton, Thomas R. Novikov, Sergey Qato, Ream Villarreal, Sebastian Cui, Bianxiao Rice, Stuart A. Lin, Binhua Part 1.

[167] R. Haghgooie, C. Li, and P. S. Doyle. Experimental study of structure and dynamics in a monolayer of paramagnetic colloids confined by parallel hard walls. *Langmuir*, 22(8):3601–3605, 2006.

[168] M. Koppl, P. Henseler, A. Erbe, P. Nielaba, and P. Leiderer. Layer reduction in driven 2d-colloidal systems through microchannels. *Physical Review Letters*, 97(20), 2006.

[169] J. Dutta and S. Ray. Variations in structural and electrical-properties of magnetron-sputtered indium tin oxide-films with deposition parameters. *Thin Solid Films*, 162(1-2):119–127, 1988.

[170] D. C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford, C. O. Yang, and B. Lewis. A study of low temperature crystallization of amorphous thin film indium-tin-oxide. *Journal of Applied Physics*, 85(12):8445–8450, 1999.

[171] Dieter Mergel. Dünne ito-schichten als leitfähige, transparente elektroden. In *Vakuum in Forschung und Praxis*, volume 16, pages 58–61, Weinheim, GER, 2004. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[172] `http://femm.foster-miller.net/wiki/HomePage`.

[173] M. E. Leunissen. *Manipulating colloids with charges & electric fields*. PhD thesis, Utrecht University, 2007. `http://www.colloid.nl/Theses/Leunissen\_Thesis\_2007.pdf`.

[174] J. W. Strutt and L. Rayleigh. Investigation of the character of the equilibrium of an incompressible heavy fluid of variable density. volume 14, pages 170–177, 1883.

[175] C. Voltz, W. Pesch, and I. Rehberg. Rayleigh-taylor instability in a sedimenting suspension. *Physical Review E*, 65(1), 2002. Part 1.

[176] C. Voltz, W. Pesch, and I. Rehberg. Rayleigh-taylor instability in a sedimenting suspension (vol e 65, art no 011404, 2002). *Physical Review E*, 65(5), 2002. Part 2.

[177] `http://en.wikipedia.org/wiki/Rayleigh-Taylor_instability`.

[178] Th. Voigtmann. Alles fließt... `http://www.dlr.de/Portaldata/1/Resources/kommunikation/publikationen/119_nachrichten/09_Metallschmelzen.pdf`.

[179] D. R. Nelson. Order, frustration, and defects in liquids and glasses. *Physical Review B*, 28(10):5515–5535, 1983.

[180] A. Libal, C. Reichhardt, and C. J. O. Reichhardt. Point-defect dynamics in two-dimensional colloidal crystals. *Physical Review E*, 75(1), 2007. Libal, A. Reichhardt, C. Reichhardt, C. J. Olson Part 1.

[181] C. Reichhardt and C. J. O. Reichhardt. Crossover from intermittent to continuum dynamics for locally driven colloids. *Physical Review Letters*, 96(2), 2006.

[182] I. Gazuz, A. M. Puertas, T. Voigtmann, and M. Fuchs. Active and nonlinear microrheology in dense colloidal suspensions. *Physical Review Letters*, 102(24), 2009. Gazuz, I. Puertas, A. M. Voigtmann, Th. Fuchs, M.

[183] C. Reichhardt and C. J. O. Reichhardt. Local melting and drag for a particle driven through a colloidal crystal. *Physical Review Letters*, 92(10), 2004.

[184] C. Dux. *Strukturuntersuchungen an schergeordneten Kolloiddispersionen mittels Lichtstreuung, Neutronenstreuung und Röntgenstreuung*. PhD thesis, RWTH Aachen, 1997.

[185] N. K. Halder, B. K. Chatterjee, and S. C. Roy. The change of viscosity with concentration of suspended particles and a new concept of gelation. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 9(42):8873–8878, 1997.

[186] A. M. Alsayed, M. F. Islam, J. Zhang, P. J. Collings, and A. G. Yodh. Premelting at defects within bulk colloidal crystals. *Science*, 309(5738):1207–1210, 2005.

[187] M. C. Jenkins and S. U. Egelhaaf. Confocal microscopy of colloidal particles: Towards reliable, optimum coordinates. *Advances in Colloid and Interface Science*, 136(1-2):65–92, 2008. Jenkins, M. C. Egelhaaf, S. U.

[188] C. Domb and J. L. Lebowitz, editors. *Phase Transitions and criticaal phenomena*. Academic Press, London, UK, 1983.

[189] T. Sikanen, S. Tuomikoski, R. A. Ketola, R. Kostiainen, S. Franssila, and T. Kotiaho. Characterization of su-8 for electrokinetic microfluidic applications. *Lab on a Chip*, 5(8):888–896, 2005.

[190] `http://www.cnm.es/projects/microdets/images/SU8molecule1.gif`.

[191] T. A. Anhoj, A. M. Jorgensen, D. A. Zauner, and J. Hubner. Optimization of su8 processing for integrated optics art. no. 611009. pages 11009–11009, San Jose, CA, 2006. Anhoj, Thomas A. Jorgensen, Anders M. Zauner, Dan A. Hubner, Jorg.

[192] S. Bystrova, R. Luttge, and A. van den Berg. Study of crack formation in highaspect ratio su8 structures on silicon. pages 1113–1116, Barcelona, SPAIN, 2006. Bystrova, S. Luttge, R. van den Berg, A.

[193] G. C. Hill, R. Melamud, F. E. Declercq, A. A. Davenport, I. H. Chan, P. G. Hartwell, and B. L. Pruitt. Su8 mems fabryperot pressure sensor. *Sensors and Actuators aPhysical*, 138(1):52–62, 2007. Hill, G. C. Melamud, R. Declercq, F. E. Davenport, A. A. Chan, I. H. Hartwell, P. G. Pruitt, B. L.

[194] J. Hossenlopp, L. H. Jiang, R. Cernosek, and F. Josse. Characterization of epoxy resin (su8) film using thicknessshear mode (tsm) resonator under various conditions. *Journal of Polymer Science Part BPolymer Physics*, 42(12):2373–2384, 2004.

[195] M. Baptista, R. Schmitz, and B. Dunweg. Simple and robust solver for the poisson-boltzmann equation. *Physical Review E*, 80(1), 2009.

Wissenschaftliche Beiträge

Referierte Publikationen

J. Zhao, D. Vollmer, H.J. Butt, and G. K. Auernhammer, „Localized instabilities of colloidal motion in ac electric field gradients “, J. Phys.: Cond. Matter, 20, (2008), 404212

G. K. Auernhammer, K. Fauth, B. Ullrich, J. Zhao, M. Weigand and D. Vollmer, „Time-resolved X-ray microscopy of nanoparticle aggregates under oscillatory shear“, J. Synchrotron Rad., 16, (2009), 307-309

G. K. Auernhammer, J. Zhao, B. Ullrich, and D. Vollmer, „Frequency dependent deformation of liquid crystal droplets in an external electric field“, European Physical Journal E, 30, (2009), 387-394

Vorträge

„Pickering Emulsions“, Basisseminar MPI für Polymerforschung, Hirschegg, Österreich, März 2007

„Colloids in electric fields“, Gruppenseminar MPI für Polymerforschung, Mainz, Mai 2007

„Instability of colloidal motion in ac fields in electric bottles“, Gruppenseminar MPI für Polymerforschung, Mainz, Juni 2008

„The mysteries behind paintings and coatings“, Basisseminar MPI für Polymerforschung, Mallorca, Spanien, September 2008

„Instability of colloidal motion in ac fields in electric bottles“, Sonderforschungsbereich (SFB)TR6 Young Researcher Meeting 2008, Mainz, September 2008

„Colloidal motion in external fields“, Gruppenseminar MPI für Polymerforschung, Mainz, April 2009

„Kolloide in externen Feldern“, Seminar Institut für Höchstfrequenztechnik und Quantenelektronik an der Universität Siegen, Siegen, November 2009

Posterpräsentationen

G. K. Auernhammer, D. Vollmer, J. Zhao, B. Ullrich, „Nematic liquid crystalline droplets in ac fields and their interaction with dispersed colloids“, Naurod-Tagung 2007, Naurod, Mai 2007 (Interne Tagung von MPI für Polymerforschung)

J. Zhao, G. K. Auernhammer, D. Vollmer, „Colloids in ac electric fields“, 43rd Meeting of the German Colloid Society, Mainz, Oktober 2007

G. K. Auernhammer, D. Vollmer, J. Zhao, B. Ullrich, „Nematic liquid crystalline droplets in ac fields and their interaction with dispersed colloids“, 2nd International Conference „Colloidal Dispersions in External Field“ (CODEF II), Bonn, März/April 2008

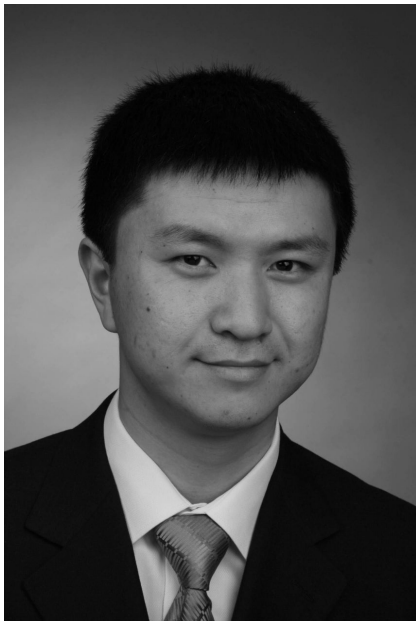
J. Zhao, D. Vollmer, H. J. Butt, G. K. Auernhammer, „Instability of colloids in ac fields in electric bottles“, 22nd Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS), Krakau, Polen, August/September 2008

J. Zhao, G. K. Auernhammer, H.J. Schöpe, A. Erbe, Th. Palberg, D. Vollmer, „Colloid motion in microchannels“, ELOPTO 2010 „Electrooptics - a fresh look at a traditional field“, Mainz, März 2010

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Jinyu Zhao
Wohnort:	Südring 385
	55128 Mainz
Telefon:	0176/2042 5409
EMail:	zhao_jinyu@hotmail.com
Geburtsdatum:	14.12.1977
Geburtsort:	Shenyang/China
Staatsangehörigkeit:	VR. China
Familienstand:	Verheiratet, zwei Kinder



Studium und Weiterbildung

10/06-07/10	Doktorand am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz (Arbeitsgruppe von Prof. H.-J. Butt) Thema: „Kolloidmigration in externen elektrischen und magnetischen Feldern“
06/06-09/06	Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik II an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen
04/02-05/06	Studium der Elektrotechnik und Informationstechnik an der RWTH Aachen Studienschwerpunkt: Mikroelektronik Diplomarbeit am Institut für Festkörperforschung im Forschungszentrum Jülich (Arbeitsgruppe von Prof. R. Waser) Thema: „Topographische und elektronische Charakterisierung von immo-

	bilisierten Gold-Cluster-Anordnungen zwischen Nanoelektroden“ Praxissemester und Studienarbeit am Institut für Festkörperforschung im Forschungszentrum Jülich (Arbeitsgruppe von Prof. R. Waser) Thema: „Tantalsiliziumnitrid als Sauerstoffdiffusionsbarriere für oxidische Hoch-ε-Dielektrika in einer Elektrolyt-Oxid-Silizium-Struktur“
10/01-03/02	Studium der Elektrotechnik und Informationstechnik an der Technischen Hochschule Ilmenau
08/00-09/01	Deutschkurs (Niveau: Zertifikat der DSH-Prüfung), TU Chemnitz
09/96-07/00	Studium der Biomedizinischen Technik an der Jilin Universität in Changchun/China Abschluss: Bachelor als Ingenieur der Elektrotechnik

Schulbildung

09/84-08/96	In Shenyang/China, Abschluss: Oberstufenabschluss (Abitur)

Forschungsprojekte

Kernprojekt:	„Kolloidmigration in externen elektrischen und magnetischen Feldern“
Weitere Projekte:	„Röntgenmikroskopie an Nanokolloiden im Scherfeld“ „Feldinduzierte Erzeugung nematischer Oblate“

Zusätzliche Tätigkeit

08/03-09/04	Hilfs-Wissenschaftler am Institut für Halbleitertechnik der RWTH Strukturdesign für die Herstellung von Quarzstempeln Untersuchungen der Einflussfaktoren bei Nanoimprint-Prozessen
02/03-11/03	Hilfs-Wissenschaftler am Institut für ComNets der RWTH Programmierung mittels C++

Erfahrungen mit

Elektrischen Messverfahren (Schichtwiderstand, dielektrische Konstante), Arbeiten im Reinraum, Herstellung dünnster Schichten mittels verschiedener Verfahren (Sputtern, Aufdampfen), optischer Lithografie, optischer Mikroskopie, Rasterkraftmikroskopie, Konstruktion von experimentell aufwendigen Versuchsaufbauten Programmierung mittels C++

Weitere Kenntnisse

EDV:	MS Office, Origin, Image-Pro Plus (Bildverarbeitungssoftware), CorelDraw - sehr gut Finite Element Method Magnetics, Matlab, C++, Labview, Adobe Acrobat, AutoCAD, Lasi - fortgeschritten
Sprachen:	Chinesisch - Muttersprache Deutsch - Fließend in Wort und Schrift Englisch - Fließend in Wort, gute Kenntnisse in Schrift
Fortbildung:	Teamleitung mit den Themen: „Führung wirkungsvoll gestalten“ und „Konflikte als Chance nutzen“ Ergon + Partner, Köln
Führerschein:	Klasse B

Hobbys

Lesen, Schwimmen und Badminton

Mainz, 29. Juli 2010

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Mainz, den 29. Juli 2010