

Konfokale Fluoreszenz Untersuchung eines durch aktive Mikrorheologie gestörten kolloidalen Glaszustands

Dissertation

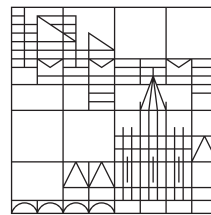
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Marcel Rudolf

an der

Universität
Konstanz



Fachbereich Chemie

Konstanz, 2023

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Februar 2024
1. Referent: Prof. Dr. Andreas Zumbusch
2. Referent: Prof. Dr. Matthias Fuchs

Kurzzusammenfassung

Diese Dissertation beschreibt Untersuchungen des Glasübergangs mit aktiver Mikrorheologie. Mit einer optischen Pinzette wird ein kugelförmiges Kolloid durch eine binäre Suspension aus kugelförmigen Kolloiden bewegt. Der Volumenbruch der Suspension ist so gewählt, dass diese sich in einem Zustand nahe dem Glasübergang befindet. Die dreidimensionalen Positionen der Partikel in der kolloidalen Suspension werden mit Hilfe eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops ermittelt. Mit einem Algorithmus werden die Positionen aufeinanderfolgender Zeitschritte zu Trajektorien zusammengesetzt. Mit den so erhaltenen Daten wird das Verhalten der Suspension um den bewegten Partikel betrachtet. Es wird das mittlere Verschiebungsquadrat, die mittlere Verschiebung, das Verzerrungsfeld, die Paarkorrelationsfunktion und der Strukturfaktor ausgewertet. Dabei zeigt sich, dass sich sowohl die Struktur ändert, als auch die Dynamik.

Ergänzend wurde das Zweipartikelpotential von PMMA Kolloiden in einem Lösemittelgemisch aus Cyclohexylbromid und cis/trans-Decalin bestimmt. Hierfür wurde eine Messmethode gewählt, die für jeden Partikelabstand einen eigenen Datenpunkt bestimmt, und nicht wie oft üblich nur die Parameter eines abgeschirmten Coulombpotentials ermittelt. Es wurde der ladungsabschirmende Effekt des Salzes Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) auf das Zweipartikelpotential untersucht, um zu überprüfen, wie stark das resultierende Potential von einem harten Potential (Stufenpotential) abweicht.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundlagen und Stand der Forschung	4
1.1 Kolloide	4
1.2 Glaszustand	13
1.3 Rheologie	24
1.4 Optische Pinzetten	37
2 Synthese von Kolloiden	43
2.1 PS Kerne - Emulsionspolymerisation	43
2.2 PS Schalen	44
2.3 PMMA Kerne	47
2.4 PMMA Schalen	48
3 Experimentelle Aufbauten	52
3.1 Optische Pinzette an einem Durchlichtmikroskop - Steuerung mit einem SLM	52
3.2 Optische Pinzette an einem konfokalen Mikroskop - Steuerung mit einem Galvo	54
3.3 Charakterisierung der optischen Pinzette	60
4 Messung von Interpartikel-Potentialen	66
4.1 Messmethode	67
4.2 Probenpräparation	70
4.3 Messungen	72
5 Aktive Mikrorheologie in einem binären kolloidalen Glas	79
5.1 Partikelsystem	79
5.2 Aging	86
5.3 Paarkorrelationsfunktion um den Tracerpartikel	90
5.4 Strukturfaktor	92
5.5 Verschiebungsfeld und Verzerrungstensor	97
5.6 MSD und MD	109
5.7 Zusammenfassung	117
6 Ausblick	118
7 Danksagung	120

8 Appendix	121
8.1 Chemikalienregister	122
8.2 Experiment aktive Mikrorheologie in einem binären Glas	123
8.3 Programmcode	141
Literaturverzeichnis	155

Einleitung

Frage ich in meinem Bekanntenkreis, was man unter Glas versteht, werde ich erst einmal schräg angeschaut, weshalb ich so etwas Banales frage. Dann kommt meist eine Antwort wie: „Glas, das ist doch das durchsichtige Material, aus dem die Fenster gemacht sind!“. Doch in der Materialwissenschaft umfasst der Begriff der Gläser noch viele andere, nicht unbedingt durchsichtige Materialien. Die meisten davon kommen auch in unserem Alltag vor. Viele Kunststoffe und auch Nahrungsmittel, wie zum Beispiel Eiscreme, fallen ebenfalls unter die Stoffklasse der Gläser. Ihnen ist allen gemein, dass sie sich wie ein Feststoff verhalten, aber auf mikroskopischer Ebene eine ungeordnete Struktur wie eine Flüssigkeit aufweisen. Der Prozess, bei dem eine Flüssigkeit ein Glas wird, ist der sogenannte Glasübergang. Der Glasübergang ist ein bis heute noch nicht vollständig verstandenes Phänomen. Ein besseres Verständnis würde einerseits die Wissenschaft weiterbringen, andererseits würden viele industrielle Fertigungsprozesse davon profitieren. Am Glasübergang ändern sich einige Materialeigenschaften sprunghaft. Das beste Beispiel hierfür ist die Viskosität, welche um mehrere Größenordnungen zunimmt, wobei sich faszinierenderweise die Struktur nur wenig ändert. Um den Glasübergang besser zu verstehen, gibt es verschiedene Herangehensweisen. Zum einen werden molekulare Gläser, wie beispielsweise Silikatgläser, unter verschiedensten Bedingungen untersucht. Leider ist es bei dieser Art von Versuchen schwer, einzelne Moleküle auf den relevanten Zeitskalen zu visualisieren, sodass die Prozesse auf kleinster Ebene im Verborgenen geschehen und die Ergebnisse meist Eigenschaften eines großen Molekülensembles darstellen. Eine weitere Möglichkeit bietet die Kolloidforschung. Mikroskopisch kleine Teilchen, die Brownsche Bewegung aufweisen, dienen hier als Modelle für Atome und Moleküle. Ein Vorteil ist, dass Kolloide mit Mikroskopen zu sehen sind und dass die Prozesse auf beobachtbaren Zeitskalen ablaufen. Kolloidale Suspensionen zeigen für eine gewisse Partikeldichte auch einen Glasübergang. Versuche mit Kolloiden als Modelle reichen hier von bloßer Beobachtung der Dynamik [1, 2], über Versuche, bei denen die Wechselwirkung der Kolloide gesteuert wird [3], bis hin zu rheologischen Experimenten [4]. Gerade die Eigenschaft der Beobachtbarkeit jedes einzelnen Partikels kolloidaler Suspensionen lädt dazu ein, zu sehen, was auf kleinster Ebene geschieht. So gibt es einige Experimente, die erforschen, wie ein kolloidales Glas lokal auf die Bewegung eines einzigen Partikels, auch Tracerpartikel genannt, reagiert. Meist ist gleichzeitig noch bekannt, welche Kraft auf den Tracerpartikel wirkt. Diese Art der Experimente werden mikrorheologische Experimente genannt. Oftmals wird der Partikel mit einer konstanten Kraft bewegt und allein die Bewegung des Tracerpartikels analysiert, wie zum Beispiel in den experimentellen Forschungsarbeiten von Senbil et al. [5], Habdas et al. [6] oder den theoretischen Publikationen von Gruber et al. [7, 8]. In einer Veröffentlichung von Anderson et al. wird der Tracerpartikel nur über kleine Distanzen mit einer konstanten Kraft ausgelenkt und die Umgebung um

den Tracerpartikel wird mit Hilfe des Verschiebungsfeldes untersucht [9]. Eine weitere Möglichkeit mikrorheologischer Experimente ist durch Bewegung des Tracerpartikels mit konstanter Geschwindigkeit gegeben. Hier wären vor allem die Experimente von Meyer et al. [10] und Sriram et al. [11] zu nennen. Wie die gerade aufgeführten Forschungsarbeiten, so hat auch diese Dissertation zum Ziel, Erkenntnisse zum breiten Forschungsfeld des Glasübergangs mittels aktiver Mikrorheologie beizutragen.

Ein Großteil dieser Arbeit bestand aus der Entwicklung einer Versuchsanordnung, bei der ein kommerzielles konfokales Mikroskop (TCS-SP5 von Leica) mit einer optischen Pinzette kombiniert wurde. Die Herausforderung hierbei ist, eine in z -Richtung ruhende Position der optischen Pinzette zu gewährleisten, während gleichzeitig das konfokale Mikroskop Bilder in verschiedenen Ebenen aufnehmen kann. Dies wurde durch eine in Referenz [12] beschriebene Lösung bewerkstelligt, indem die optische Falle durch ein separates Objektiv zur Probe geleitet wird. Das dreidimensionale Scannen und die optische Pinzette sind somit voneinander entkoppelt. Der Versuchsaufbau, die Probenherstellung, sowie die Synthese der Partikel werden im Detail in dieser Arbeit beschrieben.

Im Anschluss werden zwei, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte, Experimente behandelt. Das erste Experiment widmet sich der Zweipartikelwechselwirkung zwischen PMMA Kolloiden in einem Lösemittelgemisch aus Cyclohexylbromid (CHB) und Decalin unter dem Einfluss des Salzes Tetrabutylammoniumbromid (TBAB). Das zweite, in dieser Arbeit beschriebene, mikrorheologische Experiment wurde mit dieser Kombination aus Partikeln und Lösemitteln durchgeführt und wird somit durch die Potentialmessungen ergänzt. Auch in anderen Publikationen ist diese Kombination häufig vorzufinden. Sie ist deshalb so beliebt, da sowohl die Dichte als auch der Brechungsindex der Partikel mit dem Lösemittelgemisch übereinstimmen. Somit erfahren die Partikel keine Schwerkraft und die Lichtstreuung wird minimiert, sodass sich die Bildqualität von Fluoreszenzaufnahmen verbessert. Die Zugabe des Salzes TBAB schirmt die Coulombsche Wechselwirkung der geladenen PMMA Partikel ab, was dazu führt, dass diese annähernd wie harte Kugeln beschrieben werden können. Die einzige vorhandene Wechselwirkung ist in diesem Fall die bei Kontakt auftretende Ausschlusswechselwirkung, da die Partikel sich nicht überlappen können. Diese Wechselwirkung ist ein idealer Fall, welcher sich in einem Experiment nicht verwirklichen lässt. Wie gut das ideale harte Potential in einem Experiment umgesetzt werden kann, zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit. Zusätzlich wird die Brechungsindexanpassung selbst hergestellter, in CHB/Decalin und in CHB/Tetralin suspendierter PMMA Partikel überprüft.

Für das zweite, in dieser Arbeit beschriebene, Experiment wurde eine Suspension aus kugelförmigen, fluoreszenzgefärbten Kolloiden am Glasübergang untersucht. Die Verteilung der Kugeln ist binär, das heißt sie besteht aus zwei unterschiedlich großen Kugelsorten, damit der Glaszustand stabil bleibt und nicht spontan kristallisiert. Durch die Probe wird mit konstanter Geschwindigkeit mit einer optischen Pinzette ein einzelnes Kolloid bewegt, was zu einer lokalen Änderung der Probe führt. Die dabei stattfindenden Prozesse werden mit einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop in drei Dimensionen beobachtet, was nach meinem Wissensstand so noch nicht erforscht wurde. Der Großteil der bis jetzt erschienenen Publikationen zur aktiven Mikrorheologie von kolloidalen Gläsern untersucht die Dynamik des Tracerpartikels. Im Gegensatz dazu liegt der Fokus dieser Arbeit ausschließlich auf den Badpartikeln. Zur Auswertung werden Größen der

Badpartikel betrachtet, wie das mittlere Verschiebungsquadrat, das Verzerrungsfeld, die Paarkorrelationsfunktion und der Strukturfaktor.

KAPITEL 1

Grundlagen und Stand der Forschung

In diesem Kapitel werden die für die Experimente dieser Arbeit nötigen Grundlagen erklärt. Darüber hinaus werden Grundlagen und Publikationen behandelt, die nicht direkt mit dieser Arbeit in Verbindung stehen, aber dabei helfen, die Arbeit im wissenschaftlichen Kontext einzuordnen.

1.1 Kolloide

Diese Forschungsarbeit verwendet Kolloide, um den Glasübergang zu erforschen. Doch was versteht man eigentlich genau unter Kolloiden? Kolloide sind kleine Teilchen, die entweder fest oder flüssig sein können. Typischerweise reicht ihre Größe von wenigen Nanometern bis hin zu wenigen Mikrometern [13, S. 1]. Kolloide zeichnen sich außerdem dadurch aus, dass sie in einer anderen Phase, wie zum Beispiel einem Gas oder einer Flüssigkeit, dispergiert sind, also verteilt vorkommen [14]. Bekannte Beispiele wären:

- Mayonnaise (Flüssige Kolloide in einer Flüssigkeit)
- Farbe (Feste Kolloide in einer Flüssigkeit)
- Nebel (Flüssige Kolloide in einem Gas)
- Rauch (Feste Kolloide in einem Gas)

Brownsche Bewegung

Auch ohne die Einwirkung äußerer Kräfte ist eine Dynamik von in Flüssigkeiten befindlichen Kolloiden zu beobachten. Diese Dynamik wird Brownsche Bewegung genannt, benannt nach ihrem Entdecker Robert Brown. Der schottische Arzt und Botaniker beobachtete im Jahre 1827 [15] eine zufällige und ruckartige Bewegung der in Pollenkörnern befindlichen Zellorganellen. Die Bewegung dieser Mikrometer großen Partikel wurde auch schon vorher beobachtet, es war allerdings Brown, der durch seine Experimente den Irrglauben auflöste, der Ursprung der Bewegung der kleinen Teilchen wäre auf das Leben in der Zelle zurückzuführen. Ein Indiz für die Unrichtigkeit dieser These erhielt er bei der Untersuchung teils über hundert Jahre alter Pollenkörner aus einem Herbarium. Auch hier konnte er eine Bewegung feststellen. In weiterführenden Untersuchungen von Pulvern aus Materialien, denen sicherlich kein Leben innewohnte, wie beispielsweise feiner Kohle, Mineralien und Metalle, konnte immer noch die Bewegung festgestellt werden. Leben als Ursache des Phänomens konnte somit ausgeschlossen werden. Erst im Jahr 1905 konnten Einstein [16], beziehungsweise 1906 Smoluchowski und 1908 Paul

Langevin, die Bewegung der Teilchen durch Stöße der Partikel mit den sich aufgrund von thermischer Energie bewegenden Molekülen des umgebenden Mediums erklären.

Bewegungsgleichung

Wie viele andere physikalische Systeme, lässt sich auch die Bewegung von Kolloiden mit einer Bewegungsgleichung beschreiben. Kennt man die Bewegungsgleichung, liefert dies nützliche Informationen über das System. So erfährt man, welche Kräfte wirken und hat damit die Möglichkeit, über Struktur und Dynamik mit Hilfe von Berechnungen Voraussagen zu geben. Im Folgenden wird die Bewegungsgleichung eines einzelnen Kolloidteilchens der Masse m betrachtet, bei dem der Trägheitsterm $m \cdot \vec{a}$ gleich aller anderen Kräfte gesetzt wird:

$$m \cdot \vec{a} = \sum_{i=0}^n \vec{F}_i \quad (1)$$

Bei niedrigen Reynoldszahlen – was im Falle kolloidaler Systeme gegeben ist – ist die Reibung des Partikels mit den umgebenden Partikeln groß. Dies führt dazu, dass der Partikel seinen Impuls innerhalb sehr kurzer Zeit verliert. Der Impulsverlust lässt sich durch einen exponentiellen Zerfall mit einer Zerfallszeit τ beschreiben. Ein typisches PMMA Kolloid in CHB/Decalin, wie es in dieser Arbeit verwendet wird, mit einem Durchmesser von $3,5 \mu\text{m}$ und einer Geschwindigkeit von $1 \mu\text{m/s}$, verliert seinen Impuls innerhalb von $\tau=0,4 \mu\text{s}$ [17]. Da der Impuls praktisch instantan verloren geht, bezeichnet man ein solches System als überdämpft. Aus diesem Grund kann der Trägheitsterm der Bewegungsgleichung vernachlässigt werden:

$$0 = \sum_{i=0}^n \vec{F}_i = \vec{F}_R + \vec{F}_P + \vec{F}_D \quad (2)$$

Die Kräfte, die auf ein Kolloid wirken, sind also die Stokessche Reibung \vec{F}_R , die Kraft \vec{F}_P , die ein Potential (z.B ein Potential einer optischen Pinzette oder ein Coulomb-Potential) auf ein Kolloid ausübt und eine zufällige Kraft \vec{F}_D , welche die Moleküle des Mediums auf das Teilchen auswirken. Für die einzelnen Kräfte gilt:

$$\vec{F}_R = \gamma \vec{v} \quad (3)$$

$$\vec{F}_P = -\vec{\nabla}U(\vec{r}) \quad (4)$$

$$\vec{F}_D = \sqrt{2\gamma k_B T} \cdot W(t) \quad (5)$$

Hierbei ist $\gamma = 6\pi\eta R$ der Reibungskoeffizient einer Kugel, $U(\vec{r})$ ist ein beliebiges Potential und $W(t)$ ist ein weißes Rauschen, welches die zufälligen Stöße wiedergibt und für welches $\langle (W(t))^2 \rangle = 1$ gilt.

Wechselwirkung zwischen Kolloiden

Zu der durch Potentiale verursachten Kraft \vec{F}_P können neben äußeren Einflüssen, wie äußeren magnetischen oder elektrostatischen Feldern, auch Wechselwirkungen zwischen

den einzelnen Kolloiden beitragen. Sie beeinflussen das System maßgeblich. Das Wissen über sie ermöglicht es erst, das Verhalten der Kolloide zu verstehen. Kolloide beeinflussen sich über elektrostatische Felder, durch hydrodynamische Wechselwirkung, durch sterische Wechselwirkungen und dadurch, dass zwei Kolloide nicht am selben Ort vorhanden sein können (Ausschlusswechselwirkung, *Englisch*: „excluded volume interaction“). Die elektrostatischen Wechselwirkungen lassen sich aufteilen in die Van-der-Waals Wechselwirkungen und die Coulomb Wechselwirkungen. Hydrodynamische Wechselwirkungen sind sehr komplex und werden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter behandelt. Sterische Wechselwirkungen haben eine sehr geringe Reichweite von ca. 20 nm [18] und fallen verglichen mit den anderen Wechselwirkungen nicht ins Gewicht, weswegen sie ebenfalls nicht beschrieben werden. Auf alle anderen Wechselwirkungen wird im Folgenden eingegangen:

Ausschlusswechselwirkung

Die Ausschlusswechselwirkung berücksichtigt den Umstand, dass sich die Partikel nicht überlappen können. Für Kugeln mit einem Radius a im Abstand r überlappen sich die Kugeln für $r \leq 2a$. Hier ist das Potential der Ausschlusswechselwirkung U_A daher unendlich, für alle anderen Abstände ist es gleich Null:

$$U_A(r) = \begin{cases} \infty & : r \leq 2a \\ 0 & : r > 2a \end{cases} \quad (6)$$

Van-der-Waals Kräfte

Zwischen Kolloiden wirken Van-der-Waals Kräfte als anziehende Kräfte¹, welche durch die Wechselwirkung atomarer und molekularer Dipole entstehen. Van-der-Waals Bindungen sind verglichen mit Ionenbindungen und kovalenten Bindungen relativ schwach und liegen in der Größenordnung von 0,1 meV pro Bindung zwischen den Molekülen [20, S. 3]. Dennoch reichen sie aus, um Kolloide agglomerieren zu lassen. Van-der-Waals Potentiale entstehen zwischen zwei Dipolen aufgrund drei verschiedener Phänomene (Keesom-, Debye- und Londonscher Dispersionswechselwirkung), welche aber alle mit der sechsten Potenz abfallen und somit die Summe aller drei Potentiale von folgender Form ist:

$$U_{VdW}(r) = \frac{C}{r^6} \quad (7)$$

r ist der Abstand zwischen den beiden Dipolen und C ist eine systemspezifische Konstante. Diese Formel gilt streng genommen nur zwischen zwei einzelnen Dipolen und kann die Wechselwirkung zwischen makroskopischen Kolloiden nicht beschreiben. Hamaker hat im Jahr 1937 eine Formel für das Van-der-Waals Potential makroskopischer Objekte hergeleitet unter der Annahme der Additivität, nämlich, dass die einzelnen Dipole der Atome/Moleküle einfach aufsummiert werden können, sprich sich gegenseitig nicht beeinflussen. Dies ist physikalisch nicht korrekt, dennoch ist die Formel eine gute

¹Van-der-Waals Kräfte sind nicht immer anziehend. Im Falle von flüssigem Helium oder für dünne flüssige Kohlenwasserstofffilme auf Aluminium oder Quarz sind die Van-der-Waals Kräfte abstoßend [19, S. 267].

Näherung. Für zwei gleich große kolloidale Kugeln gilt [21, S. 34]:

$$U_{VdW}(r) = -\frac{A_H}{12} \left(\frac{(2a)^2}{r^2 - (2a)^2} + \frac{(2a)^2}{r^2} + 2 \cdot \ln \left(\frac{r^2 - (2a)^2}{r^2} \right) \right) \quad (8)$$

a ist der Radius der Kugeln und r ist der Abstand der Kugelmittelpunkte voneinander. A_H ist die sogenannte Hamaker Konstante:

$$A_H = \pi C \rho_1 \rho_2 \quad (9)$$

Hierbei ist C die Konstante aus Gleichung 7 und ρ_1 und ρ_2 sind die Anzahldichten der Atome/Moleküle der jeweiligen Kugel [19, S. 253].

Die Lifshitz Theorie umgeht das Problem der Additivität, indem sie die makroskopischen Objekte als Kontinuum ansieht. Das Van-der-Waals Potential wird weiterhin durch Gleichung 8 beschrieben, nur die Hamaker Konstante wird neu berechnet. Die exakte Lösung der Hamaker Konstante ist eine unendliche Reihe. Die ersten Terme der Hamaker Konstante nach Lifshitz sind aber eine gute Näherung [19, S. 258]:

$$A_H \approx \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) + \frac{3h}{4\pi} \int_{v_1}^{\infty} \left(\frac{\epsilon_1(i\nu) - \epsilon_3(i\nu)}{\epsilon_1(i\nu) + \epsilon_3(i\nu)} \right) \left(\frac{\epsilon_2(i\nu) - \epsilon_3(i\nu)}{\epsilon_2(i\nu) + \epsilon_3(i\nu)} \right) d\nu \quad (10)$$

ϵ_1 und ϵ_2 sind die dielektrischen Konstanten der jeweiligen Kugel, ϵ_3 ist die dielektrische Konstante des Mediums zwischen den Kugeln, $v_1 = (2\pi k_B T / h)$. Der erste Term berücksichtigt die Keesom- und Debye-Wechselwirkungen, der zweite Term die Londonsche Dispersionswechselwirkung. Bei Anpassung des Brechungsindex von Partikeln an das Medium wird der erste Term in Gleichung 10 gleich Null. Dies zeigt, dass durch Anpassung des Brechungsindex die Keesom- und die Debye-Wechselwirkung eliminiert werden, was zu weniger Anziehung der Partikel untereinander und damit zu einer stabileren Probe führt.

Coulomb Abstoßung

Das elektrostatische Coulomb Potential eines Ions, welches in einer Lösung von anderen Ionen umgeben ist, kann durch die Debye-Hückel Theorie beschrieben werden. Praktischerweise kann diese Theorie auch auf kugelförmige Kolloide angewandt werden. Dann wird das Kolloid als Makroion mit einer räumlichen Ausdehnung betrachtet. Damit die Theorie gültig ist, müssen sich alle Ladungen im System zu Null addieren und die elektrostatische Energie der Ionen sollte nicht größer als $k_B T$ sein. Die Theorie basiert auf einer ersten Näherung der Poisson-Boltzmann Gleichung. Diese berücksichtigt die Ladungsdichte, welche sich dadurch einstellt, dass das geladene Makroion Ionen mit gegenteiliger Ladung anzieht. Die Adsorption von Ionen aus der Lösung an der Oberfläche des Makroions wird nicht berücksichtigt. Das räumlich gemittelte Potential eines Makroions ist gegeben durch [20, S. 186]:

$$U(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{1}{r \cdot (1 + \kappa a)} \exp(-\kappa(r - a)) \quad (11)$$

Z ist die Ladung des (Makro-)Ions, e die Elementarladung, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ die dielektrische Leitfähigkeit des Lösungsmittels, a ist der Radius des Makroions, r ist der Abstand zum Mittelpunkt des Makroions. κ^{-1} ist die Debyesche Abschirmlänge. Für diese gilt [22, S. 261]:

$$\kappa = \left(\frac{2N_A I e^2}{k_B T \epsilon_0 \epsilon} \right)^2 \quad (12)$$

Hierbei ist N_A die Avogadro-Konstante, $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$ ist die Ionenstärke des umgebenden Mediums, wobei c_i die Konzentration der i -ten Ionensorte und z_i deren Ladung ist.

Gleichung 11 ist eine Näherung, welche das elektrostatische Potential für kleine Werte von κa gut beschreibt². Diese Näherung wird aber dem Modell von Stern [23] (siehe Abbildung 1) nicht vollständig gerecht, bei dem an der Oberfläche eines Kolloids durch spezifische Adsorption Ladungen gebunden sind, die wiederum eine Schicht von Ionen durch die Coulomb Kraft so an das Kolloid binden, dass sie nicht frei diffundieren. Die Mittelpunkte der Ionen, welche durch spezifische Adsorption an dem Kolloid haften, liegen auf der sogenannten inneren Helmholtzschicht. Die Mittelpunkte der Ionen, welche durch die Coulomb Kraft gebunden sind, befinden sich auf der äußeren Helmholtzschicht. Alle Ionen, welche sich außerhalb der äußeren Helmholtzschicht befinden, sind nicht fest gebunden. Diese Schicht wird als diffus bezeichnet. Alle drei Schichten zusammen werden als diffuse Doppelschicht bezeichnet, welche im Unendlichen elektrisch neutral ist. Die effektive Ladung des Kolloids ist somit gleich Null. Wird ein Kolloid bewegt, gibt es eine Schicht an frei beweglichen Ionen, welche sich mit dem Kolloid bewegt und eine Schicht, welche der Bewegung des Kolloids nicht folgen kann. Das Potential, welches an der Grenzfläche dieser beiden Schichten liegt, wird Zeta-Potential ζ genannt. Dadurch, dass ein Teil der Ladung bei Bewegung dem Kolloid nicht folgen kann, wird es effektiv geladen. Dieser Zusammenhang zwischen dem Zeta-Potential und der Ladung wird später in Gleichung 14 ersichtlich. Das Potential, welches direkt am Kolloid ($r = a$) anliegt, wird Oberflächenpotential U_0 genannt.

In der DLVO-Theorie [24] wird das Potential zwischen zwei Kugeln unter Berücksichtigung der Van-der-Waals Kräfte und der Coulomb Kräfte hergeleitet. Bei der Berechnung der Coulomb Wechselwirkung in der DLVO-Theorie wird die Doppelschicht miteinbezogen. Die Schwierigkeit dabei ist, dass sich die Doppelschichten zweier Kugeln bei Annäherung gegenseitig beeinflussen. Somit ändert sich sowohl die Oberflächenladung als auch das Oberflächenpotential U_0 mit dem Abstand zwischen den Kugeln. Zur einfacheren Beschreibung wird entweder die Oberflächenladung oder das Oberflächenpotential konstant gehalten, was in der Realität so nicht vorkommt, aber dennoch eine gute Näherung des Potentials ergibt. Für den Fall kleiner κa und eines konstanten Oberflächenpotentials ergibt sich das als „Yukawa-Potential“ oder „abgeschirmtes Coulomb Potential“

²Kleine Werte von κa bedeuten, dass die Ausmaße der Doppelschicht klein gegenüber dem Partikelradius sind.

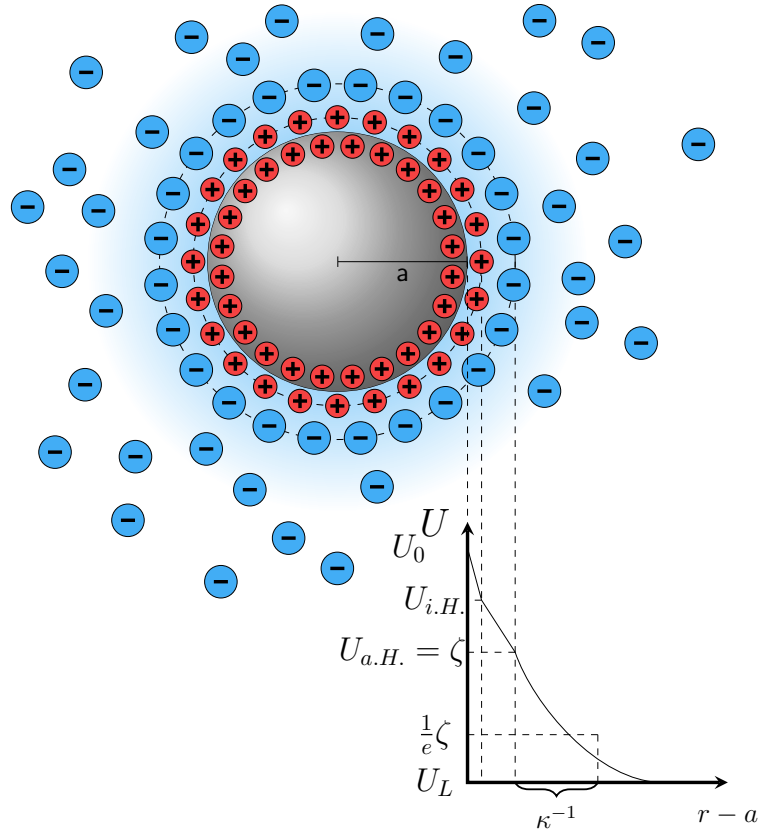


Abbildung 1 Diffuse Doppelschicht nach Stern [23]. U_0 ist das Oberflächenpotential, $U_{a.H.}$ ist das Potential der äußeren Helmholtzschicht, $U_{i.H.}$ ist das Potential der inneren Helmholtzschicht, ζ ist das Zeta Potential, κ^{-1} ist die Debyische Abschirmlänge, U_L ist das Potential der Flüssigkeit im Unendlichen. In der Grafik ist $U_{a.H.} = \zeta$, dies ist nur dann der Fall, wenn sich die Kugel so schnell bewegt, dass die komplette diffuse Schicht nicht der Kugel folgen kann. Die Vorzeichen der Ladungen sind willkürlich für diese Darstellung gewählt, sie könnten auch umgekehrt sein.

(*Englisch*: Screened-Coulomb-Form) bekannte Potential [25] [20, S. 202]:

$$U(r) = U_0 \frac{a}{r} \exp(-\kappa(r - 2a)) = k_B T \left(\frac{e\zeta}{k_B T} \right)^2 \frac{a^2}{\lambda_B} \cdot \frac{\exp(-\kappa(r - 2a))}{r} \quad (13)$$

ζ ist das Zeta-Potential, a der Radius der Kolloide, r ist der Abstand zwischen den Mittelpunkten der beiden Kugeln und $\lambda_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B T}$ ist die Bjerrum-Länge (der Abstand, bei dem die elektrostatische Energie auf den Wert der thermischen Energie abgefallen ist). Zusammen mit der Poisson-Boltzmann-Gleichung und Gleichung 13 lässt sich dann die scheinbare Ladung der Kolloide berechnen [25]:

$$Z = \frac{a(1 + \kappa a)}{\lambda_B} \frac{e\zeta}{k_B T} \quad (14)$$

Durch Ableitung von Gleichung 13 erhält man die abstoßende Coulomb Kraft, welche zwischen zwei kugelförmigen Kolloiden wirkt:

$$F(r) = -k_B T \left(\frac{e\zeta}{k_B T} \right)^2 \frac{a^2}{\lambda_B} \frac{\exp(-\kappa(r - 2a))}{r} \left(\frac{1}{r} + \kappa \right) \quad (15)$$

Größen zur Beschreibung kolloidaler Systeme

Mittleres Verschiebungsquadrat (MSD)

Die Zufälligkeit der Brownschen Bewegung führt dazu, dass der Erwartungswert $\langle r(t) - r(t_0) \rangle$ der Positionsänderung eines Teilchens gleich Null ist. Zur Charakterisierung kann er daher nicht verwendet werden. Besser eignet sich das mittlere Verschiebungsquadrat (*Englisch*: Mean Squared Displacement, MSD) $W(t)$, für dieses gilt folgende Gesetzmäßigkeit:

$$W(t) = \langle (r(t) - r(t_0))^2 \rangle = 2nDt \quad (16)$$

Hierbei ist t die Zeit und t_0 der Startzeitpunkt, ab dem das MSD gemessen wird, D ist der Diffusionskoeffizient und $n \in \{1, 2, 3\}$ ist die Anzahl der Translationsfreiheitsgrade der Diffusion. Für eine frei diffundierende Kugel lässt sich der Diffusionskoeffizient wie folgt berechnen:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (17)$$

k_B ist die Boltzmann Konstante, T ist die Temperatur, η ist die Viskosität des Mediums und R ist der hydrodynamische Radius. Gleichung 17 wird auch Stokes-Einstein Beziehung genannt. Ist nicht nur eine einzige Kugel in der Lösung vorhanden, kann der Diffusionskoeffizient einer Kugel nicht mehr exakt durch Gleichung 17 beschrieben werden. Denn hydrodynamische Wechselwirkungen und Vielteilchen Wechselwirkungen beeinflussen dann zusätzlich das Diffusionsverhalten. Generell lassen diese Wechselwirkungen den Diffusionskoeffizienten kleiner als D_0 werden. Von besonderem Interesse sind die Grenzfälle der Diffusion für sehr kurze und sehr lange Zeiten. Diese Grenzfälle werden durch den Kurzzeitdiffusionskoeffizienten D_S und den Langzeitdiffusionskoeffizienten D_L beschrieben. In drei Dimensionen sind sie folgendermaßen definiert [26, 27]³:

$$D_S = \frac{1}{6} \frac{d}{dt} W(t) \Big|_{t=0} \quad (18)$$

$$D_L = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} W(t) \text{ oder alternativ } \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d}{dt} W(t) \quad (19)$$

Der Kurzzeitdiffusionskoeffizient stimmt mit Gleichung 17 überein, falls keine hydrodynamischen Wechselwirkungen vorhanden sind [26]. Inwiefern Wechselwirkungen zwischen harten Kugeln die Kurzzeitdiffusion beeinflussen, wird beispielsweise aus folgender, bis zu einem Volumenbruch von $\phi = 0,5$ gültiger, empirischer Formel ersichtlich (3% Fehlerrahmen) [29]:

³Für sehr kurze Zeiten, welche mit üblichen konfokalen Mikroskopen nicht aufgelöst werden können, erfährt ein Partikel keine Stöße mit anderen Partikeln und Molekülen. Für einen $1 \mu\text{m}$ großen Silika-Partikel in Wasser ist diese Zeitskala etwa in der Größenordnung von 100 ns [28]. Das MSD ist in diesem Bereich proportional zu t^2 und die Definition für D_S kann nicht angewandt werden.

$$D_S \approx D_0 \cdot \left(1 - 1,8315\phi\right) \left(1 + 0,1195\phi - 0,7\phi^2\right) \quad (20)$$

Mittlere Verschiebung (MD)

Die Mittlere Verschiebung (MD, *Englisch*: Mean Displacement) berechnet sich folgendermaßen:

$$MD(t) = \langle r(t) - r(t_0) \rangle \quad (21)$$

Wie im letzten Abschnitt erläutert, ist das MD eines ruhenden Systems gleich Null. Kollektive Bewegungen, wie zum Beispiel Drift oder Konvektion, lassen sich aber mit ihm detektieren.

Radiale Verteilungsfunktion

Eine Möglichkeit, die Struktur einer Probe zu untersuchen, liefert die sogenannte radiale Verteilungsfunktion $g(r)$. Diese ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, ein Partikel in der Entfernung r zu einem anderen Partikel zu finden. Wenn ρ die durchschnittliche Anzahldichte eines Systems ist, dann ist $g(r) \cdot \rho$ die durchschnittliche Anzahldichte, die man in einem Abstand r zu einem Partikel beobachten kann. In dieser Arbeit wurde $g(r)$ folgendermaßen berechnet [17]:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_{AZ} dr} \left\langle \sum_{i,j}^N (\delta(r - |\vec{r}_i - \vec{r}_j|)) \right\rangle \quad (22)$$

Hierbei ist ρ_{AZ} die Anzahldichte des beobachteten Probenvolumens, dr ist die Breite der zur Berechnung verwendeten Histogrammklassen⁴, $\langle \rangle$ ist das zeitliche Mittel, die Summen laufen über alle N Partikel des Probenvolumens. Die Betrachtung der radialen Verteilungsfunktion gibt Hinweise, in welchem Zustand sich ein Partikelsystem befindet. So kann zum Beispiel erkannt werden, ob sich ein System im kristallinen Zustand befindet. Hier nimmt $g(r)$ diskrete Werte an. Auch lassen sich anhand der Positionen der Peaks verschiedene Kristallstrukturen unterscheiden (siehe Abb. 2). Die Funktion $g(r)$ kann auch hilfreich sein, um Größen von Partikeln zu bestimmen. So liegt bei monodispersen, dichtgepackten Proben die Position des ersten Peaks von $g(r)$ nahe dem Partikeldurchmesser. Die Höhe des ersten Peaks ist mit dem Volumenbruch ϕ verbunden [31, S. 9]:

$$g(2a) = \frac{1 - \phi/2}{(1 - \phi)^3} \quad (23)$$

⁴Aufgrund der Näherung $4\pi r^2 dr$ für das Volumen einer Kugelschale ist Gleichung 22 für kleine r und breite Histogrammklassen ungenau. Eine genauere Berechnungsmethode findet sich zum Beispiel in [30, Kapitel 6].

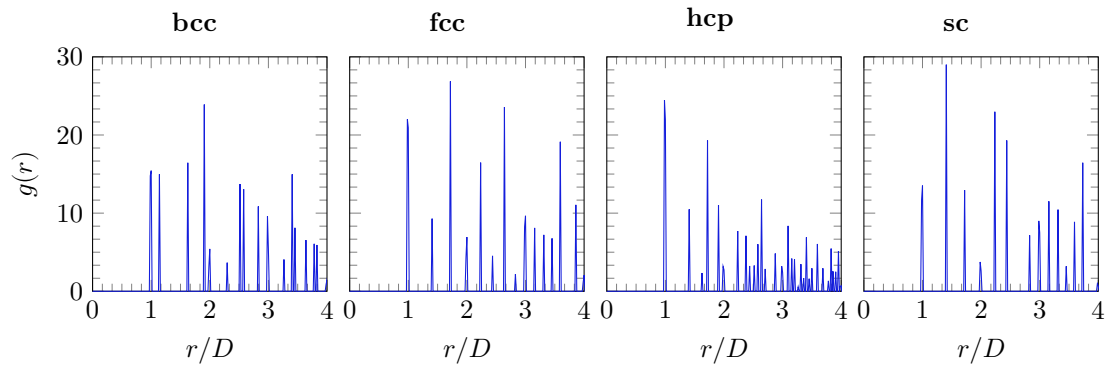


Abbildung 2 Radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ verschiedener perfekter Kristallstrukturen aus kolloidalen Kugeln mit exakt derselben Größe. Von links nach rechts: bcc (body centered cubic), fcc (face centered cubic), hcp (hexagonal close packed), sc (simple cubic).

Diese Formel ist ein Spezialfall einer bis bis zu $\phi \approx 0,58$ gültigen empirischen Lösung für $g(r)$ [32]. Für kolloidale Flüssigkeiten, welche bei hohen Volumenbrüchen zu Gläsern werden, ist eine Nahordnung zu beobachten, welche sich durch eine wellenförmige Struktur in $g(r)$ zeigt (siehe Abb. 3).

Als alternative Methode für den in Kapitel 4 beschriebenen Versuch zur Bestimmung des Zweipartikelpotentials, kann $g(r)$ ebenfalls zur Bestimmung des Potentials zwischen mehreren Partikeln verwendet werden [21, S. 98].

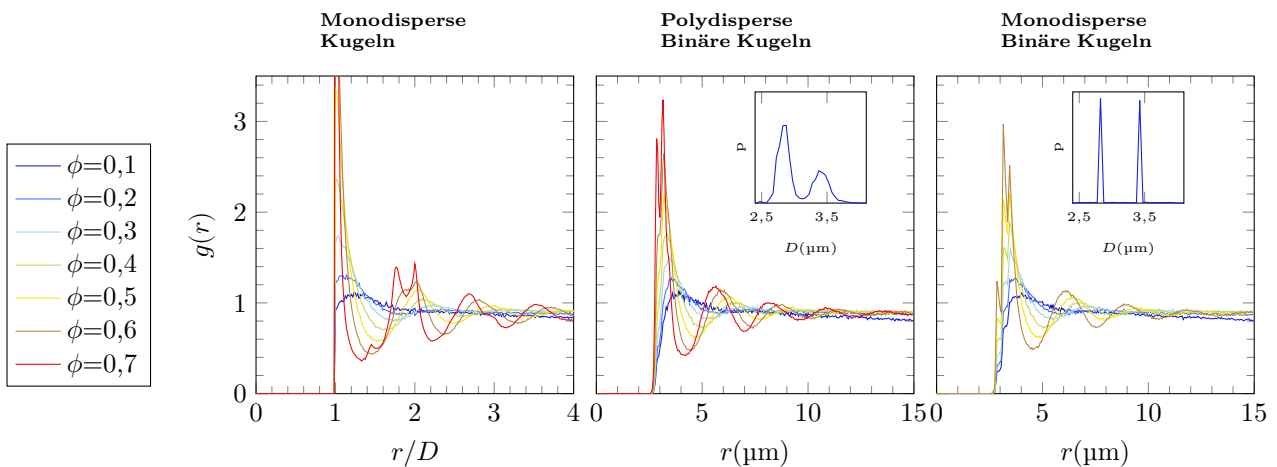


Abbildung 3 Radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ von kolloidalen Flüssigkeiten. **Links:** Monodisperse Kugeln mit Durchmesser D . Das System ist für $\phi = 0,6$ im glasartigen Zustand, die Werte $\phi = 0,1$ bis $\phi = 0,5$ sind dem flüssigen Zustand zuzuordnen. **Mitte und Rechts:** Kugeln mit einer Wahrscheinlichkeitsverteilung p des Durchmessers D , wie sie im Inset zu sehen sind. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Partikelgrößen des mittleren Graphen entspricht der Verteilung der Partikel, wie sie im Experiment aus Kapitel 5 vorkommen. Der Vergleich zwischen dem mittleren und rechten Graphen zeigt, dass sich $g(r)$ qualitativ gleich verhält für zwei monodisperse Partikelspezies und für eine, aus zwei polydispersen Größenverteilungen zusammengesetzte, Partikelmischung. Die Größenverteilung ist jeweils im Inset dargestellt. Die Positionen der Peaks der beiden Verteilungen stimmen überein. Die polydispersen Partikel entsprechen einer Mischung zweier Partikelspezies mit einer Polydispersität von ca. 3,5 %.

Strukturfaktor

Der statische Strukturfaktor $S(q)$ ist eine Größe, die ähnliche Informationen wie die radiale Verteilungsfunktion bereitstellt. $g(r)$ und $S(q)$ sind über eine Fouriertransformation verbunden [30]:

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} g(r) dr \quad (24)$$

ρ ist die Anzahldichte und q ist der Betrag des Wellenvektors im reziproken Raum. Mit dem Strukturfaktor kann man unter anderem periodische Korrelationen feststellen, wie in geordneten Strukturen (z.B. in Kristallen). Der Strukturfaktor kann auch über die Fouriertransformierte der Anzahldichte $\rho(q) = \sum_{i=1}^N \exp(i\vec{q}\vec{r}_i)$ ausgedrückt werden [30]:

$$S(q) = \frac{1}{N} \langle \rho(q)\rho(-q) \rangle \quad (25)$$

Somit erhält man die folgende Formel, die in dieser Arbeit angewandt wird [17]:

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_n^N \exp(i\vec{q}\vec{r}_n) \sum_m^N \exp(i\vec{q}\vec{r}_m) \right\rangle \quad (26)$$

In isotropen Medien kann auch nur der Betrag von \vec{q} betrachtet werden. Zur Berechnung vom richtungsunabhängigen statischen Strukturfaktor $S(q)$ wird über alle für die Berechnung möglichen q -Vektoren gemittelt (siehe [17]).

1.2 Glaszustand

Sehr viele Materialien aus unterschiedlichsten Anwendungsgebieten sind Gläser. Deshalb besteht ein großes Interesse, die Eigenschaften von Gläsern und das Entstehen von Gläsern zu verstehen. Obwohl Gläser schon seit ungefähr 5000 Jahren von Menschen hergestellt werden können [33], begannen die ersten Forschungsarbeiten zum Verständnis von Gläsern relativ spät. Die ersten dokumentierten Forschungsarbeiten stammen aus dem 19. Jahrhundert, intensiver wurde die Forschung an Gläsern erst in der Mitte des 20. Jahrhunderts vorangetrieben. Diese Forschung dauert bis heute an [34], da trotz wichtiger Erkenntnisse immer noch Fragen offen sind.

Einige Beispiele für Gläser sind amorphe Polymere wie PMMA (Polymethylmethacrylat) und Polystyrol, Pech [35], Bernstein [36], Eiscreme [37], schnell auf tiefe Temperaturen abgekühlte Lösungsmittel [38], metallische Gläser und Silikatgläser. Sogar Wasser kann als Glas vorkommen [39, 40]. Auch durch Gefriertrocknen können aus manchen Lebensmitteln (zum Beispiel aus Sirups) Gläser hergestellt werden [41].

Als Glas wird ein amorpher Festkörper bezeichnet, bei dem auf atomarer Ebene eine Nahordnung existiert, allerdings keine Fernordnung. Außerdem sind gegenüber dem flüssigen Zustand die Bewegungen der Atome um mehrere Größenordnungen verlangsamt, aber nicht vollständig gestoppt. Makroskopisch ist der Glasübergang daher durch eine über mehrere Größenordnungen reichende Zunahme der Viskosität zu erkennen. Bemer-

kenswerterweise ist die Struktur von Gläsern trotz des starken Viskositätsanstiegs kaum vom flüssigen Zustand unterscheidbar. So zeigt die radiale Verteilungsfunktion kaum Unterschiede zwischen dem flüssigen und dem Glaszustand (siehe Abb. 3, linkes Teilbild). Die kaum merklichen, strukturellen Unterschiede zwischen Glas und Flüssigkeit und die dennoch drastische Änderung der Eigenschaften beim Glasübergang ist einer der Gründe, mit der die Faszination für den Glasübergang begründet werden kann. Die marginalen Änderungen der Struktur während des Glasübergangs erschweren die theoretische Beschreibung von Gläsern [42]. Wissenschaftler sind auf der Suche nach einer Längenskala, welche beim Glasübergang zunimmt oder divergiert [42]. Die Hoffnung ist, den Glaszustand somit ähnlich wie einen Phasenübergang beschreiben zu können. Im Folgenden werden einige erwähnenswerte, für Gläser charakteristische Beobachtungen aufgelistet, deren Untersuchung eventuell zu einem besseren Verständnis von Gläsern führen kann:

- Teilchen im Glas sind so dicht gepackt, dass sie sich gegenseitig daran hindern, über größere Distanzen zu diffundieren. Nachbarpartikel bilden Strukturen, auch „Käfige“ genannt (*Englisch*: cages), welche das Diffundieren eines Teilchens nur in einem begrenzten Raumbereich erlauben. Nur in seltenen Fällen lösen sich Käfige auf, sodass ein Teilchen weiter diffundieren kann.
- Im Glaszustand tritt das Phänomen der Dynamischen Heterogenität (*Englisch*: dynamic heterogeneity) auf. Im Gegensatz zu Flüssigkeiten gibt es Bereiche, in denen sich Teilchen stark oder weniger stark bewegen [42, 43]. Diese Bereiche können sehr nahe beieinander liegen und ändern sich mit der Zeit.
- Im Gegensatz zu Flüssigkeiten gilt in Gläsern die Stokes-Einstein Beziehung nicht. Beim Absenken der Temperatur von Gläsern steigt die Viskosität schneller an, als der Diffusionskoeffizient abfällt [42, 44]. Dasselbe gilt auch für die Debye-Stokes-Einstein Beziehung, welche die Rotationsdiffusion in Flüssigkeiten beschreibt $D_r = \frac{k_B T}{8\pi\eta R^3}$ (D_r Rotationsdiffusionskoeffizient).
- Gläser durchlaufen einen Prozess, welcher Aging genannt wird und bei dem sich Eigenschaften des Glases mit dessen Alter ändern. Eine nichtbewiesene Annahme besagt, dass die Struktur hierbei in Richtung Gleichgewichtszustand relaxiert [45]. Aufgrund der sehr langsamen Dynamik kann der Gleichgewichtszustand allerdings praktisch nicht erreicht werden (siehe Abschnitt über Aging).

Viele dieser Phänomene werfen aber noch Fragen auf. Beispielsweise wird vermutet, dass die nicht mehr geltende Stokes-Einstein Beziehung mit der Dynamischen Heterogenität in Verbindung steht [42, 45]. Ein Phänomen, welches ebenfalls noch nicht vollständig verstanden ist, äußert sich dadurch, dass unterschiedliche Materialien unterschiedlich gute Glasbildner sind [42, 43], das heißt, die Rate, mit der sich die Viskosität mit einer Temperaturänderung ändert, variiert in einem großem Bereich [43]. Diese Änderungsrate wird Fragilität genannt. Wissenschaftler mutmaßen, dass ein besseres Verständnis der Fragilität ein bisher fehlendes, universelles Verständnis von Gläsern ermöglichen kann [42].

Einige Phänomene von Gläsern können durch Theorien, wie beispielsweise das Mode Coupling Modell, beschrieben werden. Es gibt jedoch Punkte, bei denen die Theorien noch angepasst werden müssen. Zum Beispiel können Vielkörper Relaxationen nicht

vollständig durch die vorherrschenden Theorien beschrieben werden [44]. Auch ist es bisher nicht möglich, aufgrund der Struktur eines Glases auf seine Fragilität zu schließen [42].

Glas am Beispiel von Silikatglas

Das bekannteste Beispiel für Gläser sind Silikatgläser, welche zum Beispiel für Fenster oder Flaschen verwendet werden. Silikatgläser haben zwar keine direkte Verbindung zu dieser Arbeit, dennoch kann man an ihnen die praktische Relevanz dieser Arbeit und generell der Forschung an Gläsern belegen und einige Parallelen bzw. Unterschiede von kolloidalen Gläsern zu molekularen Gläsern aufzeigen. Silikatgläser bestehen zu einem großen Teil aus (SiO_4) Tetraedern, im Falle von Quarzglas sogar zu annähernd 100%. Die Bindungsstärke der (SiO_4) Tetraeder untereinander ist stark. Sie entsteht dadurch, dass sich benachbarte (SiO_4) Tetraeder Sauerstoffatome teilen. Die Bindungsstärke entspricht daher beinahe einer kovalenten Bindung. Dies ist mit einer der Gründe für den enormen Viskositätsanstieg am Glasübergang [33, S. 82]. Hergestellt werden Silikatgläser, indem geriebener Quarz (natürlich vorkommende kristalline Modifikation von SiO_2) zusammen mit Zusatzstoffen, welche die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Glases beeinflussen, geschmolzen wird. Anschließend wird die Schmelze abgekühlt. Wie die meisten Materialien [Kap. 1.2][43] zeigt die Silikatschmelze beim Abkühlen die Tendenz zur Kristallisation. Geschieht das Abkühlen allerdings so schnell, dass die Moleküle nicht genügend Zeit haben, von dem in der Schmelze vorkommenden ungeordneten Zustand in den geordneten kristallinen Zustand überzugehen, entsteht beim Unterschreiten der Glasübergangstemperatur T_G ein Glas [43, Kap. 1.2][46, S. 12/13]. Die Abkühlrate der glasbildenden Schmelze beeinflusst maßgeblich die Eigenschaften des entstehenden Glases, wie zum Beispiel die Dichte [33, 47] oder die Glasübergangstemperatur [33, S. 58]. Deshalb wird die Abkühlrate gezielt gesteuert, um bestimmte Eigenschaften des Glases zu erhalten. Beim Herstellen von geformten Gläsern können Spannungen entstehen. Spannungen sind unerwünscht, reduzieren sie doch die Langlebigkeit des Glases, denn Vibrationen oder Temperaturänderung lassen Gläser mit Spannungen eher zerspringen. Die Spannungen können gelöst werden, indem das Glas zur sogenannten „Annealing Temperatur“ erhitzt wird und anschließend langsam abgekühlt wird. Bei der Annealing Temperatur beträgt die Viskosität ungefähr 10^{13} Poise. Hier können sich die Atome gerade noch bewegen. Die Viskosität ist dann so niedrig, dass Spannungen innerhalb von wenigen Minuten relaxieren. Manchmal ist es aber auch gewünscht, dass ein Glas unter Spannung steht. Dies wird erreicht, indem die Oberfläche des Glases mit einer anderen Temperaturrate abgekühlt wird als der Bulk. Das Glas wird somit resistenter gegenüber mechanischen Belastungen.

Die Abkühlung im Bereich der „Annealing Temperatur“ ist auch wichtig für das feine Einstellen von Eigenschaften, wie zum Beispiel des Brechungsindex. Nach einer Wartezeit stellt sich nämlich eine temperaturspezifische Struktur ein, bei der die Gibbs Energie minimiert ist. Wird das Glas schnell genug abgekühlt, nachdem sich die gewünschte Struktur eingestellt hat, können sich unterhalb eines gewissen Punktes, des sogenannten „Strain Punktes“, die Atome nicht mehr bewegen und die Struktur bleibt erhalten [33, S. 84].

Kolloidales Glas aus harten Kugeln

Neben der Forschung an molekularen Gläsern wird auch versucht, mit Kolloidsystemen den Glaszustand besser zu verstehen. Kolloide werden hierfür als klassisches Modellsystem für Atome oder Moleküle betrachtet. Ein besonders einfaches Modellsystem sind Kolloidgläser aus harten Kugeln. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass die Ausschlusswechselwirkung deren einzige Wechselwirkung ist. Der Vergleich von einem kolloidalen Glas mit einem molekularen Glas zeigt, dass einige Parallelen aber auch Unterschiede existieren. Der wohl größte Unterschied ist die hohe Bindungsstärke der nahezu kovalenten Bindungen mancher molekularer Gläser [33, S.82], welche der geringen Wechselwirkungsstärke kolloidaler Systeme gegenübersteht. Für Restrukturierungsprozesse in molekularen Silikatgläsern müssen die starken, im vorherigen Abschnitt behandelten Bindungen der (SiO_4) Tetraedern aufgebrochen werden. Obwohl zwischen Kolloiden nur sehr schwache Wechselwirkungen vorkommen, können Kolloide als Modelle für glasbildende Systeme bestehend aus Atomen oder Molekülen angesehen werden, da schon viele Eigenschaften eines Glases durch die Ausschlusswechselwirkung hervorgerufen werden. Ein weiterer Unterschied ist, dass für harte Kugeln der, den Zustand bestimmende Parameter, der Volumenbruch ist, und nicht die Temperatur, wie bei molekularen Gläsern. Anders als bei molekularen Gläsern beeinflusst die Änderungsrate des, den Zustand bestimmenden, Parameters nicht die Eigenschaften eines Glases aus harten Kugeln [48]⁵. Einige Gemeinsamkeiten von kolloidalen und molekularen Gläsern wären: Der Anstieg der Viskosität am Glasübergang um mehrere Größenordnungen, Bereiche mit erhöhter Mobilität, kollektive Bewegungen von Partikelclustern und das Phänomen des Agings. Eine weitere interessante Parallele zu molekularen Gläsern ist, dass der Glaszustand durch eine schnelle Änderung des, den Zustand bestimmenden, Parameters erreicht wird (schnelles Abkühlen bei molekularen Gläsern, schnelles Erhöhen des Volumenbruchs bei Kolloiden). Das Phasendiagramm für monodisperse harte Kugeln ist in Abb. 4 dargestellt. Unterhalb

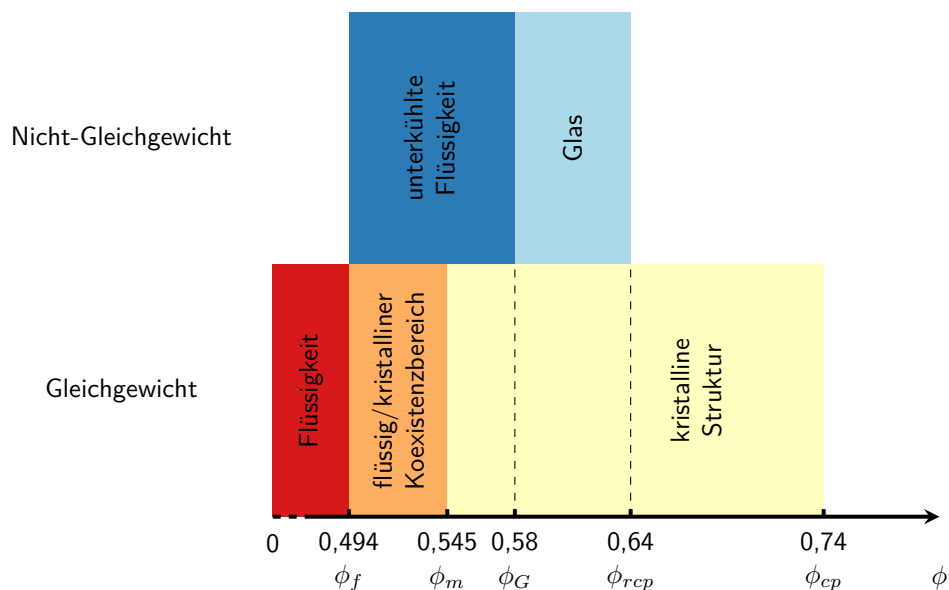


Abbildung 4 Phasendiagramm für harte Kugeln. Grafik nach [43, 50, 51].

⁵Eine Ausnahme bilden junge Gläser, bei denen die Änderungsrate des Volumenbruchs doch deren Eigenschaften beeinflusst [49, S. 7375].

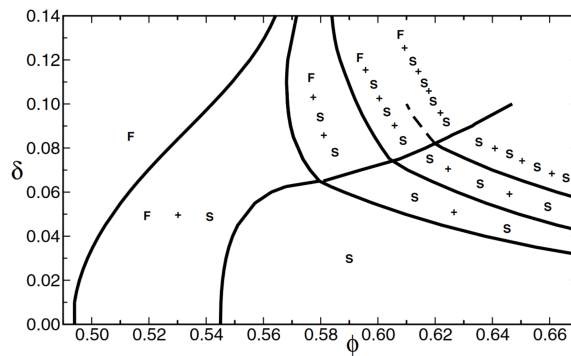


Abbildung 5 Phasendiagramm für harte Kugeln in Abhängigkeit der Polydispersität δ (entnommen aus [52]). F steht für die flüssige Phase und S für die feste Phase. Phasen in denen mehrere S, wie z.B. S+S, vorkommen bestehen aus zwei unterschiedlich festen Phasen, welche sich durch die Größenverteilung unterscheiden. Reprinted figure with permission from Moreno Fasolo and Peter Sollich, *Physical Review Letters*, 91, 068301, 2003. Copyright (2003) by the American Physical Society. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.068301>

des Volumenbruchs von $\phi_f=0,494$, bei dem das Gefrieren der Kolloide anfängt, existiert eine kolloidale Flüssigkeit. Oberhalb von ϕ_f muss unterschieden werden, ob das System im Gleichgewichtszustand oder im Nicht-Gleichgewichtszustand vorkommt. Der Nicht-Gleichgewichtszustand wird durch schnelles Erhöhen des Volumenbruchs erreicht [43], sodass keine Kristallisation stattfinden kann. Im Nicht-Gleichgewicht existiert bis zu einem Volumenbruch von $\phi_G = 0,58$ eine unterkühlte Flüssigkeit, die mit der Zeit zum Gleichgewichtszustand relaxiert. Oberhalb von $\phi_G = 0,58$ existiert ein Glas bis zum Volumenbruch $\phi_{rcp}=0,64$, dem höchstmöglichen Volumenbruch, bei dem harte Kugeln ungeordnet gepackt werden können (*Englisch*: random close packing). Da das Glas sich in einem thermodynamisch metastabilen Zustand befindet, strebt es in Richtung des Gleichgewichtszustands, den es allerdings nicht erreichen kann, falls die Polydispersität oberhalb von 11% liegt [53] oder der Volumenbruch größer als 0,6 ist [49]⁶.

Im Gleichgewichtszustand können im Bereich von $\phi=0,494-0,545$ sowohl kristalline als auch flüssige Phasen gleichzeitig existieren. Oberhalb des Schmelzpunktes $\phi_m=0,545$ sind Kristalle die stabile Phase. Bei dem Volumenbruch von $\phi_{cp}=0,74$ ist die dichteste Kugelpackung erreicht. Ein höherer Volumenbruch kann auf makroskopischen Skalen nicht erreicht werden [54, S. 297]. Bei ϕ_{cp} kann nur ein Kristall vorkommen (hcp oder fcc).

Das soeben beschriebene Phasendiagramm gilt nur für den idealen Fall monodisperser, harter Kugeln. Jedoch werden sich in Experimenten ein gewisser Grad an Polydispersität und eine vom harten Potential abweichende, elektrostatische Wechselwirkung nicht vermeiden lassen. Das Phasendiagramm für monodisperse, harte Kugeln ist dann immer noch ein gutes Modell, die elektrostatische Wechselwirkung und die Polydispersität führen aber zu kleinen Abweichungen. Die Polydispersität beeinflusst die Phasengrenzen. Mit zunehmender Polydispersität nimmt ϕ_f und ϕ_m zu. In Abbildung 5 ist diese Abhängigkeit gut in einem die Polydispersität berücksichtigenden Phasendiagramm für harte Kugeln zu erkennen. Im Gegensatz zur Polydispersität führt eine abstoßende Wechselwir-

⁶Damit das Glas auf experimentellen Zeitskalen stabil ist, kann es auch eine niedrigere Polydispersität als 11% haben. Diese sollte, um spontane Kristallisation zu vermeiden, über 6% liegen [50].

kung, also weiche Potentiale, zu einer Absenkung von ϕ_f und ϕ_m , wie in einer Simulation mit einem Yukawa Potential gezeigt werden konnte [55].

MSD kolloidaler Gläser

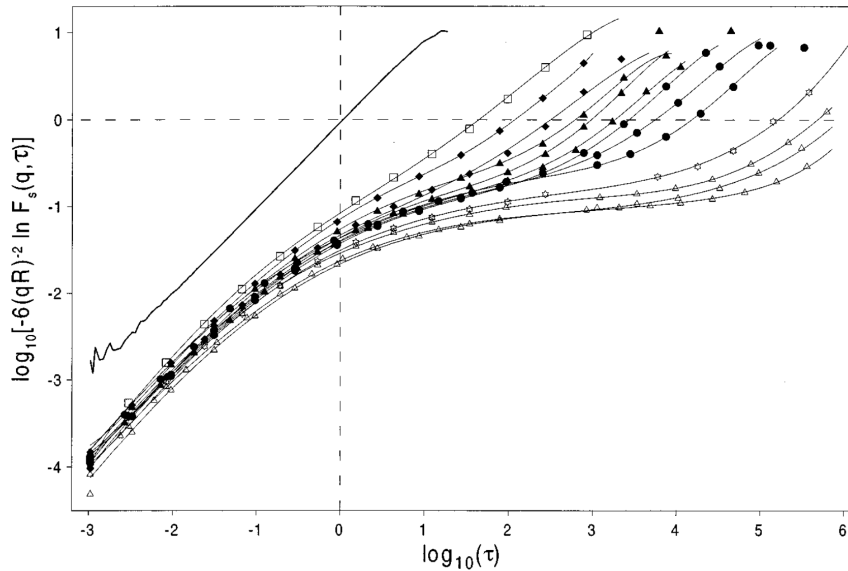


Abbildung 6 Experimentell ermittelte MSDs von harten Kugeln ermittelt mit Hilfe von Dynamic Light Scattering (entnommen aus [1]). Volumenbrüche von links nach rechts: 0 (dicke Linie), 0,466 (nicht gefüllte Quadrate), 0,502, 0,519 (gefüllte Diamanten), 0,534, 0,538, 0,543, 0,548 (gefüllte Dreiecke), 0,553, 0,558 (gefüllte Kreise), 0,566 (Sterne) und 0,573, 0,578, 0,583 (nicht gefüllte Dreiecke). Reprinted figure with permission from W. van Meegen, T. C. Mortensen, S. R. Williams, and J. Müller, *Physical Review E*, 58, 6073, 1998. Copyright (1998) by the American Physical Society. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.58.6073>

In Abbildung 6 sind für unterschiedliche Volumenbrüche einer kolloidalen glasbildenden Flüssigkeit aus harten Kugeln bis hin zum Glasübergangsvolumenbruch ϕ_g MSD-Zeit Diagramme dargestellt. Dieses Experiment gibt Aufschluss über die Dynamik am Glasübergang und weist Ähnlichkeiten zu der in Abbildung 7 gezeigten Simulation von Siliciumatomen auf. Für sehr kleine Volumenbrüche ($\phi = 0$) ist freie Diffusion zu beobachten. Bei einem Volumenbruch von $\phi = 0,466$ bildet sich ein Knick im MSD, der sich mit höheren Volumenbrüchen zu einem Plateau entwickelt. Ab $\log_{10}(\tau) = 0$ bildet sich bis $\log_{10}(\tau) = 4$ ein Plateau aus, welches den Zeitraum beschreibt, in dem die Kolloide in den Käfigen gefangen sind. Für einen Volumenbruch von $\phi = 0,583$, also leicht über dem Glasübergang von harten Kugeln, ist im Bereich von $\log_{10}(\tau) = -3$ bis $\log_{10}(\tau) = 0$ die Diffusion der Partikel innerhalb der Käfige zu erkennen. Ab $\log_{10}(\tau) = 4$ ist ein erneuter Anstieg des MSDs zu beobachten, welcher das Diffundieren von Käfig zu Käfig beschreibt.

In Abbildung 6 ist auch zu sehen, dass D_L am Glasübergang um mehrere Größenordnungen abnimmt. Dies stimmt damit überein, dass im Glas D_L gegen Null geht [57]. Außerdem ist im Glas meist subdiffusive Langzeitdiffusion zu beobachten (z.B. [49, S. 7380]), das heißt das MSD hat auf lange Zeit eine t^p Abhängigkeit mit $0 < p < 1$. Subdiffusives Verhalten führt nach Gleichung 19 ebenfalls zu $D_L = 0$. Es wird jedoch auch die Meinung vertreten, dass D_L im Glas größer Null sein kann [49, S. 7383].

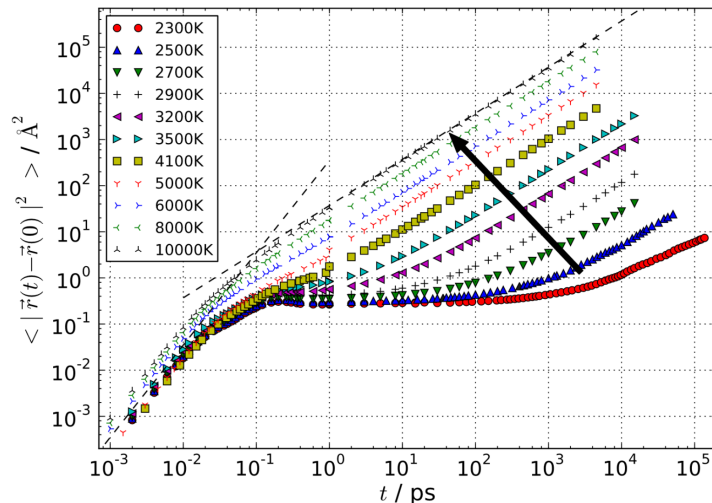


Abbildung 7 Mit Simulationen ermitteltes MSD von Siliciumatomen aufgetragen gegen die Zeit. Mit sinkender Temperatur nähert sich das MSD dem Glasübergang an. Ein Vergleich des MSDs eines durch Erhöhung des Volumenbruchs erzeugten kolloidalen Glasübergang (siehe Abb. 6) zeigt ein ähnliches Verhalten. *Reprinted from [56], with the permission of AIP Publishing.*

Binäre Flüssigkeiten und binäre Gläser

Die Kombination von zwei Kugelsorten unterschiedlicher Größe führt zu einigen Besonderheiten, auf welche im Folgenden eingegangen wird. Damit hergestellte kolloidale Gläser werden als binär bezeichnet. Mit ihnen lassen sich gut stabile Glaszustände erzeugen. Denn zwei Kugelsorten mit einem nicht allzu großen Größenunterschied haben einen ähnlichen, den Glaszustand stabilisierenden Effekt, wie die Polydispersität bei einer einzigen Kugelsorte.

Binäre Systeme weisen einen überschaubaren, aber dennoch, im Vergleich mit monodispersen Systemen, größeren Parameterraum auf. Die Parameter sind:

- der Volumenbruch ϕ
- das Größenverhältnis δ der großen zur kleinen Spezies
- das Volumenbruchverhältnis x_s der kleinen zur großen Spezies
- die Polydispersität der kleinen Spezies
- die Polydispersität der großen Spezies

Aufgrund des relativ großen Parameterraums beschränken sich die meisten Untersuchungen auf die Parameter ϕ , δ und x_s . Auch in diesem Abschnitt wird nicht weiter auf die Polydispersität eingegangen. Sollte der in Kapitel 5 beschriebene Versuch wiederholt werden, wird wahrscheinlich bewusst oder unbewusst ein binäres Glas mit leicht abweichenden Parametern hergestellt werden. Besonders der Parameter δ wird sich nicht leicht reproduzieren lassen, da hierfür zwei Partikelspezies im gleichen Größenverhältnis δ zueinander hergestellt werden müssen. Für einen besseren Überblick, wo das Experiment dieser Arbeit mit $\delta = 0,83$ und $x_s = 0,5$ einzuordnen ist und was bei von diesem Versuch abweichenden Parametern zu erwarten wäre, wird nun das in Abbildung 8 dargestellte

δ - x_s - ϕ Phasendiagramm betrachtet⁷. Im Phasendiagramm ist bei $\delta \approx 0,8$ ein Wechsel im Verhalten festzustellen. Der Glasübergangsvolumenbruch ϕ_g ist für $\delta > 0,8$ für Mischungen von zwei Partikelspezies (mittlere x_s) niedriger als von monodispersen Kugeln ($x_s \in \{0; 1\}$), für $\delta < 0,8$ ist ϕ_g erhöht. Unterhalb eines kritischen Größenverhältnisses $\delta_c \approx 0,42$ existiert für kleinere x_s eine Phase, bei der die großen Partikel glasartiges Verhalten zeigen, die kleinen Partikel aber noch mobil sind und einen endlichen Langzeitdiffusionskoeffizienten aufweisen [59]. Ab einem von x_s abhängigen Volumenbruch existiert eine komplett lokalisierte Phase, bei der auch die kleinen Partikelspezies lokalisiert bleiben (Abbildung 8 rechts). Kleinere Werte von δ sind im Phasendiagramm in Abbildung 8 nicht dargestellt. Für $\delta < 0,2$ existieren Flüssig-Flüssig Phasen und Fest-Fest Phasen, also Phasen, bei denen sich die großen von den kleinen Partikeln trennen [60, 61]. Der Grund für die Trennung liegt in einer entropisch begründeten, durch die kleineren Partikel verursachten, anziehenden Wechselwirkung der großen Partikel („depletion interaction“).

Neben den Phasenübergängen beeinflusst die Zusammensetzung der Partikel auch die Dynamik. Ein Experiment, bei denen einzelne Partikel getrackt wurden, konnte zeigen, dass die Zusammensetzung der nächsten Nachbarn maßgeblich die Dynamik eines einzelnen Partikels im kolloidalen Glas bestimmt [63]. Mehr große Partikel in der Nachbarschaft sorgen für geringere, mehr kleinere Partikel für höhere Dynamik.

Aging

Je mehr Zeit vergeht, desto mehr Möglichkeiten ergeben sich für die einzelnen Atome/-Moleküle in molekularen Gläsern bzw. Kolloide in kolloidalen Gläsern, sich neu zu ordnen. Dies geht mit einer Änderung von Eigenschaften des Materials einher. Der damit verbundene Prozess wird Aging genannt. Im Falle von kolloidalen Gläsern ändert sich zum Beispiel das Verhalten des MSDs mit der Zeit [45, 49, 63]. Rheologische Messungen sind ebenfalls von dem Alter der Probe abhängig [64, 65]. Auch für molekulare Gläser lässt sich Aging beobachten, wie zum Beispiel in Polymergläsern [66]. Eine mögliche Erklärung für Aging wäre der metastabile Zustand des Glases. Ein Glas strebt demnach beständig zum Gleichgewichtszustand, sprich dem kristallinen Zustand, erreicht ihn aber auf experimentellen Zeitskalen nicht. Leider gibt es für diese plausibel erscheinende Erklärung bis jetzt keine stichhaltigen Beweise [45].

Aging stellt für die Reproduzierbarkeit von Experimenten eine Herausforderung dar. Es gibt aber Ansätze, glasartige Proben zu einem bestimmten Zeitpunkt mit einem reproduzierbar herstellbaren Zustand zu präparieren. So wurden die Proben in Referenz [51] zentrifugiert, der Überstand abgenommen und anschließend für mehrere Tage auf einen Schüttler gelegt. Solange die Proben auf dem Schüttler liegen, wird davon ausgegangen, dass das Aging unterbunden wird. Der Startpunkt des Agings entspricht dann dem Zeitpunkt, ab dem die Proben von dem Schüttler genommen wurden. Scherschmelzen ist eine weitere Möglichkeit, gealterte Proben wieder zu verjüngen. Beispielsweise wurde in Ref. [63] ein kleiner Metalldraht vor einem Experiment mittels eines Magnets durch die Probe gezogen.

⁷Die dargestellten Diagramme wurden mit Mode-Coupling-Theory (MCT) berechnet. Deswegen unterscheidet sich der Volumenbruch am Glasübergang verglichen mit einem Experiment mit monodispersen, harten Kugeln. Bei der MCT ist $\phi_g = 0,516$ [58], der experimentelle Wert liegt bei $\phi_g = 0,58$.

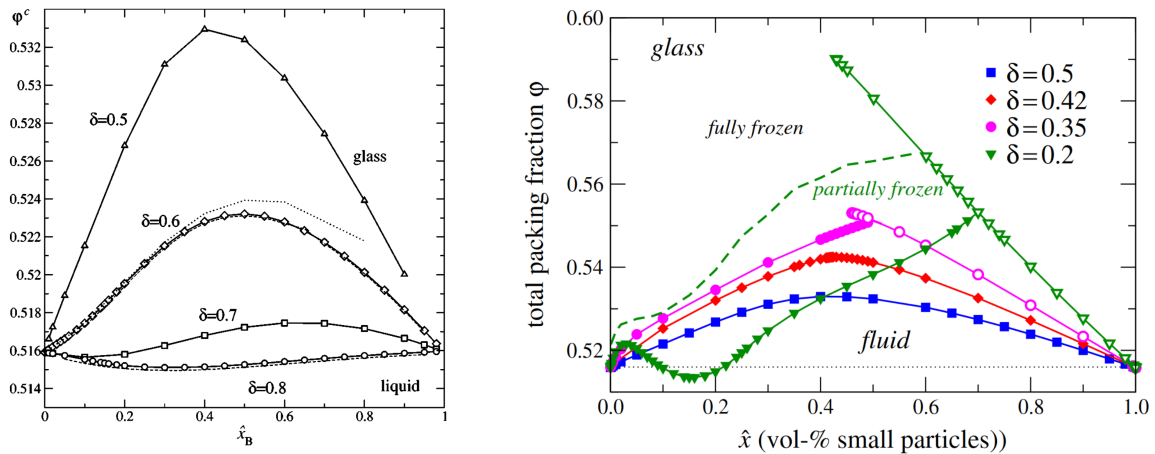


Abbildung 8 Mit Mode-Coupling-Theorie berechnetes Phasendiagramm binärer Kolloide am Glasübergang. Zum Vergleich: Die binäre Suspension dieser Arbeit hat eine Größenverhältnis $\delta = 0,83$ und ein Volumenbruchanteil an kleinen Partikeln von $x_s = 0,5$ **Links:** Bild entnommen aus [62] *Reprinted figure with permission from W. Götze and T. h. Voigtmann, Physical Review E, 67, 021502, 2003. Copyright (2003) by the American Physical Society. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.67.021502>* **Rechts:** Bild entnommen aus [59]. *Reprinted figure with permission from Th. Voigtmann, Multiple glasses in asymmetric binary hard spheres, EPL 96 (2011) 36006, Copyright (2011) by Europhysics Letters Association. <http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/96/36006>*

Generell lässt sich sagen, dass Aging einen Einfluss auf die Dynamik hat, aber dafür kaum auf die Struktur [67]. Dynamische Phänomene, die beim Aging auftreten, sind folgende: Die Verteilung der zurückgelegten Wegstrecke von Partikeln entwickelt sich mit zunehmender Wartezeit von einer Verteilung mit einem Maximum zu einer Verteilung mit zwei Maxima. Dabei entspricht ein Maxima Partikeln, welche sich nur einen Bruchteil eines Partikeldurchmessers bewegen, das andere Maxima entspricht Partikeln, welche sich mehr als einen Partikeldurchmesser bewegen [67]. Weitere dynamische Größen, anhand denen Aging sichtbar wird, sind das MSD [63] und die Intermediate Scattering Function [63, 68].

Die gleichbleibende Struktur beim Aging lässt sich durch folgende Beobachtungen belegen: Der Strukturfaktor ändert sich beim Aging kaum [67]. Die Anzahl der nächsten Nachbarn bleibt konstant und in binären Gläsern ändert sich auch die Wahrscheinlichkeitsverteilung der nächsten Nachbarn nicht [63]. Ebenfalls bleiben die Tetraederkonfiguration und die Paarkorrelationsfunktion unverändert [69]. Das Aging der Dichte lässt sich bei kolloidalen Proben, deren Dichte an das Lösemittel angepasst wurde, nicht beobachten [45]. Bei molekularen Gläsern ist jedoch ein kleiner Effekt zu beobachten. Versuche mit einem 20 Millionen Jahre alten Stück Bernstein ergaben, dass Aging in diesem Fall zu einer 2% größeren Dichte geführt hat [36].

Relaxationszeiten, Käfige und „structural heterogeneity“

Wegen der thermischen Bewegung in glasbildenden Flüssigkeiten ändern sich die Positionen der Teilchen im Verlauf der Zeit. Korrelationsfunktionen, wie z.B. die „self intermediate scattering function“ $F_s(\vec{q}, t)$ oder die Dichte-Dichte Korrelationsfunktion, bieten eine Möglichkeit, Zeitskalen darzustellen, auf denen Restrukturierungsprozesse stattfinden. Je nachdem ob sich eine glasbildende Flüssigkeit im flüssigen, unterkühlten oder glasartigen Zustand befindet, sind unterschiedliche Relaxationsprozesse zu beobachten

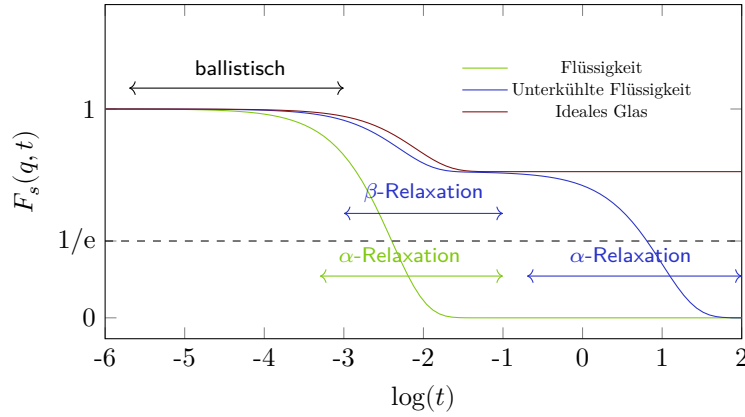


Abbildung 9 Schematische Darstellung der „self intermediate scattering function“ für eine (ideale) glasbildende Flüssigkeit. Grafik nach [70].

(siehe Abb. 9). Im flüssigen Zustand relaxiert $F_s(\vec{q}, t)$ exponentiell auf Null. Diese Relaxation wird α -Relaxation genannt. Die Zeit, bei der $F_s(\vec{q}, t)$ auf den Wert $1/e$ abgefallen ist, ist die α -Relaxationszeit τ_α [71]. Für unterkühlte Flüssigkeiten sind zwei Relaxationen zu beobachten. Die auf kürzeren Zeitskalen auftretende Relaxation wird β -Relaxation genannt, die Langzeitrelaxation ist die α -Relaxation. Für ein ideales Glas existiert nur eine β -Relaxation.

Die in $F_s(\vec{q}, t)$ zu beobachtenden α - und β -Relaxationen können durch exponentielle Zerfälle beschrieben werden [49, S. 7375]:

$$F_s(\vec{q}, t) = A \left(\exp \left(- \left(\frac{t}{\tau_\alpha} \right)^{p_1} \right) \right) + B \left(\exp \left(- \left(\frac{t}{\tau_\beta} \right)^{p_2} \right) \right) \quad (27)$$

Hierbei sind A, B, p_1, p_2 Konstanten, auf die hier nicht weiter eingegangen wird, t ist die Zeit und \vec{q} ist der Wellenvektor. τ_α und τ_β sind die Relaxationszeiten der α - bzw. β -Relaxation. Zum Verständnis der Relaxationen hilft folgendes Bild: In Gläsern und unterkühlten Flüssigkeiten sind die Teilchen in sogenannten Käfigen gefangen, welche sich ab einem Volumenbruch von $\phi = 0,4$ bilden [31, S. 7]. Für sehr kurze Zeiten bewegt sich ein Teilchen innerhalb eines Käfigs, ohne Stöße von anderen Teilchen zu erfahren. Dies ist das ballistische Regime [70]. Auf etwas längeren Zeitskalen wird die Trajektorie eines Teilchens durch Stöße mit den Käfig bildenden Teilchen beeinflusst und das Teilchen bleibt mit einer sehr großen Wahrscheinlichkeit innerhalb des Käfigs. Dieser Prozess ist durch die β -Relaxation beschrieben. In unterkühlten Flüssigkeiten können sich die Partikel aus den Käfigen befreien, was auf relativ langen Zeitskalen stattfindet, da sich dafür die Teilchen, die den Käfig bilden, neu anordnen müssen. Korrelationen können somit auf Null abfallen. Die Zeitskala, auf der die Korrelation auf Null abfällt, ist durch die α -Relaxation bestimmt. α -Relaxation kann für Flüssigkeiten und für unterkühlte Flüssigkeiten geschehen, nicht aber für Gläser. Denn in Gläsern entkommen Teilchen den Käfigen äußerst selten, sodass $F_s(\vec{q}, t)$ nicht auf Null abfallen kann. Beim Annähern an ϕ_g divergiert τ_α [31, S. 174], was auch durch die Mode-Coupling Theory vorausgesagt wird [49]. Es wurde herausgefunden, dass die α -Relaxation in kolloidalen Flüssigkeiten und unterkühlten Flüssigkeiten auf kooperative Bewegung von Partikelclustern zurückzu-

führen ist [2]. Bis zum Glasübergang nimmt die Clustergröße zu, im Glas konnte Weeks et al. die kooperative Bewegung nicht beobachten.

Interessanterweise hat Aging Einfluss auf τ_α , aber kaum auf τ_β [49, 67]. Dies kann folgendermaßen erklärt werden [49, S. 7379]: Die β -Relaxation beschreibt die Dekorrelation innerhalb eines Käfigs. Hierfür ist es egal, wie schnell die gesamte Struktur des Glases durch Aging relaxiert. Die α -Relaxation ist jedoch von Aging abhängig, da die α -Relaxation durch das „Cage Hopping“ zu Stande kommt, welches wiederum mit der Käfigstärke zusammenhängt, die durch Aging zunimmt.

Eine Analyse der „structural heterogeneity“, also der unterschiedlichen Mobilitätsregionen, liefert ebenfalls interessante Erkenntnisse über die Relaxationsprozesse. Teilchen können nach ihrer Geschwindigkeit, oder ihrer zurückgelegten Distanz, in Klassen eingeteilt werden. Die schnellsten 5% werden oft als schnelle Teilchen, die langsamsten 5% werden oft als langsame Teilchen klassifiziert. Die α -Relaxation ist hauptsächlich durch die langsamen Teilchen, welche sich nur über kurze Distanzen bewegen, bestimmt, die β -Relaxation durch die schnellen Teilchen [71].

Die α - und β -Relaxation kann auch mittels eines Fits des MSDs bestimmt werden [49, S. 7375]:

$$\langle (r(t) - r(t_0))^2 \rangle = A + B \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau_{\alpha MSD}} \right)^{p_1} \right) \right) + C \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau_{\beta MSD}} \right)^{p_2} \right) \right) + 6D_L t \quad (28)$$

Experimentelle Messmethoden zur Untersuchung der Dynamik kolloidaler Gläser

Das Einfrieren der Dynamik am Glasübergang kann im Gegensatz zu molekularen Gläsern für kolloidale Gläser relativ einfach beobachtet werden. Hierfür werden insbesondere die folgenden zwei Methoden verwendet: „Dynamic Light Scattering“ (DLS) und die direkte Beobachtung mittels Mikroskopie.

Für DLS wird ein Laserstrahl durch eine Probe gesendet. Die Teilchen in der Probe streuen das Licht, welches danach aufgrund von Interferenz ein Specklepattern auf einem Detektor erzeugt. Der Detektor steht unter einem bestimmten Winkel zur ursprünglichen Richtung des Laserstrahls (q-Vektor). Das Specklepattern entsteht durch die Streuung aller Partikel. Ein Autokorrelator korreliert zeitlich das Detektorsignal. Anhand der Funktionsweise von DLS ist ersichtlich, dass die Information der Autokorrelationsfunktion nur Mittelwerte aller im Laserstrahl befindlichen Partikel enthält, die Dynamik einzelner Partikel kann nicht beobachtet werden. Ein Vorteil von DLS-Messungen ist, dass noch recht kleine Kolloide in der Größenordnung von 100 nm beobachten werden können. Verglichen mit Mikroskopietechniken können so Dynamiken in einem kürzeren Zeitraum erfasst werden, da kleinere Kolloide einen größeren Diffusionskoeffizienten aufweisen. Zudem kann mit DLS aufgrund des Messprinzips eine hohe zeitliche Auflösung erreicht werden und somit auch die Dynamik von Gläsern auf sehr kurzen Zeitskalen beobachtet werden. Die mit DLS gemessenen MSDs von kolloidalen Suspensionen aus harten Kugeln in Abbildung 6 zeigt den wichtigsten Vorzug von DLS: Der zeitliche Bereich der Messung umfasst 9 Größenordnungen.

Wenn man etwas weniger zeitliche Auflösung als bei DLS in Kauf nimmt, kann man Informationen über einzelne Kolloide durch das Tracken von Kolloiden mittels Mikroskopie erhalten. Es gibt hierfür mehrere Möglichkeiten: 2D-Messungen mit Durchlichtmikroskopie (bis ca 1000 fps) [72], 3D-Messungen mittels holografischer Mikroskopie [73, 74, 75, 76, 77, 78, 79] (bis ca. 100 fps, nicht möglich bei sehr dichten Suspensionen, wie z.B. kolloidalen Gläsern) oder 3D-Messungen mit Hilfe von konfokaler Fluoreszenzmikroskopie (ungefähr 1 fps), wie es in dieser Arbeit der Fall ist. Der Vorteil von konfokaler Fluoreszenzmikroskopie gegenüber holografischer Mikroskopie ist, dass auch dicht gepackte Volumina mit über 10000 Partikeln ohne Probleme komplett aufgelöst werden können. Außerdem kann man im Gegensatz zu DLS und normaler Durchlichtmikroskopie, dreidimensionale Positionen aller Partikel im beobachteten Volumen ermitteln. Dies ist vor allem dann nützlich, wenn man Vorgänge beobachten möchte, die lokal vorkommen und bei denen Partikel sich während eines Versuchs aus einer Bildebene herausbewegen können. Die Anforderungen eines mikrorheologischen Experiments überschneiden sich am besten mit den Vorteilen der konfokalen Mikroskopie, was sie zu einer idealen Methode zur Beobachtung der stattfindenden Vorgänge werden lässt.

1.3 Rheologie

Die Rheologie ist das Forschungsgebiet, welches Eigenschaften von Stoffen unter Kraft einfluss ermittelt. Sie lässt Schlüsse zu, was auf molekularer Ebene geschieht und hilft somit, Materialien intrinsisch zu verstehen. Sie hilft aber auch dabei, wichtige Parameter für Ingenieurleistungen oder zur Optimierung von industriellen Prozessen herauszufinden. Beispielsweise werden zur Herstellungen von Produkten aus Gläsern glasbildende Schmelzen im flüssigen Zustand vor dem Erstarren verarbeitet und geformt. Dank rheologischer Daten können die dabei wirkenden Kräfte so gewählt werden, dass sie die Eigenschaften des Glases positiv beeinflussen [80].

Es wird zwischen makroskopischer Rheologie und Mikrorheologie unterschieden. Die makroskopische Rheologie ermittelt Bulk-Eigenschaften des Materials mit Hilfe von makroskopischen Messgeräten, hingegen ermittelt die Mikrorheologie rheologische Eigenschaften mittels mikroskopisch kleiner Proben. Obwohl diese Arbeit ausschließlich Ergebnisse mikrorheologischer Versuche beschreibt, wird in diesem Abschnitt dennoch die makroskopische Rheologie behandelt. Anhand der makroskopischen Rheologie werden Grundlagen der Rheologie erklärt. Es wird speziell auf die Rheologie von Gläsern eingegangen. Im Anschluss wird die Mikrorheologie besprochen. Hierbei wird ersichtlich werden, dass zu makroskopischen Phänomenen meistens ein mikroskopisches Analogon existiert.

Makroskopische Rheologie

Makroskopische rheologische Eigenschaften eines Stoffes werden mit Hilfe eines Rheometers gemessen. Dies ist ein Gerät, welches auf ein Material Kräfte ausübt und die Reaktion des Materials auf die Kräfte misst. Es wird entweder die Reaktion auf eine konstante oder auf eine oszillierende Kraft gemessen. Im Falle von oszillierenden Kräften wird die Antwort des Materials über einen Frequenzbereich gemessen. Messungen mit oszillierenden Kräften sind für diese Arbeit nicht relevant. Es wird daher nicht weiter auf sie eingegangen. Sind die Kräfte so klein, dass die Struktur des Materials nur wenig

von der Gleichgewichtskonfiguration abweicht und das Material sich nur wenig verformt, ist man im Bereich der linearen Rheologie (*Englisch*: linear response regime). Werden größere Kräfte angewandt, misst man mit einem Rheometer im Bereich der nicht linearen Rheologie. Die Struktur des Materials weicht nun deutlich von der Gleichgewichtskonfiguration ab und mit einem Rheometer sind größere Auslenkungen zu beobachten. Beispiele für Effekte der nichtlinearen Rheologie wären Scherverdünnung, Scherverdickung und Yield Stress, auf die später genauer eingegangen wird.

Im Folgenden wird ein einfaches Rheometer zur Messung der Scherviskosität beschrieben, da an ihm das Grundprinzip von Rheometern und wichtige rheologische Größen erklärt werden können. Es besteht aus zwei parallelen Platten, welche gegeneinander verschoben werden und den Abstand h voneinander haben (siehe Abb. 10). Das zu vermessende Material befindet sich zwischen den beiden Platten. Die Platten können entweder mit einer konstanten Geschwindigkeit v oder mit einer konstanten Kraft F gegeneinander verschoben werden.

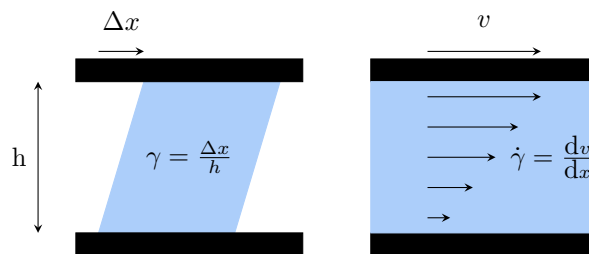


Abbildung 10 Aufbau eines Rheometers zur Untersuchung von Materialien unter dem Einfluss von Scherkräften. **Links:** Aufbau für einen Festkörper. Eine konstante Kraft wird angewandt. **Rechts:** Aufbau für eine Flüssigkeit. Die Geschwindigkeit v wird konstant gehalten. Grafik nach [43].

Im Falle der Verschiebung einer Platte mit konstanter Geschwindigkeit, was besonders für Flüssigkeiten sinnvoll ist, gilt folgender Zusammenhang [43]:

$$\sigma = \eta \frac{v}{h} = \eta \dot{\gamma} \quad (29)$$

η ist die Viskosität der Probe, $\dot{\gamma}$ die Scherrate und $\sigma = \frac{F}{A}$ ist die Spannung (*Englisch*: stress).

Im Falle einer konstanten Kraft, die man beispielsweise bei rein elastischen Festkörpern wählen würde, gilt folgender Zusammenhang [43]:

$$\sigma = G \frac{\Delta x}{h} = G \gamma$$

Δx ist die Strecke, die die Platte bewegt wurde, G ist der Schubmodul und γ die Dehnung (*Englisch*: strain).

In Abbildung 11 sind typische rheologische Kurven verschiedener Materialien dargestellt. In den oberen beiden Graphen von Abbildung 11 sind rheologische Messungen zu sehen, bei denen die Scherrate variiert wurde. Anhand dieser Grafiken werden nun wichtige Materialarten erklärt: In einer idealen Flüssigkeit ist keine innere Reibung vorhanden, daher gilt für sie $\eta = 0$ für alle Scherraten. Mit Gleichung 29 folgt deshalb für alle Scherraten $\sigma=0$. Eine Newtonsche Flüssigkeit zeichnet sich durch ein lineares rheologisches Verhalten

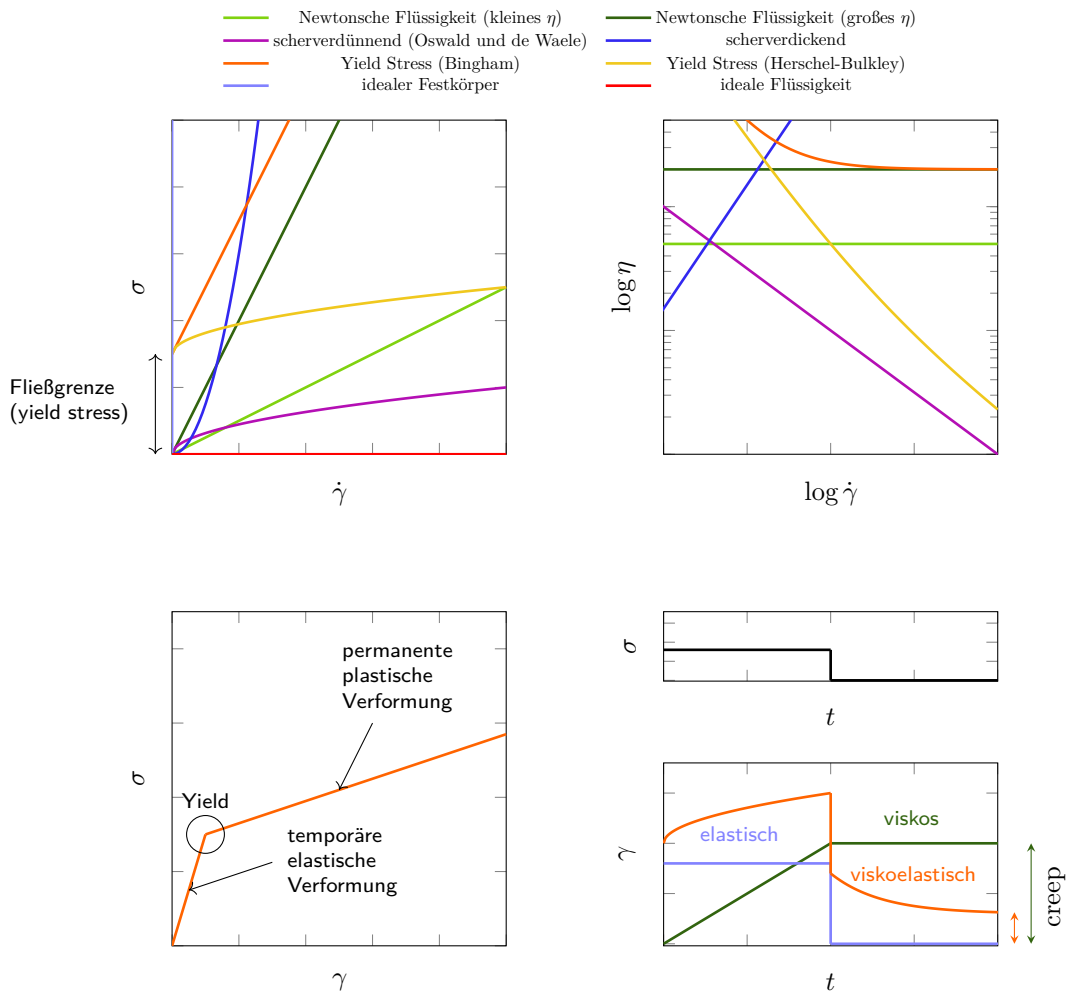


Abbildung 11 Rheologisches Verhalten unterschiedlicher Stoffe. **Oben links:** Spannung aufgetragen gegen die Scherrate. **Oben rechts:** Selber Plot wie Plot oben links, aber diesmal als doppellogarithmischer Plot. **Unten links:** Schema zur Erklärung des Yield Stress. **Unten rechts:** Schema zur Darstellung von Viskoelastizität. Oben ist der zeitliche Verlauf einer angewendeten Spannung dargestellt. Anfangs wurde eine endliche Spannung angelegt. Nach einer Zeit, fällt die Spannung abrupt auf Null. Unten ist die Reaktion der unterschiedlichen Materialien auf die Spannung in Abhängigkeit der Zeit t zu sehen.

ten aus. Die Viskosität bleibt für alle Scherraten konstant. Wasser ist beispielsweise eine Newtonsche Flüssigkeit. Weicht eine Flüssigkeit vom Verhalten eines Newtonschen Fluids ab, zeigt sie nichtlineares rheologisches Verhalten. Nimmt die Viskosität mit zunehmender Scherrate ab, spricht man von einer scherverdünnenden Flüssigkeit (*Englisch:* Shear thinning) [81, S. 20], nimmt sie mit steigender Scherrate zu, spricht man von einer scherverdickenden Flüssigkeit (*Englisch:* Shear thickening). Es gibt Stoffe, welche sich für niedrige Spannungen wie ein Festkörper verhalten und erst ab einer bestimmten Grenzspannung anfangen zu fließen. Diese Stoffe werden plastische Fluide genannt, die Grenzspannung wird Fließgrenze genannt (*Englisch:* Yield Stress). Messungen mit konstanter Scherspannung eignen sich, um die Begrifflichkeit der Viskoelastizität einzuführen (siehe Abb. 11 unten rechts). Ein elastischer Stoff zeigt eine Auslenkung unter Einwirkung einer Spannung. Nach Wegfallen der Spannung geht der Stoff wieder in den Ausgangszustand zurück. Ein rein viskoser Stoff hingegen bleibt nach dem Wegfall einer Spannung in dem Zustand und zeigt keinerlei Rückbewegung zum ursprünglichen Zu-

stand. Viskoelastische Stoffe zeigen sowohl elastisches als auch viskoses Verhalten. Nach dem Wegfall einer Spannung geht die Auslenkung ein Stück weit Richtung Ausgangszustand zurück, bleibt aber etwas ausgelenkt. Diese Auslenkung wird auch Creep genannt. Gläser sind ein Beispiel für viskoelastische Stoffe.

Makroskopische Rheologie von Suspensionen harter Kugeln

Im Gegensatz zu Gläsern ist das lineare rheologische Verhalten von sehr dünnen Suspensionen aus harten Kugeln gut verstanden. Einstein leitete für den Fall, dass sich die Kolloide nicht berühren und keine Stöße ausführen, folgende Volumenbruchabhängigkeit der Viskosität her [82, 83]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \frac{5}{2}\phi \quad (30)$$

η_0 ist die Viskosität des Lösemittels und η ist die Viskosität, welche die Partikel erfahren. Der Wert $5/2$ wird auch intrinsische Viskosität genannt. Für den Fall, dass die Kugeln nur selten aufeinandertreffen und nur Wechselwirkungen zwischen zwei Kugeln beachtet werden, gilt folgende Formel, welche zwar immer noch nur für dünne Suspensionen gilt, allerdings schon für etwas höhere Volumenbrüche als Gleichung 30 angewandt werden kann:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \frac{5}{2}\phi + k_H \cdot \left(\frac{5}{2}\right)^2 \phi^2 \quad (31)$$

Der Hugginskoeffizient k_H kann unterschiedliche Werte je nach dem Interpartikel-Potential der Kolloide annehmen [84]. Für harte Kugeln nimmt er den kleinsten Wert mit $k_H = 5,2$ an [85], bzw. $k_H = 5,912$ [86] und für hohe Scherraten ist $k_H = 6,0$ [31, S. 15]. Für höhere Volumenbrüche verhält sich die Viskosität anders, wie wir im nächsten Abschnitt zur Rheologie von Gläsern sehen werden.

Makroskopische Rheologie von Gläsern

Der drastische Anstieg der Viskosität kolloidaler und molekularer Gläser ist bereits gut mittels makroskopischer Rheologie erforscht worden. Im Folgenden werden rheologische Messungen von molekularen und kolloidalen Gläsern verglichen. Das Verhalten der Viskosität kolloidaler Suspensionen aus harten Kugeln kann sehr gut durch eine abgewandelte Doolittle Gleichung beschrieben werden [43]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = C \exp\left(\frac{D\phi}{\phi_m - \phi}\right) \quad (32)$$

C und D sind dimensionslose Konstanten, η ist die Viskosität der Kolloid Suspension, η_0 ist die Viskosität des Lösungsmittels und $\phi_m = 0,638$ ist der maximal nach dieser Formel mögliche, glasartige Volumenbruch [43], denn hier divergiert die Viskosität. ϕ_m liegt nahe am Volumenbruch ϕ_{rcp} der regellos dichtesten Packung (*Englisch*: random close packing). Ob die Viskosität in der Realität wirklich bei ϕ_{rcp} oder bei ϕ_g divergiert,

ist noch nicht geklärt, da der bis jetzt experimentell untersuchte Volumenbruch- und Viskositätsbereich nicht ausreichend groß ist [49].

In Abb. 12 ist ein Fit mit Gleichung 32 für experimentelle Daten von Cheng et al. [87] dargestellt. Sie führten rheologische Messungen an harten Kugeln aus PMMA durch. Diese Messungen zeigen, dass die Viskosität für kolloidale Systeme am Glasübergang um ca. 4 bis 5 Größenordnungen zunimmt. Dies ist ein beachtlicher Anstieg der Viskosität, doch ist er um ein Vielfaches kleiner als der für molekulare Gläser festgestellte Viskositätsanstieg.

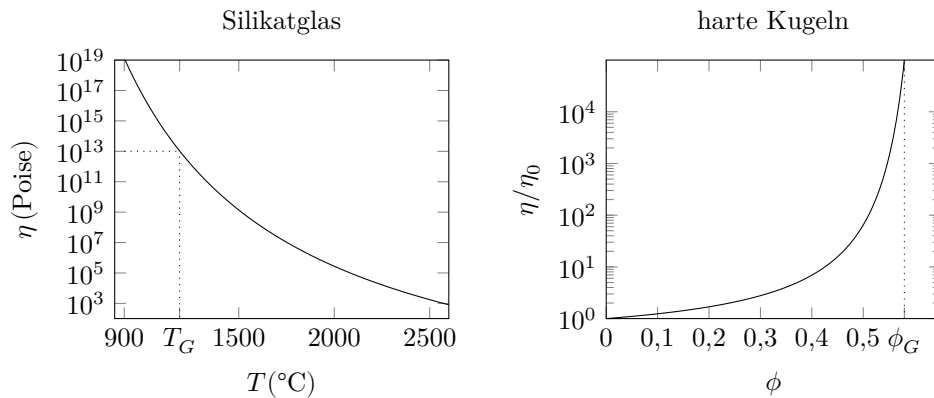


Abbildung 12 Links: Fit nach Gleichung 33 der Viskosität von Silikatglas. Die Daten für den Fit stammen aus Referenz [88]. **Rechts:** Auf die Viskosität des Lösungsmittels normierte Viskosität eines kolloidalen Glases, beschrieben durch die Doolittle Gleichung (Gl. 32) mit Parametern $C = 1$, $D = 1, 15$, $\phi_m = 0, 638$, wie in Ref. [43] dargestellt. Die Parameter passen nach Ref. [43] zu Messungen kolloidaler harter Kugeln aus Ref. [87].

Silikatgläser zeigen einen über mehr als 14 Größenordnungen reichenden Anstieg der Viskosität (siehe Abb. 12). Eine empirische Formel, welche die Viskosität gut beschreibt, ist [88]:

$$\eta(T) = A * \exp\left(\frac{B}{RT}\right) \left[1 + C \exp\left(\frac{D}{RT}\right)\right] \quad (33)$$

Hierbei ist η die Viskosität, T die Temperatur und R die molare Gaskonstante. A, B, C, D sind Konstanten, deren physikalische Bedeutung in Referenz [88] erläutert wird. Der Vergleich von Gleichung 32 und 33 zeigt, dass die Komplexität des Glasübergangs molekularer Gläser größer ist als die harter Kugeln. Dies ist nicht verwunderlich, da harte Kugeln nur über die Ausschlusswechselwirkung interagieren. Doch zeigt der Vergleich der einzelnen Terme von Gleichung 32 und 33 auch, dass Teile der Vorgänge im molekularen Glas zumindestens näherungsweise durch harte Kugeln beschrieben werden können.

Der Übergang von linearer zu nicht linearer Rheologie kolloidaler Gläser zeigt drei verschiedene Regime [8, 89]. Für sehr kleine Auslenkungen zeigen Gläser elastisches Verhalten, dennoch zeigen kolloidale Gläser selbst für kleine Auslenkung unterhalb des „Yield Stress“ „Creep“ [90]. Für größere Auslenkungen ist in Gläsern „Yielding“ zu beobachten [8, 64, 90]. Für noch größere Auslenkung kommt es zum Fluss [64, 90].

Das Yielding wurde für harte Kugeln in einem konfokalen Mikroskop mit kleiner konstanter Scherrate untersucht [91]. Die Daten wurden durch Simulationen untermauert. Dabei wurde festgestellt, dass im Glas flüssigartige Partikel Cluster mit erhöhter Beweglichkeit existieren, deren Größe für steigende Scherspannung steigt und beim Annähern

der kritischen Scherspannung divergiert. Die Autoren sehen in der Ausbreitung dieser Cluster die Ursache für den Yielding Übergang. Andere Studien beobachten bei kolloidalen Gläsern ebenfalls Scherverdünnung und manchmal für sehr hohe Scherraten auch Scherverdickung. Die Scherverdickung wird durch Bildung hydrodynamischer Cluster erklärt [81, S. 20].

Simulationen von bidispersen kolloidalen Systemen sagen am Glasübergang besonders für kleine Größenunterschiede ($\delta = 1, 4$) der großen und der kleinen Partikel eine starke Scherverdünnung und Scherverdickung voraus [92]. Die Scherverdünnung kann durch die Beobachtungen aus Referenz [93] erklärt werden. Es wurde die Struktur eines kolloidalen Glases mittels Röntgenstreuung beobachtet, während das Glas für kurze Zeit mit einer konstanten Scherrate gestört wurde. Die Daten ergeben, dass die Partikel unter Scherung entlang des Schergradienten einen größeren räumlichen Abstand aufweisen, sie aber in einer Scherebene näher zusammenrücken, was somit einen einfacheren Fluss ermöglicht, also zu Scherverdünnung führt. Weiterhin wurde die Änderung des ersten Strukturfaktorpeaks unter Scherung betrachtet. Es wurde die Position, die Breite und die Amplitude des Strukturfaktorpeaks untersucht. Relaxationszeiten nach der Scherung der Breite und der Amplitude des Peaks geben Aufschluss über das Aging des Glaszustands. Durch winkelaufgelöste und zeitlich aufgelöste Betrachtung des Strukturfaktorpeaks, konnten die Autoren darauf schließen, dass sich die Partikel während der Scherung vorzugsweise in einer Ebene orthogonal zur Scherrichtung anordnen. Sie schließen auch darauf, dass für bestimmte Scherspannungen zwei Zustände gleichzeitig existieren. Für kolloidale Gläser wird für Scherraten in der Größenordnung der strukturellen Relaxationszeit (*Englisch*: structural relaxation time), das Auftreten von Scherbändern (*Englisch*: shear bands) festgestellt [93]. Dies sind Schichten, welche eine viel höhere Fließgeschwindigkeit als der Rest des Glases aufweisen.

In einer anderen Arbeit wurde mit einem konfokalen Mikroskop ein kolloidales Glas bestehend aus in CHB/Decalin dispergierten PMMA Kugeln während einer Scherung beobachtet und die Struktur des Glases durch getrackte Positionen der einzelnen Kolloide analysiert [94]. Hierbei wurden die Korrelationsfunktionen für die ϵ_{xz} Komponente des Verzerrungstensors und für die nicht affine Verschiebung D_{min}^2 betrachtet. Die Korrelationsfunktion für D_{min}^2 zeigt Korrelationen über die ganze Probe. Die Korrelationsfunktion für ϵ_{xz} zeigt für kleine Scherraten eine vierblättrige Symmetrie in der xz -Ebene. Für größere Scherraten teilt sich die Probe in ein Band mit einer hohen und ein Band mit einer niedrigen Flussrate auf. Im Band mit der hohen Flussrate ist die vierblättrige Symmetrie nicht mehr vorhanden, was auf einen flüssigen Zustand hindeutet, im Band mit der niedrigen Flussrate ist sie noch vorhanden, was darauf hindeutet, dass dort noch ein elastischer, feststoffartiger Zustand (Glaszustand) herrscht. Eine Häufigkeitsverteilung der gemessenen Verzerrung zeigt ein starkes exponentielles Verhalten. Dies deutet darauf hin, dass die Dynamik der Partikel stark korreliert.

Mikrorheologie

Lokale Inhomogenitäten bleiben für makroskopische rheologische Bulkmessungen unsichtbar, da durch sie immer nur Mittelwerte bestimmt werden können [96]. Die Mikrorheologie spielt ihre Vorzüge genau bei der Bestimmung rheologischer, lokaler Inhomogenitäten aus und bei der Messungen kleiner Viskositäten. Variationen in einzelnen mikror-

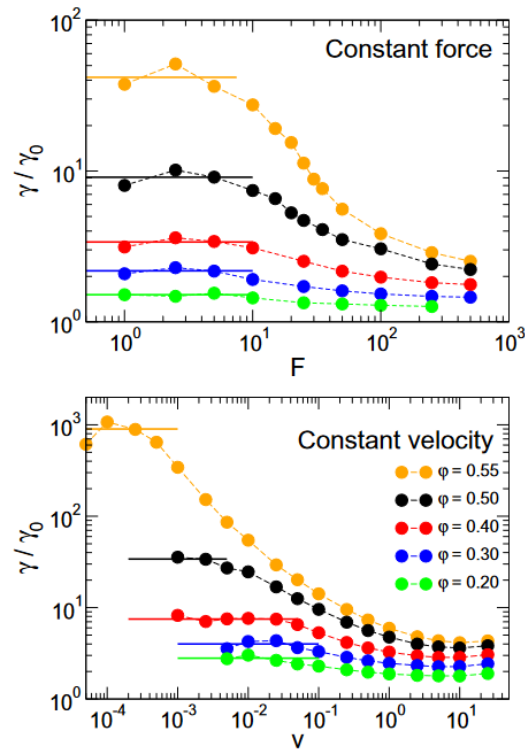


Abbildung 13 Durch Langevin Dynamik Simulationen erhaltene Reibungskoeffizienten. Das dargestellte Forcethinning unterscheidet sich quantitativ für konstante Kraft und für konstante Geschwindigkeit. Grafik entnommen aus [95]. Reprinted figure with permission from A. M. Puertas and T. Voigtmann, *Physical J. Phys.: Condens. Matter* 26 243101, 2014. Copyright (2014) IOP Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/26/24/243101>

heologischen Messungen sind auf den ersten Blick für einen Experimentator vielleicht störend, da sie zumindest bei wenigen Messungen den Anschein von nicht vorhandener Reproduzierbarkeit erwecken. Doch liefert gerade die Statistik der Variation wertvolle Informationen über die Mikrostruktur des untersuchten Materials [97]. Ein weiterer Vorteil der Mikrorheologie gegenüber der makroskopischen Rheologie ist, dass aufgrund der lokalen Messungen weit entfernt von Oberflächen gemessen werden kann und damit störende Effekte, wie beispielsweise eine im Vergleich zum Bulk niedrigere Viskosität an den Wänden (*Englisch*: Slip), vermieden werden [98]. In der Mikrorheologie unterscheidet man nochmals zwischen aktiver und passiver Mikrorheologie. Bei der passiven Mikrorheologie wird die thermische Bewegung kolloidaler Tracerpartikel beobachtet und damit die interessierende Materialeigenschaft berechnet. In der aktiven Mikrorheologie wird ein Probenpartikel aktiv bewegt und die Kraft gemessen, welche der Partikel erfährt. Da die passive Mikrorheologie auf die Teilchenbewegung eines Systems angewiesen ist, kann sie nur schlecht auf Systeme angewandt werden, welche nur eine geringe Teilchenbewegung aufweisen [81, S. 279], wie zum Beispiel Gläser. Außerdem sollten sich für die passive Mikrorheologie die zu untersuchenden Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht befinden [81, S. 79]. Dies limitiert passive Mikrorheologie auf den Bereich der linearen Rheologie [81, S. 103]. Die aktive Mikrorheologie kann zu einem gewissen Grad in den Bereich vorstoßen, in dem die passive Mikrorheologie versagt. So kann sie, falls die auf Partikel angewandte Kräfte ausreichen, auch bei Systemen mit wenig thermischer Bewegung verwendet werden. Außerdem kann mit ihr auch nichtlineare Rheologie, also

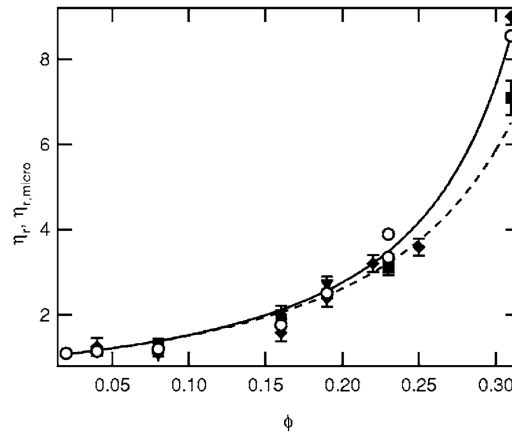


Abbildung 14 Vergleich von mikrorheologischen und makroskopischen rheologischen Messungen kolloidaler Suspensionen (aus fluorierten Ethylen-Propylen-Copolymeren hergestellte Kolloide in Wasser). Weiße Kreise: Makroskopische rheologische Bulk Messungen. Schwarze Symbole: Aktive Mikrorheologie Messungen. Grafik entnommen aus [10]. Reprinted with permission from A. Meyer, A. Marshall, B. G. Bush and E. M. Furst, *Journal of Rheology* 50, 77 (2006). Copyright 2006, The Society of Rheology

Messungen mit endlichen Péclet-Zahlen durchgeführt werden [10, 99]. Ein weiterer Vorteil von aktiver Mikrorheologie gegenüber passiver Mikrorheologie ist ein besseres Signal zu Rausch Verhältnis [100].

Interessanterweise kommen in der aktiven Mikrorheologie Effekte vor, welche vergleichbar mit den schon angesprochenen nichtlinearen Effekten der makroskopischen Rheologie sind: Im nichtlinearen Fall von aktiver Mikrorheologie ist an kolloidalen Systemen nahe dem Glasübergang ein Effekt namens Forcethinning zu beobachten, welcher der Scherverdünnung der nichtlinearen makroskopischen Rheologie ähnelt [101] (siehe Abb. 13). Im Falle eines mit konstanter Kraft bewegten Tracerpartikels wird von der durchschnittlichen Geschwindigkeit auf einen effektiven Reibungskoeffizienten geschlossen ($\langle F \rangle = \gamma \langle v \rangle$). Der Reibungskoeffizient ist konstant für kleine Kräfte (linear response), nimmt dann für größere Kräfte ab (non-linear response) und erreicht dann ein Plateau für sehr große Kräfte. Der Effekt nimmt mit größeren Volumenbrüchen zu. Für noch größere Kräfte ist wiederum ein Anstieg des Reibungskoeffizienten zu beobachten, dies wird, analog zum Effekt des Shear thickening, Forcethickening genannt. Aktive Mikrorheologieexperimente in kolloidalen Gläsern mit konstanter Kraft zeigen das Auftreten einer Grenzkraft (*Englisch*: Thresholdforce), ab der die Tracerpartikel aus Käfigen ausbrechen können. Dies kann als Analogon des in der nichtlinearen makroskopischen Rheologie auftretenden Phänomens des Yield Stress angesehen werden [7].

Viskositätsmessungen mit makroskopischer Rheologie und Mikrorheologie beruhen aufgrund der unterschiedlichen Messweise auf unterschiedlichen Vorgängen, was dazu führt, dass sie unterschiedlich mit dem Volumenbruch skalieren. Wird dieses Verhalten bei einem Vergleich berücksichtigt, können jedoch Übereinstimmungen beobachtet werden [99]. Ein Beispiel hierfür wären die Scherviskositätsmessungen von Meyer et al. [10] (siehe Abb. 14). Sie untersuchten Suspensionen aus kleineren Badpartikeln mit einem Durchmesser von 157 nm in denen sich wenige Tracerpartikel mit einem größeren Durchmesser von 1-3 μm befanden. Die Probe wurde mit konstanter Geschwindigkeit bewegt und ein Tracerpartikel wurde mit einer optischen Pinzette gefangen. Die Abweichung seiner Position von der Gleichgewichtsposition in der optischen Pinzette wurde mittels

Video Mikroskopie ermittelt. Daraus wurde die Kraft abgeleitet, welche der Tracerpartikel aufgrund der Strömung erfährt und damit wurde die Viskosität berechnet. Zudem wurden die Suspensionen mit einem Rheometer für makroskopische rheologische Messungen untersucht. Ein Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen makroskopischer Rheologie und Mikrorheologie.

Es gibt aber auch Unterschiede zwischen makroskopischer Rheologie und Mikrorheologie. Unstimmigkeiten treten zum Beispiel bei der Untersuchung dünner kolloidaler Suspensionen auf [81, S. 297] [102]. Der Abfall des räumlichen Verlaufs, der durch die Rheologie hervorgerufenen Störung, unterscheidet sich ebenfalls. So skaliert der Einfluss der Störung für makroskopische Scherviskositätsmessungen mit $1/r^2$, für einen Tracerpartikel mit $1/r$ [96, S. 378]. Zudem unterscheidet sich auch der Einfluss der Geschwindigkeit bzw. der Scherrate.

Die Péclet-Zahl oder lineare und nichtlineare aktive Mikrorheologie

Genau wie bei der makroskopischen Rheologie kann auch bei aktiver Mikrorheologie das Material zu einer linearen oder nichtlinearen Reaktion gebracht werden. Ob die Reaktion linear oder nichtlinear ist, hängt von der Kraft, bzw. der Geschwindigkeit des Probenpartikels ab. Die Péclet-Zahl Pe kann als Maß verwendet werden, um zwischen dem linearen und dem nichtlinearen Fall zu unterscheiden. Die Péclet-Zahl ist definiert als das Verhältnis von advektivem bzw. konvektivem Fluss zu diffusivem Fluss. Ist $Pe < 1$, dominiert die Diffusion und die rheologische Messung kann als linear betrachtet werden. Für $Pe > 1$ sind zumindest in der Nähe des Probenpartikels nichtlineare Wechselwirkungen der Partikel zu erwarten. Für makroskopische Rheologie ist die Péclet-Zahl folgendermaßen definiert [10]:

$$Pe = \frac{\dot{\gamma} a^2}{D} \quad (34)$$

D ist der Selbstdiffusionskoeffizient von Partikeln des Radius a und $\dot{\gamma}$ ist die Scherrate. Für die aktive Mikrorheologie von einem Tracerpartikel in einer Suspension aus Badpartikeln ist die Péclet-Zahl definiert als [99]:

$$Pe = \frac{v(a+b)}{D} \quad (35)$$

a steht dabei für den Radius des Tracerpartikels, v ist die durchschnittliche Geschwindigkeit des Tracerpartikels und b ist der Radius der Badpartikel. Für eine konstante Geschwindigkeit entspricht D dem Langzeitdiffusionskoeffizienten der Badpartikel, für eine konstante Kraft setzt sich D aus der Summe des Langzeitdiffusionskoeffizienten der Badpartikeln und der Tracerpartikel zusammen. Konstante Geschwindigkeitsexperimente sind für sehr dünne Suspensionen für typische Werte von $\eta = 1$ mPa und Tracerpartikelradius $a = 1$ μm mit Geschwindigkeiten von $v \approx (k_B T/a)/\gamma_0 = 0,2$ $\mu\text{m/s}$ im linearen Bereich. Hierbei ist γ_0 der Reibungskoeffizient der Kugel. Für kolloidale Gläser steigt γ_0 um mehrere Größenordnungen an, sodass für lineare aktive Mikrorheologie im Glas eine Geschwindigkeit von 1 $\mu\text{m/Tag}$ oder eventuell sogar 1 $\mu\text{m/Woche}$ nicht überschritten werden sollte [95], was experimentell nicht praktikabel ist. Somit sind Experimente

mit konstanter Geschwindigkeit in einem kolloidalen Glas immer im nichtlinearen rheologischen Bereich.

Nach Referenz [11] muss zudem bei aktiver Mikrorheologie unterschieden werden, ob direkte Wechselwirkungen zwischen Bad- und Tracerpartikeln dominieren, wie es für Gleichung 35 der Fall ist, oder ob indirekte Bad-Badpartikel Wechselwirkungen zwischen Partikeln dominieren. Indirekte Wechselwirkungen dominieren dann, wenn der Tracerpartikel viel größer als die Badpartikel ist. In dem Fall ist die Péclet-Zahl folgendermaßen definiert [11]:

$$Pe = \frac{v b^2}{a D_b} \quad (36)$$

Hierbei ist D_b der Selbstdiffusionskoeffizient der Badpartikel.

Vergleich der zwei extremen Fälle aktiver Mikrorheologie: konstante Kraft und konstante Geschwindigkeit

Wird ein Partikel durch eine Probe bewegt, unterscheidet man zwischen zwei grundlegenden Fällen. Entweder wird der Partikel mit konstanter Geschwindigkeit gezogen oder mit konstanter Kraft, was zu verschiedenen Ergebnissen führt [99]. Eine Mischung beider Fälle, bei der weder die Kraft noch die Geschwindigkeit konstant gehalten wird, kommt jedoch in der Realität häufig vor, dieser Fall ist allerdings schwierig zu beschreiben. Eine konstante Kraft kann zum Beispiel mit Hilfe von magnetischen Pinzetten [6] oder mit einer optischen Falle, welche als Line Trap konfiguriert ist [5], realisiert werden. Eine weitere Möglichkeit, eine konstante Kraft auf einen, mit einer optischen Pinzette gefangenen, Partikel wirken zu lassen, wäre, die Probe mit einer Piezostage zu bewegen und die Piezostage mit einem Feedbackloop und einer Kraftmessung zu koppeln [103, S. 2796]. Eine konstante Geschwindigkeit kann zum Beispiel mit einer, mit konstanter Geschwindigkeit bewegter, Stage und einer optischen Pinzette mit großer Feder-Konstante κ realisiert werden [10]. Alternativ kann - wie in dieser Arbeit - eine optische Pinzette mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegt werden. Genau genommen ist es mit einer optischen Falle nie möglich, einen Partikel mit einer konstanten Geschwindigkeit zu bewegen. Denn der in der optischen Falle gefangene Partikel wird aufgrund Brownscher Bewegung und anderer wirkender Kräfte in der optischen Falle immer fluktuieren. Ist die Federkonstante der Falle jedoch groß genug, kann in guter Näherung die Geschwindigkeit als konstant betrachtet werden. Als Kriterium hilft die dimensionslose Federkonstante K [10]:

$$K = \frac{a_b k_t}{a_p k_B T} (a_p + a_b)^2 \quad (37)$$

Hierbei ist k_t die Federkonstante der Pinzette, a_p ist der Radius des gefangenen Partikels und a_b ist der Radius der Bad Partikel, k_B ist die Boltzmann Konstante und T die Temperatur. Ist $K \gg Pe$, wobei Pe die Péclet-Zahl ist, geht man von einer konstanten Geschwindigkeit aus.

In Referenz [104] und [105] wurden mit Simulationen beide Fälle - konstante Kraft und konstante Geschwindigkeit - untersucht und verglichen. In Abb. 15 ist aus [104] ein Teilergebnis, zur durchschnittlichen Partikeldichte im, mit dem Tracerpartikel mitbewegten, Bezugssystem dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass sich - verglichen mit dem Fall konstanter Kraft - für den Fall konstanter Geschwindigkeit vor einem Tracerpartikel ein größerer Partikelwall aufbaut und hinter dem Tracerpartikel ein größerer, länger ausgehender Strömungsbereich mit niedriger Partikeldichte existiert. Der Grund für diesen Unterschied ist, dass der Tracerpartikel, im Falle von konstanter Kraft, die Möglichkeit hat, auszuweichen (orthogonal zur Ausbreitungsrichtung und auch in Ausbreitungsrichtung), was im Falle von konstanter Geschwindigkeit nicht möglich ist.

Die durchschnittliche Partikeldichte im mitbewegten Bezugssystem eines Tracerpartikels lässt sich in Abhängigkeit der Péclet-Zahlen in drei unterschiedliche Regime einteilen, welche mit den drei beim Force-Thinning auftretenden Fällen in Verbindung stehen [101, 104] (siehe Abb. 15). Für kleine Péclet-Zahlen unterscheidet sich die durchschnittliche Partikeldichte nur wenig von der Partikeldichte eines ruhenden Partikels. Für größere Geschwindigkeiten baut sich ein Wall vor dem Partikel auf und für noch größere Geschwindigkeiten stellt sich eine Nachlaufströmung (*Englisch: Wake*) mit sehr niedriger Partikeldichte ein (siehe auch Abb. 16), deren Dimensionen größer sind, je kleiner der Volumenbruch ist. Diese Volumenbruchabhängigkeit ist durch eine Ausgleichströmung zu erklären. Für größere Volumenbrüche ist der Konzentrationsgradient zwischen der niedrigen Konzentration in der Nachlaufströmung und der Badkonzentration größer, demnach existiert der Bereich der Nachlaufströmung dann für eine kürzere Zeit [101].

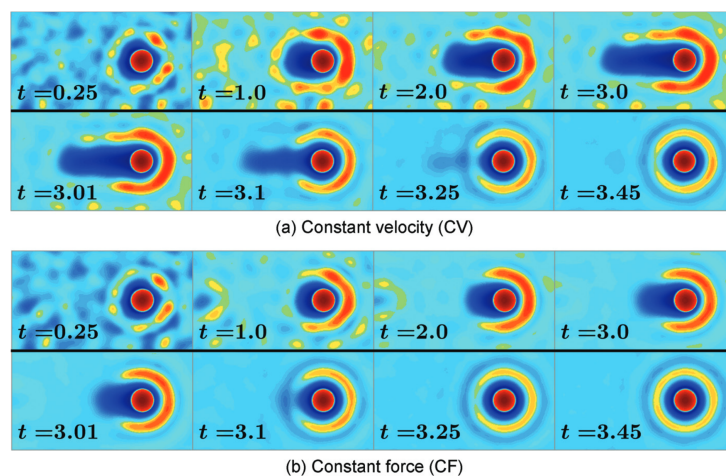


Abbildung 15 Vergleich der zeitlichen Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichte der Badpartikel im Falle von konstanter Geschwindigkeit (oben) und konstanter Kraft (unten) für $Pe = 30$ und $\phi = 0,35$. Im Zeitraum $t = 0$ bis $t = 3$ wird eine Kraft auf den Tracerpartikel ausgewirkt, ab $t = 3$ wirkt keine Kraft. Grafik entnommen aus [104]. *Reprinted with permission from R. N. Zia and J. F. Brady, Journal of Rheology 57, 2 (2013). Copyright 2013, The Society of Rheology*

Ab einer Grenzkraft kommt ein Tracerpartikel im kolloidalen Glas nicht mehr lokalisiert vor. Das bedeutet, dass er nun Käfige aufbrechen kann und sich somit über die Grenzen eines Käfigs hinweg über größere Distanzen bewegen kann. Der Übergang von einem lokalisierten zu einem delokalisierten Tracerpartikel wird auch als „Depinning Transition“ bezeichnet und kann als mikroskopisches Analogon zum Yield Stress angesehen werden. Dieses Phänomen kann nur mit aktiver Mikrorheologie mit konstanter Kraft

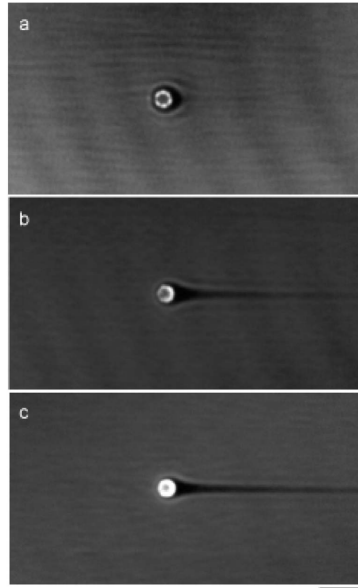


Abbildung 16 Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Badpartikel eines Zugexperiments mit konstanter Geschwindigkeit und einem Volumenbruch von $\phi = 0,04$. Gezeigt sind Durchschnittsbilder von mittels konfokaler Mikroskopie aufgenommenen Bildern. Bewegt wurde die Probe, nicht der Tracerpartikel. Von oben nach unten $Pe_{mikro} = 50, 150$ und 300 . Der Maßstabsbalken entspricht $10 \mu\text{m}$. Grafik entnommen aus [10]. Reprinted with permission from A. Meyer, A. Marshall, B. G. Bush and E. M. Furst, *Journal of Rheology* 50, 77 (2006). Copyright 2006, The Society of Rheology

beobachtet werden. Daran wird gut ersichtlich, dass die Wahl zwischen konstanter Kraft und konstanter Geschwindigkeit darüber entscheidet, welche physikalischen Vorgänge beobachtbar sind [106].

Einige nennenswerte Forschungsarbeiten zur Depinning Transition sind die Arbeiten von Markus Gruber aus der AG Fuchs [7, 8, 58] und die Publikation aus der Kooperation der AG Scheffold mit der AG Fuchs [5]. In Referenz [8] wurde mittels MCT (mode-coupling theory) ein Phasendiagramm berechnet, welches das Verhalten der Grenzkraft in Abhängigkeit des Volumenbruchs beschreibt. Je höher der Volumenbruch des Glases, desto höher die benötigte Grenzkraft. Das Experiment aus [5] schätzt die Grenzkraft F_c für Bad- und Tracerpartikel mit Durchmesser d und einem Volumenbruch von $\phi = 0,601$ auf $\frac{F_c d}{k_B T} = 135-300$. Hierfür wurden in Wasser suspendierte Brechungsindex- und dichteangepasste Öltröpfchen ($d=2 \mu\text{m}$) als Badpartikel mit Tracerpartikeln aus PS untersucht. Es ergibt sich damit $F_c=0.27-0.36 \text{ pN}$. Für andere Systeme ist F_c natürlich verschieden, doch sollte F_c für das in dieser Arbeit verwendete System ungefähr in derselben Größenordnung liegen, da sich die Parameter nicht stark unterscheiden. Es zeigt sich, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung (Van-Hove-Funktion) der Tracerpartikel im Glas eine Schulter ausbildet, welche für unterkühlte Flüssigkeiten nicht vorhanden ist. Es gibt im Glas also ein paar Tracerpartikel, welche schneller vorankommen als die restlichen Partikel, und es gibt Partikel, die es für lange Zeit nicht schaffen, den Käfig zu überwinden. Simulationen und MCT sagen sogar eine bimodale Verteilung der Van-Hove-Funktion voraus. Diese Asymmetrie der Van-Hove-Funktion ist auf Variationen in der Käfigstärke zurückzuführen.

Ein ebenfalls erwähnenswertes, dazu passendes Experiment ist das Experiment von Habdas et al. [6]. Mit konstanter Kraft wurde ein Tracerpartikel durch kolloidale Proben

gezogen, deren Volumenbruch von dünnen Suspensionen bis zu einem Volumenbruch von $\phi = 0,55$ reichte, also bis kurz vor den Volumenbruch des Glasübergangs harter Kugeln. Bei hohen Volumenbrüchen ist für kleine Kräfte nur eine Bewegung innerhalb der Käfige zu beobachten. Mit zunehmendem Volumenbruch ist ein stärker werdendes nichtlineares Verhalten zwischen der Geschwindigkeit bzw. der effektiven Viskosität und der Kraft festzustellen.

Es gibt sehr wenige publizierte Experimente zu dem Fall der aktiven Mikrorheologie mit konstanter Geschwindigkeit in einem kolloidalen Glas. Ein erwähnenswertes Experiment ist das Experiment von Sriram et al. [11]. Eine weitere interessante Publikation ermittelt aus Daten von einer Simulation für ein metallisches Glas durch Betrachtung der Autokorrelationsfunktion der wirkenden Kräfte, die α - und β -Relaxation im Glas [97]. Ein Experiment mit einer Lösung aus wurmartigen Mizellen stellt ein zweistufiges Scherverdünnen fest, wobei durch makroskopische Rheologie nur normales Scherverdünnen aufgelöst werden kann [107]. Das Experiment dieser Arbeit soll die Liste der Experimente von aktiver Mikrorheologie mit konstanter Geschwindigkeit erweitern.

Einfluss der Wand auf eine mikrorheologische Messung

Der Abstand der Wand beeinflusst die Hydrodynamik einer Probe. Dies ist der Grund, weshalb nicht nahe der Probenwand gemessen werden sollte. So wird der Reibungskoeffizient γ einer Kugel mit Radius a , welche im Abstand h parallel zu einer Wand in einer Flüssigkeit mit Viskosität η bewegt wird, näherungsweise durch folgende Formel beschrieben [103]:

$$\gamma = \frac{6\pi\eta a}{1 - \frac{9}{16}\left(\frac{a}{h}\right) + \frac{1}{8}\left(\frac{a}{h}\right)^3 - \frac{45}{256}\left(\frac{a}{h}\right)^4 - \frac{1}{16}\left(\frac{a}{h}\right)^5} \quad (38)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abb. 17 grafisch dargestellt. Es ist gut zu sehen, dass der Einfluss der Wand schon nach ein paar Partikelradien stark nachlässt. Da der Effekt auf hydrodynamischen Wechselwirkungen mit der Wand basiert, ist der Effekt für dicht gepackte Systeme nochmals schwächer [108]. In Proben, deren Wände einen kleinen Abstand voneinander haben, kann das Phänomen des Layering auftreten. Die Kolloide ordnen sich dann vorzugsweise in Schichten an [109]. Für dünne Proben ist für Layering elektrostatische Wechselwirkung notwendig, für Proben mit $\phi = 0,3$ reicht schon das Potential von harten Kugeln zum Ausbilden von Schichten aus. Mit zunehmenden Abstand zur Wand sind die Schichten schwächer ausgeprägt.

Ein weiterer Effekt, den Wände auf dichte Suspensionen haben, besteht darin, dass spontane Kristallisation an der Wand auftreten kann [110, S. 54].

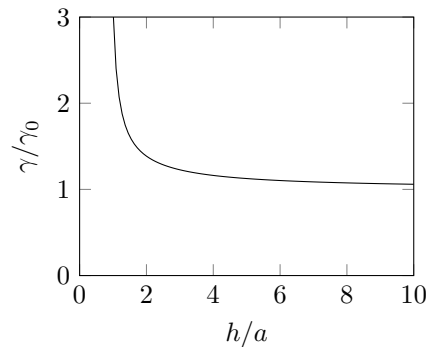


Abbildung 17 Auf den Bulkreibungskoeffizient γ_0 normierter Reibungskoeffizient γ einer Kugel mit Radius a in Abhängigkeit des Abstands h zu einer Wand. Die Kugel wird parallel zur Wand bewegt. Siehe Gleichung 38.

1.4 Optische Pinzetten

Seit der von A. Ashkin 1970 zum ersten Mal experimentell beobachteten Manipulation mikrometergroßer Objekte mit Hilfe von Strahlungsdruck ist die optische Pinzette ein nicht mehr wegzudenkendes Werkzeug in der Wissenschaft geworden. Mit optischen Pinzetten können mikroskopische Objekte durch einen stark fokussierten Lichtstrahl gefangen werden. Meistens wird hierfür ein kollimierter Laserstrahl mit einem Mikroskopobjektiv von hoher numerischer Apertur (NA) fokussiert. Besonders gut lassen sich kugelförmige Objekte fangen, bei einer passenden Geometrie lassen sich jedoch auch Objekte anderer Formen stabil fangen. Vor allem in der Biologie aber auch in der Kolloidforschung finden optische Pinzetten Anwendungen. Nicht zuletzt aus diesem Grund wurde der Nobelpreis für Physik 2018 für die Realisierung der optischen Pinzette verliehen.

Die Funktionsweise von optischen Pinzetten ist weitestgehend verstanden. Dem interessierten Leser sei folgende Literatur empfohlen, welche die meisten Grundlagen gut erklärt: ([103, 111, 112]). Dennoch soll hier in Kürze das Funktionsprinzip erläutert werden, da dies zum Verständnis dieser Arbeit beiträgt. Die Kräfte entstehen durch den Impulsübertrag der Photonen, welcher bei der Interaktion der optischen Pinzette mit dem Teilchen stattfindet. Für Teilchen mit einem Durchmesser D , welcher ein Vielfaches der Wellenlänge λ ($D \gg \lambda$) der optischen Pinzette beträgt, können die Interaktionen durch geometrische Optik beschrieben werden. Für den Fall $D \ll \lambda$ kann die Interaktion durch die Rayleigh-Streuung beschrieben werden [103, S.2788]. Für Partikel, deren Durchmesser vergleichbar mit λ ist, kann die Funktionsweise der optischen Pinzette ebenfalls theoretisch beschrieben werden. Die Komplexität der Theorie hierzu würde den Rahmen dieser Arbeit übersteigen, weswegen für Interessierte auf die Fachliteratur verwiesen wird (z.B. [112, Kapitel 5]). Im Folgenden werden weitere Erklärungen mittels geometrischer Optik behandelt. Innerhalb eines Teilchens werden Lichtstrahlen mehrmals gebrochen oder reflektiert (siehe Abb. 18). Der Hauptteil des Impulsübertrags findet bei den zwei ersten Reflexionen statt. Der auf eine mikroskopische Kugel übertragene Impuls eines einzelnen Lichtstrahls ist abhängig vom Einfallswinkel. Die Kraft, die hierbei auf das Teilchen wirkt, lässt sich in zwei Komponenten zerlegen⁸ (siehe Abb. 19):

⁸Die Streukraft und die Gradientenkraft sind nur eine Zerlegung der Kraft, welche auf das Teilchen wirkt. Sie hat sich als nützlich erwiesen zur Beschreibung der Funktionsweise von optischen Pinzetten. Dennoch beruhen beide auf derselben Kraft, dem Impulsübertrag durch Lichtstreuung.

1. **Die Streukraft:** Sie wirkt in Richtung des einfallenden Strahls. Der Hauptanteil der Kraft entsteht durch den Strahlungsdruck (Absorption und Reflexion von Photonen).
2. **Die Gradientenkraft:** Sie wirkt orthogonal zur Richtung des einfallenden Strahls. Bei einem Intensitätsgradienten, wie es zum Beispiel bei Gaußschen Intensitätsprofilen der Fall ist, wirkt in Summe eine Kraft zum Ort der maximalen Intensität.

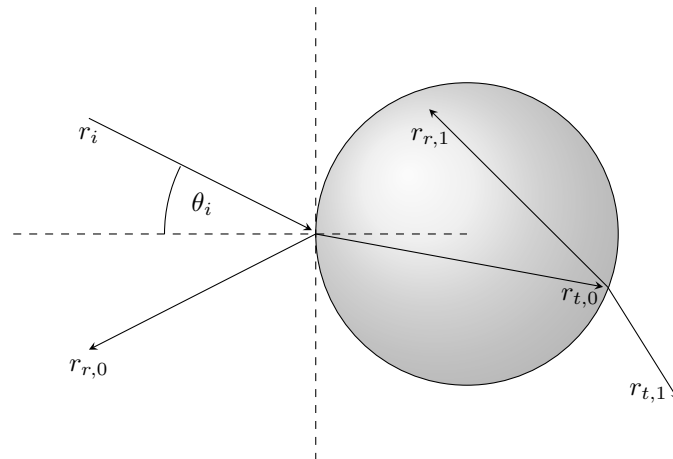


Abbildung 18 Teilreflexionen und Lichtbrechung eines Lichtstrahls an einer mikroskopischen Kugel. Nach einer Zeichnung aus Ref. [112].

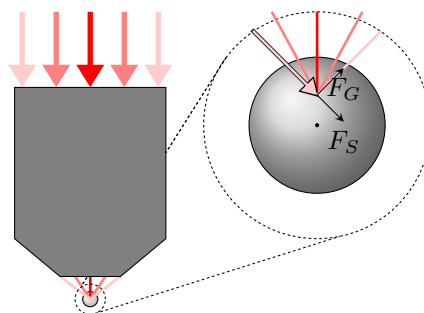


Abbildung 19 Fokussierung eines kollimierten Gaußstrahls auf ein kugelförmiges Teilchen. Im Vergrößerungsausschnitt ist für den linken Strahl die Aufteilung der wirkenden Kräfte dargestellt. F_G ist die Gradientenkraft, F_S ist die Streukraft.

Während die Streukraft eher durch Photonen entsteht, deren Einfallswinkel groß ist, entsteht die Gradientenkraft auch schon bei kleineren Einfallswinkeln. Da die Streukraft Teilchen in Richtung des Lichtstrahls drückt, ist es nicht möglich, mit einem einzigen, wenig fokussierten Strahl ein Teilchen zu fangen. Aus diesem Grund bestanden die ersten optischen Pinzetten aus zwei, aus entgegengesetzten Richtungen kommenden, Strahlen. Bei dieser Methode heben sich die Streukräfte auf, sodass nur die Gradientenkräfte wirken. Am meisten verbreitet ist die anfangs erwähnte Methode, bei der Lichtstrahlen mit einem Mikroskopobjektiv von hoher NA fokussiert werden. Die Strahlen, welche bei der letztgenannten Methode einen großen Winkel zur optischen Achse des Mikroskopobjektivs haben, sorgen für die Stabilität der optischen Falle. Denn die Gradientenkraft dieser Strahlen wirkt der Streukraft entgegen. Bei einem Gaußprofil sind es die äußeren Strahlen, welche unter großen Winkeln zur optischen Achse auf den Partikel treffen. Da die

Intensität des Gaußprofils zu den äußeren Strahlen abnimmt, wird empfohlen, die Blende des Objektivs mit dem kollimierten Gaußstrahl zu überfüllen. Darunter versteht man, dass das Gaußprofil aufgeweitet wird und durch die Blende abgeschnitten wird. Eine gute Wahl ist es, das Gaußprofil beim $1/e^2$ Radius abzuschneiden [103]. Allerdings sollte einem dabei bewusst sein, dass die restliche Laserleistung das Objektiv aufheizt und es damit auch im Mikrometermaßstab ausdehnen lassen kann [103]. Dies ist besonders dann störend, wenn die Leistung der optischen Pinzette geändert wird. Auch der Grad der Absorption der Linsen des Objektivs sollte für große Leistungen und Leistungsänderung beachtet werden.

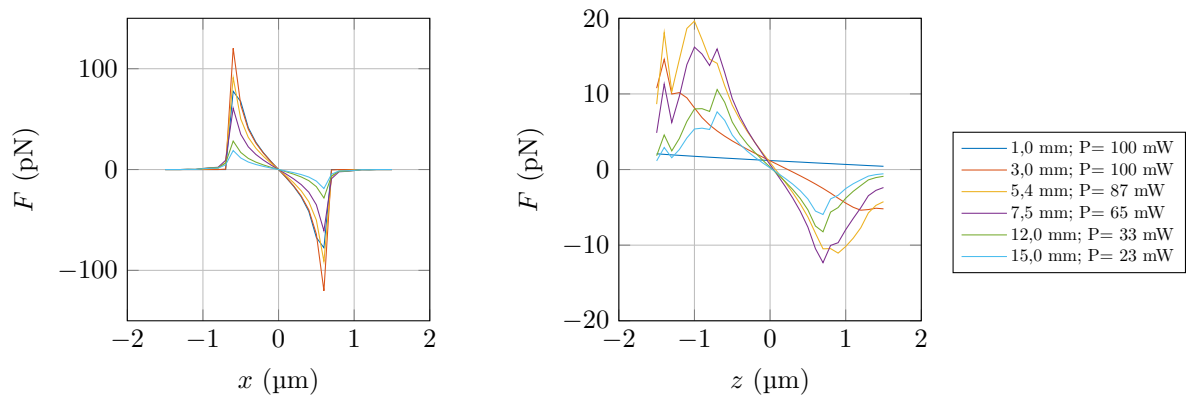


Abbildung 20 Mit geometrischer Optik simulierte Kraft einer optischen Pinzette auf ein kugelförmiges PS Teilchen mit einem Radius $R = 600 \text{ nm}$, in Abhängigkeit seiner Position zum Fokuspunkt. Links ist die laterale Kraft in x -Richtung, rechts die axiale Kraft in z -Richtung dargestellt. Für das umgebende Medium wurde ein Brechungsindex von $n=1,495$ (entspricht einem Gemisch aus 85/15 % w/w Cyclohexylbromide und CHB) und für die PS Kugel ein Brechungsindex von $n=1,57$ angenommen. Die Wellenlänge des Lasers ist $\lambda = 785 \text{ nm}$, die Leistung des kollimierten Laserstrahls vor dem Auftreffen auf das Mikroskopobjektiv mit $\text{NA}=1,35$ hat eine Leistung von 100 mW. Die $1/e^2$ Durchmesser der Laserstrahlen sind in der Legende angegeben. Durch das Aufweiten des Laserstrahls kann nur ein Teil des Laserstrahls durch die im Durchmesser 5,4 mm breite Blende des Mikroskopobjektivs gelangen. Die Leistung des Laserstrahls an der Probe ist ebenfalls in der Legende angegeben. Die Simulationen wurden mit der OTS-Toolbox berechnet (<http://opticaltweezers.org/software/>).

In Abbildung 20 wird der Einfluss des Überfüllungsgrades auf die lateralen und axialen Kräfte dargestellt. Hier sieht man gut, dass die axialen Kräfte entlang der optischen Achse aufgrund der Streukräfte kleiner sind als die lateralen Kräfte. Die Kraftkurve des Strahls mit einem $1/e^2$ Durchmesser von 1 mm erzeugt keine stabile Falle. Die Kraft in z -Richtung ist für alle Positionen des Teilchens positiv, was eine Beschleunigung des Teilchens in die Ausbreitungsrichtung des Lichts bedeutet. Strahlen, welche weiter aufgeweitet sind, zeigen ein Vorzeichenwechsel der Kraft in z -Richtung. Diese Fallen sind stabil. Die Stabilität wird auch durch den Brechungsindexunterschied zwischen Medium und gefangenem Objekt beeinflusst, denn der Brechungsindexunterschied bestimmt, wie Licht an der Oberfläche des Objekts gebrochen wird. Die Lichtbrechung hat, wie zuvor beschrieben, Einfluss auf die wirkenden Kräfte. Ein Objekt mit einem Brechungsindex, welcher größer als der Brechungsindex des umgebenden Mediums ist, erfährt Kräfte, welche in Summe zu einem Punkt nahe dem Fokuspunkt zeigen. Ist der Brechungsindex hingegen kleiner, kann das Objekt nicht stabil gefangen werden. Das Objekt wird von der optischen Pinzette abgestoßen.

Die Kräfte der Pinzette sind für kleine Auslenkungen des gefangenen Teilchens relativ zur Auslenkungsrichtung linear [112, S. 4]:

$$F_x(x) = -\kappa_x x \quad (39)$$

$$F_y(y) = -\kappa_y y \quad (40)$$

$$F_z(z) = -\kappa_z z \quad (41)$$

Hierbei ist κ die zur jeweilige Raumrichtung gehörende Federkonstante der optischen Pinzette, x, y, z ist die Auslenkung in die jeweilige Raumrichtung. Die Potentiallandschaft des gefangenen Partikels lässt sich wegen der linearen Kraftbeziehung näherungsweise durch ein harmonisches Potential beschreiben (Abb. 21):

$$V(r) = \kappa r^2 \quad (42)$$

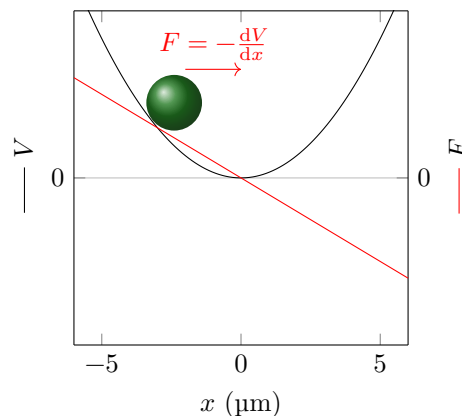


Abbildung 21 Harmonisches Potential, welches näherungsweise das Potential einer Kugel in einer optischen Pinzette beschreibt.

Für etwas größere Auslenkungen weichen die Kräfte deutlich vom linearen Verhalten ab. Die Kräfte steigen für einen Partikel vor dem Hochpunkt des Potentialwalls der optischen Pinzette nochmals stärker an, dann fallen sie abrupt auf Null ab, wie in Abbildung 20 gezeigt.

Kraftmessungen

In einer optischen Falle werden die Lichtstrahlen durch das gefangene Teilchen gebrochen. Da der Impulsübertrag, der bei der Lichtbrechung geschieht, abhängig vom Brechungswinkel ist, enthält die Verteilung der Ausbreitungsrichtungen des Lichts der optischen Pinzette Informationen über die auf den Partikel wirkende Kraft. Die Verteilung der Ausbreitungsrichtungen des Lichts nach der Brechung erhält man durch eine Fouriertransformation des gebrochenen Lichts. Ein auf den Fokuspunkt der optischen Pinzette fokussiertes Objektiv erzeugt praktischerweise diese Fouriertransformation in der Backfocalplane (BFP) des Objektivs. Die Ausbreitungswinkel der Lichtstrahlen im Fokuspunkt sind in der BFP eine Funktion des Abstand zum Mittelpunkt der BFP. Dies wird durch

die „Abbé-Sine-Beziehung“ beschrieben [113]:

$$x' = f n \sin(\theta) \quad (43)$$

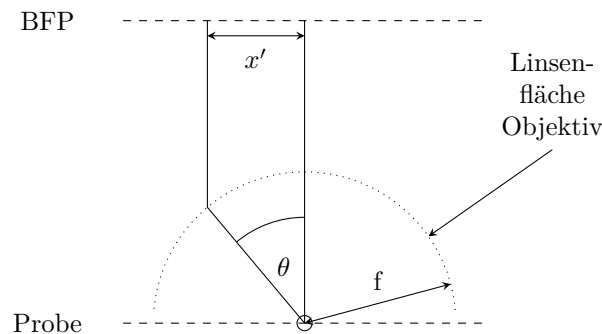


Abbildung 22 Visualisierung der „Abbé-Sine-Beziehung“. Zeichnung nach einer Grafik aus [113].

Hierbei ist x' der radiale Abstand zum Mittelpunkt der BFP in der BFP, f ist die Brennweite des Mikroskopobjektivs, n ist der Brechungsindex der Probe und θ ist der Winkel zur optischen Achse eines Lichtstrahls in der Probe. Damit ein Objektiv die gesamte Information über die gebrochenen Lichtstrahlen auffangen kann, sollte die NA des Objektivs größer als der Brechungsindex des Mediums sein und der Abstand des gefangenen Teilchens zur Oberfläche des Deckglases beim lichteinsammelnden Objektiv kleiner als $100\ \mu\text{m}$ sein. Da unter diesen Voraussetzungen, bis auf ca. 1-3% rückreflektiertes Licht, das komplette gestreute Licht eingefangen wird und damit dessen komplette Impulsänderung bekannt ist, kann die Kraft auf ein beliebig geformtes Objekt ohne Wissen über dessen Beschaffenheit (wie z.B. Größe, Brechungsindex) bestimmt werden. Der Fehler einer solchen Messung ist kleiner als 5% [113]. Eine optische Pinzette muss mit dieser Methode nur ein einziges Mal kalibriert werden.

Es ist allerdings auch möglich, Kraftmessungen mit einem Objektiv durchzuführen, dessen NA kleiner als n ist. Jedoch bringt dies den Nachteil mit sich, dass für eine exakte Kraftmessung für jedes neue Teilchen eine neue Kalibrierung benötigt wird [113]. Ist die Geometrie, Beschaffenheit und Größe verschiedener Partikel ähnlich, wie zum Beispiel bei quasi-monodispersen Partikeln mit kleiner Polydispersität, dann kann unter in Kaufnahme eines kleinen Fehlers, wie bei der Kraftmessung dieser Arbeit, auf eine neue Kalibrierung verzichtet werden. Zur Detektion der Lichtintensitätsverteilung der BFP können verschiedene Detektorarten verwendet werden:

1. **Quadrantenphotodiode (QPD):** Dieser Detektor besteht aus vier Fotodioden, von denen jede einen Quadrant der kreisförmigen Detektorfläche belegt. Der Vorteil dieser Sensoren ist die sehr hohe Datenrate bis weit in den MHz Bereich hinein. Nachteilhaft ist die relativ schwierige Positionierung.
2. **Kamera:** Mit einer Kamera lässt sich die BFP sehr gut detektieren. Von Vorteil ist, dass man wegen der hohen Bildauflösung wirklich sehen kann, wie die Lichtintensitätsverteilung der BFP aussieht. Die Datenrate ist verglichen mit QPDs eher gering. Wenn nur ein kleiner Bereich des Kamerasensors verwendet wird, ist es dennoch möglich, mit günstigen Kameras Bildraten im einstelligen kHz Bereich zu erlangen. Zudem hat die Detektion mit einer Kamera den Vorteil, nach einer

einzigsten Kalibrierung für jedes gefangene Objekt kalibriert zu sein, falls die NA des Kondensors/Objektivs, welches das Streulicht der Falle auffängt, größer ist als der Brechungsindex der Probenflüssigkeit.

KAPITEL 2

Synthese von Kolloiden

Dieses Kapitel enthält die Synthesevorschriften für die in dieser Arbeit verwendeten Partikel. Die Partikelsynthese wurde bis auf ein paar kleine Änderungen nach dem Rezept von Klein et. al [114, 115] durchgeführt. Wenn in den folgenden Beschreibungen der Synthesen von einem Stabilisator die Rede ist, ist ein Pfcopolymer mit einer PMMA Hauptkette und mehreren PHSA-Seitenketten gemeint (PHSA, *englisch*: poly(12-hydroxystearic acid)) [116].

2.1 PS Kerne - Emulsionspolymerisation

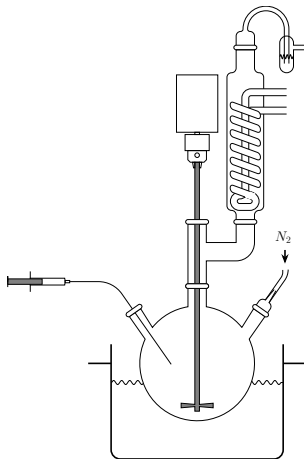


Abbildung 23 Aufbau für die Emulsionspolymerisation von PS-Kernen.

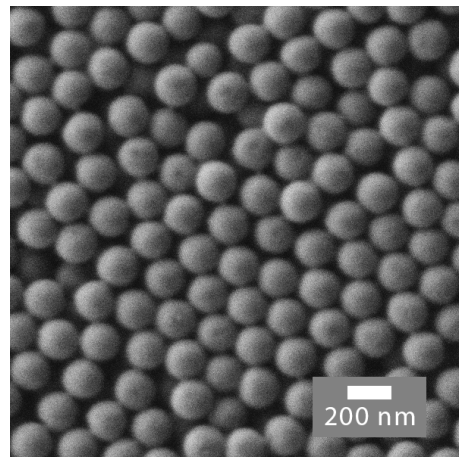


Abbildung 24 SEM Aufnahme der PS-Saatpartikel NB01.

Es wird ein Monomergemisch angesetzt, bestehend aus:

- 14,08 g Styrol (durch Umkondensation bei 43 °C wurde der vom Hersteller beigeseetzte Inhibitor MEHQ entfernt. Danach wird das Styrol bei -18 °C aufbewahrt)
- 0,2138 g 1,3-Diisopropylbenzene (DIPB)

Das Monomergemisch wird im Kühlschrank aufbewahrt. Es wird eine Lösung aus 101 mg Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$) und 25 ml HPLC Wasser hergestellt. An einem 500 ml Dreihalskolben wird ein Anschützaufsatz angebracht. An die verschiedenen Hälse wird ein Schutzgasschlauch, ein Rührer (angeschlossen über einen Adapter, Kegel/Schraubgewinde, Quickfit®), ein Rückflusskühler und über ein Septum eine in einer Spritzenpumpe eingebaute Spritze angebracht (Abb. 23). An den Rückflusskühler wird oben ein Blasen-zähler mit Schliff befestigt.

Es werden folgende Reagenzien in den Kolben vorgelegt:

- 350 ml entgastes Wasser (Entgasung erfolgte im Ultraschallbad)
- 38,8 mg Natriumlaurylsulfat (SDS)
- 18,2 mg Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3)

In den Kolben wird 1 ml Monomergemisch gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren (400 rpm) auf 73 °C erhitzt. Nun wird die $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung dazugegeben und weitere 30 Minuten gerührt. Im Anschluss wird die verbliebene Monomermischung mittels Spritzenpumpe durch das Septum über einen Zeitraum von 4 Stunden zugegeben (Zutropfrate 3,5 ml/h). Es wird für 21 Stunden bei 73 °C weiter gerührt. Der Inhalt des Kolbens wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit Glaswolle filtriert. Es entstehen monodisperse PS Kugeln mit einem Durchmesser von etwa 190 nm (Abb. 24).

2.2 PS Schalen

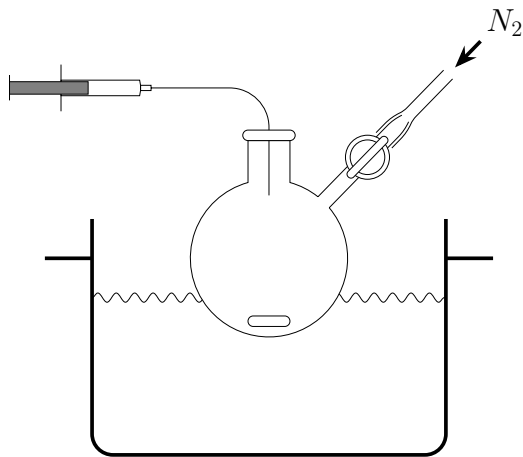


Abbildung 25 Aufbau für die Saatemulsionspolymerisation von PS Schalen.

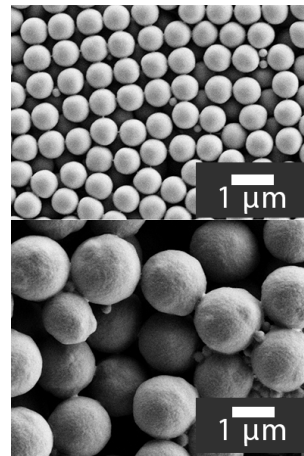


Abbildung 26 SEM Aufnahme der PS Partikel MR34PSX (oben) und den daraus durch Aufwachsen einer weiteren PS Schale entstandenen Partikeln MR35PSX (unten).

Auf die PS Saatpartikel aus dem vorangegangenen Abschnitt 2.1 werden zur Vergrößerung der PS Kerne weitere PS Schalen aufgewachsen. Das Rezept wurde in dieser Arbeit immer wieder leicht variiert, da es öfter zu Verklumpungen kam oder nicht sphärisch geformten Partikel entstanden sind. Im Folgenden wird als Beispiel für die PS Schalensynthese die Synthese der PS Partikel genommen, welche für das 2-Partikelpotentialexperiment hergestellt wurden.

Es wird für diese Synthese folgendes Monomergemisch benötigt:

- 10,0 g Styrol (das Styrol wurde vorher durch Umkondensation bei 43 °C von dem Inhibitor MEHQ getrennt und danach im Eisschrank aufbewahrt)
- 0,4 g 1,3-Diisopropylbenzene (DIPB)

Das Monomergemisch muss im Kühlschrank aufgehoben werden, da es sonst polymerisieren kann, was durch kleine Flöckchen im Monomergemisch erkennbar ist.

In einem 100 ml Schlenkkolben wird ein 1 cm Rührfisch gelegt und der Schlenkkolben wird mit 35 ml doppelt destilliertem Wasser (Carl Roth) und 0,6 ml der erhaltenen Partikellösung aus Abschnitt 2.1 befüllt. Der Feststoffanteil der Partikellösung wurde auf 3,4 % bestimmt. Der Schlenkkolben wurde mit einem Septum verschlossen und im Ölbad auf 73 °C erhitzt. Die Höhe des Schlenkkolbens im Ölbad sollte so justiert werden, dass der Flüssigkeitsstand des Ölbad mit dem Inhalt des Kolbens übereinstimmt. Die Rührgeschwindigkeit ist auf 500 rpm eingestellt. Während des Aufheizens wird für 30 Minuten mit durch das Septum gestochenen, bis in die Flüssigkeit reichenden Nadeln die Lösung mittels Stickstoff entgast. Es wird eine Lösung aus 10 ml doppelt destilliertem Wasser und 73 mg Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$) hergestellt. Von dieser Lösung wird über das Septum 1 ml in den Kolben gegeben und der Kolben wird weitere 5 bis 10 Minuten mittels Stickstoff entgast. Dann werden die Nadeln, welche zum Entgasen verwendet wurden, vom Septum entfernt und der Hahn des Schlenkkolbens, an dessen Anschluss ein unter Stickstoff stehender Schlauch angeschlossen ist, wird geöffnet. Über eine mit Monomergemisch befüllte Spritze wird mit Hilfe einer Spritzenpumpe über das Septum kontinuierlich 1,6 ml Monomergemisch über einen Zeitraum von 2 Stunden zugegeben (Zutropfrate 0,8 ml/h). Danach wird die Spritze der Spritzenpumpe entfernt und zum vollständigen Abreagieren wird 2 Stunden bei 73 °C weitergerührt. Anschließend lässt man den Kolben abkühlen und filtriert den Inhalt über Glaswolle. Man erhält PS Partikel mit einem Durchmesser von ca. 600 nm (Abb. 26 oben). Ungewollte kleinere zweitnukleierte Partikel werden durch Waschen entfernt. Zum Waschen wurden die Partikel für 1,5 Stunden mit einer Beschleunigung von 1000 g zentrifugiert. Der Überstand wurde abgenommen und mit derselben Menge doppelt destilliertem Wasser wieder aufgefüllt. Zum Redispergieren wird das Zentrifugenglas kurz gevortext und kommt für eine Minute ins Ultraschallbad. Die gewaschenen Partikel wurden nochmals als Saatpartikel verwendet, um den Durchmesser der Partikel zu vergrößern. Dafür wird die vorher beschriebene Synthese mit 4 ml der neuen Partikellösung und 32 ml doppelt destilliertem Wasser wiederholt. Alle anderen Parameter bleiben gleich. Es entstanden ca. 1,5 µm große Partikel (Abb. 26 unten).

Anmerkung: Die Stabilität von durch Ladungen stabilisierten Kolloidsystemen, wie es PS Partikel Suspensionen sind, hängt empfindlich vom pH-Wert und der Elektrolytkonzentration ab [14, S. 288]. Aus diesem Grund sollte, um Koagulation nach dem Zentrifugieren zu vermeiden, das Zentrifugenglas und ebenfalls der Deckel des Zentrifugenglases sehr sauber sein. In manchen Zentrifugengläsern befindet sich eine herausnehmbare Kappe. Falls diese Kappe nicht beim Säubern entfernt wurde, könnten darunter Rückstände des Reinigungsmittels verbleiben. Rückstände von Reinigungsmitteln beeinflussen die Elektrolytkonzentration oder den pH-Wert und können somit eine Koagulation der Partikel hervorrufen. Am besten funktionierte das Zentrifugieren mit folgenden Zentrifugengläsern: KIMBLE® Screw Thread High Strength Centrifuge Tube, 30 ml und Deckeln mit einer Teflonbeschichtung.

Lösungsmitteltransfer von PS Partikeln

Für die Synthese von PS/PMMA Kern/Schale Partikeln müssen die PS Kerne in ein apolares Medium überführt werden, da das Rezept für die in dieser Arbeit verwendete Synthese für PMMA Schalen auf einem apolaren Lösungsmittelgemisch aus Hexan und Do-

decan basiert. Eine direkte Überführung der Partikel von Wasser in ein Hexan/Dodecan-Gemisch ist nicht möglich, da die Partikel sonst koagulieren würden. Dies liegt daran, dass - wie oben erwähnt - die PS Partikel in wässriger Lösung durch Ladungen stabilisiert sind, in apolaren Medien hingegen die Ladungen nicht mehr zur Stabilisierung ausreichen. In apolaren Medien sind Partikel tendenziell weniger geladen, da die elektrostatische Barriere, welche zur Ladung von Partikeln überwunden werden muss, in ihnen um ein Vielfaches höher ist als $k_B T$ [25]. In apolaren Medien müssen diese Partikel deshalb sterisch stabilisiert werden. Die Partikel in Wasser schon sterisch zu stabilisieren funktioniert leider nicht. Deshalb werden sie schrittweise von einem Lösungsmittel in das Nächste überführt und erst anschließend sterisch stabilisiert. Zum Überführen werden die Partikel zentrifugiert (mit sauberen Zentrifugengläsern), der wässrige Überstand abgenommen und mit Ethanol aufgefüllt. Dann werden die Partikel für 5 Minuten gevortext und kommen für eine Minute ins Ultraschallbad. Dieser Schritt wird vier Mal wiederholt, damit möglichst viel Wasser entfernt wird. Ist der Anteil an übrig gebliebenem Wasser in der Probe zu hoch, kommt es zu Verklumpungen im apolaren Medium. Die Partikel werden danach wieder zentrifugiert, der Überstand wird abgenommen und die Probe wird mit Aceton aufgefüllt. Auch dieser Schritt wird mindestens drei Mal wiederholt. Da PS in Aceton löslich ist, ist es wichtig, dass die Quervernetzung der Partikel vorher gut geklappt hat. Die Probe wird auch hier nach jedem Auffüllen mit neuem Aceton für 5 Minuten gevortext und für eine Minute ins Ultraschallbad gestellt. Es kam zu weniger Verklumpungen, wenn die Partikel anschließend über Nacht stehen gelassen worden sind (wie auch in Referenz [117] beobachtet). Am nächsten Tag wurde nochmals zentrifugiert und der Überstand mit neuem Aceton aufgefüllt. Anschließend werden die Partikel in Petroleum Ether (PE) (Siedepunkt 40-60 °C) überführt. Es werden wenige Tropfen Stabilisator hinzugegeben. Auch hier werden die Partikel mindestens 3 Mal zentrifugiert und der Überstand wird durch neues PE ersetzt. Anschließend werden die Partikel in ein Lösemittelgemisch n-Hexan/Dodecan (2:1 (w/w)) überführt. Derselbe Lösungsmitteltransfer wird in Referenz [114] beschrieben, ein ähnlicher Lösungsmitteltransfer wird auch gut in Referenz [117] beschrieben.

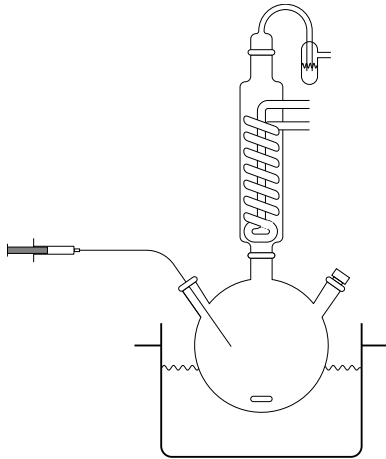


Abbildung 27 Aufbau für die Synthese von PMMA Kernen.

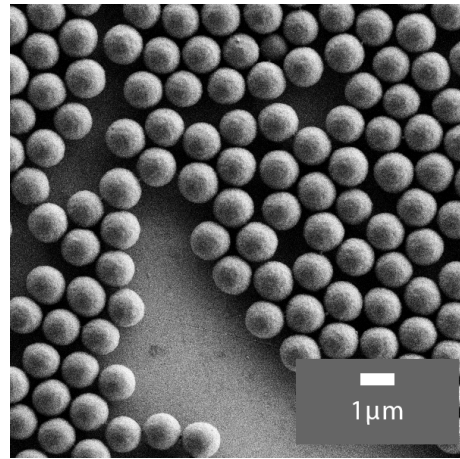


Abbildung 28 SEM Aufnahme der PMMA Kerne MR80.

2.3 PMMA Kerne

Die Herstellung von PMMA Kernen wird am Beispiel der für diese Arbeit hergestellten Partikel MR80 erläutert. Für diese Synthese wird ein 2:1 (w/w) Hexan/Dodecan Gemisch verwendet. Hierfür wird ein Quervernetzer-Gemisch angesetzt, bestehend aus:

- 30,62 g Hexan/Dodecan Gemisch
- 704 µl Quervernetzer Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA)

Außerdem wird ein Monomergemisch in folgender Reihenfolge angesetzt:

- 48,02 g Methylmethacrylat (MMA) (Über Aluminiumoxid filtriert, um den vom Hersteller beigetzten Inhibitor zu entfernen)
- 6,16 g Stabilisator (löst sich am besten in MMA)
- 48,1 g Hexan/Dodecan Gemisch
- 1,03 g Methacrylsäure (MA) (Umkondensiert, um den vom Hersteller beigetzten Inhibitor zu entfernen, und in Kolben unter Schutzgas (Stickstoff) im Kühlschrank aufgehoben)
- 363 µl 1-Octanthiol

An die Hälse eines Dreihalskolbens (100 ml) sind ein Rückflusskühler, ein Septum und ein Stopfen angeschlossen. In den Dreihalskolben wird ein 1 cm Rührfisch gelegt.

In den Dreihals-Kolben werden folgende Reagenzien vorgelegt:

- 105,6 mg AIBN
- 20,05 g vom Monomergemisch
- 2,8 mg funktionalisierter Farbstoff (Quasar)
- 1 ml Hexan/Dodecan Gemisch (2:1 (w/w))

Beim Befüllen des Kolbens ist darauf zu achten, dass die Reagenzien nicht weit an der Kolbenwand hochschwappen. Sonst bilden sich während der Reaktion Ränder an der

Kolbenwand, was zu einer größeren Polydispersität der Kerne führt. Der Kolben wird in ein auf 90 °C aufgeheiztes Ölbad herabgelassen, gerade so, dass der Flüssigkeitsspiegel des Ölbad etwas tiefer als der Flüssigkeitsspiegel im Kolben ist. Dann wird die Drehzahl des Magnetrührers vorsichtig von Null auf 250 rpm erhöht, damit die Flüssigkeit im Kolben nicht unnötig an der Kolbenwand aufsteigt. Nach 5 Minuten (wenn die Flüssigkeit im Kolben aufgrund stattgefundener Nukleationen deutlich trüber und hellblau geworden ist) wird die Zugabe von 8,8 ml des Quervernetzer-Gemischs mittels einer Spritzenpumpe gestartet (Zutropfrate: 35,5 ml/h). Eine Änderung der 5 Minuten Wartezeit beeinflusst die Polydispersität der Partikel. Nach vollständiger Zugabe des Quervernetzer-Gemischs sollte die Kolbenhöhe im Ölbad nachjustiert werden. Nach 2 Stunden wird der Kolben aus dem Ölbad genommen und abgekühlt. Anschließend werden die Partikel durch Glaswolle filtriert und wenn nötig gewaschen. Mit diesen Parametern sind Kerne mit einem Durchmesser von 1,2 µm entstanden (Abb. 28).

Anmerkung 1: Das Verhältnis von Hexan/Dodecan zu Monomer im Monomergemisch bestimmt maßgeblich die Größe der Kerne. Ein höherer Monomeranteil führt zu größeren Kernen (siehe [118]). Die Größe der Partikel ist auch stark abhängig von der Kettenlänge des Stabilisators, sodass hier keine allgemeinen Aussagen getroffen werden können, welches Hexan/Dodecan zu Monomer Verhältnis, welche Größe liefert. Es muss also für jeden neu synthetisierten Stabilisator eine neue Kalibrationskurve bestimmt werden, welche gut durch ein Polynom zweiten Grades beschrieben werden kann (siehe [118]).

Anmerkung 2: Sollte die Synthese durchpolymerisieren, erkennbar durch einen großen Klumpen PMMA im Kolben, könnten folgende Ursachen dazu geführt haben: **1.** Der Stabilisator ist nicht geeignet. **2.** Es wurden bei der Nukleation zu wenig Keime gebildet, sodass nicht genügend Monomere von den Kernen gebunden werden können. Eine längere Wartezeit bei der Nukleationskeimbildung erhöht die Anzahl der Nukleationskeime. **3.** Die Apparatur war undicht, sodass zu viel Lösungsmittel verdampfen konnte.

2.4 PMMA Schalen

Die Synthese von PMMA Schalen soll an zwei Beispielen erläutert werden. Erstens das Aufwachsen einer PMMA Schale auf einen PS Kern. Zweitens das Aufwachsen einer PMMA Schale auf einen PMMA Kern.

PMMA Schale auf PS Kerne

Die Synthese wird anhand der aufgewachsenen PMMA Schale auf die PS Partikel MR35-PSX erklärt. Hierfür wurden alle Partikel aus der Synthese der MR35PSX Partikel (siehe Abschnitt 2.2) bei einer Beschleunigung von 1000 g für 20 Minuten zentrifugiert. Der Überstand wurde abgenommen und mit 1,23 g Hexan/Dodecan (2:1 (w/w)) Lösung aufgefüllt. Die Partikelsuspension wird gevortext und für 5 Minuten ins Ultraschallbad gestellt.

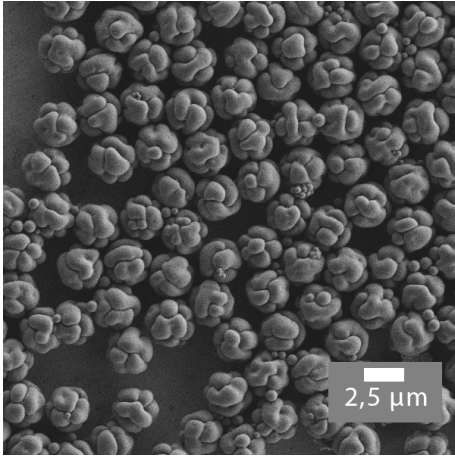


Abbildung 29 SEM Aufnahme der ungeglätteten PMMA Schalen der Partikel MR35PSX-PMMA1.

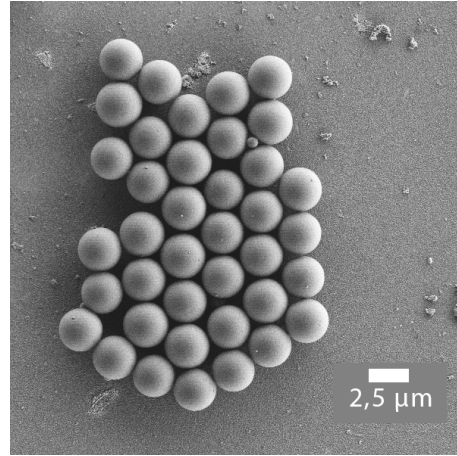


Abbildung 30 SEM Aufnahme der geglätteten PMMA Schalen der Partikel MR35PSX-PMMA1.

Es wird ein Monomergemisch angesetzt bestehend aus:

- 21,3 ml MMA
- 0,39 ml MA
- 2,5 ml Stabilisator
- 20,8 g Hexan/Dodecan (2:1 (w/w))

In einen 25 ml Schlenkkolben wird ein 1 cm Rührfisch und 39 mg AIBN gelegt. Die PS Partikelsuspension wird in den Kolben gegeben, kurz nachdem sie nochmals für eine Minute im Ultraschallbad redispersiert wurde. Man sollte nun solange warten, bis sich das AIBN komplett aufgelöst hat [119]. Danach werden 8 µl 1-Octanthiol in den Kolben pipettiert. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und kommt in das 95 °C heiße Ölbad. Es wird mit 250 rpm gerührt. Bei der Synthese wird kein Schutzgas verwendet. Nach 5 Minuten wird mit Hilfe einer Spritzenpumpe (Zutropfrate von 3 ml/h) 4,8 g des Monomergemischs zugegeben. Es ist darauf zu achten, dass die Tropfen aus der Spritzenadel nicht am Kolbenrand herunterlaufen, sondern direkt in die Flüssigkeit tropfen. Nachdem das Monomergemisch zugetropft ist, wird die Nadel aus dem Septum gezogen, um zu verhindern, dass zu einem späteren Zeitpunkt noch Reste des Monomergemischs in den Kolben tropfen. Der Kolben wird zum vollständigen Abreagieren weitere 2 Stunden bei 95 °C und 250 rpm im Ölbad gelassen. Danach wird der Kolben aus dem Ölbad genommen und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Partikeldispersion wird über Glaswolle filtriert und mit 5 ml PE aufgefüllt und anschließend mit 1000 g für 5 Minuten zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen und durch 5 ml PE ersetzt. Die Probe wird gevortext. Der Zentrifugierschritt wurde fünf Mal wiederholt. Es entstanden die Partikel MR35PSX-PMMA1 mit einem Durchmesser von 2,7 µm (Abb. 29 und 30).

PMMA Schale auf PMMA Kerne

Die Synthese wird am Beispiel der PMMA/PMMA Partikel MR85 gezeigt. Diese Synthese ist ein Ansatz mit, für den Labormaßstab, relativ großer Partikelausbeute (10 g Partikel).

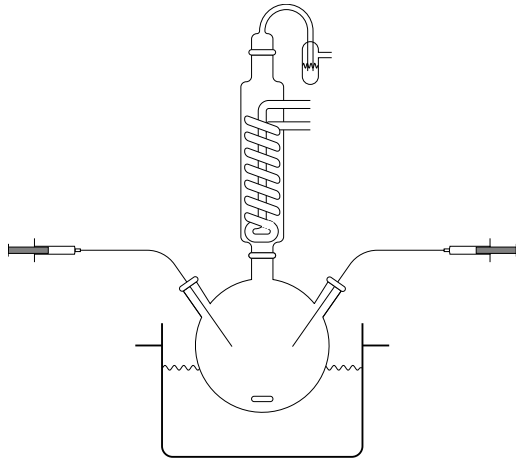


Abbildung 31 Aufbau für die Schalensynthese von PMMA/PMMA Kern/Schale-Partikeln (Saat Dispersions Polymerisation).

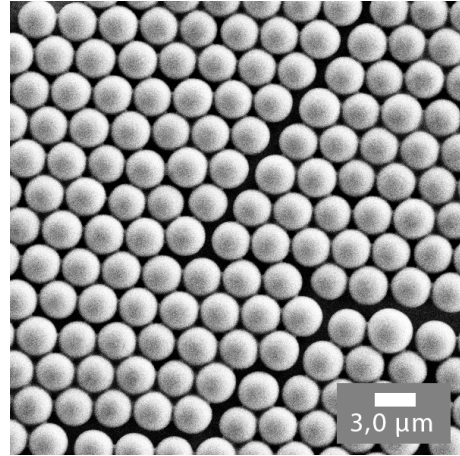


Abbildung 32 SEM Aufnahme der PMMA/PMMA Kern/Schale Partikel MR85.

Hierfür wird ein 250 ml Dreihalskolben mit einem 1 cm Rührfisch bestückt und 883 mg AIBN werden in den Kolben gegeben.

Es wird ein Monomergemisch vorbereitet:

- 51,35 ml MMA
- 1,21 g MA
- 8,26 g Stabilisator
- 17,86 g Dodecan
- 35,73 g Hexan
- 13,3 mg funktionalisierter Farbstoff Bodipy (siehe Chemikalienregister)

Es wird eine Saatpartikelsuspension angesetzt. Hierfür werden 6 g einer Mischung bestehend aus MR80 Kernen und einem Gemisch aus Hexan/Dodecan (2:1 w/w) hergestellt. Das Volumenverhältnis der abzentrifugierten MR80 Kerne zu dem Hexan-Dodecan Gemisch beträgt 1:1. Weiterhin wird 210 μ l 1-Octanthiol zu der Saatpartikelsuspension gegeben. Die Saatpartikelsuspension wird gevortext und kommt für 2 Minuten ins Ultraschallbad. Die Saatpartikelsuspension wird mit einer Pasteurpipette aus Glas in den Dreihalskolben gegeben und es wird solange gewartet, bis sich das AIBN gelöst hat. Die beiden seitlichen Anschlüsse werden mit Septen verschlossen und an den mittleren Anschluss wird ein Rückflusskühler angebracht. Der Kolben wird in ein 86 °C heißes Ölbad herabgelassen. Es wird 7 Minuten lang gewartet bis 72 ml Monomermix mit 2 Spritzen über die beiden Septen mit einer totalen Zutropfrate von 30 ml/h zugegeben wird. Falls nur eine Spritzenpumpe vorhanden ist, kann zur Not auch nur mit einer Spritze Monomermischung zugetropft werden und die Spritze einmal schnell gewechselt werden. Nach dem Zutropfen wird eine Stunde weiter im heißen Ölbad zum vollständigen Abreagieren weitergerührt. Dann wird der Kolben auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Partikel werden durch Glaswolle filtriert und mit 4700 g für 4 Minuten zentrifugiert. Der Überstand wird abgenommen und ein Mal mit Hexan-Dodecan und zwei Mal mit *cis/trans*-Decalin

gewaschen. Mit dem SEM konnte der Durchmesser der MR85 Partikel (Abb. 32) auf 2,8 μm bestimmt werden.

Glätten von nicht quervernetzten PMMA Schalen

Die Form der PMMA Schalen ähnelt optisch oft einem Wollknäuel (Abb. 29). Um glatte Kugeln zu erhalten, wird in dieser Arbeit mittels Aceton geglättet. Alternativ gäbe es auch die Möglichkeit, die Partikel durch Wärme zu glätten. Für das Glätten von PMMA Partikeln wird in einen 100 ml Rundkolben 11 ml *cis/trans*-Decalin und 1,9 ml Aceton gründlich durch 5 Minuten langes Vortexen gemischt. Der Kolben sollte sich hierbei leicht abkühlen. In den Kolben wird ein Rührfisch und 0,3 ml Decalin/Partikel Suspension (Feststoffgehalt < 2 %) gegeben. Der Kolben wird über einer Magnetrührplatte für 30 Minuten gerührt. Danach wird zum Quenchen 25 ml *cis/trans*-Decalin in den Kolben gegeben. Die Partikel werden nun zentrifugiert und der Überstand wird durch *cis/trans*-Decalin ersetzt. Im Falle der 2,7 μm großen MR35PSX-PMMA1 Partikel aus Abschnitt 2.4 wird für 5 Minuten mit 2200 rpm (Rotor TX-750 von Thermofischer für Multifuge X3R) zentrifugiert. Das Rezept kann meinen Erfahrungen nach problemlos hochskaliert werden. Durch das Glätten fusionieren die Partikel teilweise. Für monodisperse Proben können die fusionierten Partikel durch Sedimentation von den nicht fusionierten Partikeln getrennt werden.

Locken von PMMA Schalen

Der Stabilisator, der bei den Synthesen hinzugegeben wurde, haftet auf der Oberfläche durch Adhäsionskräfte. In bestimmten Lösungsmitteln, wie zum Beispiel CHB, muss der Stabilisator kovalent an die Partikeloberfläche gebunden werden, damit der Stabilisator weiterhin auf der Partikeloberfläche wirken kann¹. Dieser Vorgang wird als Locken bezeichnet. Zum Locken werden in einen 250 ml Schlenkkolben 150 ml *cis/trans*-Decalin und ein 1 cm Rührfisch gegeben. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen. Mehrere Male wird abwechselnd das Decalin mittels Vakuum entgast und der Kolben wieder mit Stickstoff geflutet. Dann wird unter Stickstoffgegenstrom das Septum entnommen und 10 ml Partikelsuspension (Feststoffanteil ca. 0,2 g und Lösemittel Decalin) und 4 große Tropfen Stabilisator dazugegeben. Das Septum wird wieder auf den Kolben gesetzt und es wird für 30 Minuten über eine durch das Septum gestochene Nadel, welche in die Flüssigkeit reicht, mit Stickstoff entgast und mit 250 rpm gerührt. Unter Stickstoffgegenstrom wird 60 μl N,N-Dimethyldodecylamin hinzugegeben und der Kolben wird wieder mit dem Septum verschlossen. Für 5 Minuten wird weiter mit Stickstoff entgast, dann werden die zum Entgasen verwendeten Nadeln entfernt und der Kolben wird im Ölbad auf 100 °C aufgeheizt (Versuche mit 120 °C führten zu einer Verformung der Partikel, was vor allem für elliptische Partikel problematisch ist). Für ca. 24 Stunden werden die Partikel weiter gerührt, danach lässt man den Kolben auf Zimmertemperatur abkühlen und die Partikel werden mindestens 3 Mal mit *cis/trans*-Decalin gewaschen, um überschüssigen Stabilisator und überschüssiges N,N-Dimethyldodecylamin zu entfernen.

¹Das Locken hat den Nebeneffekt, dass in CHB, bzw. CHB/Decalin PMMA Partikel nun nicht mehr negativ sondern positiv geladen sind (siehe z.B. [120]).

KAPITEL 3

Experimentelle Aufbauten

Für die beiden Experimente dieser Arbeit wurde jeweils ein eigener Versuchsaufbau verwendet. Im Folgenden werden diese experimentellen Versuchsaufbauten vorgestellt.

3.1 Optische Pinzette an einem Durchlichtmikroskop - Steuerung mit einem SLM

Der folgende Versuchsaufbau wurde zur Bestimmung von Zwei-Partikel-Potentialen konstruiert. Für diesen Versuch werden zwei optische Pinzetten benötigt, deren Abstand zueinander variabel eingestellt werden kann. Die optische Pinzette wird durch einen SLM moduliert. Somit können prinzipiell beliebig viele optische Pinzetten in allen drei Raumdimensionen simultan gesteuert werden. In dieser Arbeit wurde die Anzahl der Pinzetten auf zwei begrenzt und die optischen Pinzetten nur innerhalb der Fokusebene bewegt. Das Mikroskop ist ein Durchlichtmikroskop, welches, im Gegensatz zu konfokalen Mikroskopen, mit einer schnellen Kamera kombiniert eine viel höhere Bildwiederholrate erlaubt. Zudem müssen die Proben bei Durchlichtmikroskopie nicht fluoreszent gefärbt sein und können somit auch nicht bleichen.

Eine Zeichnung des Aufbaus ist in Abb. 33 dargestellt. Die genauen Bezeichnungen der verwendeten Komponenten sind in Tabelle 1 aufgelistet. Das Laserlicht der optischen Pinzette wird von einer Laserdiode ($\lambda = 787,8 \text{ nm}$) erzeugt. Die Laserdiode wird mit einem Laserdiodencontroller angesteuert. Für dieses Experiment muss die Laserintensität mehrmals pro Sekunde auf Null abgeschwächt werden. Deswegen ist die Verwendung einer Laserdiode vorteilhaft, da der Laser schnell ein und ausgeschaltet werden kann, man benötigt also keinen Shutter. Die Laserdiode ist in eine Faser eingekoppelt, welche durch einen Kollimator aufgeweitet wird. Die Polarisation des Lasers wird durch eine $\lambda/2$ -Platte so gedreht, dass sie optimal für den SLM ist. Der SLM moduliert die Phase des kollimierten Laserstrahls Pixel für Pixel, somit kann die optische Pinzette gesteuert werden. Zwei Relay Linsen bilden den SLM mit einem 4f-Linsensystem auf die Backfocalplane des Mikroskopobjektivs ab. Zwischen den beiden Linsen befindet sich in der Fokusebene der Linsen eine Blende, welche nur die erste Beugungsordnung des SLMs passieren lässt. Die Probe wird mit der Halogenlampe des Mikroskops beleuchtet. Ein Ölkondensator mit einer hohen NA ($NA=1,4$) wird gemäß einer Köhlerbeleuchtung eingestellt. Die hohe NA gewährleistet eine hohe Lichtintensität auf der Probe, welche für hohe Bildwiederholraten benötigt wird. Eine Kamera ist mit einem Relaylinsenadapter direkt am Mikroskop angebracht. In der Schiebefilterhalterung des Mikroskops ist ein Kurzpassfilter eingebaut. Dieser blockiert das Licht der optischen Pinzette, sodass es nicht zur Kamera gelangt. Für eine Positionskalibration der optischen Pinzette kann der Filter entfernt werden. Mit der Kamera können mit bis zu 500 fps - bzw. bei reduziertem

Bildfeld des Kamerasensors sogar mit 1000 fps - Durchlichtbilder aufgenommen werden. Für eine Messung wurde das Mikroskop auf die interne Vergrößerung von 1,6x eingestellt. Ein Pixel entsprach dann 115,5 nm x 115,5 nm (geeicht mit einem USAF Target). Zum Suchen von Partikeln wurde die Vergrößerung auf 1,0x eingestellt, um die Chance zu erhöhen, einen Partikel im Bildfeld zu entdecken.

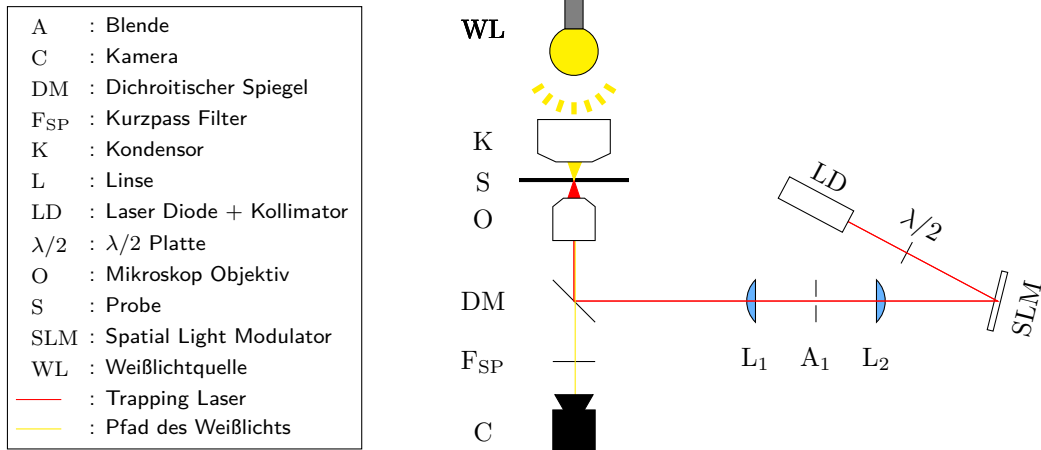


Abbildung 33 Schematische Zeichnung des Aufbaus zur Einkopplung der optischen Pinzette in das kommerzielle konfokale Mikroskop SP5 von Leica.

Objekt	Hersteller	Bezeichnung	sonstige Informationen
Mikroskop	Leica	DMI 6000 B	Durchlicht Mikroskop
Mikroskop Objektiv	Olympus	UPLSAPO60XO /1.35	NA=1.35, Mag= 60x, Arbeitsabstand = 150 μm, BFP Position = -25mm
Kondensator	Nikon	D-CUO Achr-Apl N.A=1.4	NA=1.4, Öl Kondensator Arbeitsabstand = 1,6 mm
SLM	Hamamatsu	LCOS-SLM X10468	800x600 Pixel
Laserdiodencontroller	Thorlabs	CLD1015	
Laserdiode	Thorlabs	FPL785S-250	λ = 787,8 nm
Laser Kollimator	Thorlabs		
Kamera	Matrix Vision	mvBlueFOX3-2004G- 1212	Auflösung: 728x544, Monochrom,
Kamera Relay Linsen Adapter		11541544	C-Mount, Mag= 0,55x
Relay Linse Vor Mikro- skop	Thorlabs	LA1256-B	sphärisch, f=300 mm ∅ =2"
Dichroitischer Filter Würfel	AHF Analysentechnik	F48-776 Kurzpass- Strahlteiler zt	0,98% Transmission @ 787 nm
Shortpass Filter	AHF Analysentechnik	F76-789SG (785 SP Edge Basic Kurzpass- Filter)	1e-5% Transmission @ 787 nm

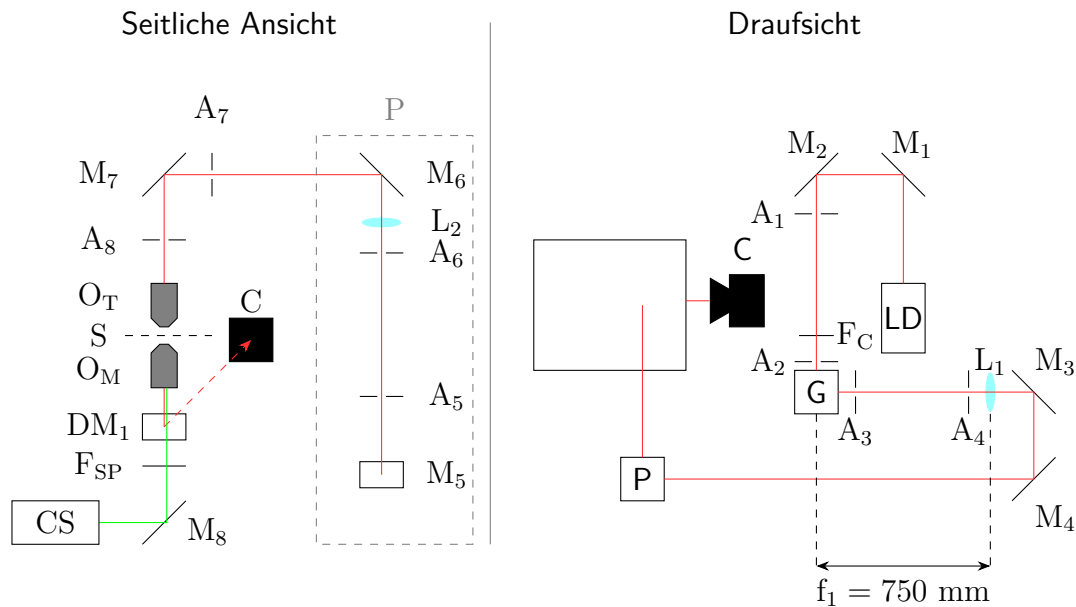
Tabelle 1 Verwendete Elemente für den optischen Aufbau, bei dem eine optische Pinzette mit einem SLM gesteuert wird.

Ansteuerung des SLMs

Der SLM wird durch ein LABVIEW Programm gesteuert. Dieses LABVIEW Programm sendet die Daten zur Bildberechnung an ein externes Program mit Hilfe einer DLL (*Englisch*: Dynamic Link Library). Diese DLL bedient sich des Konzepts des geteilten Speichers (*Englisch*: Shared Memory) und wurde von der Programmierwerkstatt der Universität Konstanz geschrieben. Ein weiteres, in der Programmiersprache CUDA geschriebenes, Programm entnimmt die Werte aus dem geteilten Speicher und gibt diese direkt an die Grafikkarte weiter. Die Phasenmaske wird direkt auf der Grafikkarte parallel berechnet. Diese Lösung ermöglicht Bildwiederholraten von 100 fps und mehr. Im Anhang sind die Programmcodes detailliert beschrieben.

3.2 Optische Pinzette an einem konfokalen Mikroskop - Steuerung mit einem Galvo

In diesem Abschnitt wird ein experimenteller Aufbau vorgestellt, mit dem mit einer optischen Pinzette ein Partikel bewegt werden kann und es während des Bewegungsvorgangs gleichzeitig möglich ist, mit einem konfokalen Mikroskop Bilder eines dreidimensionalen Probenvolumens aufzunehmen. Der Aufbau ist in Abb. 34 schematisch dargestellt, in dieser Arbeit wurden die im Kapitel 5 beschriebenen Versuche mit ihm durchgeführt. Die einzelnen, für den Aufbau benötigten Komponenten sind in Tabelle 2 aufgelistet. Der Versuchsaufbau wurde so konstruiert, dass ein kommerziell erhältliches inverses konfokales Fluoreszenzmikroskop (Leica TCS SP5) für die Bildgebung verwendet werden kann und dass eine um das Mikroskop gebaute Box zur Stabilisierung der Temperatur des Mikroskops weiterhin funktionstüchtig ist. Das simultane Aufnehmen von Bildern in verschiedenen Ebenen der Probe mit dem konfokalen Mikroskop und eine davon unabhängige Positionskontrolle der optischen Pinzette wird gewährleistet, indem für die Bildgebung und die optische Pinzette jeweils ein eigenes Mikroskopobjektiv verwendet wird, wie es in Referenz [12] beschrieben wurde. Die Bildgebung findet weiterhin durch das untere, zum inversen konfokalen Mikroskops gehörige, Objektiv O_M statt. Die optische Pinzette gelangt durch ein Mikroskopobjektiv O_T zur Probe, das anstelle des Kondensors in einer selbstkonstruierten Halterung oberhalb der Probe montiert wurde. Für die optische Falle wurde bewusst für das Objektiv O_T eines der Firma Olympus verwendet, da Olympus Objektive alle Abberationen im Objektiv korrigieren und damit auf eine weitere, speziell für das Objektiv entwickelte Tubuslinse verzichtet werden kann. Für die Steuerung der optischen Pinzette wurde ein Galvo verwendet, der mit einem 4f-Linsensystem auf die Backfocalplane des Mikroskopobjektivs O_T abgebildet wird. Das 4f-Linsensystem leitet das Licht der optischen Pinzette über ein Periskop zum Mikroskopobjektiv O_T . Zur Positionskontrolle der optischen Pinzette wurde ein Galvo ausgewählt, da er gegenüber einem SLM den Vorteil bietet, Bewegungen flüssiger auszuführen, da er mit einer höheren Datenrate angesprochen werden kann. Ein SLM hat eine Bildwiederholrate von 10 Hz bis 100 Hz. Der Galvo, der in diesem Versuch verwendet wurde, wurde mit 100 kSamples/s angesprochen. Die viel flüssigere Bewegung, verglichen mit einem SLM, ermöglicht es, die optische Pinzette mit der Drag-Force Kalibrationsmethode zu kalibrieren. Außerdem ermöglicht es die Messungen von Kräften mit Hilfe von Backfocalplane Interferometrie, da auf kleinen Zeitskalen keine unkontrollierbaren Bewegungen der optischen Pinzette vorkommen, wie es bei einem SLM der Fall wäre.



- | | |
|-----------------|---|
| A | : Blende |
| C | : Kamera |
| CS | : konfokale Laserscaneinheit |
| DM | : Dichroitischer Spiegel |
| F _C | : Cleanup Filter |
| F _{SP} | : Kurzpass Filter |
| G | : Galvo Scanner |
| L | : Linse |
| LD | : Laser Diode + Kollimator |
| M | : Spiegel |
| O _T | : Mikroskop Objektiv konfokales Mikroskop |
| O _M | : Mikroskop Objektiv Tweezer |
| P | : Periskop |
| S | : Probe |
| — (red) | : Trapping Laser |
| — (green) | : Laser des konfokalen Mikroskops |

Abbildung 34 Schematische Zeichnung des Versuchaufbaus zur Einkopplung der optischen Pinzette in das kommerzielle konfokale Mikroskop SP5 von Leica.

Die Jumper des Galvos wurden zur Optimierung des Signal zu Rausch Verhältnisses auf einen Wert von 1,0 V/° eingestellt (dafür muss der Jumper komplett entfernt werden). Alternativ könnte man 0,8 V/° oder 0,5 V/° einstellen. Hier hätte aber ein Rauschen in der Spannungsversorgung einen größeren Einfluss auf den Galvo und würde somit ein größeres Positionsrauschen der optischen Pinzette erzeugen.

Das Licht mit der zentralen Wellenlänge $\lambda = 787,8 \text{ nm}$ für die optischen Pinzette wird durch eine Laserdiode erzeugt. Dieses wird durch einen Kollimator auf einen Strahldurchmesser von 5,42 mm aufgeweitet. Der direkt nach der Laserdiode platzierte Clean-Up Filter blockiert die unerwünschten Seitenbänder der Laserdiode. Dies führt zu einer reineren Punktspreizfunktion der optischen Pinzette. Zum anderen gelangt das

Licht der Seitenbänder auch nicht zum Detektor des konfokalen Mikroskops (*Englisch: photomultiplier tubes, kurz PMT*) und kann dort keine störenden Bildartefakte hervorrufen. Der in der Schiebefilterhalterung des Mikroskops eingesetzte Kurzpassfilter dient dazu, das Licht der optischen Falle nicht zum PMT des konfokalen Mikroskops gelangen zu lassen. Durch Herausziehen des Filters lässt sich das Licht der optischen Pinzette gut mit den PMTs des konfokalen Mikroskops beobachten. Dies wird zur Kalibration der optischen Pinzette ausgenutzt.

Objekt	Hersteller	Bezeichnung	sonstige Informationen
konfokales Mikroskop	Leica	TCS SP5	
Mikroskop Objektiv Tweezer	Olympus	UPLSAPO60XO/1.35	NA=1.35, Mag= 60x, Arbeitsabstand = 150 µm, BFP Position = -25mm
Mikroskop Objektiv Konfokal	Leica	HC PL APO 63x/1,30 GLYC CORR CS2	NA=1,3, Mag=63x, 300 µm freier Arbeitsabstand
Laserdiodencontroller	Thorlabs	CLD1015	
Laserdiode	Thorlabs	FPL785S-250	$\lambda = 787,8 \text{ nm}$
Laser Kollimator	Thorlabs	TC25APC-780	$\frac{1}{e^2} \varnothing = 5,42 \text{ mm}$
Kamera	Matrix Vision	mvBlueFOX3-2004G-1212	Auflösung: 728x544, Monochrom
Objektiv für Kamera	Kowa Optical Products	LM50FC	f=50 mm
Relay Linsen	Thorlabs	LA1727-B	sphärisch, f=750 mm $\varnothing = 2''$
Galvo	Thorlabs	GVS002	
Dichroitischer Filter Würfel	AHF Analysentechnik	F48-776 Kurzpass-Strahlteiler zt	0,98 % Transmission @ 787 nm
Kurzpass Filter	AHF Analysentechnik	F76-789SG (785 SP Edge Basic Kurzpass-Filter)	1e-5 % Transmission @ 787 nm
Cleanup Filter	AHF Analysentechnik	F94-782L (HC Laser Clean-up MaxDiode 785/10 (D=25mm))	98,98% Transmission @ 787 nm, $\pm 10 \text{ nm}$ Bandbreite, Zentrale Wellenlänge 785 nm

Tabelle 2 Verwendete Elemente für den optischen Aufbau, bei dem es möglich ist gleichzeitig dreidimensionale konfokale Aufnahmen einer Probe aufzunehmen und einen Partikel mit einer optischen Pinzette zu bewegen.

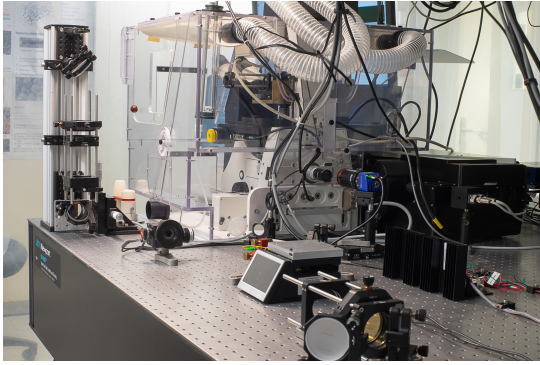


Abbildung 35 Bild des Aufbaus.

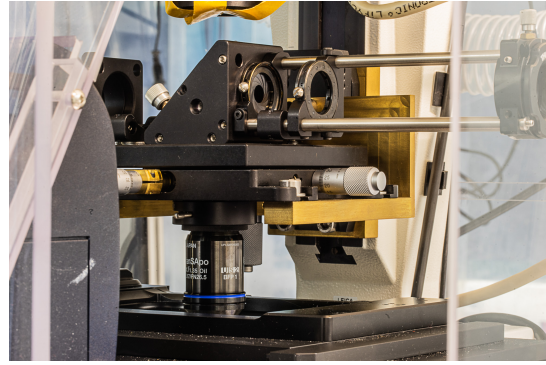


Abbildung 36 Objektivhalterung.

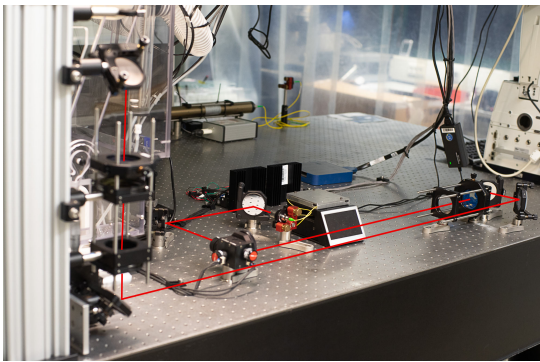


Abbildung 37 Bild des Aufbaus.

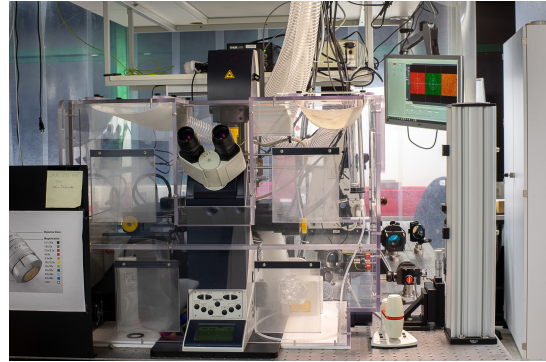


Abbildung 38 Seitliche Ansicht.

Anleitung zur Justage des optischen Aufbaus

Dieser Abschnitt erklärt die Schritte, welche zur Justage der einzelnen optischen Elemente durchgeführt worden sind. Er ist an diejenigen gerichtet, die einen ähnlichen Aufbau realisieren wollen und ist so geschrieben, dass auch jemand mit wenig Kenntnissen in Optik die Justage durchführen kann. Die Abkürzung der optischen Elemente entsprechen den Abkürzungen aus Abb. 34.

1. **Positionierung des Objektivs O_T :** Eine Probe wird auf die Stage des Mikroskops gelegt (In diesem Fall muss ein Tropfen Glycerin auf das Objektiv O_M und ein Tropfen Mikroskopöl auf die Probe). Die optischen Achsen der Objektive O_M und O_T sollen auf einer Geraden liegen. Um dies zu gewährleisten wird ein kollimierter Justierlaserstrahl so positioniert, dass seine Achse koaxial durch das Objektiv O_M verläuft. Im Falle des SP5 von Leica kann dafür die konfokale Scaneinheit so eingestellt werden, dass die Spiegel des Galvos des SP5 den Laserstrahl auf die Mitte des Bildes lenken und sich nicht bewegen. Dies ist über die Option "Bleachpoint" möglich, welche nur in der "LAS Software" vorhanden ist, wenn diese im nichtresonanten Modus gestartet wird. Mit der Tastenkombination "Strg+T" lässt sich die Mitte des Bildes anzeigen, auf diese wird dann der Bleachpoint gesetzt. Als Laser wird der Helium Neon Laser verwendet, da dieser der Wellenlänge des Trapping Lasers am nächsten ist. Das Objektiv O_T wird an die Probe herangefahren (dies entspricht einer Bewegung in z -Richtung), so dass ein kollimierter Laserstrahl auf der Rückseite des Objektivs austritt. Mit einer Karte, oder noch besser mit einer Kamera, wird das Strahlprofil überprüft. Es sollte symmetrisch sein und auch

zentral durch die Blende A_8 verlaufen. Dies erreicht man durch Verschieben des Objektivs O_T in x - und y -Richtung.

2. **Positionierung von Linse L_2 :** Die Linse L_2 soll in diesem Schritt so positioniert werden, dass die optische Weglänge der Linse zur BFP des Objektivs O_T gleich der Brennweite f_2 der Linse L_2 entspricht. Am Anfang dieses Schrittes ist die Linse L_2 noch nicht im Periskop eingebaut. Zuerst muss ein kollimierter Laserstrahl mittig durch die Blenden A_5 , A_6 , A_7 und A_8 verlaufen. Der Spiegel M_4 wird ungefähr an der Stelle positioniert, wo er sich im endgültigen Aufbau befinden soll. Der Kollimator der Laserdiode wird so aufgestellt, dass er unter einem 45° Winkel auf den Spiegel M_4 trifft. Mit Hilfe von Spiegel M_4 und M_5 wird durch Beam Walking der Strahl durch die Blenden A_5 und A_6 justiert. Danach folgt nochmaliges Beam Walking mit den Spiegeln M_6 und M_7 und den Blenden A_7 und A_8 . Bei einem korrekten Strahlverlauf sollte nun der Fokuspunkt des Trapping Lasers in der Software des SP5 in der Mitte des Bildes zu sehen sein. Nun wird das Objektiv O_T abgebaut und gegen eine Kamera ausgetauscht. Die Kamera wird dafür mittels eines Adapters an das Gewinde geschraubt, das für das Objektiv O_T gedacht ist. Der Adapter ist dergestalt, dass sich der Sensor der Kamera auf der ursprünglichen Höhe der BFP des Objektivs O_T befindet. Die Leistung des Diodenlasers wird nun auf die kleinstmögliche Leistung (dies ist weit unterhalb des Threshold Limits der Laserdiode) eingestellt, da der Laser nun auf die Kamera fokussiert wird und größere Leistungen den Sensor der Kamera schädigen könnten. Nun wird die Linse L_2 in den Strahlengang eingesetzt und entlang der z -Richtung so verschoben, dass der Trapping Laser einen möglichst kleinen Punkt auf dem Sensor der Kamera erzeugt. Durch Justage der Linse L_2 in x - und y -Richtung sollte der Fokuspunkt in die Mitte des Kamerasensors gebracht werden.
3. **Positionierung des Galvos:** Der Kollimator der Laserdiode wird wieder vom optischen Tisch demontiert. Anschließend wird der Galvo auf einer sinnvollen Position so platziert, dass später die optische Weglänge zwischen Galvo und der Linse L_2 der Länge $2f_1 + f_2$ entsprechen kann. Der Galvo ist auf einem Edelstahlpfosten mit einer definierten Höhe befestigt, welche so gewählt ist, dass die Achse des zweiten Spiegels des Galvos mit der Höhe des Zentrums der Linse L_1 übereinstimmt. Der Pfosten des Galvos wird genau auf ein Gewinde des optischen Tisches geschraubt. Danach bleibt als einziger Freiheitsgrad des Galvos seine Ausrichtung, welche nun angepasst werden muss. Für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau wurde der Galvo in einem Mounting Adapter von der Firma Thorlabs verbaut (GCM102/M). An die Gewinde des Adapters wurden direkt die Blenden A_2 und A_3 angeschraubt. An die Blende A_2 wurde ein sogenanntes "Lenstube" von der Firma Thorlabs angeschraubt und an dessen Ende nochmals eine Blende A_1 . Mit diesem "Lenstube" wurde die Ausrichtung des Galvos so gedreht, dass dieses "Lenstube" parallel zu einer Lochreihe des optischen Tisches verlief.
4. **Positionierung des Laserkollimators:** Der Laserkollimator und die Spiegel M_1 und M_2 werden gemäß Abb. 34 aufgestellt. Es folgt ein Beam Walking mit den Spiegeln M_1 und M_2 und den Blenden A_1 und A_2 .

5. **Positionierung von Linse L_1 :** Auf der Lochreihe, über der nun der Laserstrahl nach der Blende A_3 verlaufen soll, wird nun in einem passenden Abstand ein 60 mm Cagesystem von der Firma Thorlabs aufgebaut. In dem Cagesystem ist die Linse L_1 und die Blende A_4 montiert. Die Linse L_1 soll sich im Abstand der Brennweite f_1 zum Zentrum des Galvos befinden. Das Cagesystem wird wie der Galvo auf Pfosten mit fester und passender Höhe befestigt. Auch hier sind die Pfosten genau wie der Galvo auf der Lochreihe festgeschraubt. Diese Art der Befestigung garantiert, dass die Linse zum Galvo nicht verdreht ist und sich auf derselben Höhe befindet. Aus diesem Grund braucht die Linse nicht weiter justiert werden. Nun wird die Spannung des Galvos auf Null gestellt und die Galvomotoren werden so gedreht und mit den Klemmschrauben des Galvos arretiert, dass der Laserstrahl durch die Blende A_4 verläuft. Anschließend wird mit Hilfe von Beam Walking mit den Spiegeln M_1 und M_2 der Laserstrahl so justiert, dass er durch die Blenden A_3 und A_4 verläuft. Nun werden die Spiegel M_3 und M_4 eingebaut. Die optische Pfadlänge zwischen der Linse L_1 und L_2 sollte $f_1 + f_2$ betragen, dafür werden die Spiegel M_3 und M_4 so verschoben, dass die Kamera ein Objekt scharf abbildet, welches zwischen den beiden Spiegel des Galvos befindlich ist. Das Verschieben der Spiegel ist recht umständlich. Hat man eine Position für M_3 und M_4 gefunden, bei der mit der Kamera fast ein scharfes Bild eines Objektes zwischen den Galvospiegeln zu sehen ist, kann man die Linse L_1 wenig auf der Schiene des Cagesystems bewegen, sodass das Objekt scharf abgebildet wird.

6. **Nochmaliges Justieren:** Die Kamera wird gegen das Objektiv O_T ausgetauscht. Es folgt Beam Walking mit den Spiegeln M_4 und M_5 und den Blenden A_5 und A_6 . Anschließend wird mit den Spiegeln M_6 und M_7 durch Beam Walking der Laserstrahl durch die Blenden A_7 und A_8 justiert. Sollte die Justage korrekt sein, müsste nun das konfokale Mikroskop einen Lichtpunkt in der Mitte des Bildfeldes zeigen. Beim Defokussieren des Objektivs O_M sollte keine Seitwärtsbewegung der Lichtverteilung zu sehen sein.

7. **Justieren der Kamera:** Das Objektiv O_T wird entfernt. Als Probe wird auf ein Deckglas ein Ronchi Gitter gelegt. Das Mikroskop wird in den Reflexionsmodus geschaltet und das Objektiv O_M wird in z -Richtung so verfahren, dass am konfokalen Mikroskop ein scharfes Bild des Ronchi Gitters zu sehen ist. Die Kamera wird mit einem Objektiv auf gleicher Höhe wie der hintere Ausgangsport des Mikroskops in Verlängerung zum Strahl positioniert. Die Kamera wird so gedreht, dass der Mittelpunkt der Lichtverteilung in der Mitte des Bildsensors zu sehen ist. Hat man die Kamera richtig positioniert, sollte sich der Mittelpunkt der Lichtverteilung bei Änderung des Fokus des Objektivs der Kamera nicht bewegen. Anschließend wird das Objektiv auf die BFP des Objektivs O_M fokussiert. In der BFP ist die Fouriertransformierte der Fokusebene des Objektivs O_M und somit des Ronchi Gitters zu sehen. Die Fouriertransformierte eines Ronchi Gitters ist eine Reihe von Punkten. Sieht man diese mit der Kamera scharf, bildet die Kamera die BFP ab. Nun kann das Objektiv O_T wieder eingebaut werden.

3.3 Charakterisierung der optischen Pinzette

Punktspreizfunktion

Zur Überprüfung der Strahlqualität der optischen Pinzette lohnt es sich, einen Blick auf die Punktspreizfunktion (*Englisch* Pointspreadfunction, *kurz* PSF) zu werfen. Die PSF ist die Intensitätsverteilung des Fokuspunktes (Abb. 39). Die PSF sollte symmetrisch und der Strahldurchmesser sollte möglichst beugungslimitiert sein. Ein Gaußsches Laserstrahlprofil kann durch folgende Formel beschrieben werden:

$$I(z, r) = \frac{2P}{\pi w(z)^2} \exp\left(\frac{-2 \cdot r^2}{w(z)^2}\right) \quad (44)$$

Hierbei ist P die Leistung des Laserstrahls, z die z -Koordinate, r die Entfernung zur optischen Achse und $w(z)$ ist der $\frac{1}{e^2}$ Radius. w_0 einer beugungslimitierten PSF entspricht dem ersten Minimum der Airy-Scheibchen. Der kleinstmögliche $\frac{1}{e^2}$ Radius w_0 ist deshalb:

$$w_0 = 1,22 \frac{\lambda}{2 \cdot \text{NA}} \quad (45)$$

Eine Wellenlänge $\lambda = 785 \text{ nm}$ und eine $\text{NA} = 1,35$, wie es bei diesem Aufbau der Fall ist, ergibt $w_0 = 354,7 \text{ nm}$. Der gemessene Wert von $w = 2\sigma = 580 \text{ nm}$ ist fast doppelt so groß, wie theoretisch möglich. Eine Ursache hierfür könnten sphärische Aberrationen der Relay Linsen L_1 und L_2 sein.

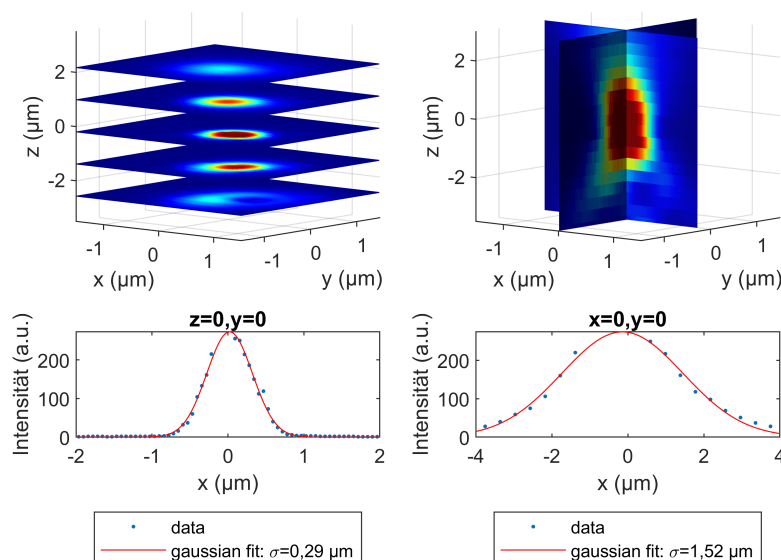
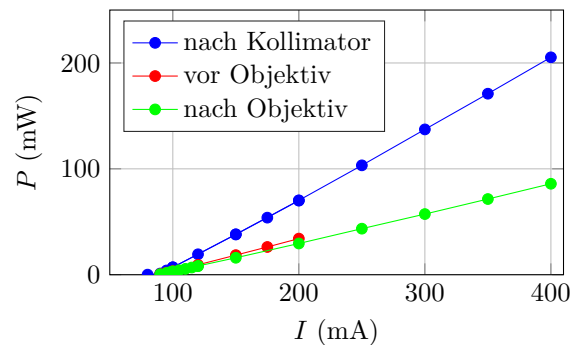


Abbildung 39 Messung der Pointspreadfunction der optischen Pinzette mit dem Scanner des konfokalen Mikroskops. Als wichtigster Fitparameter des Strahlprofils ist die Standardabweichung σ angegeben. Diese ist über $\sigma = 2w$ mit dem $\frac{1}{e^2}$ -Radius w verbunden.

Leistung

Die Leistung der optischen Pinzette wurde mit einem Powermeter gemessen, indem der Diodenstrom der Laserdiode variiert wurde und mit einem Powermeter (Thorlabs PM100D mit Sensor S121C und Sensor S170C) die Leistung an verschiedenen Orten am optischen Aufbau bestimmt wurde. Die Leistung wurde direkt nach dem Kollimator, vor dem Trapping Objektiv und nach dem Trapping Objektiv, also am Ort der Probe, gemessen. Die Messdaten sind in Abb. 40 dargestellt.



Von der ursprünglichen Leistung der Laserdiode kommt nur noch 48,7 % vor dem Trapping Objektiv und 42,5 % an der Probe an. Dies ist zu einem großen Teil durch Reflexionsverluste an den Spiegeln und durch Transmissionsverluste der Linsen zu erklären. Der Wert an der Probe ist wahrscheinlich etwas unterschätzt, da die Transmission durch Objektive hoher NA am besten durch zwei aufeinander fokussierte Objektive bestimmt werden sollte [103, S.792].

Abbildung 40 Leistungsmessung des Trappinglasers.

Drag-Force Methode

Als Detektor für die Kraftmessung wurde eine Kamera verwendet, auf deren Sensor die Backfocalplane des Mikroskopobjektivs O_T abgebildet wird. Wirkt eine Kraft auf einen Partikel, wird dies in der Backfocalplane durch eine Verschiebung des Schwerpunkts der Lichtverteilung sichtbar. Ein LABVIEW-Programm detektiert diese Verschiebung A in der Einheit Pixel. Die optische Pinzette wurde mit Hilfe der im Folgenden beschriebenen Drag-Force Methode kalibriert [112, S. 291]. Man erhält somit die Information, wie das Detektorsignal A mit der auf den Partikel wirkenden Kraft zusammenhängt. Die Drag-Force Methode wurde folgendermaßen umgesetzt: Mit der optischen Pinzette wurde ein PS/PMMA Kern/Schale Teilchen in einem Lösemittelgemisch aus CHB/*cis*-Decalin (85:15 (w/w)) gefangen. Die optische Pinzette wurde einerseits mit konstanter Geschwindigkeit entlang einer Linie der Länge L bewegt. Am Ende der Linie angekommen, wurde die Geschwindigkeit abrupt umgekehrt und die optische Pinzette bewegte sich in die andere Richtung. Dafür wurde eine Dreiecksspannung mit einer Frequenz f am Galvo angelegt, der die Bewegung der optischen Pinzette steuert. Die Geschwindigkeit v der Pinzette ist dann $v = 2L \cdot f$. Andererseits wurde in einer zusätzlichen Drag-Force Messung die optische Pinzette mit einer sinusförmigen Bewegung der Frequenz f entlang einer Linie bewegt.

Der Radius des gefangenen Teilchens ist $a = 1 \mu\text{m}$. Die Geschwindigkeit des Teilchens ist ebenfalls bekannt und für die Viskosität wurde $\eta = 2,2 \text{ mPa s}$ angenommen [121, S. 14]. Der Wert für die Viskosität stammt von einer Messung mit CHB/*cis*-Decalin (72,7:27,2 (w/w)) und sollte nicht stark von einer (85:15 (w/w)) Mischung abweichen. Die wirkende Kraft, die ein Teilchen erfährt, kann über die Stokesche Reibung berechnet werden [112,

S. 292]:

$$F_{drag} = -\gamma v \quad (46)$$

v ist die Geschwindigkeit des Teilchens, γ ist der Reibungskoeffizient. Die Kalibrierung ist in Abbildung 41 zu sehen. Da die Kraft proportional zur Geschwindigkeit ist, entspricht bei einer Messung mit einer am Galvo angelegten Dreiecksspannung das gemessene Kraftsignal einem Rechtecksignal.

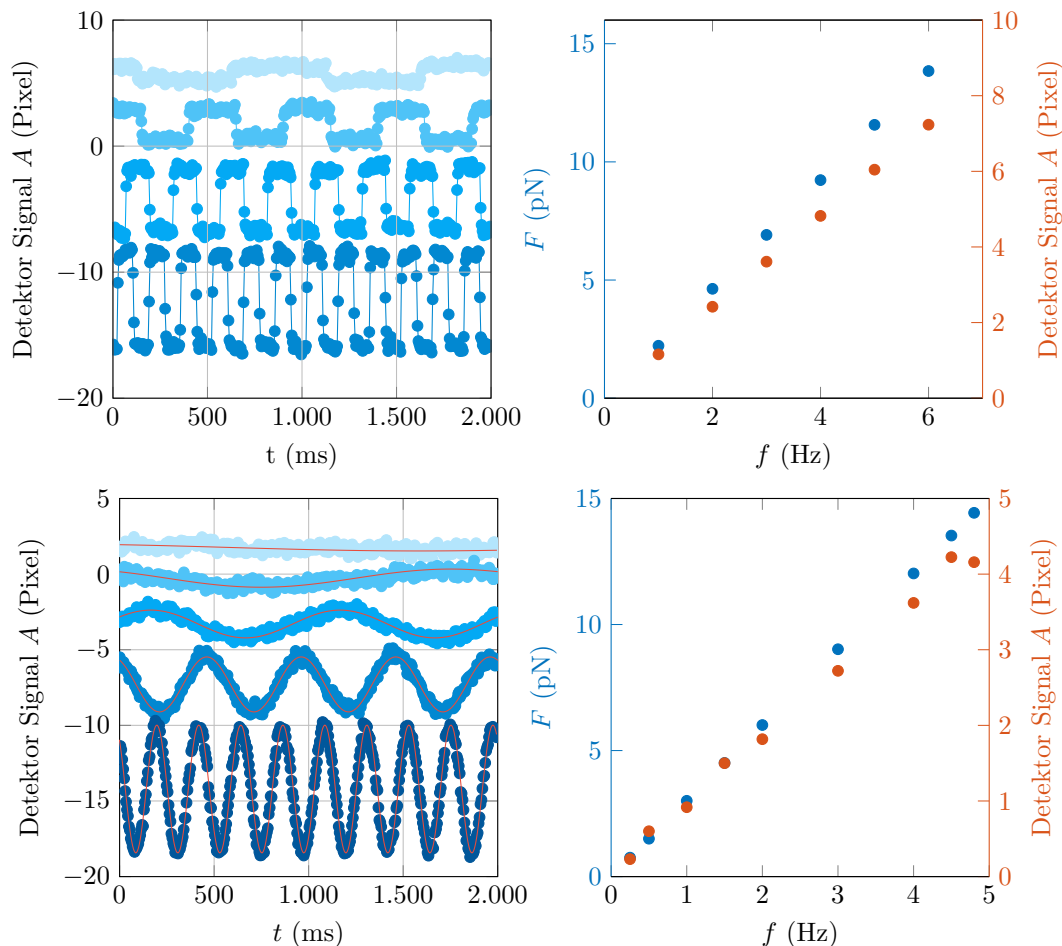


Abbildung 41 Kraftmessung mit der Drag-Force Methode. Es wurde ein kugelförmiges Kern/Schale PS/PMMA Kolloid (MR99) mit einem Durchmesser von $2\ \mu\text{m}$ in einem Lösemittelgemisch aus CHB/-Decalin (85:15 (w/w)) gefangen. Die Leistung der optischen Pinzette an der Probe betrug $29,5\ \text{mW}$. In der linken Spalte ist das Signal der Kraftmessung zu sehen, welches dem Schwerpunkt der Lichtverteilung der Backfocalplane entspricht. Zur besseren Darstellung wurde zu jeder Messung ein willkürlicher Offset addiert. Die Grafiken auf der rechten Seite zeigen die maximale Auslenkung von A , bzw. die maximale Kraft bei der jeweiligen Frequenz, mit der der Partikel bewegt wurde. **Oben:** Die optische Pinzette bewegte sich mit einer dreiecksförmigen Schwingung mit einer Amplitude von $11,5\ \mu\text{m}$ mit verschiedenen Frequenzen. **Unten:** Die optische Pinzette bewegte sich mit einer sinusförmigen Schwingung mit einer Amplitude von $11,5\ \mu\text{m}$ mit verschiedenen Frequenzen. Bei einer Frequenz von $4,8\ \text{Hz}$ ist die maximale Geschwindigkeit schon zu groß, sodass die Pinzette das Teilchen oft verliert.

Die Sensitivität der Kraftdetektion ist in dieser Arbeit definiert als:

$$S = \frac{A}{F} \quad (47)$$

Die Sensitivität ist antiproportional zur Laserleistung. Dies ist in Abbildung 42 dargestellt.

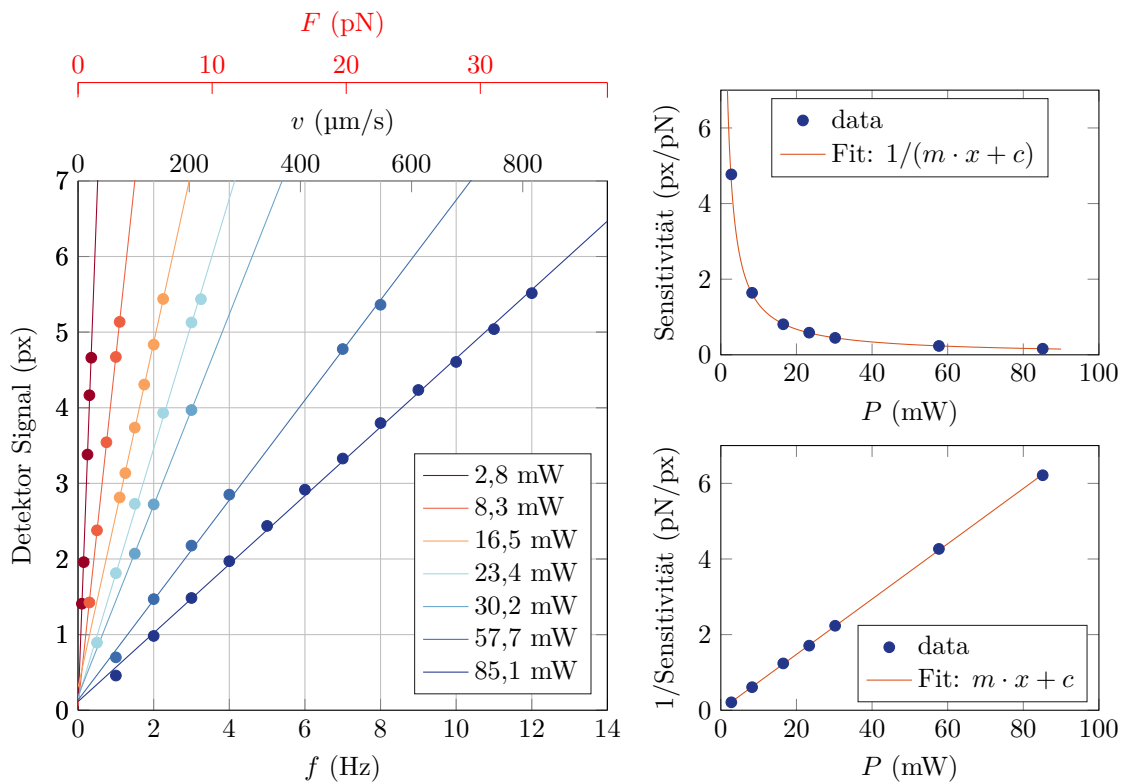


Abbildung 42 Die Messungen in diesem Graphen sind durch die Drag-Force Methode mit einer am Galvo angelegten Dreiecksspannung der Frequenz f entstanden. Alle Messungen wurden mit demselben Teilchen der Probe MR99 durchgeführt. Die zurückgelegte Strecke in einer Richtung entsprach $34 \mu\text{m}$. **Links:** Kraftmessungen mit verschiedenen Laserleistungen. Es ist gut zu sehen, dass ab einem Detektorsignal von 5,5 Pixeln das Teilchen nicht mehr gefangen werden kann. **Rechts:** Abhängigkeit der Sensitivität von der Laserleistung.

Spektrale Leistungsdichte Messungen

Zur weiteren Charakterisierung der optischen Pinzette wurde die spektrale Leistungsdichte der optischen Pinzette ermittelt (siehe hierfür auch [111, S. 16] und [112, S. 283]). Bei einem bekannten Reibungskoeffizienten des Partikels liefert uns diese Messung einen Koeffizienten, der die Auslenkung $x(t)$ des Partikels zum Mittelpunkt der optischen Pinzette mit dem zur Kraft $F(t)$ proportionalen Detektorsignal $A(t)$ verknüpft. Für diese Messung wurde ein Partikel (MR99) mit einer still stehenden Pinzette gefangen. Das Signal $A(t)$ des Kraftsensors wurde für 5 Minuten gemessen. Die spektrale Leistungsdichte ist proportional zum quadrierten Betrag der Fouriertransformierten $\hat{A}(t)$ von $A(t)$ [112, S. 284]:

$$P_x(f) = |\hat{X}(f)|^2 = \frac{D}{(2\pi)^2(f_c^2 + f^2)} \sim |\hat{A}(f)|^2 \quad (48)$$

Hierbei ist $\hat{X}(f)$ die Fouriertransformierte von $x(t)$. f ist die Frequenz, bei der die Fouriertransformierte betrachtet wird. D ist der Diffusionskoeffizient des Partikels und f_c ist die Eckfrequenz (*Englisch*: corner frequency) der spektralen Leistungsdichte. Für

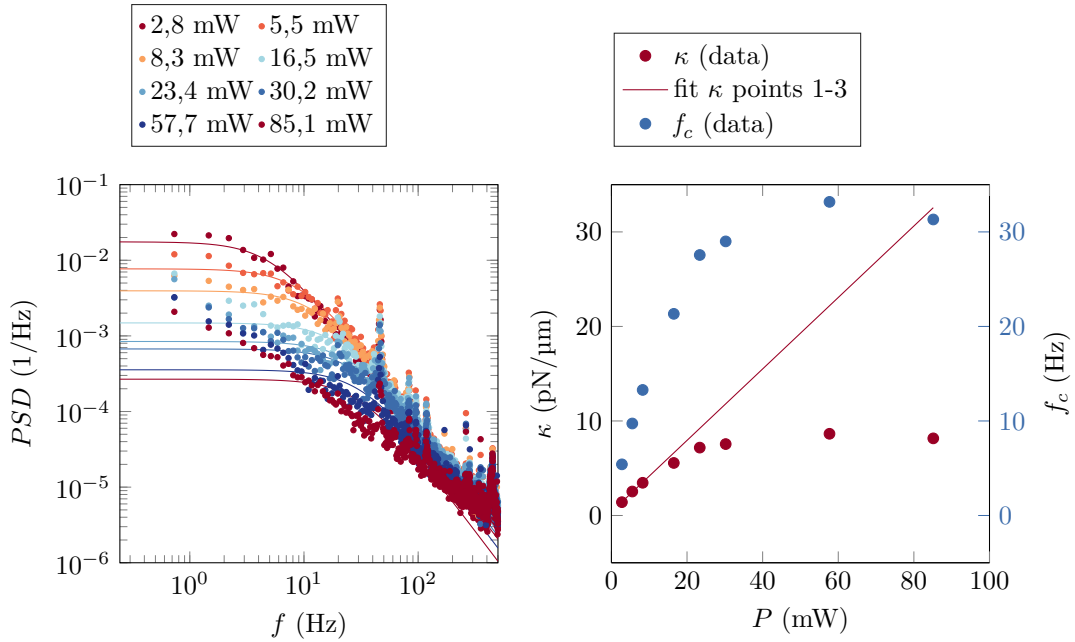


Abbildung 43 Spektrale Leistungsdichte für verschiedene Leistungen der optischen Pinzette.

die Eckfrequenz gilt [112, S. 284]:

$$f_c = \frac{\kappa}{2\pi\gamma} \quad (49)$$

Hierbei ist $\gamma = 6\pi\eta R$ der Reibungskoeffizient einer Kugel mit Radius R in einer Flüssigkeit mit Viskosität η . Die Steifigkeit κ der Pinzette ist folgendermaßen definiert:

$$\kappa = \frac{F}{x} \quad (50)$$

F ist die Kraft, die ein Partikel bei einer Auslenkung x erfährt. Die Steifigkeit κ beschreibt die Pinzette im Bereich, in dem das Potential der Pinzette als harmonisch betrachtet werden kann, Gleichung 50 gilt daher nur für kleine Auslenkungen.

Die in Abb. 43 dargestellten Messungen wurden für verschiedene Leistungen P der optischen Pinzette gemessen und mit Gleichung 48 gefittet. Der Theorie nach sollte $f_c(P)$ eine lineare Funktion sein, denn:

$$P \propto I \propto F \stackrel{\text{Gl. 50}}{\propto} \kappa \stackrel{\text{Gl. 49}}{\propto} f_c \quad (51)$$

Die mit den Fit erhaltenen Werte für f_c zeigen für kleine Leistungen eine lineare Abhängigkeit von der Leistung. Für größerer Leistungswerte nähern sich die Werte von f_c einem Plateau an. Die nicht lineare Abhängigkeit für größere Leistungen könnte darauf hindeuten, dass systeminherente Schwingungen größer als die Bewegung des Teilchens in der optischen Pinzette sind und deshalb die spektrale Leistungsdichte für größere Leistungen nicht mehr zur Analyse der optischen Pinzette verwendet werden sollte.

Abhängigkeit des Detektorsignals von der Position der optischen Pinzette

Zur Kraftmessung ist es wichtig, dass sich das Detektorsignal an unterschiedlichen Positionen der optischen Pinzette ähnlich verhält. Eine Quantifizierung der Konstanz der optischen Pinzette wurde durchgeführt, indem ein kugelförmiger Kern/Schale PS/PMMA Partikel (MR99) bei einer Leistung von 29,5 mW gefangen wurde. Die optische Pinzette bewegte den Partikel in einer rasterförmigen Bewegung über die Probe. Bei jedem Rasterpunkt hielt die optische Pinzette an und es wurde über einen Zeitraum von 5 s hinweg eine Kraftmessung aufgenommen und der Durchschnitt des Kraftsignals wurde ermittelt (siehe Abb. 44). Dieser Wert sollte dem Kraftwert Null entsprechen. Es ist zu sehen, dass sich diese Werte um ca. 1 Pixel - dies entspricht ca. 3 pN für die verwendete Leistung - unterscheiden. Dies ist relativ viel. Aus diesem Grund muss vor jeder Messung eine solche Messung aufgenommen werden, sodass diese dann zur Korrektur einer anschließenden Kraftmessung verwendet werden kann.

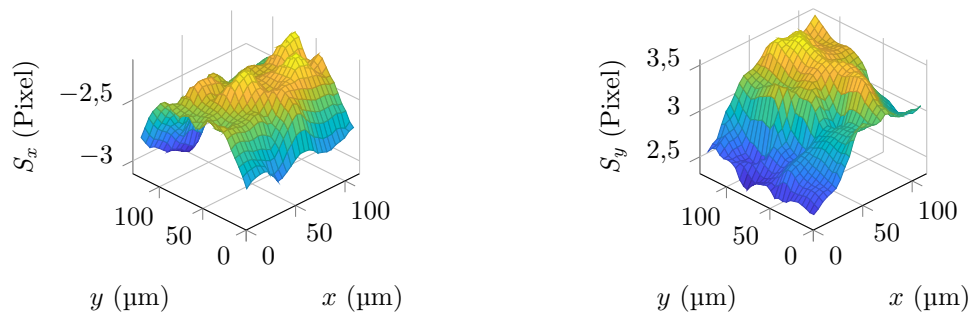


Abbildung 44 Abhängigkeit des Detektorsignals A von der Position der optischen Pinzette auf der Probe. Das mit dem Kamerasensor aufgenommene Signal A fluktuiert aufgrund der Brownschen Bewegung des gefangenen Teilchens (MR99). Dargestellt ist die x - und y -Komponente des Schwerpunkts S des bestimmten Detektorsignals. Idealerweise sollte der Mittelwert unabhängig von der Position (x, y) der optischen Pinzette sein. Die Werte des Schwerpunkts in x -Richtung ist hier als S_x bezeichnet, in y -Richtung als S_y .

KAPITEL 4

Messung von Interpartikel-Potentialen

Für konfokale Messungen fluoreszenzgefärbter Kolloide wird in vielen Fällen als Dispersionsmedium ein Lösungsmittelgemisch aus Cyclohexylbromid (CHB) und Decalin verwendet [122, 123, 124, 125, 126, 127]. Der Vorteil dieses Lösungsmittelgemisches ist, dass im richtigen Verhältnis der Brechungsindex als auch die Dichte des Dispersionsmediums von den jeweiligen Werten der PMMA Kolloide wenig abweichen. Somit wird einerseits die auf die Kolloide wirkende effektive Gewichtskraft eliminiert und andererseits findet aufgrund des angepassten Brechungsindex kaum Lichtbrechung statt, sodass es mit einem konfokalen Mikroskop ohne großen Intensitätsverlust möglich ist, in dichten Suspensionen tief in der Probe Bilder aufzunehmen. Eine Brechungsindexanpassung reduziert außerdem Van-der-Waals Kräfte und damit interpartikuläre Wechselwirkungen (Lifshitz Theorie, siehe Gleichung 10).

Oftmals soll das Potential in kolloidalen Experimenten ein hartes Potential besitzen, also ein Stufenpotential ohne jegliche langreichweitige Wechselwirkung. Harte Potentiale sind deshalb wünschenswert, da sie den Parameterraum soweit vereinfachen, dass der einzige, das System beschreibende Parameter der Volumenbruch ist.

Im Lösungsmittelgemisch aus CHB und Decalin sind Kolloide geladen. Der Hauptanteil des Potentials geht dann auf die Coulombwechselwirkung zurück. Um das Potential der Kolloide einem harten Potential anzunähern, wird in vielen Fällen das Salz Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) im CHB/Decalin Gemisch gelöst [123, 127, 128]. Dessen Ladungen schirmen langreichweitige Coulombwechselwirkungen ab. Für das sehr ähnliche Tetrabutylammonium-Chlorid (TBAC) konnte beispielsweise die Abnahme der Debye Länge mit zunehmender Salzkonzentration in Referenz [129] gezeigt werden. In Referenz [6] wird aus den bestimmten Volumenbrüchen des Gefrierpunkts und des Schmelzpunktes darauf geschlossen, dass kein hartes Potential vorliegt. Diese Methode beruht darauf, dass bestimmte Phasenübergänge, wie zum Beispiel der Gefrierpunkt, von der Härte des Potentials abhängig sind. Findet ein Phasenübergang bei einem Volumenbruch statt, der für harte Potentiale zu erwarten wäre, kann man daraus ableiten, dass das Potential als ausreichend hart angesehen werden kann. Leider ist die Methode ungenau, zumal der experimentell bestimmte Volumenbruch meistens mit einer nicht zu vernachlässigenden Ungenauigkeit behaftet ist. Außerdem lässt diese Methode keine Rückschlüsse auf den Verlauf des Interpartikel-Potentials in Abhängigkeit des Partikelabstands zu. Dieser Verlauf ist von Interesse, da er hilft, das Systems CHB/Decalin besser zu verstehen. Nach unserem Wissensstand sind bis jetzt solche, den Verlauf betreffende Messungen nur für ähnliche Systeme durchgeführt worden, oder Messungen, welche zwar Informationen über das Interpartikel-Potential von CHB/Decalin TBAB liefern, allerdings das Potential der Partikel nicht für verschiedene Abstände der Partikel bestimmen. Im Folgenden werden diese aufgelistet:

- PMMA Kugeln in Cyclohexyl Chlorid (CHC) unter Zugabe von TBAC [129].
- PMMA Kugeln in CHB/n-Decan [130].
- 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TPM) Kugeln in Trichloroethylen (TCE) und Tetralin [117].
- PMMA Kugeln in Dodecan unter Zugabe von [3,5-bis-(tri-fluoromethyl) phenyl] borate anion, kurz TDAT [131].
- Elektrophoretische Mobilitätsmessungen von PMMA Kugeln in CHB [132].
- PMMA Kugeln unter Zugabe von AOT in Dodecan [25] oder in Hexadecan [133].
- Elektrophoretische Mobilitätsmessungen von PMMA Kugeln in CHB/Decalin [126].
- PMMA Kugeln in Hexan unter Zugabe von SPAN85 [134]. Elektromobilitätsmessungen und Potentialbestimmung mittels $g(r)$.

Für das System PMMA Kugeln in CHB/Decalin mit Zusatz von TBAB sind uns jedoch keine Interpartikel-Potentialmessungen bekannt. In dem hier beschriebenen Experiment werden Kern/Schale Partikel bestehend aus einem PS Kern und einer PMMA Schale verwendet. Der Grund, weswegen der Kern der Kolloide aus PS besteht, ist folgender: Der Brechungsindex von PS unterscheidet sich von PMMA, somit können die Kolloide mit einer optischen Pinzette gefangen werden, obwohl das Dispersionsmedium an den Brechungsindex von PMMA angepasst ist. Das Potential dieser Partikel sollte annähernd einem Potential ausschließlich aus PMMA bestehender Partikel entsprechen, da der Kern der Partikel nur 2% des Partikelvolumens ausmacht. Die genaue Messmethode wird im anschließenden Abschnitt erläutert. Der Versuchsaufbau ist in Abschnitt 3.2 zu finden. Das vorgestellte Experiment liefert zwar die Abstandsabhängigkeit des Zwei-Partikel-Potentials, doch soll darauf hingewiesen werden, dass dies für höhere Volumenbrüche abweichen wird, da das Interpartikel-Potential vom Volumenbruch abhängig ist [135].

4.1 Messmethode

Die im Folgenden angewandte, von Sainis et al. entwickelte Methode [136], ist eine abgewandelte Version des Blinking Tweezers Experiment von Crocker und Grier [137]. Sie soll hier kurz erläutert werden: Zwei Kolloide werden mit zwei optischen Pinzetten gefangen. Für eine kurze Zeit werden die optischen Fallen ausgeschaltet, sodass die Kolloide frei diffundieren können. In dieser Zeit wird ein Video aus Durchlichtbildern von den Partikeln aufgenommen, aus dem später die zweidimensionalen Partikelpositionen in der Fokusebene bestimmt werden. Nach der Aufnahme des Videos werden die optischen Fallen wieder aktiviert und die Partikel werden wieder eingefangen. Dies wird für eine gute Statistik mehrere tausende Male wiederholt. Die optischen Pinzetten ermöglichen es also, dass die Partikel nicht aus der Fokusebene diffundieren und somit mittels Durchlichtmikroskopie beobachtet werden können. Außerdem ermöglichen sie es, den Partikelabstand in einem gewünschten Bereich zu einem gewissen Grad konstant zu halten.

Damit die Methode funktioniert, muss die Bewegung der Partikel zwischen Freilassen der Partikel und anschließendem Wiedereinfangen klein gegenüber ΔR , dem Abstand der

Partikel, sein [136]. Nur dann kann die dreidimensionale Bewegung vernachlässigt werden, sodass die einzige Dimension von Interesse ΔR ist. Die Auswertung der Daten wird im Folgenden beschrieben. Zudem sind wichtige Schritte in den Abbildungen 46, 47 und 48 dargestellt, wobei die in den Abbildungen dargestellten Daten alle von derselben Messung stammen.

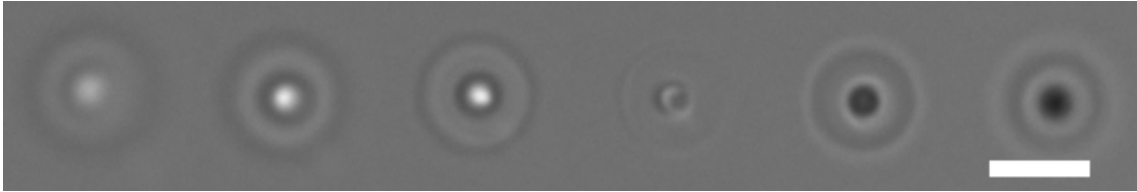


Abbildung 45 Ein PS/PMMA Kern/Schale Partikel (MR35) in einem Gemisch aus CHB/Decalin (85/15 (w/w)) wird in z -Richtung mittels einer optischen Pinzette bewegt. Von links nach rechts nimmt die Entfernung zum Mikroskopobjektiv zu. Der Maßstabsbalken entspricht 5 μm .

1. **Positionsbestimmungen der Partikel:** Die Videos werden Bild für Bild mittels "Digital Video Microscopy" ausgewertet. In dieser Arbeit wurden die Partikel leicht defokussiert, sodass das Mikroskopbild ungefähr dem zweiten Bild aus Abb. 45 entspricht. Dies hat den Vorteil, dass die Bilder alle eine ähnliche, annähernd gaußförmige Intensitätsverteilung aufweisen, auch dann, wenn sich die Partikel etwas in z -Richtung bewegen. Für die zweidimensionale, subpixelgenaue Positionsbestimmung wurde die Intensitätsverteilung mit einer zweidimensionalen Gaußfunktion gefittet. Dies wäre zum Beispiel nicht möglich, würde man die Partikel so fokussieren, dass das Mikroskopbild wie das vierte Bild aus Abb. 45 aussieht. Kleine Positionsänderungen in z -Richtung führen dann zu einer großen Änderung der Intensitätsverteilung, was die Entwicklung eines robusten Positionsbestimmungsalgorithmus erschwert.
2. **Erstellen eines Histogramms:** Aus den Positionen der Partikel wird der Abstand ΔR der Partikel bestimmt. Es wird ein Histogramm über alle ΔR erstellt.
3. **Erstellen weiterer Histogramme:** Aus den einzelnen ΔR einer Histogrammklasse des im vorherigen Schritt bestimmten Histogramms wird ein weiteres Histogramm $N(\Delta R, \Delta r, \Delta t)$ über die Änderung $\Delta r(t + \Delta t) = \Delta R(t + \Delta t) - \Delta R(t)$ erstellt. Ein Wert einer Histogrammklasse von $N(r, \Delta r, \Delta t)$ ist also proportional zur Wahrscheinlichkeit, mit der sich zwei Partikel zu einem beliebigen Zeitpunkt t im Abstand ΔR befunden haben und zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ den Abstand $\Delta R + \Delta r$ voneinander haben.
4. **Fitten der Histogramme:** Für jedes ΔR und für jedes Δt wird das Histogramm $N(\Delta R, \Delta r, \Delta t)$ mit einer Gaußschen Normalverteilung gefittet:

$$A \cdot \exp\left(-\frac{(\Delta r - b)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (52)$$

In Abb. 46 ist dies exemplarisch dargestellt.

5. **Berechnen der Kraft:** Mit den Fitparametern werden die Werte $v = \frac{b}{\Delta t}$ und $D = \frac{\sigma^2}{2\Delta t}$ berechnet (Abb. 47). Die Kraft ist nun:

$$F = k_B T \frac{v}{D} \quad (53)$$

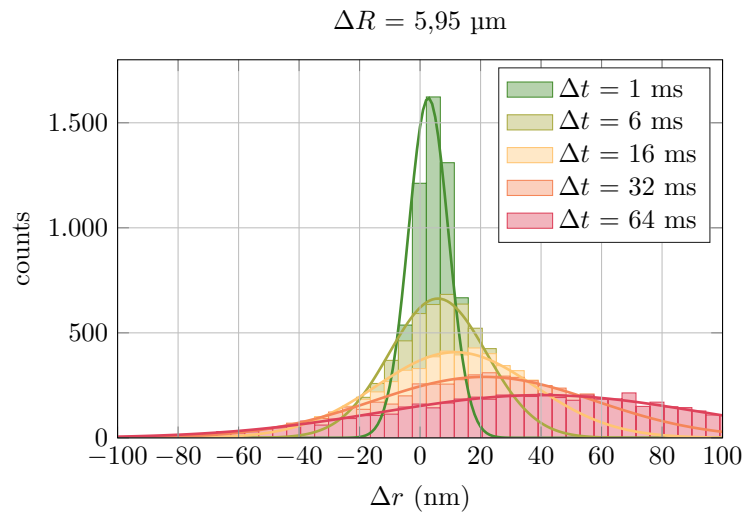


Abbildung 46 Ein Beispiel für die Histogramme $N(\Delta R, \Delta r, \Delta t)$. Die Daten stammen von einer Probe ohne TBAB, denn hier ist das Interpartikel-Potential am größten. Die aufgrund der abstoßenden Coulombkraft hervorgerufene Drift des Schwerpunkts der Gaußschen Normalverteilung mit zunehmenden Δt ist hier besonders gut zu beobachten. Die Varianz der Gaußschen Normalverteilungen mit größeren Zeiten Δt nimmt wegen der Diffusion der beiden Partikel mit größeren Zeiten Δt zu.

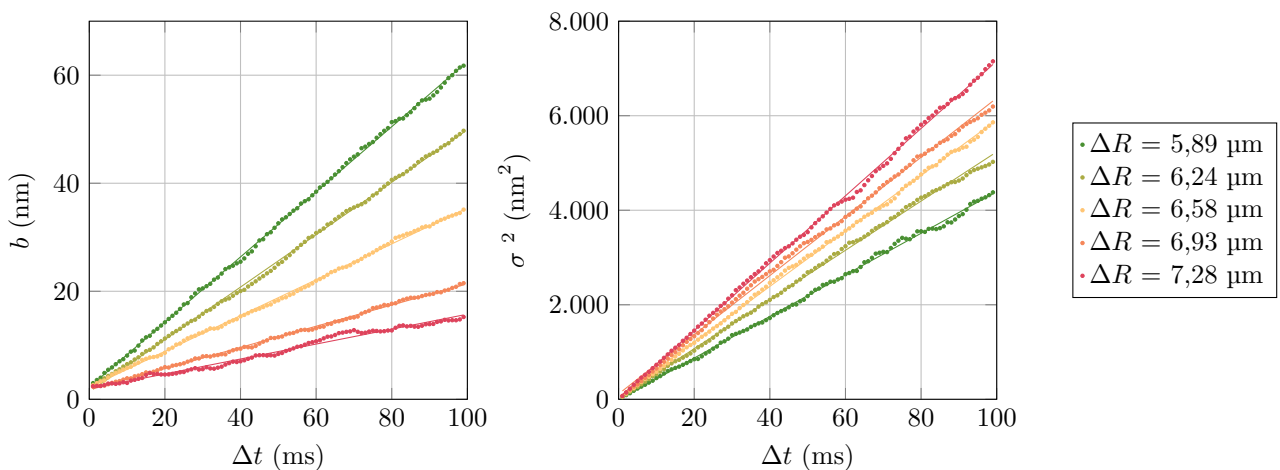


Abbildung 47 Fitparameter b und σ^2 . Mit einem linearen Fit erhält man den Parameter v (Steigung von b) und den Parameter D (halbe Steigung von σ^2). Für eine übersichtlichere Darstellung der Daten sind nur fünf Werte von ΔR gezeigt.

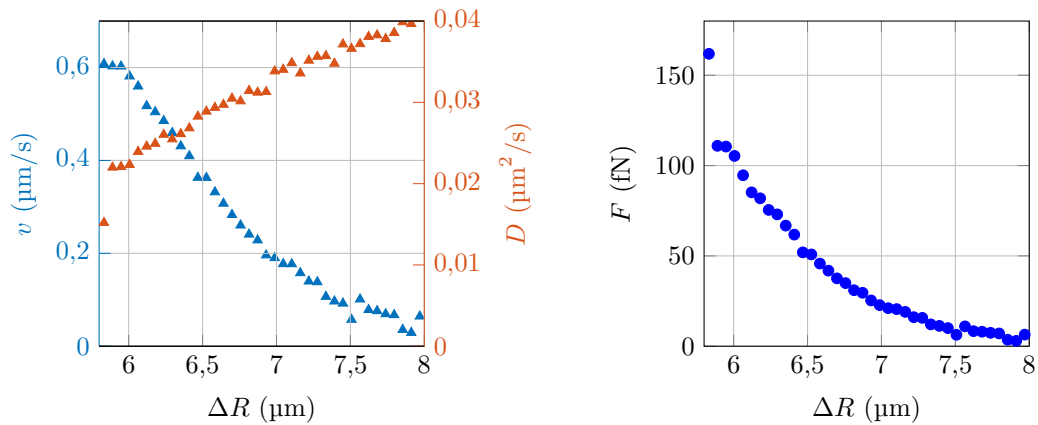


Abbildung 48 Beispieldaten einer Probe ohne TBAB. **Links:** ermittelte Parameter v und D . **Rechts:** Die mit den Parametern v und D berechneten Kräfte.

4.2 Probenpräparation

Herstellung der Probenlösung

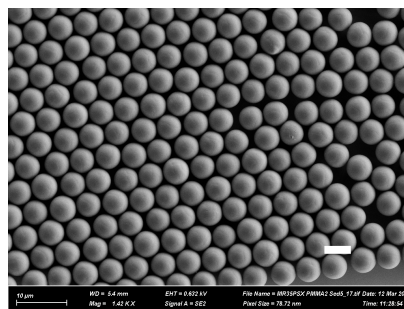
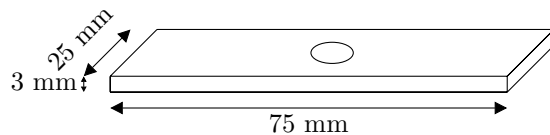


Abbildung 49 SEM Bild der PS/PMMA Kern/Schale Partikel (MR35PSX PMMA2). Der Maßstabsbalken entspricht 5 μm .

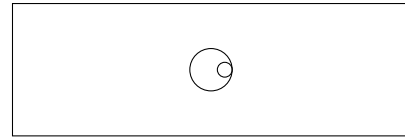
Die für das Experiment verwendeten ungefärbten PS/PMMA Kern/Schale Kugeln (MR35-PSX PMMA2) bestehen aus einem Kern mit einem Durchmesser von 1,5 μm und einer Schale mit einem Durchmesser von 5,5 μm (Abb. 49). Die Kolloide wurden für die Messung in ein Gemisch aus CHB und *cis/trans*-Decalin überführt (CHB/Decalin 85/15 (w/w)). Das CHB wurde immer aus einer frisch geöffneten Flasche entnommen, da CHB mit der Zeit aufgrund von verschiedenen Einflüssen (Licht, Wasser, Behandlung im Ultraschallbad, Wärme, Sauerstoff) dissoziiert [130, 138, 139, 140]. Während des Experiments sollen sich in der Nähe der beiden gefangenen Partikeln keine weiteren Partikel befinden, damit die Potentialmessung nicht verfälscht wird. Aus diesem Grund wurde eine niedrige Partikelkonzentration gewählt. Der Volumenbruch der Proben war kleiner als $\phi = 8 \cdot 10^{-7}$. Proben, welche TBAB enthielten, wurden durch eine Mischung aus reinem CHB und einer CHB/TBAB Stammlösung hergestellt. Die angegebene TBAB Konzentration der Proben in dieser Arbeit bezieht sich immer auf die Konzentration an TBAB in CHB. Die Stammlösung hat eine TBAB Konzentration von $368 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$ und wurde aus 9,0 mg TBAB und 100,74 g CHB hergestellt. Damit sich das TBAB in der Stammlösung vollständig löst, wurde die Stammlösung unter Stickstoffatmosphäre in einem Schlenkkolben für 3 Tage gerührt und ab und an geschüttelt.

Bau der Probenkammer

perspektivische Ansicht



Draufsicht



Schnitt durch Bohrung

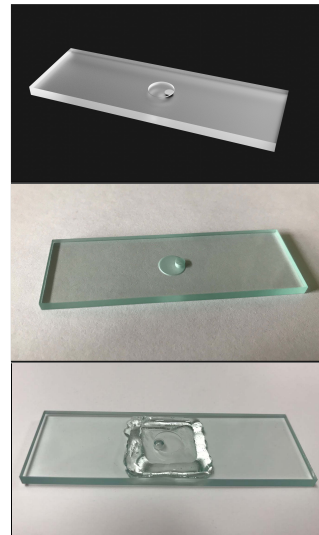
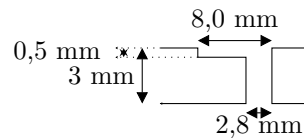


Abbildung 50 Oben: Zeichnung der Probenkammer **Unten Links:** Messzellen in der Waschalterung **Unten Rechts:** 1.) 3D Modell. 2.) Glaskorpus der Probenkammer. 3.) fertig befüllte Probenkammer, auf beiden Seiten ist mit Zweikomponentenkleber ein 18x18 mm² großes Deckglas befestigt worden.

Als Probenkammern wurden Messzellen verwendet, wie in Abbildung 50 dargestellt. Die dafür benötigten Glasplatten wurden von der Firma "Foctek Photonics" (China) gefertigt. Vor der Verwendung wurden diese Glasplatten gereinigt. Hierfür wurden die Glasplatten in einer spezielle Halterung in ein Becherglas gestellt (Abb. 50). Das Becherglas wurde mit doppelt destilliertem Wasser befüllt und für eine Stunde in ein auf 45 °C beheiztes Ultraschallbad gestellt. Daraufhin wurde das Wasser durch Ethanol (Uvasol® Supelco®) ausgetauscht und das Becherglas wurde erneut bei 45 °C für eine Stunde in das Ultraschallbad gestellt. In einem weiteren mit Ethanol gefüllten Becherglas wurde eine Pinzette (Weller Erem®249SA) für eine Stunde im Ultraschallbad gesäubert. Mit dieser Pinzette wurden die Gläser aus der Halterung genommen und mit Stickstoff getrocknet. Die Flüssigkeit wurde aus der Bohrung zu den Rändern geblasen, um etwaige, beim Trocknen entstehende Rückstände möglichst von der Probenkammer fern zu halten. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass die Probenkammern keinen Kontakt

mit den Händen oder Handschuhen haben. Kontakt mit Handschuhen führte zu einem sichtbaren Film auf den Gläsern. Die Gläser wurden in einer Box vor Staub geschützt aufgehoben. Ebenfalls wurden $18 \times 18 \text{ mm}^2$ große Deckgläser (Marienfeld, No1.5H, $170 \pm 5 \text{ }\mu\text{m}$ Dicke) mit der selben Prozedur gereinigt. Zur weiteren Vorbereitung einer Probenkammer wurde ein $18 \times 18 \text{ mm}$ Deckglas auf die große Öffnung der Messzelle gelegt. An den Rändern des Deckglases wurde die Probenkammer mit Zweikomponentenkleber (UHU Plus Sofortfest) abgedichtet. Da Kleber das Partikelpotential beeinflussen kann [129, 130], wurde der Kleber mindestens 12 Stunden ausgehärtet, um sicher zu gehen, dass das Lösungsmittelgemisch keine Stoffe aus dem Kleber löst. Anschließend wurde mit einer Pasteurpipette die Probenkammer befüllt. Auf die kleine Öffnung der Messzelle wurde ebenfalls ein $18 \times 18 \text{ mm}^2$ großes Deckglas gelegt und die Ränder wurden mit Zweikomponentenkleber abgedichtet. Damit die Probenflüssigkeit nicht in Berührung mit dem noch nicht vollständig ausgehärteten Kleber kommt, wurde die Probe abgedunkelt für 12 Stunden stehen gelassen, bevor sie am Mikroskop untersucht wurde.

4.3 Messungen

Der Laser wird durch den SLM so modifiziert, dass er zwei optische Fallen bildet. Vor einer Messung wird der Mikroskopisch so lange verfahren, bis in jeder optischen Falle je ein Partikel gefangen ist. Während einer Messung wurde die Laserdiode zwei Mal pro Sekunde an und wieder ausgeschaltet. Die Kolloide diffundieren in der Zeit, während sie frei sind, nicht weit und werden daher immer wieder eingefangen. Der SLM variiert langsam und periodisch den Abstand der Pinzetten zwischen zwei Positionen, sodass praktisch alle Abstände zwischen diesen Positionen als Startpositionen vorkommen. Jedes Mal, nachdem die Laserdiode ausgeschaltet wurde, wurde ein Video mit 100 Bildern aufgenommen. Dies wurde für eine gute Statistik pro Potentialmessung mindestens 30000 Mal wiederholt. Messungen wurden meist mit einem reduzierten Sensorbereich der Kamera (ca. 80×280 Pixel) aufgenommen, um Speicherplatz zu sparen und höhere Bildwiederholraten verwenden zu können. Ein typisches Bild ist in Abbildung 51 dargestellt. Die eingestellte Bildwiederholrate war 1000 fps (frames per second), die Belichtungszeit $250 \text{ }\mu\text{s}$. Für ein gutes Signal zu Rausch Verhältnis wurde die Verstärkung der Kamera auf Null gesetzt. Das Interpartikel-Potential wird durch den Abstand zur nächsten Oberfläche beeinflusst [25]. Deswegen wurde mindestens $100 \text{ }\mu\text{m}$ tief in der Probe gemessen. Für jede Messung wurden unterschiedliche Partikelpaare gefangen.

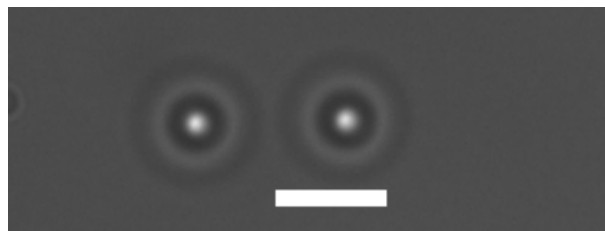


Abbildung 51 Typisches Bild eines Videos zur Interpartikel Potentialbestimmung. Der Maßstabsbalken entspricht $5 \text{ }\mu\text{m}$.

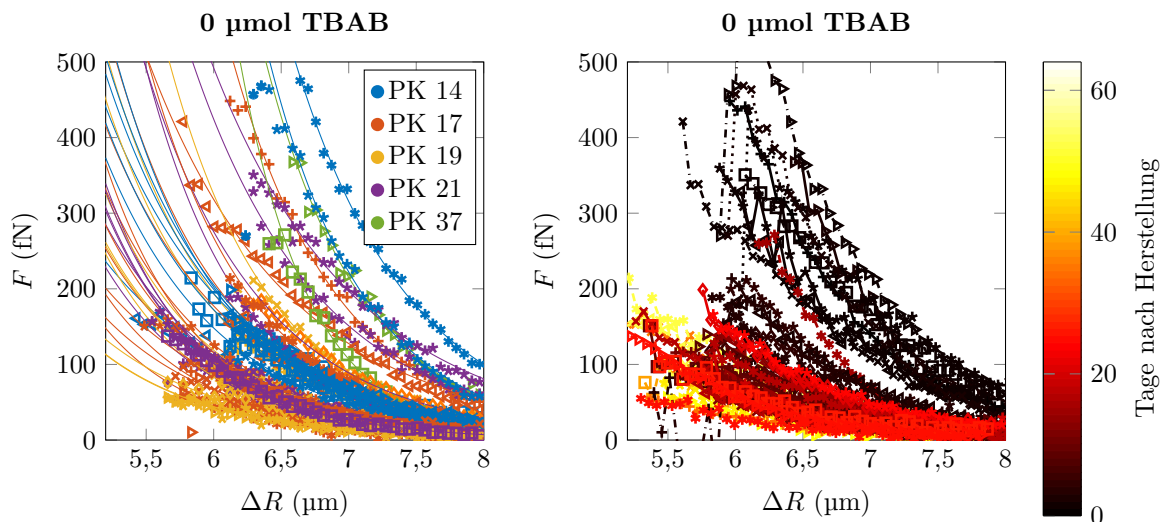


Abbildung 52 Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen ohne TBAB. **Links:** Messungen nach Probenkammern farbcodiert. **Rechts:** Messungen farbcodiert nach der Anzahl der vergangenen Tage zwischen dem Tag der Herstellung der Probe und dem Tag der Messung.

Messungen ohne TBAB

Alle für diese Arbeit durchgeführten Messungen ohne TBAB sind in Abbildung 52 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die interpartikulären Kraftmessungen deutlich variieren. Es wäre denkbar, dass unterschiedliche Reinheitsgrade der Probenkammern zu unterschiedlichen Ionenkonzentrationen der Probenflüssigkeit führen und deshalb variierende Messergebnisse zustande kommen. Im linken Bild ist zu erkennen, dass die Varianz der Messungen nicht mit den einzelnen Probenkammer korreliert, sodass letztere Vermutung unwahrscheinlich ist, da der Reinheitsgrad in einer Probe sich nicht ändern sollte. Betrachtet man die Kraftmessungen in Abhängigkeit der vergangenen Zeit nach dem Herstellungsdatum der Probe (rechter Graph in Abb. 52), ist tendenziell eine Abnahme der abstoßenden Wechselwirkung zu beobachten. Nach mehr als 5 Tagen scheint sich die Wechselwirkung der Partikel zu stabilisieren. Das Potential wird durch Fits mit Gleichung 15 genauer untersucht (Abb. 52). Die Fitparameter und die mit den Fitparametern und Gleichung 14 berechnete Oberflächenladung Z gewähren mehr Einblick, was in der Probe genau passiert. Während die Debye Länge für alle untersuchten Proben Werte zwischen $0,8$ und $1,4 \mu\text{m}$ annimmt und kein zeitlicher Trend zu beobachten ist, nimmt die Oberflächenladung Z und damit auch das Zetapotential ζ mit der Zeit ab, bis sich die Oberflächenladung bei ungefähr 500 Elementarladungen stabilisiert. Eine mögliche Interpretation der Daten wäre, dass die Partikel beim Befüllen der Probe aufgeladen worden sind und Ladungen abgeben, bis sie in einem Gleichgewicht mit der Probenflüssigkeit sind. Die nahezu konstant bleibende Debye Länge lässt den Schluss zu, dass sich die Ionenkonzentration in der Probenlösung nicht wesentlich ändert, denn die Debye Länge hängt mit der Ionenkonzentration in der Probenflüssigkeit zusammen, siehe Gleichung 12 und [141, S. 102]. Somit kann davon ausgegangen werden, dass keine wesentliche Dissoziation des CHBs stattgefunden hat. Eine andere mögliche Interpretation liefert Referenz [132]. Hier wird behauptet, die Ursache der Ladung von PMMA Kugeln in purem CHB läge in der Adsorption von Protonen und Bromid Ionen, die durch die Dissoziation von CHB entstehen. Dies würde in unserem Fall allerdings bedeuten, dass

das CHB in geringem Maße dissoziieren würde, und erst nach einer gewissen Zeit damit aufhören würde. Die Rate der Dissoziation müsste dann schon anfangs sehr klein sein, da die Partikelkonzentration gering ist und alle durch die Dissoziation entstehenden Ladungen durch die PMMA Kugeln sofort aufgenommen werden müssen, da sich die Debye Länge und damit die Ionenkonzentration in der Lösung nicht ändert. Eine Erklärung für die Dissoziation des CHBs könnten zum Beispiel kleine, in der Probenkammer befindliche Mengen an Wasser sein. Nach einer Zeit wäre das Wasser aufgebraucht und die Dissoziation des CHBs würde aufhören. Welche der beiden Interpretationen tatsächlich stattgefunden hat, oder ob eventuell beide Effekte zusammen auftreten, kann mit den ermittelten Daten nicht bestimmt werden.

Die Ergebnisse stimmen in einem gewissen Rahmen mit den Ergebnissen aus Referenz [132] überein, in der PMMA Kugeln in CHB/*cis*-Decalin mit elektrophoretischen Mobilitätsmessungen untersucht wurden. Interessanterweise konnte in Referenz [132] ebenfalls eine Variation von Größen wie der Debye Länge und der effektiven Ladung beobachtet werden, obwohl ihre Proben - wie die Proben dieser Arbeit - immer auf genau dieselbe Art und Weise hergestellt wurden. Ihre Variation der Werte ist auch größer als die aufgrund von Fehlerabschätzung zu erwartende Variation, was darauf hindeutet, dass die Werte tatsächlich variieren und kein Messfehler vorliegt. Ihre Werte für die effektiven Ladungen geladeter Partikel mit einem Durchmesser von $1,98 \mu\text{m}$ liegen zwischen $456 e$ und $1015 e$. Dies stimmt exzellent mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten überein. Sie nehmen allerdings eine Debye Länge von ungefähr $\kappa^{-1}=6 \mu\text{m}$ an. Die Ergebnisse dieser Arbeit liegen zwischen $\kappa^{-1}=0,8 \mu\text{m}$ und $\kappa^{-1}=1,4 \mu\text{m}$. Die Arbeit von Royall et al. [135] konnte mit Hilfe von Paarkorrelationsfunktionen $g(r)$ Werte zwischen $\kappa^{-1}=1,1 \mu\text{m}$ und $\kappa^{-1}=1,4 \mu\text{m}$ für kleine Volumenbrüche zwischen $\phi=0,0037$ und $\phi=0,041$ ermitteln. Dies stimmt wiederum sehr gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein. Leunissen et al. [142] bestimmten $\kappa^{-1}=1,57 \mu\text{m}$ mittels elektrischer Leitfähigkeitsmessung.

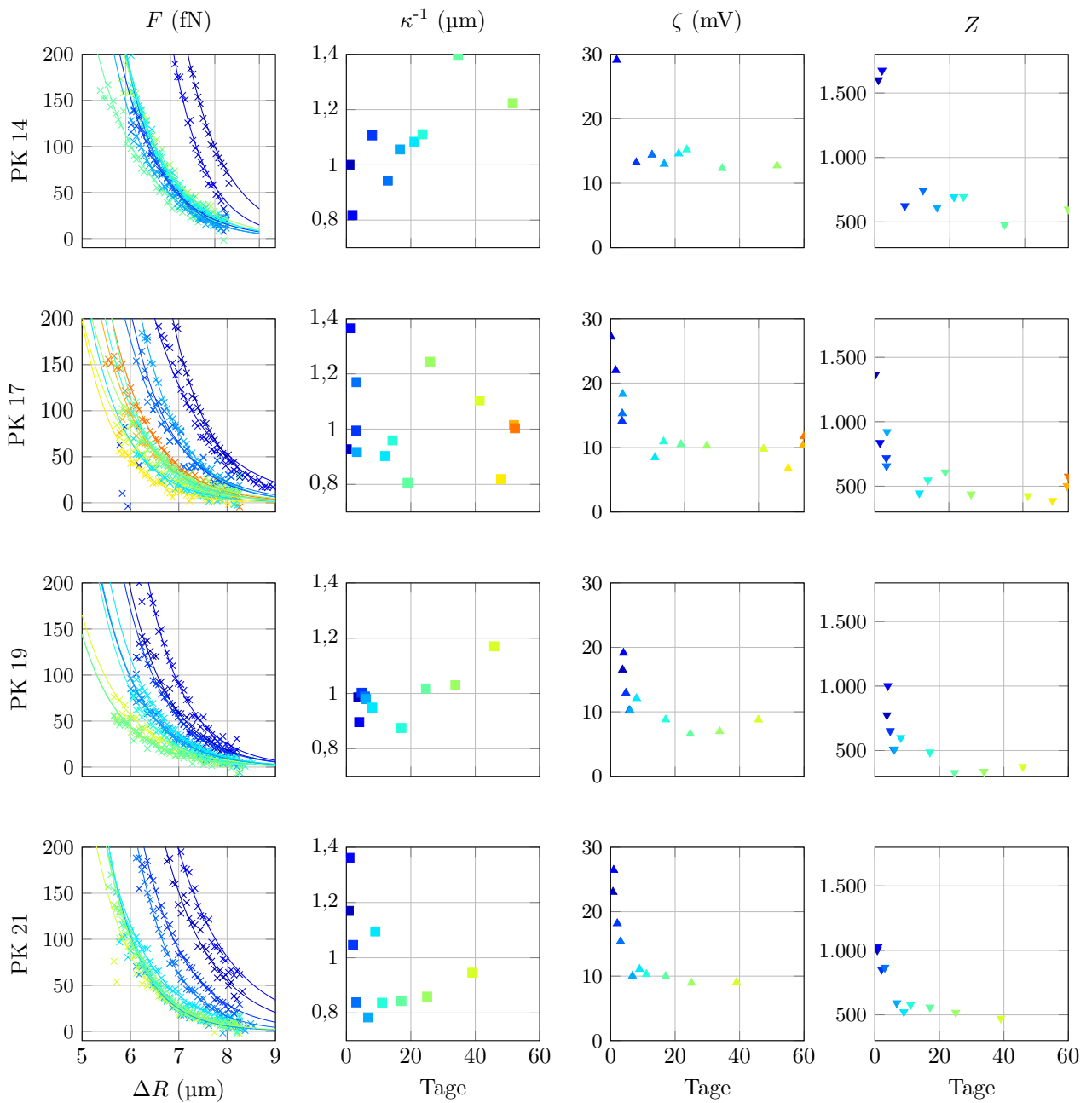


Abbildung 53 Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen ohne TBAB. Messungen, welche von derselben Probenkammer stammen, sind jeweils in einer Reihe dargestellt. Die erste Spalte zeigt Kraftmessungen der unterschiedlichen Probenkammern. Die Linien sind Fits mit Gleichung 15. Zu den jeweiligen Kraftmessungen sind jeweils in derselben Farbe in den anderen Spalten die Fitparameter κ^{-1} , ζ und die Oberflächenladung Z gegen die vergangenen Tage nach der Probenherstellung dargestellt.

Einfluss der TBAB-Konzentration auf das Interpartikel Potential

Um den Einfluss von TBAB auf die interpartikuläre Wechselwirkung zu untersuchen, wurden Proben mit vier verschiedenen TBAB Konzentrationen gemessen: $c_{TBAB}=0 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$, $92 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$, $184 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$ und $368 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$ (siehe Abb. 54). Die ermittelten Kraftkurven lassen sich gut durch Gleichung 15 beschreiben (siehe Fits Abb. 54). Die Polydispersität der Partikel wurde in den Fits berücksichtigt, indem für jede Kugel deren Radius mittels Durchlichtmikroskopie bestimmt wurde. Der mittlere Radius betrug $r = 2,89 \mu\text{m} \pm 0,05 \mu\text{m}$. Die anderen Fitparameter sind in Abb. 54 in einer Tabelle aufgelistet.

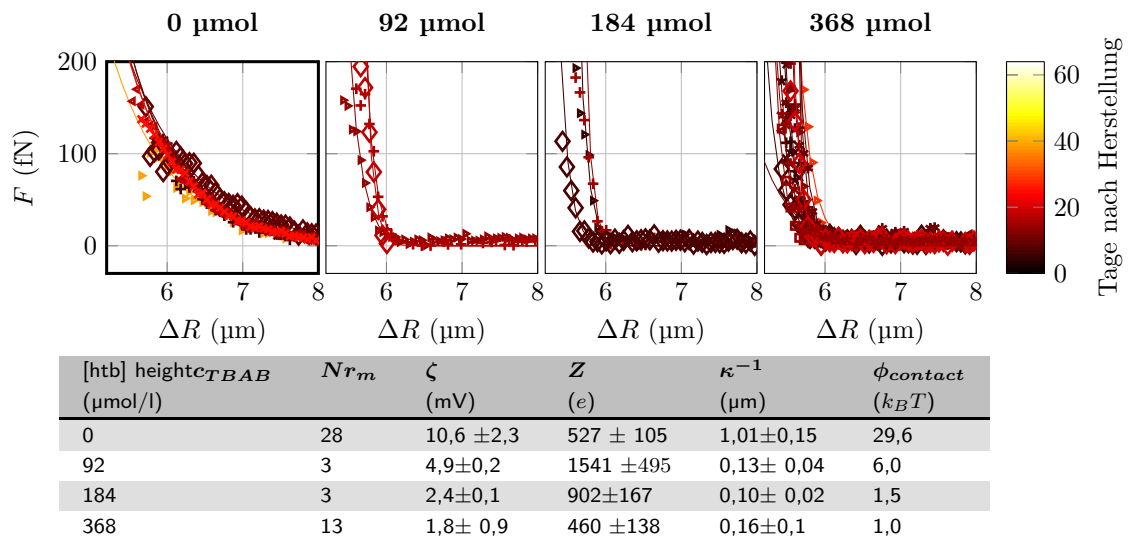


Abbildung 54 Oben: Kraftmessungen mit verschiedenen Konzentrationen an TBAB. Für alle dargestellten Messungen sind mindestens 5 Tage zwischen dem jeweiligen Probenherstellungsdatum und dem Tag der Messung vergangen. Für eine bessere Übersicht sind für die Messung ohne TBAB nur die Messungen von einer Probenkammer dargestellt. **Unten:** Fitparameter, die Fehler sind die Standardabweichung. Es ist zudem das mit den Fitparametern und einem mittleren ermittelten Radius berechnete Kontaktpotential aufgelistet. Nr_m ist die Anzahl der Messungen, aus denen die Durchschnittswerte bestimmt worden sind.

Es ist zu beobachten, dass die Debye Länge durch die Zugabe von TBAB deutlich kleiner wird. Dies war nach Gleichung 12 zu erwarten. Weiterhin wäre zu erwarten, dass die Debye Länge mit höherer TBAB Konzentration abnimmt. Es ist allerdings aus den Daten kein Unterschied zwischen den untersuchten TBAB Konzentrationen zu erkennen. Berücksichtigt man die Standardabweichung und nicht nur die Mittelwerte, so könnte die Debye Länge doch mit zunehmender TBAB Konzentration abnehmen. Eine Überlegung, welche davon ausgeht, dass alle Proben mit TBAB die gleiche Konzentration an TBAB haben, da eventuell die Löslichkeitsgrenze von TBAB überschritten worden ist, kann verworfen werden, da die Probenlösungen mit niedrigeren Konzentrationen aus einer Stammlösung hergestellt wurden und diese somit zwangsläufig eine niedrige TBAB Konzentration aufweisen müssen. Die Debye Länge liegt für die untersuchten TBAB Konzentrationen zwischen 100 nm und 160 nm, ohne TBAB liegt sie bei ungefähr 1 μm . Dies bedeutet, dass das Potential mit TBAB zwar viel schneller abfällt als ohne TBAB, es bedeutet aber auch, dass selbst mit TBAB das elektrostatische Potential in einem Bereich von ca. 150 nm nicht zu vernachlässigen ist. Das Potential mit TBAB kann damit nicht als ein hartes Potential angesehen werden, da selbst Potentiale mit

100 nm Debye Länge als weich bezeichnet werden [143]. Um die Härte des gemessenen Potentials besser einschätzen zu können, sei hierbei anzumerken: Selbst wenn die elektrostatische Abstoßung komplett aufgehoben wäre, existiert trotzdem ein Bereich zwischen den Partikeln, in dem sich die Partikel wegen der sterischen Stabilisation abstoßen. Dieser Bereich dehnt sich aber maximal über 20 nm aus [18] und ist somit noch viel kleiner als die mit der höchsten TBAB Konzentration erhaltene Debye Länge.

Mit den Fits ist es nicht möglich, das Vorzeichen der Ladungen der Partikel zu bestimmen, da Z quadratisch in der Gleichung 15 vorkommt, wenn letztere mit Gleichung 14 kombiniert wird. Es ist aber davon auszugehen, dass sich das Vorzeichen der Ladung der gelockten PMMA Partikel in dieser Arbeit qualitativ wie in anderen Arbeiten verhält. Beispielsweise wird in Referenz [120] mittels Elektromobilitätsmessungen für gelockte PMMA Kugeln in Decalin/CHB ohne TBAB eine positive Ladung festgestellt. Ungefähr bei $c_{TBAB}=1-5 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$ wechselt das Vorzeichen der Ladungen der PMMA Teilchen [120]. Für größere TBAB Konzentrationen ist die Ladung negativ. Der Betrag der effektiven Oberflächenladung Z der in dieser Arbeit bestimmten Daten wird mit zunehmender TBAB Konzentration kleiner. Dies kann durch die erhöhte Ladungsträgerkonzentration in der Lösung erklärt werden. Mehr Ladungsträger in der Lösung führen zu besserer Abschirmung, da sich mehr Ladungsträger mit entgegengesetzter Ladung des Partikels an den Partikel anlagern. Dies führt zu einer niedrigeren effektiven Ladung des Partikels. Mit Gleichung 13 lässt sich für $r = 2a$ auch das Kontaktpotential $\phi_{contact}$ ermitteln. Dies wird ebenfalls mit zunehmender TBAB Konzentration kleiner. Für die höchste Konzentration an TBAB von $368 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$ ist $\phi_{contact} = 1 k_B T$. Es ist also wahrscheinlich, dass die einzelnen Kugeln aufgrund der thermischen Bewegung Stöße erfahren. Dennoch zeigt der Wert von $\phi_{contact} = 1 k_B T$, dass für kleine Abstände ein nicht zu vernachlässigendes abstoßendes Potential vorhanden ist.

Die Ergebnisse sind auch vergleichbar mit anderen Experimenten. Yethiray et al. [3] bestimmten für eine TBAB Konzentration von $260 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$ in purem CHB eine Debye Länge von 76 nm. Leunissen et al. [142] konnten von einer CHB/*cis*-Decalin (72,8/27,2 w/w) Lösung mittels elektrischer Leitfähigkeitsmessungen für eine TBAB Konzentration von $60 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$ eine Debye Länge von 285 nm feststellen und für eine TBAB Konzentration von $190 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$ eine Debye Länge von 195 nm. Elbers et al. [120] zeigen in der Supplementary Information einen interessanten Graphen, in dem die durch elektrische Leitfähigkeit bestimmte Debye Länge gegenüber der TBAB Konzentration in purem CHB und in CHB/Decalin (27,2 wt%) gezeigt wird. Die Debye Länge für pures CHB ist kleiner als die Debye Länge für CHB/Decalin. Mit zunehmender TBAB Konzentration nimmt die Debye Länge in beiden Fällen ab. Für Konzentrationen größer $100 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$ ist die Abnahme mit zunehmender Konzentration gering, was sich ebenfalls mit den in dieser Arbeit ermittelten Daten deckt [129, 130].

Zusammenfassung

In diesem Experiment konnte von PS/PMMA Kern/Schale Partikel in CHB/Decalin das Interpartikel-Potential in Abhängigkeit des Abstands der Partikel voneinander bestimmt werden. Die ermittelten Kraftkurven stimmen sehr gut mit der Theorie überein. Es stellt sich heraus, dass sich das Interpartikel-Potential zeitlich ändert und sich erst nach ungefähr 5 Tagen stabilisiert. Die wahrscheinlichste Erklärung für die Änderung ist eine

Kombination von zwei Effekten: Einerseits könnten sich die Partikel beim Befüllen aufladen und über die Zeit ihre Ladung abgeben, andererseits könnte CHB aufgrund kleiner Mengen an Wasser in der Probenkammer für eine gewisse Zeit dissoziieren und nach der vollständigen Reaktion mit dem Wasser ab einem Zeitpunkt aufhören zu dissoziieren. Zudem zeigen die Ergebnisse, dass die Zugabe von TBAB zwar zu einem härteren Potential führt, welches allerdings nicht einem idealen harten Potential entspricht. Die Parameter, welche das Potential beschreiben, wurden herausgefunden und stimmen größtenteils mit Messungen mit anderen Messmethoden überein. In Zukunft können eventuell die Erkenntnisse dieser Arbeit helfen, das häufig für Experimente gewählte System, bestehend aus PMMA Partikeln in CHB/Decalin mit Zusatz von TBAB, besser zu verstehen.

KAPITEL 5

Aktive Mikrorheologie in einem binären kolloidalen Glas

In diesem Kapitel werden Experimente beschrieben, in denen mit aktiver Mikrorheologie der kolloidale Glaszustand eines binären Glases untersucht wird. Der Versuch sieht folgendermaßen aus: Eine kleine Kugel, Tracerpartikel genannt, wird in einer unterkühlten Flüssigkeit, bzw. in einem Glas, mit konstanter Geschwindigkeit durch die Probe bewegt. Der Tracerpartikel erzeugt eine Störung in der unterkühlten Flüssigkeit, bzw. in dem Glas. Die Auswertung der dreidimensionalen Trajektorien, der nicht aktiv bewegten Partikel, Badpartikel genannt, liefert spannende Einsichten, wie sich eine lokale Störung in einer kolloidalen Probe nahe dem Glasübergang ausbreitet. Der Tracerpartikel wird mit einer optischen Pinzette bewegt. Die dreidimensionalen Trajektorien der Badpartikel werden mit einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop aufgenommen und mit dem Algorithmus von Jörg Roller ermittelt [144]. Der genaue Versuchsaufbau ist in Kapitel 3.2 beschrieben.

5.1 Partikelsystem

Das Partikelsystem dieses Versuches besteht aus einer 1:1 (w/w)-Mischung der kugelförmigen PMMA/PMMA Badpartikeln MR85 und MR86 mit wenigen kugelförmigen PS/PMMA Tracerpartikeln (MR99), welche in einer 85:15 CHB/*cis*-Decalin (w/w) Mischung suspendiert sind. Für ein härteres Potential zwischen den Badpartikeln wurde in 25 g CHB 5,6 mg TBAB gelöst. Durch SEM Messungen der einzelnen Spezies im getrockneten Zustand (siehe Abb. 55 und 56) wurde die Größenverteilung von der Partikelmischung ermittelt (Abb. 59). Die Partikel quellen im Lösungsmittel auf und das Volumen der Partikel nimmt um einen bestimmten Faktor zu. Wie stark die Partikel in CHB/*cis*-Decalin gequollen sind wurde herausgefunden, indem von einer kristallisierten Probe bestehend aus MR86 Partikeln die Paarkorrelationsfunktion berechnet wurde (Abb. 60). Es wird nun angenommen, dass der bei $r = 4,0 \mu\text{m}$ befindliche erste Peak von $g(r)$ mit dem Peak der Durchmesserverteilung der gequollenen Partikel übereinstimmt. Die Durchmesser der Partikel sind von $D = 3,4 \mu\text{m}$ auf $D = 4,0 \mu\text{m}$ gequollen. Dies entspricht einem mittleren Volumenzuwachs von 60%. Geht man davon aus, dass die Partikel alle gleichermaßen an Volumen zunehmen, kann man, wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird, mit der Größenverteilung der getrockneten Partikel die Größenverteilung der gequollenen Partikel berechnen. Der mittels der binären Verteilung der gequollenen Partikel berechnete mittlere Partikeldurchmesser liegt bei $D=3,6 \mu\text{m}$. Wie in Abschnitt 1.2 erläutert, sind für die Charakterisierung einer binären Partikelmischung folgende Parameter notwendig: δ , x_s , ϕ und die Polydispersität der einzelnen

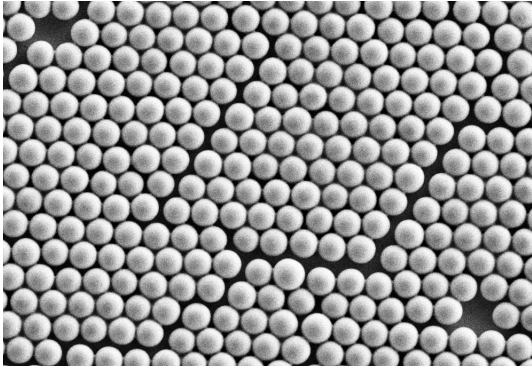


Abbildung 55 PMMA/PMMA Kern/Schale Partikel MR85 (Badpartikel).

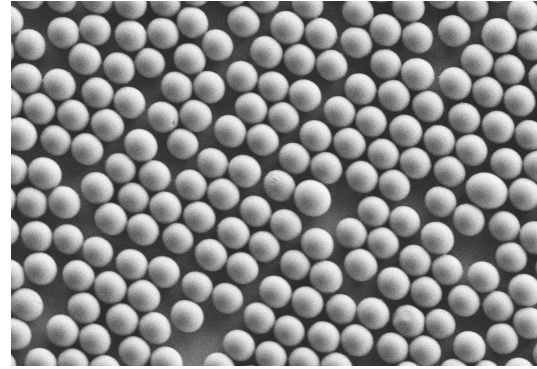


Abbildung 56 PMMA/PMMA Kern/Schale Partikel MR86 (Badpartikel).

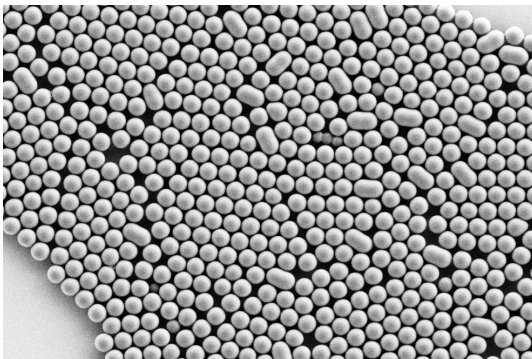


Abbildung 57 PS/PMMA Kern/Schale Partikel MR99 (Tracerpartikel).

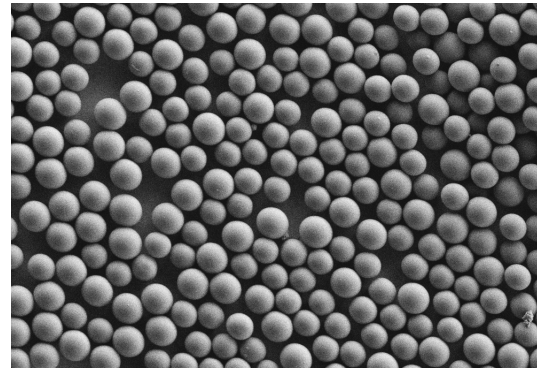


Abbildung 58 Für den Versuch verwendete Mischung bestehend aus den Partikeln MR85 und MR86 und MR99.

Spezies (δ ist das Größenverhältnis der kleinen zu den größeren Partikeln, x_s ist der Volumenbruchanteil der kleineren Partikel, ϕ ist der Volumenbruch). Der Volumenbruch ϕ ist von Probe zu Probe verschieden und kann hier noch nicht bestimmt werden. Anhand des Massenverhältnisses von 1:1 lässt sich der Volumenbruchanteil der kleineren Partikel auf $x_s = 0,5$ bestimmen. Der Peak der Größenverteilung der getrockneten Partikel MR85 liegt bei $D = 2,8 \mu\text{m}$, für die Partikel MR86 liegt dieser bei $D = 3,4 \mu\text{m}$. Damit ergibt sich ein Größenverhältnis von $\delta = 0,83$. Die Polydispersität p , definiert als die Standardabweichung der Verteilung der Partikeldurchmesser geteilt durch den mittleren Durchmesser [145], ergibt für die kleineren MR85 Partikel $p = 3,2\%$ und für die größeren MR86 Partikel $p = 3,5\%$.

Berechnung des Volumenbruchs

Von der Partikelmischung ist von den SEM Bildern jeweils die Größenverteilung der getrockneten MR85 bzw. MR86 Partikel bekannt. Hiermit lässt sich die Größenverteilung der (1:1 (w/w)) Mischung beider Partikelspezies im trockenen Zustand berechnen: Dafür wird mit der Größenverteilung der einzelnen Partikelspezies eine normierte Anzahlverteilung $p(D)$ für jede Partikelspezies berechnet, indem ein Histogramm über D erstellt wird, wobei eine Histogrammklasse die Breite dD hat. Damit kann für jede Par-

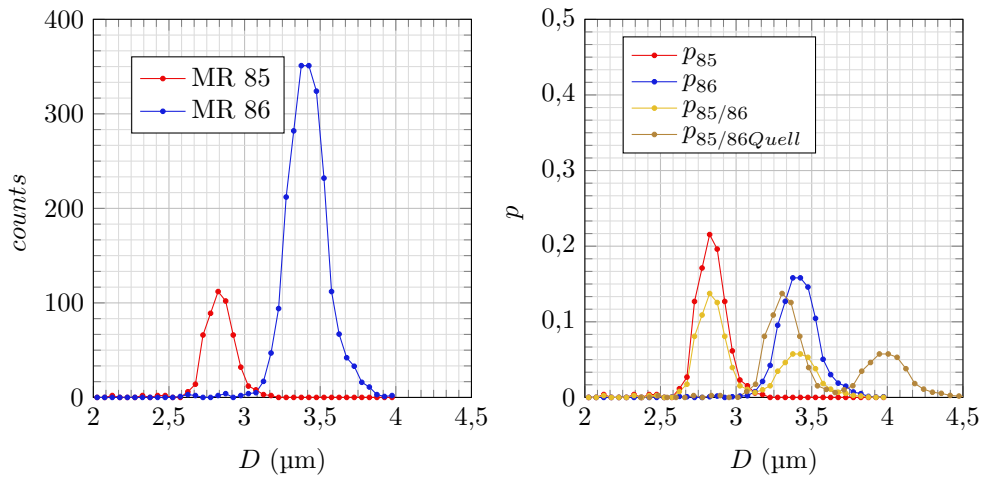


Abbildung 59 Links: Aus SEM Bildern ermittelte Statistik der Partikelverteilungen. D ist der Durchmesser der Partikel. **Rechts:** Normierte Anzahlpartikelverteilungen $p(D)$ der Partikel MR85 und MR86 und einer 1:1 (w/w) Mischung der beiden Partikelspezies. p_{85} , p_{86} , $p_{85/86}$ ist in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit, ein Partikel der Spezies MR85, MR86 oder der Mischung der beiden Spezies in einer Histogrammklasse mit einer Breite von 50 nm vorzufinden. $p_{85/86Quell}$ ist die Wahrscheinlichkeit die gequollenen Partikel in einer Histogrammklasse mit einer Breite von $50 \cdot (1,6)^{\frac{1}{3}}$ nm $\approx 58,5$ nm vorzufinden.

tikelspezies eine Massenverteilung $p_m(D)$ berechnet werden:

$$p_m(D) = \frac{p(D)\rho V(D)}{\sum p(D)\rho V(D)dD} = \frac{p(D)\rho \frac{4\pi}{3} \left(\frac{D}{2}\right)^3}{\sum p(D)\rho \frac{4\pi}{3} \left(\frac{D}{2}\right)^3 dD} = \frac{p(D)D^3}{\sum p(D)D^3 dD} \quad (54)$$

Die Summe geht dabei über alle Histogrammklassen, V ist das Volumen eines Partikels, ρ die Dichte der Partikel, und $p(D)$ die Anzahlverteilung.

Die Anzahl der Partikel mit einem bestimmten Durchmesser $N(D, m)$, welche in einer Menge der Masse m einer Partikelspezies vorhanden sind, berechnet sich wie folgt:

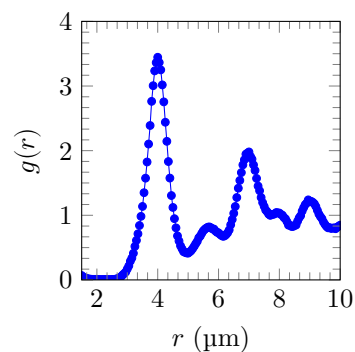
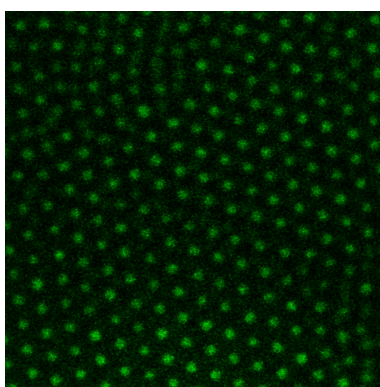


Abbildung 60 Links: Konfokales Fluoreszenzbild der Kerne der kristallisierten MR86 Partikel in CHB/*cis*-Decalin. **Rechts:** Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ der kristallisierten Probe bestehend aus MR86 Partikeln. Der erste Peak liegt bei $r = 4,0 \mu\text{m}$.

$$N(D, m) = \frac{m \cdot p_m(D)}{\rho V(D)} \quad (55)$$

Nun kann die normierte Anzahlverteilung $p_{85/86}(D)$ der (1:1 (w/w)) Partikelmischung der Partikelspezies MR85 und MR86 berechnet werden:

$$p_{85/86}(D) = \frac{N_{85}(D, m) + N_{86}(D, m)}{\sum (N_{85}(D, m) + N_{86}(D, m)) dD}$$

Es wird davon ausgegangen, dass beim Quellen das Volumen aller Partikel um denselben Faktor 1,6 zunimmt. Dies bedeutet auch, dass alle Durchmesser der Partikel um den Faktor $1,6^{\frac{1}{3}}$ zunehmen. Somit lässt sich die normierte Anzahlverteilung $p_{85/86Quell}(D)$ der Partikel im gequollenen Zustand berechnen, indem die Verteilung $p_{85/86}(D)$ um den Faktor $1,6^{\frac{1}{3}}$ gestreckt und anschließend normiert wird.

Das arithmetische mittlere Volumen V_{AV} eines gequollenen Partikels der Partikelmischung lässt sich nun folgendermaßen berechnen:

$$V_{AV} = \sum p_{85/86Quell}(D) \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2} \right)^3 dD$$

Damit erhält man $V_{AV} = 24,4 (\mu\text{m})^3$ und der mittlere Durchmesser ist damit $D_{AV} = 3,6 \mu\text{m}$.

Im Experiment ist die Größe der mittleren Partikeldichte $\rho_{Probe} = \frac{N}{V_{Probe}}$ leicht zugänglich, wobei N die Anzahl der Partikel im Probenvolumen V ist. Der Volumenbruch ϕ lässt sich nun folgendermaßen berechnen:

$$\phi = \rho_{Probe} * V_{AV}$$

Anpassung des Brechungsindex

Im Experiment soll eine Kern/Schale PS/PMMA Kugel durch ein Bad aus Kern/Schale PMMA/PMMA Partikeln gezogen werden. Damit die Badpartikel möglichst wenig durch den Laser der optischen Falle beeinflusst werden, sollte möglichst wenig Licht an ihnen gebrochen werden. Dies geschieht genau dann, wenn der Brechungsindex der Lösung vergleichbar mit dem Brechungsindex der PMMA/PMMA Partikel ist. Es ist gängige Praxis, dass PMMA Partikel in einem 85:15 (w/w) CHB/*cis*-Decalin Gemisch suspendiert werden, da dieses Gemisch einen Brechungsindex und eine Dichte aufweist, bei dem beide nur wenig von Bulk-PMMA abweichen. Auch in dieser Arbeit wurden die Partikel in einem 85:15 (w/w) CHB/*cis*-Decalin Gemisch suspendiert. Wie in dem noch folgenden Abschnitt zur Paarkorrelation gezeigt wird, wurden die Badpartikel von der optischen Pinzette leicht beeinflusst, obwohl sie an den Brechungsindex des Lösemittelgemischs angepasst hätten sein sollen. Dies gab Anlass dazu, den Brechungsindex der Partikel zu überprüfen und ein weiteres, aus CHB/Tetralin bestehendes Gemisch als Alternative zu untersuchen. Dafür wurden CHB/*cis*-Decalin Lösungen mit unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen w (CHB:*cis*-Decalin) und CHB/Tetralin Lösungen mit unterschiedlichen

Gewichtsverhältnissen W (CHB:Tetralin) hergestellt. Zu 100 Tropfen dieser Lösungen wird ein Tropfen einer 85:15 (w/w) CHB/*cis*-Decalin Lösung dazugegeben, in welcher sich Kern/Schale PMMA/PMMA Teilchen (MR85 und MR86) befinden. Je nach Dichte der Lösung wurde entweder am Boden oder an der Decke einer Probenkammer von festklebenden Partikeln mit einem Durchlichtmikroskop Bilder aufgenommen. Es wird nach den Probenlösungen mit dem geringsten Kontrast gesucht, da hier am wenigsten Licht gestreut wird und somit der Brechungsindex von PMMA Kugeln und Lösung am besten übereinstimmt. Damit das Licht der Halogenlampe des Durchlichtmikroskops der Wellenlänge des Lasers der optischen Falle entspricht, wurde das Licht der Lampe mit den in Tabelle 2 aufgeführten Cleanup-Filter und Kurzpass-Filter gefiltert. Das resultierende Spektrum des Lichts ist in Abb. 61 dargestellt. Die bei einer Labortemperatur von

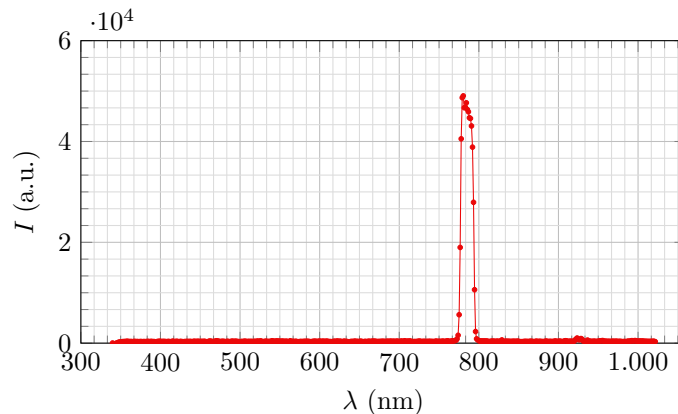


Abbildung 61 Spektrum des gefilterten Lichts des Durchlichtmikroskops zur Überprüfung der Brechungsindexanpassung.

21,8 °C aufgenommenen Durchlichtbilder sind in Abb. 62 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Kontrast für ein CHB/Tetralin Gemisch mit $W = 0,75$ am geringsten ist. Dies bestätigen auch die Intensitätsprofile von einem Schnitt durch die Durchlichtbilder (Abb. 63).

Es wurden ebenfalls die Brechungsindizes der Lösemittelgemische mit einem Abbe-Refraktometer bei einer Wellenlänge von $\lambda = 589 \text{ nm}$ bei einer Temperatur von 20 °C und 25 °C aufgenommen (Abb. 64). Durch Kombination der Brechungsindexmessungen und der Messung des Kontrasts der Partikel im Durchlichtmikroskop, ergibt sich, dass der Brechungsindex der MR85 und MR86 Partikel nahe dem Brechungsindex einer Lösung mit $W = 0,75$ liegen muss, welcher $n = 1,51$ entspricht. Dies weicht deutlich vom Literaturwert für Bulk-PMMA ab, das einen Brechungsindex von $n = 1,486$ bei $\lambda = 703 \text{ nm}$ aufweist [146]. Man könnte sich vorstellen, dass bei der Herstellung der Partikel die Dichte der Partikel aufgrund unterschiedlicher Eigenschaften der Kettentransferreagenzien anders ausgefallen ist, als die von Bulk-PMMA aus der Literatur. Die Lorentz-Lorenz Gleichung könnte dann die Abweichung vom Brechungsindex erklären, da sie den Brechungsindex mit der Dichte verknüpft [147]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (56)$$

Hierbei ist n der Brechungsindex, α ist eine materialspezifische Konstante, N ist die Anzahldichte der Moleküle, welche proportional zur Dichte des Materials ist. Bei einer

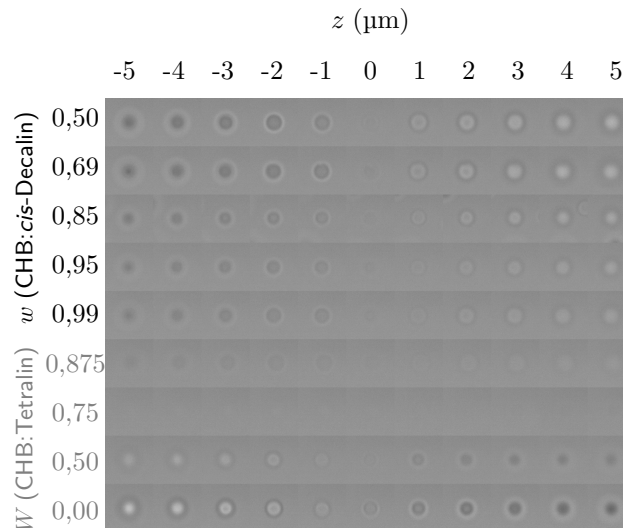


Abbildung 62 Offset korrigierte Durchlichtbilder mit Licht des Spektrums aus Abb. 61 von einem Kern/Schale PMMA/PMMA Partikel in einer CHB/*cis*-Decalin Lösung mit Massenverhältnis w (CHB:*cis*-Decalin) und von einem Kern/Schale PMMA/PMMA Partikel in einer CHB/Tetralin Lösung mit Massenverhältnis W (CHB:Tetralin), aufgenommen bei einer Labortemperatur von 21,8 °C.

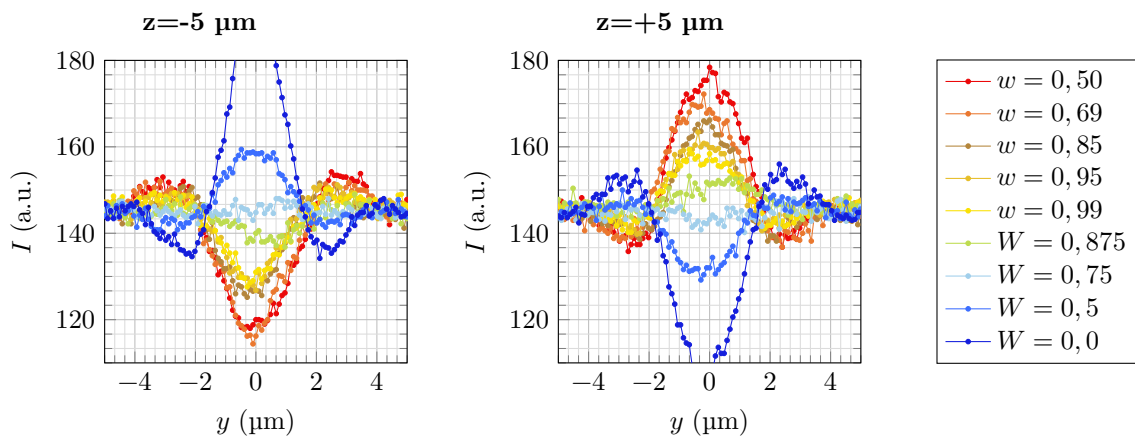


Abbildung 63 Intensitätsprofile der Bilder aus Abb. 62. Der Schnitt geht entlang der y -Achse durch die Mitte der Partikel. Jeder Wert ist der gemittelte RGB Wert von ± 2 x -Pixeln.

Untersuchung der Synthese von PDMS Partikeln mit holografischer Videomikroskopie [78] wurde herausgefunden, dass die Partikel eine Verteilung der Brechungsindizes aufweisen, die sich selbst noch nach der Herstellung für eine gewisse Zeit ändert. Als Grund hierfür wurde auf die Dichtevariationen der Partikel und auf den Zusammenhang der Dichte mit der Lorentz-Lorenz Gleichung hingewiesen.

Eine andere Forschungsgruppe stellte ebenfalls PMMA Partikel mit einem vom PMMA Bulk Wert abweichenden Brechungsindex her. Zum Anpassen des Brechungsindex und der Dichte der Partikel an das Suspensionsmedium, wurde ebenfalls ein Gemisch aus CHB/Decalin und Tetralin verwendet. Dabei wurde mit $n = 1,5094$ ein ähnlicher Brechungsindex wie in dieser Arbeit für die PMMA Partikel bestimmt [148, S. 34-553]. Interessanterweise quellen durch Tetralin die Partikel stark, sodass sich die Dichte und damit der Brechungsindex ändert [148, S. 34-553]. Eine gleichzeitige Anpassung der Dichte und des Brechungsindex ist somit ein kompliziertes Unterfangen.

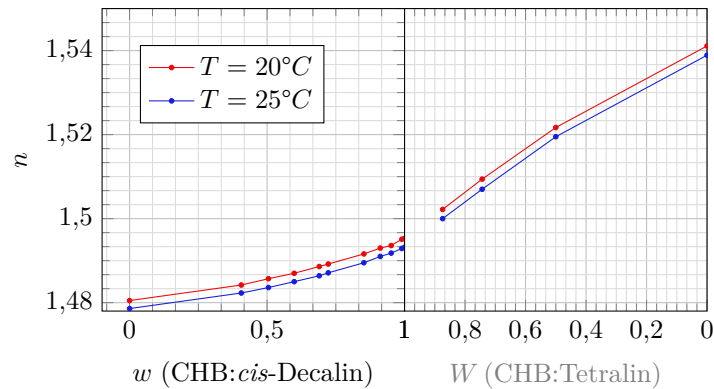


Abbildung 64 Brechungsindex von Lösemittelgemischen mit Massenverhältnis w (CHB:*cis*-Decalin) und W (CHB:Tetralin), aufgenommen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 589 \text{ nm}$. Das Refraktometer war ein Abbe-Refraktometer (2WAJ von PCE Instruments).

Mit einem Refraktometer wurde in dieser Arbeit außerdem überprüft, wie die Zugabe von TBAB den Brechungsindex beeinflusst. Während der Brechungsindex für CHB ohne TBAB bei 20°C $n = 1,4953$ beträgt, ist er für CHB mit TBAB (25,0 g CHB + 5,6 mg TBAB) mit $n = 1,4955$ unwesentlich größer. Außerdem wurde überprüft, ob sich der Brechungsindex ändert, wenn CHB Flaschen frisch geöffnet ($n = 1,4953$ bei 20°C und $n = 1,4931$ bei 25°C) oder für 2 Monate stehen gelassen werden ($n = 1,4953$ bei 20°C und $n = 1,49325$ bei 25°C). Wir konnten somit herausfinden, dass bei trockener Lagerung unter Lichtabschluss eine Flasche mit CHB, zumindest was den Brechungsindex betrifft, problemlos noch nach 2 Monaten verwendet werden kann.

Probenpräparation

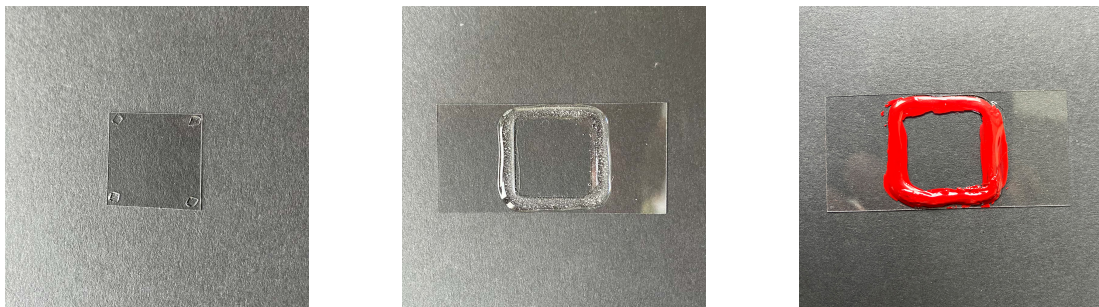


Abbildung 65 Einzelne Schritte zur Herstellung einer Probenkammer. **Bild 1:** An ein $18 \times 18 \text{ mm}^2$ Deckglas sind an den Ecken Deckglasbruchstücke als Abstandhalter angeklebt. **Bild 2:** Probenkammer mit Probenflüssigkeit, abgedichtet mit Zweikomponentenkleber. **Bild 3:** Zusätzlich mit Nagellack abgedichtete Probenkammer.

Der Versuchsaufbau und die Probenflüssigkeit setzen Rahmenbedingungen für die Konstruktionsweise der Probenkammer. Damit die optische Pinzette und das konfokale Mikroskop gleichzeitig funktionieren können, darf die Höhe der inneren Maße der Probenkammer nicht größer als $150 \mu\text{m}$ sein, denn das Mikroskopobjektiv der optischen Pinzette hat einen Arbeitsabstand von $150 \mu\text{m}$. Da kolloidale Suspensionen nahe dem Glasübergang sehr dickflüssig sind, ist es nicht möglich, die Probenkammer so herzustellen, dass nur seitlich ein kleiner Spalt offen bleibt, durch den die Probenkammer befüllt werden kann. Aus diesem Grund wurde eine Probenkammer auf folgende Weise

hergestellt: Zuerst wurden dünne Deckgläser (Marienfeld 18×18 mm, Stärke 0 (0,08-0,12 mm)) zerbrochen. An jede Ecke eines 18×18 mm² Deckglases (Marienfeld, No1.5H, 170 ±5 µm Dicke) wurde je eines dieser Bruchstücke mit Zweikomponentenkleber (UHU Plus Sofortfest) geklebt. Nachdem dem Kleber mindestens eine Stunde zum Aushärten gegeben wurde, wurde auf ein weiteres 24×60 mm² Deckglas (Marienfeld, No1.5H, 170 ±5 µm Dicke) ein Tropfen der Probenlösung gegeben, dann wurde das vorher präparierte 18×18 mm² Deckglas, mit einer Pinzette so über den Tropfen der Probenflüssigkeit gelegt, dass die angeklebten Deckglasbruchstücke als Abstandshalter dienten. Dabei wurde darauf geachtet, das Deckglas in einer gleichförmigen Bewegung abzusenken, um Blasenbildung zu vermeiden. Sollten am Rand Luftblasen vorhanden gewesen sein, wurde mit einer Pasteurpipette Probenflüssigkeit zugegeben, die über den Kapillareffekt auf die kleine Distanz noch aufgesogen wurde (eine ganze Probe ließ sich leider mit Hilfe des Kapillareffekts nicht befüllen). Daraufhin wurde der Zweikomponentenkleber angerührt und nach einer Minute wurden die vier Kanten der Probenkammer damit abgedichtet. Wenn der Kleber ausgehärtet war, wurde auf ihn nochmals eine Schicht Nagellack (Essie, expressie quick dry) aufgetragen, um die Probe besser abzudichten.

5.2 Aging

In diesem Abschnitt wird das Aging der Proben charakterisiert. Das Aging der Dynamik wird mit Hilfe des MSDs untersucht. Zur Berechnung des MSDs wurden nur Bereiche der Probe gewählt, von denen davon ausgegangen wird, dass die Partikel in ihnen nicht durch das Zugexperiment beeinflusst werden. Diese Bereiche befinden sich am Rand der Probe (siehe Abbildung 66). Die Erkenntnisse aus Abschnitt 5.6 liefern die Informationen für die Maße der Randbereiche. Für die Zugexperimente wurden die Proben nach

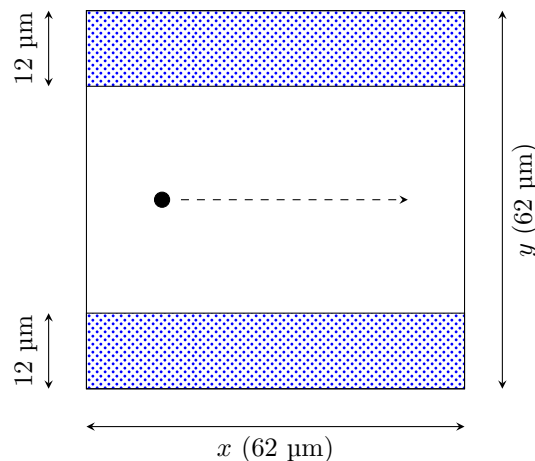


Abbildung 66 Zeichnung eines xy -Ebenen Schnitts des mit dem konfokalen Mikroskop aufgenommenen Bildvolumens. Die blau gepunkteten Flächen sind Bereiche, die ausreichend entfernt von der Zugachse sind, um nicht vom Zugexperiment beeinflusst zu sein. Sie können deshalb für die Untersuchung des Agings verwendet werden.

Fertigstellung erst eine Stunde lang liegen gelassen, um dem Kleber Zeit zum Trocknen zu geben. Danach wurden sie auf das Mikroskop gelegt und es wurde sofort eine Messung gestartet. Die Farbgebung der MSDs in Abbildung 67 gibt das Alter der Probe bezüglich des Zeitpunktes der ersten Messung der jeweiligen Probe wieder. Es ist zu er-

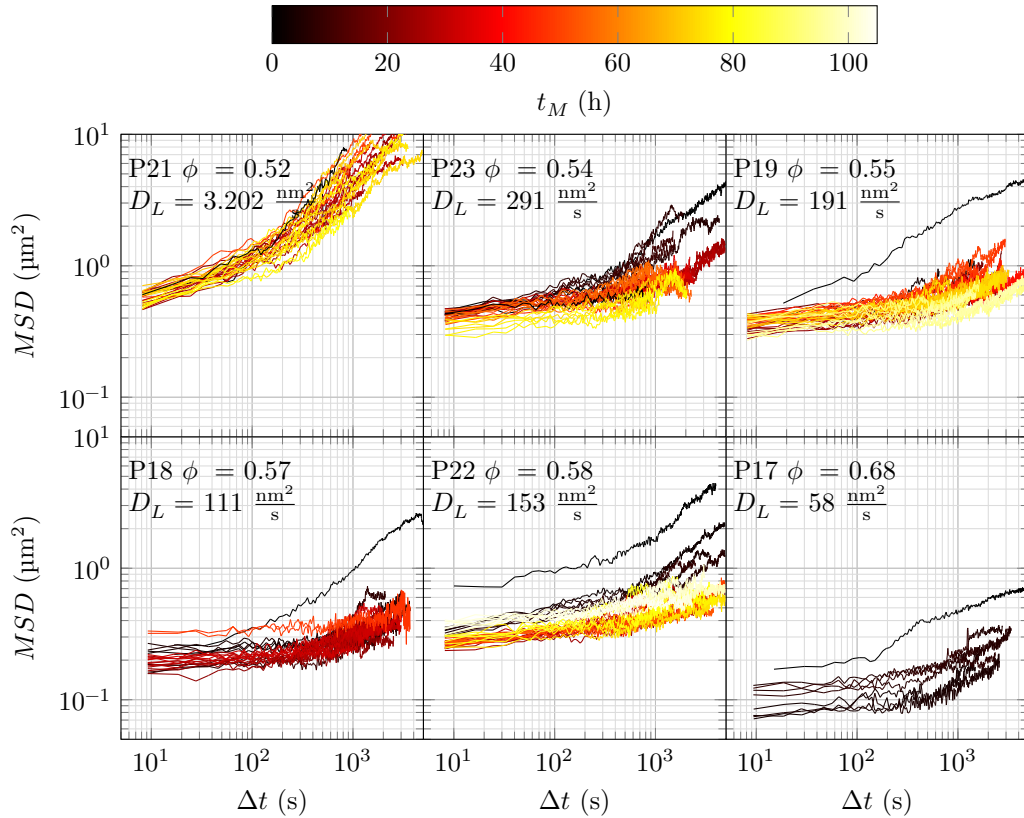


Abbildung 67 MSDs der Bereiche, welche weit von dem Tracerpartikel entfernt sind (siehe Abb. 66). Die Messungen sind nach den jeweiligen Proben sortiert. Die Zeit t_M , welche nach der ersten Messung der jeweiligen Probe vergangen ist, ist durch die Farbcodierung dargestellt. Die MSD Kurven nehmen in den meisten Fällen aufgrund von Aging mit zunehmenden t_M kleinere Werte an. Neben dem Probennahmen ist der durchschnittliche ermittelte Volumenbruch der Probe und der Langzeitdiffusionskoeffizient D_L angegeben.

kennen, dass die MSD-Kurven mit zunehmendem Alter abflachen und niedrigere Werte annehmen. Erst nach drei bis vier Tagen verlangsamt sich die Dynamik soweit, dass man einzelne Messungen miteinander vergleichen kann. In Abbildung 68 ist der MSD nach 60 Sekunden in Abhängigkeit vom Volumenbruch dargestellt. Die Werte des MSDs bleiben weitestgehend konstant. Nur in den ersten zehn Stunden fällt der MSD leicht ab. Auf kurzen Zeitskalen ist für das MSD also weniger Aging zu beobachten als auf langen Zeitskalen.

Zur Untersuchung des Agings der Struktur wird die Paarkorrelationsfunktion betrachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 69 dargestellt. Die Position des ersten Peaks der Paarkorrelationsfunktion ändert sich nicht mit der Zeit. Dies war zu erwarten (siehe Abschnitt Aging im Grundlagenteil), denn für die Struktur sollte kein Aging zu beobachten sein. Weiterhin wurde für jede Messungen der Langzeitdiffusionskoeffizient mit einem linearen Fit des MSDs bestimmt (siehe Abbildung 70). Für Proben, deren Alter t_M kleiner als 24 Stunden ist, ist ein eher abnehmender Trend für die Werte von D_L mit zunehmenden Alter der Probe zu beobachten. D_L schwankt für eine Probe stark zwischen den einzelnen Messungen, weshalb ein durchschnittlicher Langzeitdiffusionskoeffizient ermittelt wurde. Hierfür wurde der Durchschnittswert von D_L berechnet, von Messungen einer Probe, die länger als 1500 s andauerten und bei denen das Alter der Probe größer als

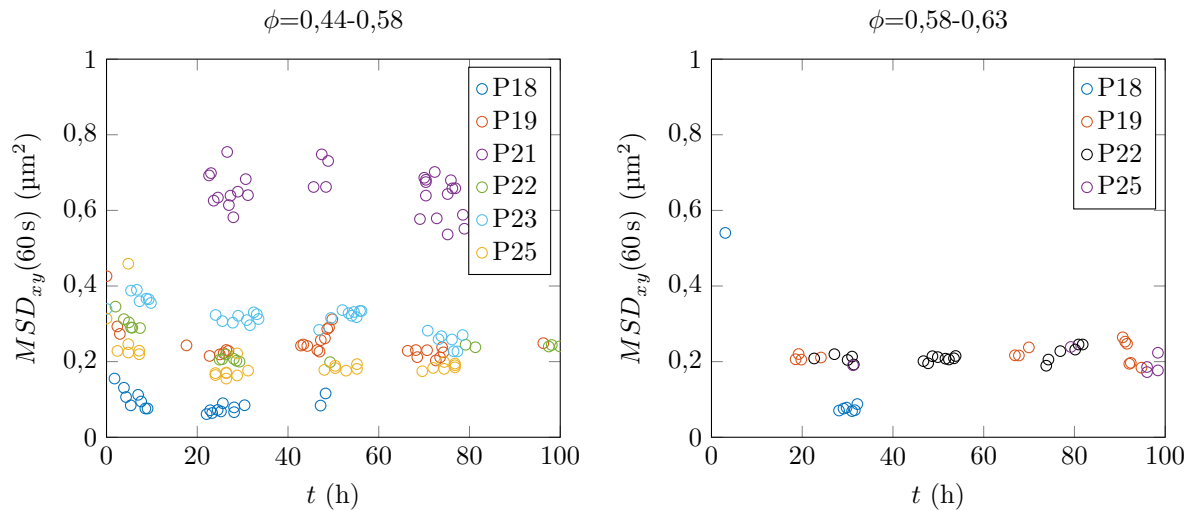


Abbildung 68 MSD in der xy -Ebene nach $\Delta t = 60$ s bevor der Tracerpartikel durch die Probe gezogen wurde aufgetragen gegen die Zeit t_M , welche nach der ersten Messung der jeweiligen Probe vergangen ist.

48 Stunden war. Dieser ist in Abbildung 67 dargestellt. Es ist eine Relation zu erwarten, die ein Abnehmen des Langzeitdiffusionskoeffizienten mit zunehmenden Volumenbruch zeigt. Dies ist zu beobachten. Bei der Probe mit dem niedrigsten durchschnittlichen Volumenbruch von $\phi=0,52$ (Probe 21) ist D_L um eine Größenordnung größer als der Rest der Proben. Dann nimmt D_L mit zunehmenden Volumenbruch nur noch wenig ab. Ein Ausreißer ist dabei die Probe 18. Diese Unstimmigkeit könnten zum Beispiel durch eine nicht perfekte Driftkorrektur und durch zu kurze Messungen zu erklären sein. Die Werte für D_L sind daher mit Vorsicht zu genießen. Sie sind dennoch dargestellt, da sie für die Größenordnung des Langzeitdiffusionskoeffizienten einen guten Anhaltspunkt liefern.

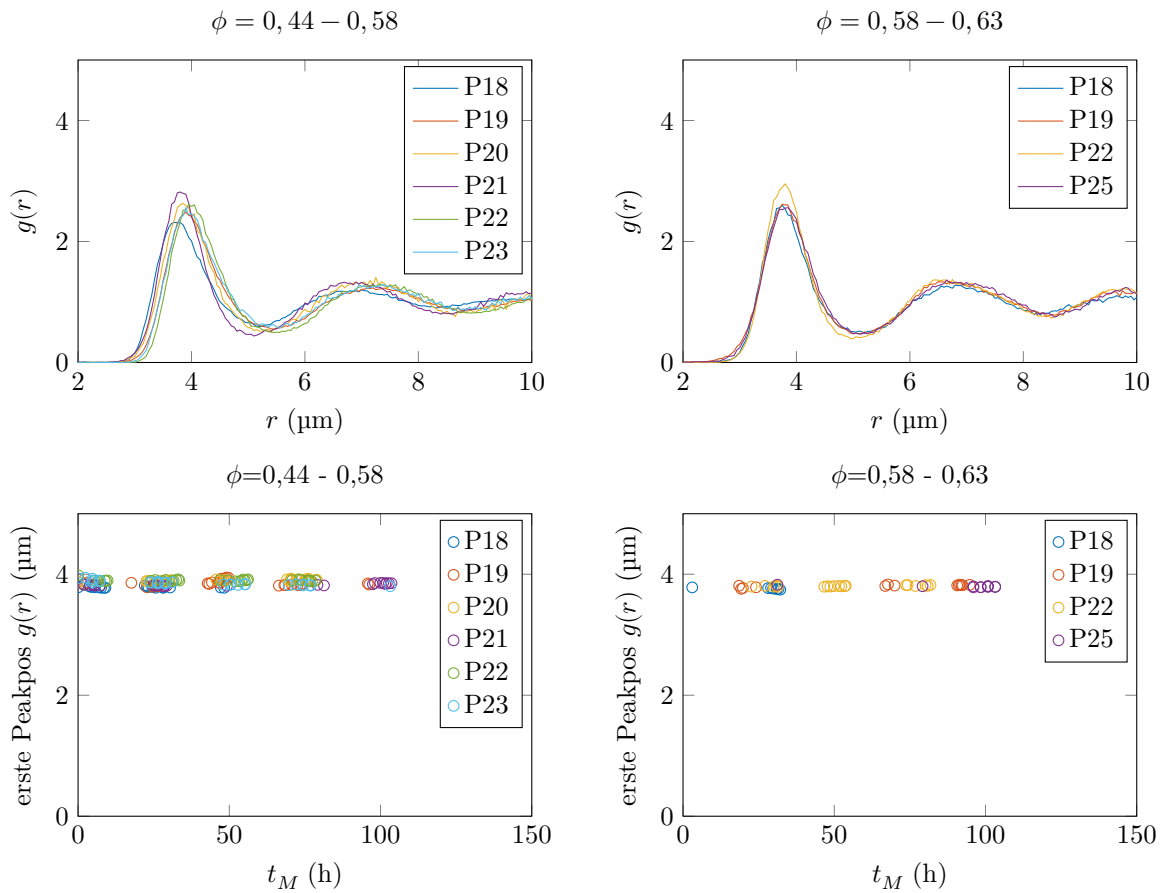


Abbildung 69 Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ bevor der Tracerpartikel bewegt wurde. Oben wurde für jede Probe jeweils eine Kurve von $g(r)$ ausgewählt. Unten ist die Position des ersten Peaks von $g(r)$ dargestellt in Abhängigkeit der vergangenen Zeit t_M zur ersten Messung der jeweiligen Probe.

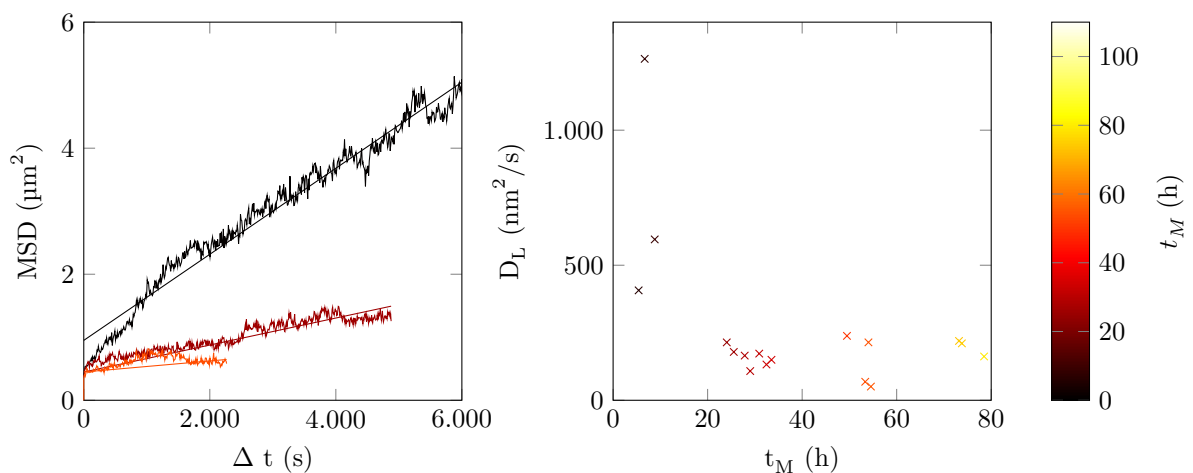


Abbildung 70 Links: Ausgewählte MSDs der Randbereiche von Probe 23. Die Geraden sind lineare Fits der MSDs. Die Farbgebung gibt das Alter t_M der Probe an. **Rechts:** Mit einem linearen Fit des MSDs bestimmte Langzeitdiffusionskoeffizienten D_L der Probe P23 in Abhängigkeit des Probenalters t_M .

5.3 Paarkorrelationsfunktion um den Tracerpartikel

Für die Betrachtung der Paarkorrelationsfunktion des Tracerpartikels mit den Badpartikeln wurde ein Koordinatensystem verwendet, in dem der Tracerpartikel sich immer am Ursprung befindet. Als Position für den Tracerpartikel wurde die Position der optischen Pinzette angenommen. Der Tracerpartikel wurde dabei in Richtung positiver x -Werte gezogen. Die durchschnittliche Paarkorrelationsfunktion um den Tracerpartikel ist in Abb. 71 für Proben mit einem Volumenbruch zwischen $\phi=0,49$ und $\phi=0,54$ und für eine Geschwindigkeit des Tracerpartikels von 9 nm/s dargestellt.

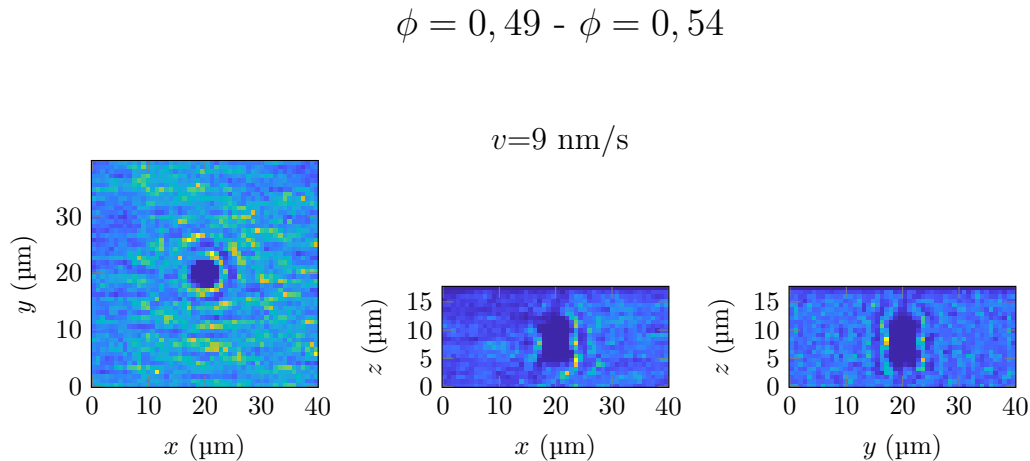


Abbildung 71 Schnitte durch die durchschnittliche Paarkorrelationsfunktion eines mit $v=9 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ bewegten Tracerpartikels für Proben mit einem Volumenbruch zwischen $\phi=0,49$ und $\phi=0,54$.

Andere Messungen mit Tracerpartikelgeschwindigkeiten von 9, 17.5, 35 und 70 nm/s und anderen Volumenbruchbereichen sind im Anhang zu finden. Betrachtet man die xy -Schnitte, ist eine Nahordnung zu beobachten. In Zugrichtung baut sich ein etwas stärkerer Wall auf als hinter dem Partikel, wo die Nahordnung schwächer ist. $g(r)$ oszilliert über ca. 2-3 Partikeldurchmesser. Für größere Entfernungen ist keine nennenswerte Korrelation von Tracerpartikel und Badpartikeln zu erkennen. Dies zeigt uns, dass der mit Hilfe von $g(r)$ detektierbare Einfluss des Tracerpartikels auf die Struktur der Probe nur in direkter Nähe des Tracerpartikels vorhanden ist. Betrachtet man die im Grundlagenteil in Abbildung 3 für ein ungestörtes binäres Glas dargestellte Abhängigkeit von $g(r)$ vom Volumenbruch, so ist zu erkennen, dass sich in dem Fall $g(r)$ zwischen den untersuchten Volumenbruchbereichen leicht ändert. Wie sich diese Änderung im Falle eines bewegten Tracerpartikels verhält, lässt sich aufgrund einer zu kleinen Statistik der Daten dieser Arbeit und dem damit verbundenen zu großen Rauschen nicht überprüfen. Für die untersuchten Tracerpartikelgeschwindigkeiten lässt sich jedoch ein leichten Einfluss auf $g(r)$ feststellen (siehe Abb. 114). So bildet sich eine Struktur in der Nähe des Tracerpartikels aus, die dadurch zu erkennen ist, dass sich die durch die Oszillationen von $g(r)$ gegebenen Linien auf Höhe des Tracerpartikels anfangen zu biegen und hinter ihm parallel zum Pfad des Tracerpartikels verlaufen. Diese Struktur wird im Folgenden Wake genannt. Mit zunehmender Geschwindigkeit nimmt dieses Verhalten zu und der bei niedrigen Geschwindigkeiten kaum wahrzunehmende Wake wird etwas ausgeprägter. Betrachtet man xy -Schnitte oder xz -Schnitte durch die Probe, ist zu sehen, dass 3 Partikel gefangen wurden (siehe Abb. 72). Neben den PS/PMMA Tracerpartikeln wurden

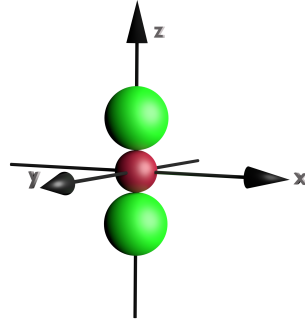


Abbildung 72 Anordnung der in der optischen Falle gefangenen Partikel. Es wurde ein PS/PMMA Teilchen (rot) und zwei PMMA/PMMA Teilchen (grün) gefangen.

über und unterhalb des Tracerpartikels jeweils ein PMMA/PMMA Teilchen gefangen, da der Brechungsindex des Mediums mit dem Brechungsindex der PMMA/PMMA Kugeln nicht übereinstimmt, wie im vorangegangenen Abschnitt zur Anpassung des Brechungsindex gezeigt wurde. Mehr als zwei PMMA/PMMA Teilchen wurden nicht gefangen, was darauf hinweist, dass die Badpartikel nur in einem Radius von einem Partikeldurchmesser um den Fokuspunkt durch die optische Pinzette beeinflusst werden. Dies ist auch zu erwarten, weil die anziehende Kraft der optischen Pinzette mit zunehmendem Abstand zum Fokuspunkt schnell abfällt (siehe Abbildung 20). In vielen Publikationen wird die Paarkorrelationsfunktion in Abhängigkeit der Péclet-Zahl dargestellt. Für einen Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit der Literatur wird nun die Péclet-Zahl berechnet. Einerseits kann die Péclet-Zahl mit dem Kurzzeitdiffusionskoeffizienten D_S berechnet werden, andererseits mit dem Langzeitdiffusionskoeffizienten D_L . Fließt D_S in die Berechnung der Péclet-Zahl mit ein, setzt sie die Bewegung des Tracerpartikels ins Verhältnis zu der Diffusionsbewegung der Badpartikel für kurze Zeiten. Fließt hingegen D_L in die Berechnung ein, wird die Diffusionsbewegung der Badpartikel auf lange Zeit berücksichtigt. Der Kurzzeitdiffusionskoeffizient eines frei diffundierenden Badpartikels wird mit Hilfe der Stokes-Einstein Beziehung (Gl. 17) abgeschätzt. Hierfür wird als Durchmesser $2a = 3,6 \mu\text{m}$ und $\eta = 2,2 \text{ mPa s}$ (CHB/Decalin 85/15 (w:w)) angenommen. Es ergibt sich damit $D = 0,054 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Die Péclet-Zahlen, welche mit dem Kurzzeitdiffusionskoeffizienten berechnet werden, können mit Gleichung 35 ermittelt werden. Es ergeben sich für die Geschwindigkeiten $v = 9 \frac{\text{nm}}{\text{s}}, 17,5 \frac{\text{nm}}{\text{s}}, 35 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ und $70 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ die Péclet-Zahlen $Pe = 0.5, 0.9, 1.8$ und 3.6 . Daran sieht man, dass sich der Tracerpartikel ungefähr so schnell bewegt wie frei diffundierende Partikel. Auf sehr kurzen Zeitskalen sollte daher der Tracerpartikel wenig Einfluss auf die Badpartikel haben. Wird der Langzeitdiffusionskoeffizient (siehe Abbildung 67) zur Berechnung der Péclet-Zahl verwendet, ergeben sich je nach Volumenbruch und Geschwindigkeit für die untersuchten Parameter viel höhere Péclet-Zahlen. Diese sind für die vier Geschwindigkeiten für die Probe mit dem niedrigsten durchschnittlichen Volumenbruch mit $D_L = 3200 \frac{\text{nm}^2}{\text{s}}$ $Pe = 8, 15, 31$ und 61 , für den kleinsten bestimmten Wert von $D_L = 58 \frac{\text{nm}^2}{\text{s}}$ ergibt sich $Pe = 434, 868, 1736$ und 3472 . Diese hohen Werte zeigen, dass aufgrund des bewegten Tracerpartikels nichtlineare rheologische Phänomene vorkommen sollten. Ein Vergleich mit dem Experiment, das in Abbildung 16 dargestellt ist und bei einem kleinen Volumenbruch von $\phi = 0,04$ durchgeführt wurde, zeigt uns, dass dort für $Pe = 50$ nur ein kleiner Wake existiert. Für hohe $Pe > 150$ ist der Wake

allerdings ausgeprägt, im Gegensatz zu den untersuchten Proben in dieser Arbeit. Die Péclet-Zahl ist nicht der einzige Parameter, der die Paarkorrelationsfunktion beeinflusst. Auch der Volumenbruch ist wichtig, denn für höhere Volumenbrüche wird der Bereich des Wakes kleiner [101]. Da die untersuchten Volumenbrüche in dieser Arbeit hoch sind, lässt sich damit selbst bei hohen Péclet-Zahlen der kleine Wake erklären.

5.4 Strukturfaktor

Der Strukturfaktor $S(q)$ der Badpartikel wurde vor einem Zugexperiment und während eines Zugexperiments betrachtet. Somit kann die Änderung der Struktur aufgrund der durch den Tracerpartikel hervorgerufenen Störung analysiert werden. In diesem Abschnitt wurde der Strukturfaktor von Partikeln bestimmt, welche sich in einem würfelförmigen Volumen der Kantenlänge $12\ \mu\text{m}$ befinden. Der Mittelpunkt der würfelförmigen Volumen liegt in der xy -Ebene und dessen Position in x - bzw. y -Richtung ist immer relativ zum Tracerpartikel. Somit wird im mitbewegten Bezugssystem die lokale Struktur untersucht. Für Zeiten, bevor der Tracerpartikel bewegt wurde, wurden nur etwa 20 Zeitschritte gemessen. Für eine bessere Statistik wurde deshalb über alle Volumenelemente der xy -Ebene gemittelt. Dies ist möglich, da ohne Bewegung des Tracerpartikels keine Ortsabhängigkeit des Strukturfaktors zu erwarten ist. In Abbildung 73 und 74 sind einige der berechneten Strukturfaktoren zu sehen. Für die Strukturfaktoren zu Zeiten, bei denen der Tracerpartikel ruhte oder bewegt wurde, ist kein Unterschied zu erkennen. Für die betrachteten Abstände d der Volumenelemente zum Tracerpartikel (siehe Abb. 73), sind bei bloßer Betrachtung ebenfalls keine Unterschiede der Peaks festzustellen.

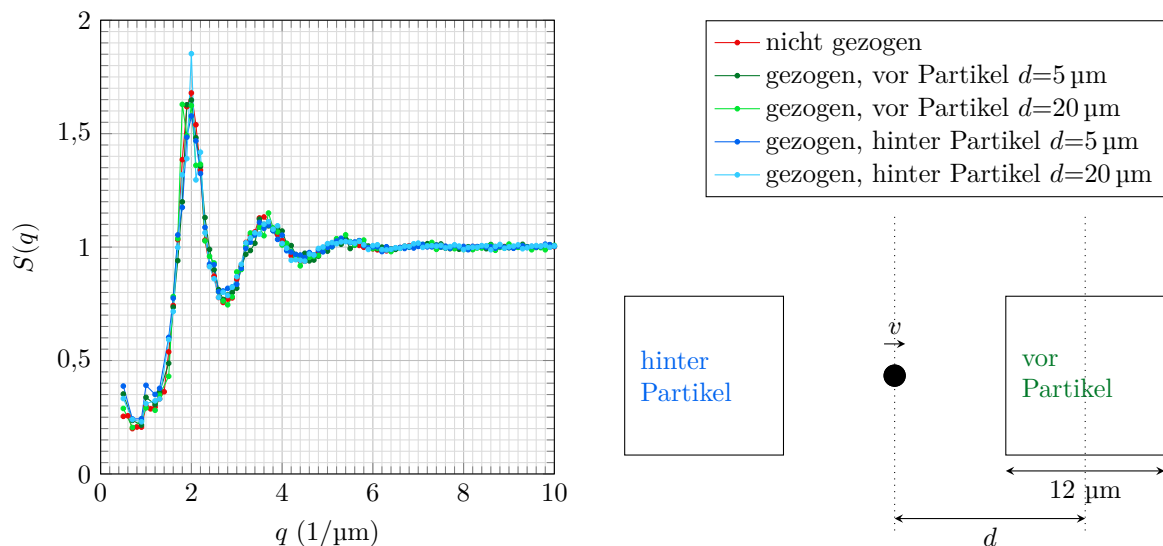


Abbildung 73 Strukturfaktor vor und während eines Zugexperiments. Während des Zugexperiments wurde ein Bereich vor und hinter dem Zugpartikel betrachtet. Die dargestellten Werte stammen von Proben mit Volumenbrüchen zwischen $\phi = 0,54$ und $\phi = 0,58$. Der Zugpartikel wurde mit $35\ \text{nm/s}$ gezogen. Die Zeichnung rechts stellt die Bereiche dar, welche für die Strukturfaktorberechnung dienen. d ist der Abstand vom Tracerpartikel zum Mittelpunkt des untersuchten Bereichs.

Es ist jedoch zu beobachten, dass die Position des ersten Strukturfaktorpeaks mit steigendem Volumenbruch von $q_{max} \approx 1,8$ für $\phi=0,44-0,49$ zu $q_{max} \approx 2,2$ für $\phi = 0,58-0,63$ zunimmt, was durch die dichtere Packung der Partikel erklärt wird. Um kleine Ände-

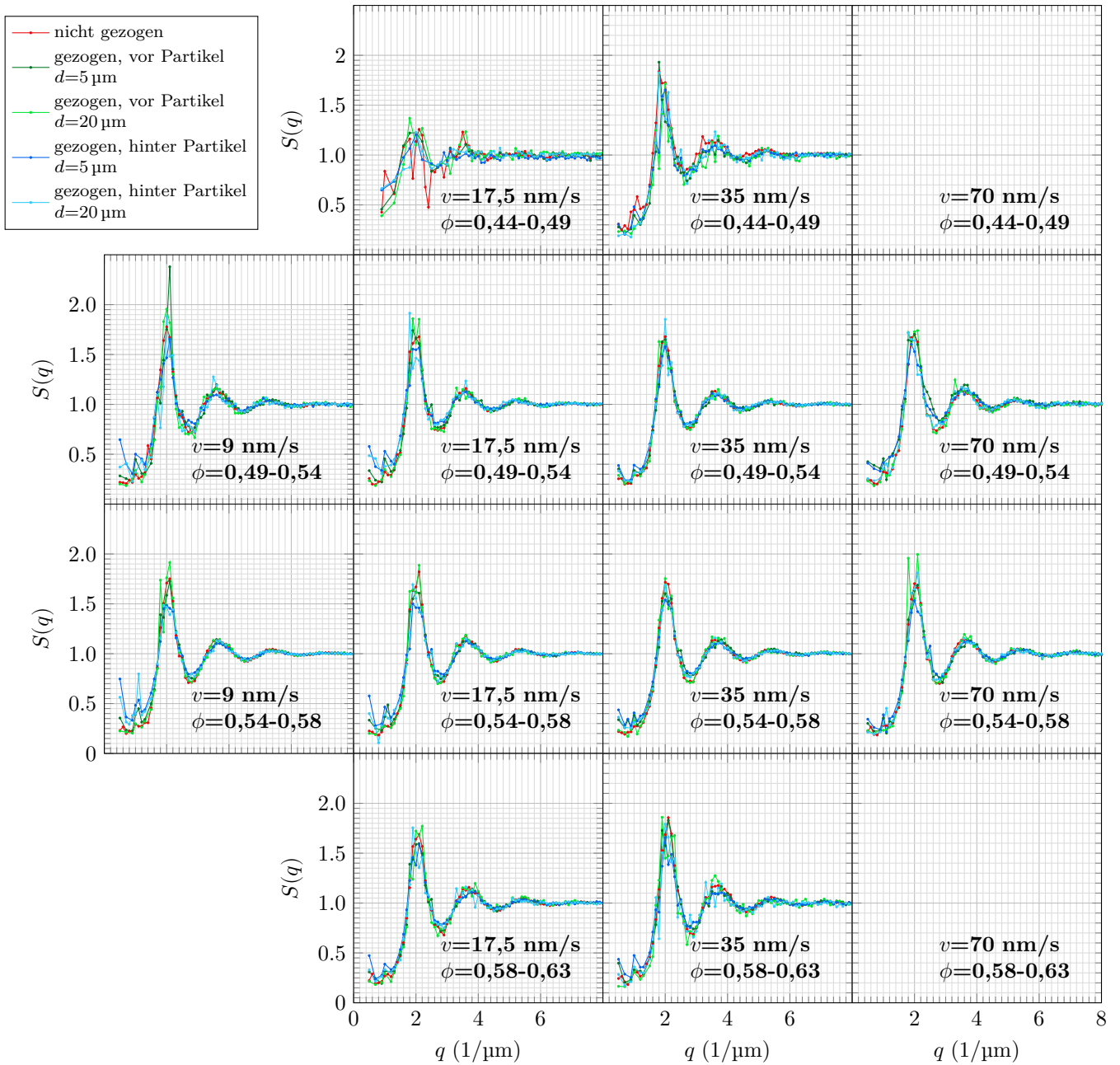


Abbildung 74 Strukturfaktor vor und während eines Zugexperiments. Während des Zugexperiments wurde ein Bereich vor und hinter dem Zugpartikel betrachtet. Zur näheren Erläuterung siehe Abbildung 73.

rungen der Strukturfaktorpeaks aufzulösen und die schlechte Statistik zu kompensieren, wurde der erste und der zweite Peak mit einer Gaußfunktion gefittet, welche von folgender Form ist:

$$f(q) = A \cdot \exp\left(-\frac{(q - q_{max})^2}{2\sigma^2}\right) + 0,6 \quad (57)$$

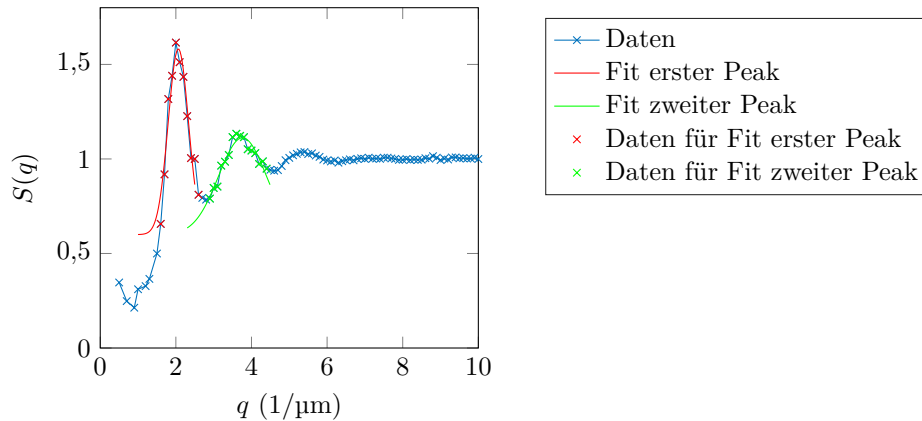


Abbildung 75 Zum Verdeutlichen, wie die Peaks der Strukturfaktoren mit einem Fit bestimmt wurden, ist der durchschnittliche Strukturfaktor innerhalb eines würfelförmigen Volumens der Kantenlänge $12\ \mu\text{m}$ für $\phi = 0,54-0,58$ und $v=35\ \text{nm/s}$ bei der Position ($x=+10\ \mu\text{m}$, $y=-10\ \mu\text{m}$) dargestellt. Die rote und die grüne Kurve sind Fits des ersten und des zweiten Peaks mit einer Gaußkurve (siehe Gl. 57).

In Abbildung 75 ist ein Fit als Beispiel dargestellt. Die Fitparameter in Abhängigkeit der Positionen der würfelförmigen Volumens sind in Abbildung 76 und 77 abgebildet. Betrachtet man die Parameter des Fits des ersten Strukturfaktorpeaks, ist zu sehen, dass in der Nähe des Tracerpartikels die Peakhöhe erniedrigt und die Breite σ des Peaks breiter ist. Eine eindeutige Änderung der Peakposition q_{max} um den Tracerpartikel ist nicht zu beobachten, es ist nun aber deutlich zu erkennen, dass q_{max} zu höheren Volumenbrüchen zunimmt. Ein eindeutiger Einfluss der Geschwindigkeit ist nicht auszumachen. Für den zweiten Strukturfaktorpeak ist ebenfalls zu erkennen, dass um den Tracerpartikel die Peakhöhe etwas niedriger und die Breite des Peaks breiter ist. Der Effekt ist allerdings nicht so deutlich wie beim ersten Strukturfaktorpeak. Zusätzlich ist zu erkennen, dass mit höheren Geschwindigkeiten tendenziell die Höhe des zweiten Strukturfaktorpeaks um den Tracerpartikel zunimmt. Die Struktur der Probe ändert sich also nur lokal, während über längere Distanzen keine eindeutigen Effekte festzustellen sind.

Berechnungen mit Hilfe der Percus-Yevick Näherung [149] zeigen für Suspensionen aus harten Kugeln mit sinkendem Volumenbruch eine Verschiebung des ersten Peaks des Struktur factors zu niedrigeren Wellenzahlen und eine Abnahme der Stärke der Oszillationen des Struktur factors. Auch für molekulare Gläser ist dieses Verhalten zu beobachten, so zum Beispiel beim Schmelzen von Jadeit Glas [150]. Eine Verschiebung des ersten Strukturfaktorpeaks konnte in dieser Untersuchung nicht eindeutig festgestellt werden. Wenn ein solcher Effekt vorkommen sollte, wäre er so klein, dass er im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festgestellt wurde. Eine Abnahme der Stärke der Oszillationen des Struktur factors konnte jedoch ebenfalls beobachtet werden. Mit diesem Wissen könnten die Ergebnisse dieser Arbeit auch so interpretiert werden, dass das Glas durch den Zug des Partikels zwar nicht lokal aufgeschmolzen wird, aber eventuell kurzzeitig in einen Zustand übergeht, der einer Schmelze strukturell ähnelt.

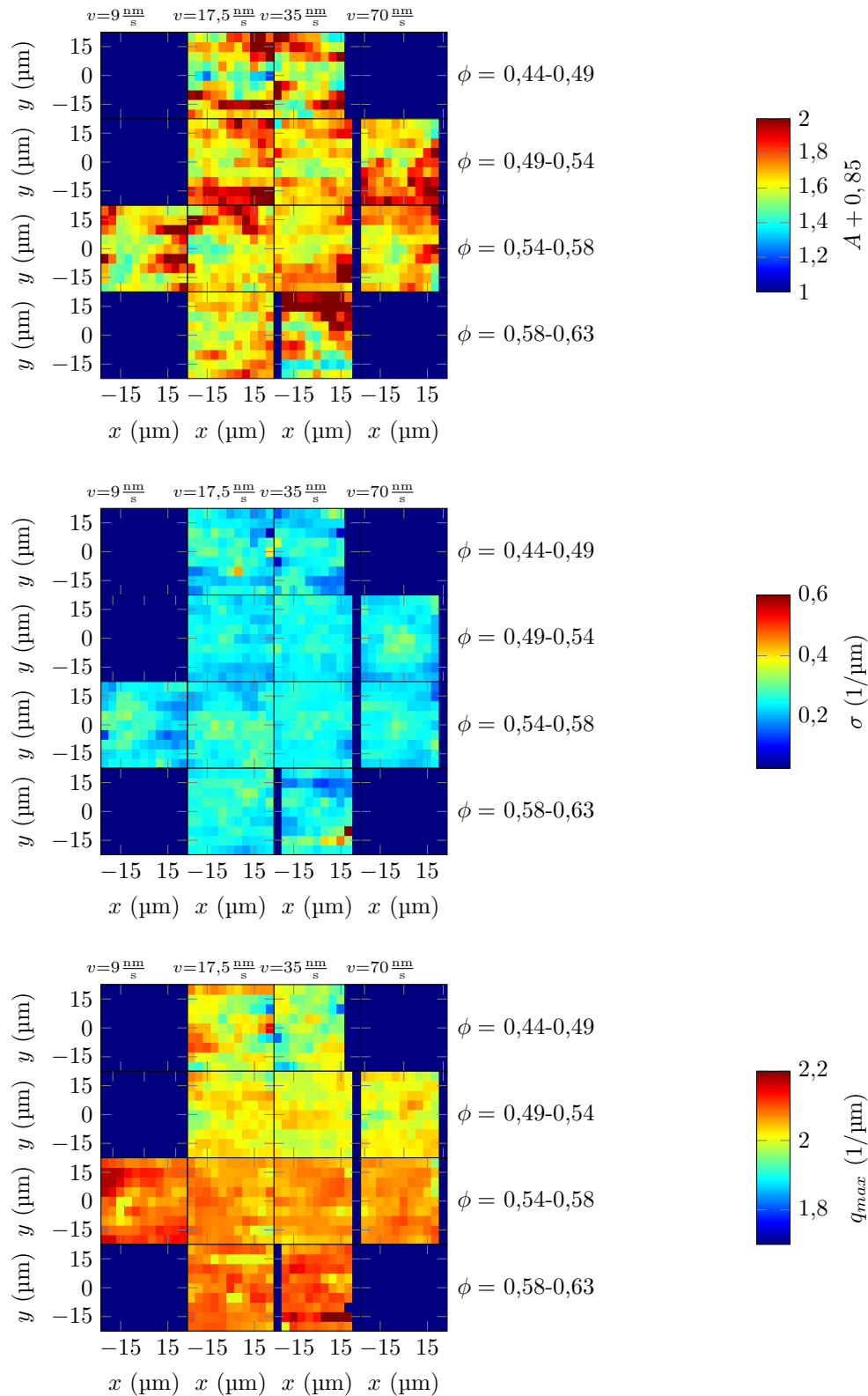


Abbildung 76 Der lokale Strukturfaktor wurde von Badpartikeln bestimmt, welche sich in würfelförmigen Volumen mit Kantenlänge $12 \mu\text{m}$ befinden, während der Tracerpartikel bewegt wurde. Die Position der Volumen in der xy -Ebene ist in Abhängigkeit des Abstands zum Tracerpartikel angegeben. Es wurde der erste Strukturfaktorpeak mit einer Gaußfunktion, wie sie in Gleichung 57 beschrieben ist, gefittet (siehe Abb. 75). Die Fitparameter sind für die jeweiligen Positionen der Volumen dargestellt.

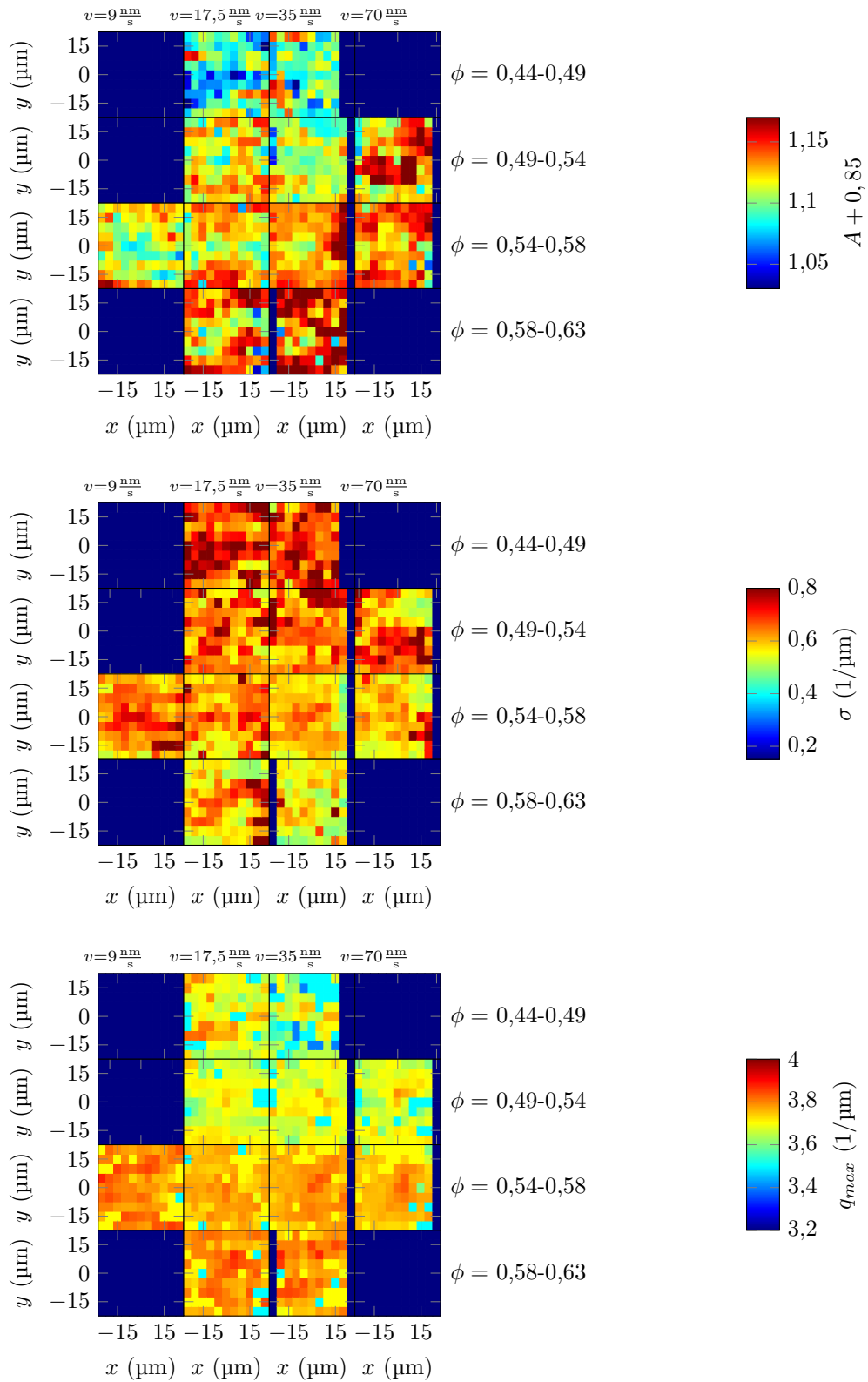


Abbildung 77 Der lokale Strukturfaktor wurde von Badpartikeln bestimmt, welche sich in würfelförmigen Volumen mit Kantenlänge $12 \mu\text{m}$ befinden, während der Tracerpartikel bewegt wurde. Die Position der Volumen in der xy -Ebene ist in Abhängigkeit des Abstands zum Tracerpartikel angegeben. Es wurde der zweite Strukturfaktorpeak mit einer Gaußfunktion gefittet (siehe Abb. 75). Die Fitparameter sind für die jeweiligen Positionen der Volumen dargestellt.

5.5 Verschiebungsfeld und Verzerrungstensor

Im Folgenden wird untersucht, wie der Tracerpartikel die Umgebung verformt. Hierfür wird das Verschiebungsfeld der Badpartikel betrachtet, später wird damit das Verzerrungsfeld berechnet. Eine Verschiebung \vec{u} ist folgendermaßen definiert [151, S. 1]:

$$\vec{u}(t + \Delta t) = \vec{x}(t + \Delta t) - \vec{x}(t)$$

Dabei ist \vec{x} die Position eines Partikels zum Zeitpunkt t . Δt ist das Zeitintervall, in dem die Verschiebung stattfindet. Über das Verschiebungsfeld lässt sich der Verzerrungstensor (*Englisch*: strain tensor) berechnen, welcher anzeigt, wie ein Volumenelement deformiert wurde [151, S. 2]:

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \quad (58)$$

Die Diagonalelemente von ε sind ein Maß für die Kompression bzw. Dehnung, die Nebendiagonalelemente ein Maß für die Scherung des Volumenelements in die jeweilige Richtung. Für kleine Deformationen kann der letzte Term von Gleichung 58 vernachlässigt werden:

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (59)$$

In dieser Arbeit werden zwei Verfahren zur Berechnung des Verzerrungstensors verwendet. Eine Methode wurde von Falk und Langer vorgestellt [152]. Sie ermöglicht es, für jeden einzelnen Partikel ein Verzerrungsfeld zu berechnen. In folgender Gleichung wird hierfür die nicht affine Verschiebung D_{min}^2 minimiert, ein Maß für die Abweichung vom linearen elastischen Verhalten:

$$D_{min}^2(t, \Delta t) = \sum_n \sum_i \left(x_n^i(t) - x_0^i(t) - \sum_j (\delta_{ij} + \varepsilon_{ij}) \cdot [x_n^j(t - \Delta t) - x_0^j(t - \Delta t)] \right)^2 \quad (60)$$

Das ε_{ij} , welches D_{min}^2 minimiert, ist dann der lokale lineare Verzerrungstensor. Die Summe in Gleichung 60 geht über alle Partikel, die sich innerhalb eines kugelförmigen Volumens befinden. Der Mittelpunkt dieses Volumens ist die Position $x_0(t)$ des jeweiligen Partikels, der Radius des Volumens ist R . Zur Berechnung nach dieser Methode können verschiedene Parameter gewählt werden. Zwei der Parameter wurden getestet. Einerseits wurde ausprobiert, ob man ein besseres Ergebnis erzielen kann, wenn zur Berechnung von $x_0(t)$ ein Durchschnittswert über mehrere Zeitschritte genommen wird, um den Einfluss kleiner Fluktuationen von $x_0(t)$ auf das Endergebnis zu verringern. AV sei im Folgenden die Anzahl der für den Durchschnitt benötigten Zeitschritte. Andererseits wurden verschiedene Radien R verglichen. Ein Test der Parameter ist im Anhang in

Abbildung 95 und 96 zu finden. Aufgrund dieses Tests wurde entschieden, die Parameter $AV=1$ und $R=5\ \mu\text{m}$ zu verwenden.

Die andere Methode zur Berechnung des Verzerrungstensors ist die Methode von Goldenberg et al. [153]. Sie liefert eine für jeden Punkt im Raum definierte, differenzierbare Funktion des Geschwindigkeitsfeldes:

$$\vec{v}(\vec{x}, t) = \frac{\vec{p}(\vec{x}, t)}{\rho(\vec{x}, t)} = \frac{\sum_i m_i \vec{v}_i(t) \cdot \phi[\vec{x} - \vec{x}_i(t)]}{\sum_j m_j \phi[\vec{x} - \vec{x}_j(t)]} \quad (61)$$

m ist die Masse eines Partikels, ϕ ist eine sogenannte Coarsegrain Funktion. Diese sorgt dafür, dass der Wert (in diesem Fall der Impuls p) des Partikels nicht diskret an einem Punkt vorhanden ist, sondern mit zunehmendem Abstand zur Partikelposition differenzierbar immer schwächer wird. In unserem Fall ist ϕ eine dreidimensionale Gaußfunktion. Goldenberg et al. berechnen über eine zeitliche Integration damit das „Coarsegrained“ Verschiebungsfeld. Da die binäre Verteilung und die Polydispersität der Partikel dieser Arbeit einen Rückschluss auf die Masse der Partikel nur ermöglichen, wenn der Radius der Partikel bekannt ist, wurde eine leicht abgewandelte Version von Gleichung 61, ohne die Berücksichtigung der Masse m , angewandt. Aufgrund der nicht allzu breiten Partikelverteilung, sollte für diese Abwandlung keine große Abweichung zu erwarten sein. Anstatt der Geschwindigkeit wird außerdem gleich das „Coarsegrained“ Verschiebungsfeld berechnet:

$$\vec{u}(\vec{x}, t, \Delta t) = \frac{\sum_i \vec{u}_i(t, \Delta t) \phi[\vec{x} - \vec{x}_i(t)]}{\sum_j \phi[\vec{x} - \vec{x}_j(t)]} \quad (62)$$

$\vec{u}_i(t, \Delta t)$ ist die Verschiebung des i -ten Partikels. Mit Hilfe von Gleichung 59 und der Funktion für das Verschiebungsfeld, lässt sich somit das Verzerrungsfeld berechnen. Es gibt auch bei dieser Methode optimale Parameter, welche herausgefunden werden müssen. Getestet wurde der Einfluss der Breite σ der gaußförmigen Coarsegrainfunktion. Ebenfalls wurde die Anzahl AV der gemittelten Zeitschritte zur Bestimmung der mittleren Partikelposition $x_i^0(t) = \frac{1}{AV} \sum_{j=0}^{AV-1} x_i(t - \delta t \cdot j)$ getestet, welche zur Berechnung der Verschiebung $u_i(t, \Delta t) = x_i(t + \Delta t) - x_i^0(t)$ verwendet wird. δt ist hierbei der kleinstmögliche Zeitschritt. Die Ergebnisse des Parametertests sind im Anhang in Abbildung 97 und 98 dargestellt. Als beste Parameter wurden $AV=1$ und $\sigma=4\ \mu\text{m}$ ausgewählt.

Ideale theoretische Fälle

Zur Einordnung der Ergebnisse wird nun auf zwei theoretische Spezialfälle eingegangen. Der erste Spezialfall ist der einer bewegten Kugel in einer idealen, inkompressiblen Flüssigkeit. Das Geschwindigkeitsfeld der Flüssigkeit \vec{v} wird durch folgende Formel beschrieben [154, S. 21]:

$$\vec{v}(\vec{r}) = \frac{R^3}{2r^3} \left[3\vec{n}(\vec{u} \cdot \vec{n}) - \vec{u} \right] \quad (63)$$

\vec{u} ist die Geschwindigkeit einer Kugel mit Radius R in der Flüssigkeit. r ist der Abstand zum Ursprung des Koordinatensystems, welcher in der Mitte der Kugel liegt. \vec{n} ist ein Einheitsvektor in die Richtung von \vec{r} . Das Geschwindigkeitsfeld ist in Abb. 78 dargestellt. Aus dem Geschwindigkeitsfeld lässt sich mit folgender Formel der Verzerrungstensor $\varepsilon(\vec{r}, t)$ berechnen [155]:

$$\varepsilon(\vec{r}, t) = \int_{t_0}^{t_0+t} dt' \frac{1}{2} \left(\nabla \vec{v}(\vec{r}, t') + (\nabla \vec{v}(\vec{r}, t'))^\top \right) \quad (64)$$

Die Werte von $\varepsilon(\vec{r}, t)$ sind in Abb. 81 dargestellt.

Der zweite theoretische Spezialfall ist eine Punktkraft, welche auf ein rein elastisches Medium wirkt. Das Verschiebungsfeld \vec{u} wird durch folgende Formel beschrieben [151, S. 32]:

$$\vec{u}(\vec{r}) = \frac{1 + \sigma}{8\pi E(1 - \sigma)} \frac{(3 - 4\sigma)\vec{F} + \vec{n}(\vec{F}\vec{n})}{r} \quad (65)$$

σ ist die Poissonzahl des jeweiligen Mediums, E ist der Elastizitätsmodul. Die Punktkraft setzt am Ursprung des Koordinatensystems an. r ist der Abstand zum Ursprung des Koordinatensystems, \vec{n} ist ein Einheitsvektor in die Richtung von \vec{r} . In Abbildung 79 ist ein solches Verschiebungsfeld dargestellt. Mit Gleichung 59 lässt sich damit der Verzerrungstensor berechnen. Er ist in Abb. 82 zu sehen.

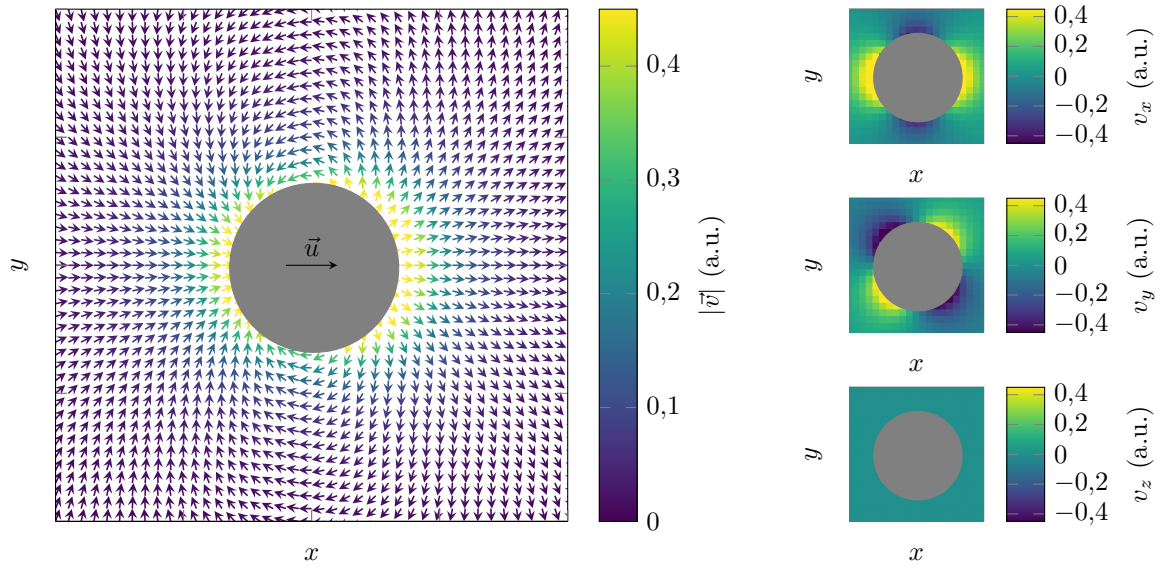


Abbildung 78 Mit Gleichung 63 berechnetes Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}(x, y, z = 0)$ einer inkompressiblen, idealen Flüssigkeit um eine mit konstanter Geschwindigkeit u bewegte Kugel.

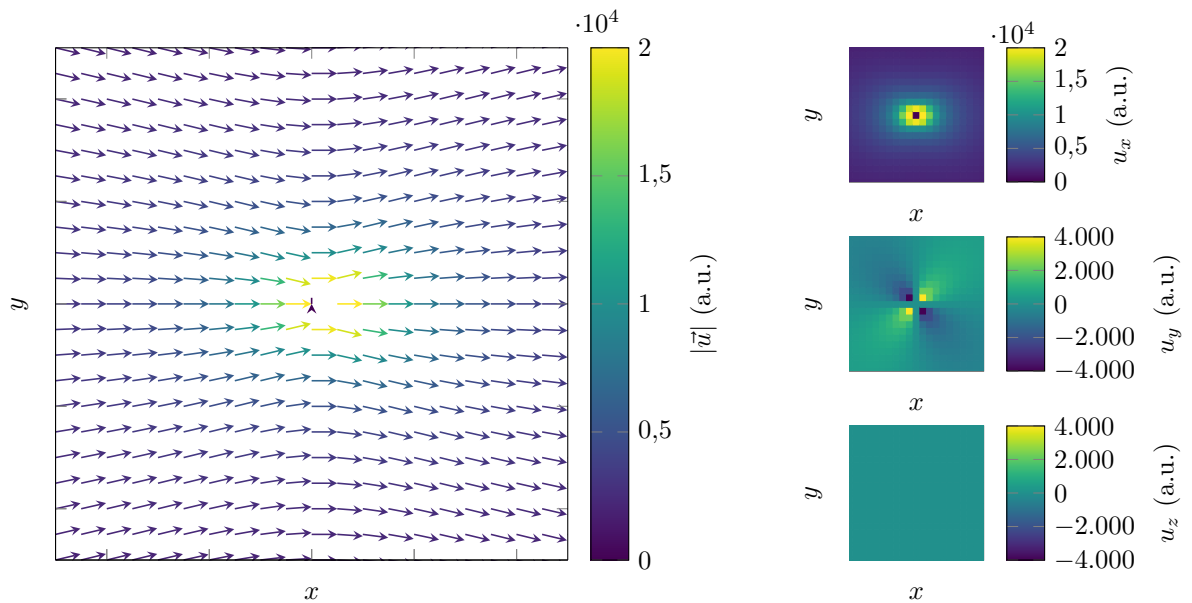


Abbildung 79 Verschiebungsfeld $\vec{u}(x, y, z = 0)$ einer Punktkraft, welche am Ursprung auf ein rein elastisches Medium in Richtung positiver x -Werte wirkt. Zur Berechnung wurde in Gleichung 65 $\sigma = 0,35$ und $E = 5,0 \mu\text{Pa}$ gewählt. Dies entspricht Werten von kolloidalen Gläsern, siehe Referenz [156] und [157].

Vergleich von Theorie und Experiment

Im Folgenden werden die letzten beiden besprochenen theoretischen Fälle mit den experimentellen Daten verglichen. Die experimentellen Verzerrungstensoren wurden mit der Methode von Falk und Langer und mit der Methode von Goldenberg et al. ausgewertet. Die Daten stammen von Messungen mit einem Volumenbruch zwischen $\phi=0,54$ und $\phi=0,58$, bei denen der Tracerpartikel mit 35 nm/s gezogen wurde.

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 81-84 für $z = 0$ zu sehen. Es sind Gemeinsamkeiten, aber auch Unterschiede zwischen den beiden Theorien zu erkennen. So ist bei den Elementen ε_{22} , ε_{33} , ε_{13} und ε_{23} die gleiche Symmetrie zu beobachten. Bei der Theorie für eine ideale Flüssigkeit ist das Verhalten der Elemente ε_{11} und ε_{12} in x -Richtung ähnlich zur Theorie eines elastischen Mediums. In y -Richtung existieren allerdings zusätzliche Merkmale, welche bei einem rein elastischen Medium nicht vorkommen. Die beiden experimentellen Methoden liefern, bis auf einen kleinen Unterschied, vergleichbare Ergebnisse, allerdings nur dann, wenn unterschiedliche Werte für Δt verwendet werden. Das mit der Methode von Falk und Langer erhaltene Verzerrungstensorelement ε_{22} zeigt vor dem Tracerpartikel zwei in schwarz dargestellte Merkmale, welche bei der Methode von Goldenberg et al. nicht sichtbar sind. Vergleicht man die Theorie mit den experimentell erhaltenen Werten, so fällt auf, dass die Theorie einer Punktkraft, welche auf ein rein elastisches Medium wirkt, überraschend gut mit den experimentell ermittelten Ergebnissen übereinstimmt. Weiterhin fällt auf, dass die Verzerrung bei dem Experiment langsamer abfällt, was durch den Coarsegrainradius von $\sigma = 4 \mu\text{m}$ erklärt wird, da durch ihn Details verschmiert werden. Der Vollständigkeit halber sind auch die mit der Methode nach Goldenberg et al. ermittelten Verschiebungsfelder, mit denen die Verzerrungsfelder berechnet wurden, in Abbildung 80 dargestellt. Auch hier lässt sich eine Übereinstimmung mit der von der Theorie für ein rein elastisches Medium vorhergesagten Verschiebungen (vergl. Abb. 82) feststellen. Der Vergleich von Theorie und Experiment lässt den Schluss zu, dass sich die untersuchten kolloidalen Suspensionen in der Nähe des Partikels für kurze Zeiten eher elastisch als viskos verhalten.

Anderson et. al [9] beschreiben ein sehr ähnliches Experiment. Ihre Probe bestand aus $3,1 \mu\text{m}$ großen PMMA Partikeln in CHB/*trans*-Decalin mit einem Volumenbruch von ca. $\phi=0,49$. Dort wurde ein magnetischer Partikel mit einer konstanten Kraft über eine geringe Distanz ausgelenkt und es wurde das Verschiebungsfeld der Badpartikel untersucht. Bei einem Vergleich des Verschiebungsfeldes mit dem Verschiebungsfeld einer Punktkraft in einem rein elastischen Medium waren nur kleine Abweichungen von dem Modell feststellbar. Der wesentliche Unterschied des Experiments von Anderson et. al zu dem Experiment dieser Arbeit besteht darin, dass der Tracerpartikel bei ihnen nur über eine kleine Distanz ausgelenkt wird, da die Kraft nicht ausreicht, um den Partikel durch die Probe zu ziehen. Das Modell einer Punktkraft, welche auf ein rein elastisches Medium wirkt, scheint für solch kleine Auslenkungen noch besser geeignet zu sein, da hier das Material im Gegensatz zu dieser Arbeit nicht plastisch verformt wird. Es ist demnach erstaunlich, trotz der in dieser Arbeit stattfindenden plastischen Verformung, in großen Teilen Übereinstimmung mit der Theorie zu beobachten. Dass dennoch so gute Übereinstimmung zu beobachten ist, könnte daran liegen, dass für kurze Zeiten nur auf kleinen Distanzen plastische Verformung stattfindet und sich für mittlere und große Distanzen elastisches Verhalten einstellt.

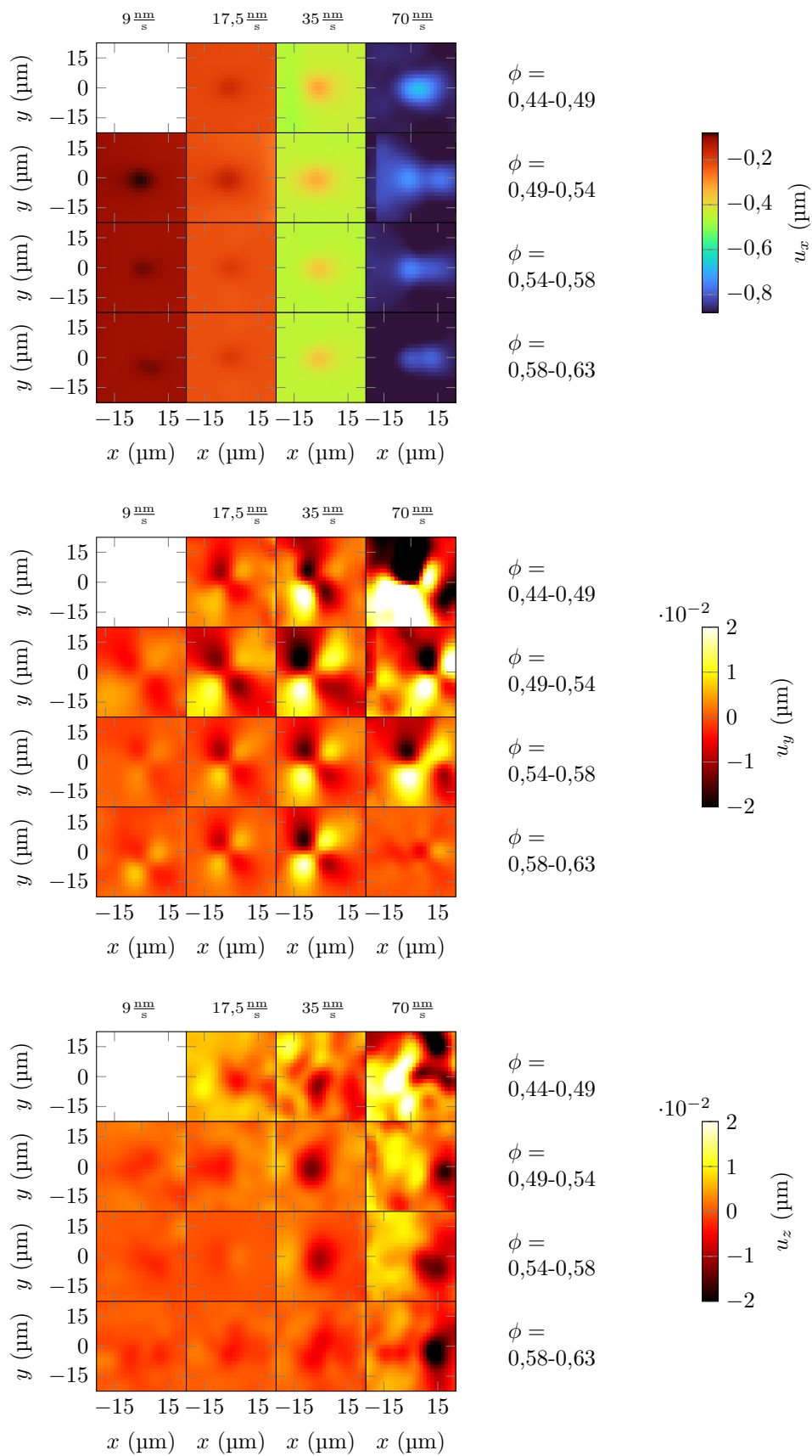


Abbildung 80 x -, y - und z -Komponente des Verschiebungsfeldes u für $\Delta t = 16 \text{ s}$.

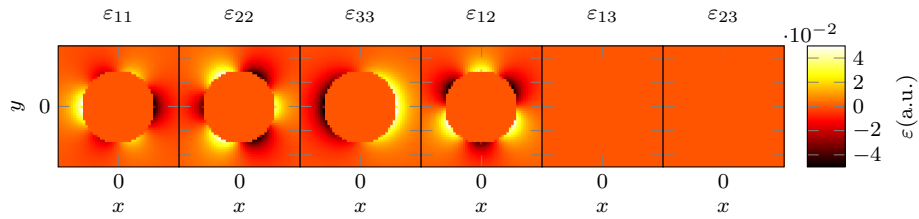


Abbildung 81 Mit Gleichung 63 und 64 berechneter Verzerrungstensor einer inkompressiblen, idealen Flüssigkeit um eine mit konstanter Geschwindigkeit u bewegte Kugel.

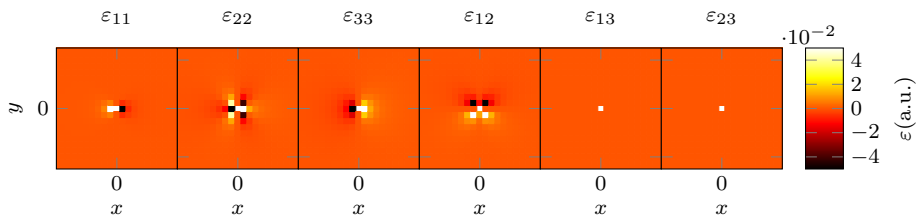


Abbildung 82 Die Werte des Verzerrungstensors eines rein elastischen Mediums, auf das am Ursprung eine Punktkraft in Richtung positiver x -Werte wirkt. Zur Berechnung wurde in Gleichung 65 $\sigma = 0,35$ und $E = 5,0 \mu\text{Pa}$ gewählt. Dies entspricht Werten von kolloidalen Gläsern, siehe Referenz [156] und [157].

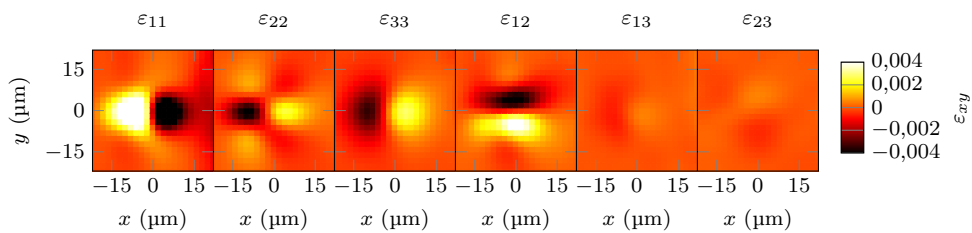


Abbildung 83 Durchschnittswerte der einzelnen Elemente des Verzerrungstensors $\varepsilon(\Delta t = 8 \text{ s})$ aller Messungen mit $v = 35 \text{ nm/s}$ und $\phi = 0,54-0,58$, im mitbewegten Bezugssystem berechnet mit der Methode von Goldenberg et al. [153].

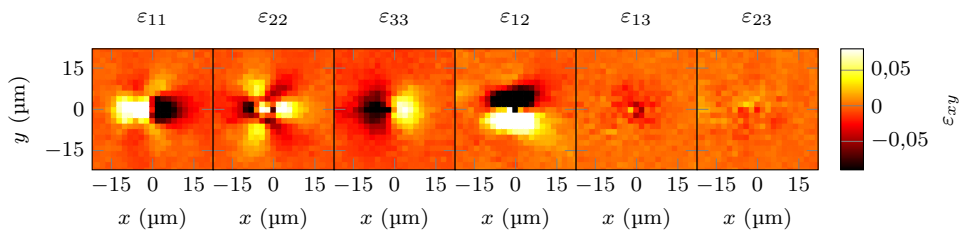


Abbildung 84 Verzerrungstensor $\varepsilon(\Delta t = 105 \text{ s})$ im mitbewegten Bezugssystem berechnet mit der Methode von Falk und Langer [152]. Durchschnittswerte aller Proben mit $v = 35 \text{ nm/s}$ und $\phi = 0,54-0,58$.

Weitere Beobachtungen

Die Verzerrung der Umgebung ist ungefähr noch 5 Partikeldurchmesser vom Tracerpartikel entfernt detektierbar. Dies ist zum Beispiel gut in Abbildung 86 zu sehen, in der die Badpartikel mit der nicht affinen Verschiebung D_{min}^2 farbmarkiert wurden. In der Abbildung sind einige Zeitschritte dargestellt, um die zeitliche Entwicklung der Verzerrung während eines Zugexperiments abzubilden. Es ist zu erkennen, dass die Probe auch noch einige Partikeldurchmesser vom Tracerpartikel entfernt irreversibel verformt wird. Man sieht dies daran, dass nachdem sich der Tracerpartikel wieder von den Badpartikeln entfernt hat, die hohen Werte von D_{min}^2 nicht wieder die ursprünglichen Werte annehmen. Außerdem ist bei der Darstellung, bei der Δt konstant ist, zu beobachten, dass die Verzerrung nicht isotrop ist und sich von Zeitschritt zu Zeitschritt in einem gewissen Umfang unterscheidet (siehe auch die im Anhang zu findende Darstellung der Tensorelemente von ε in Abbildung 99 bis 101). Die Ursache für diese un stetige Verzerrung könnte an einer auf kleinen Skalen wechselhaften Struktur der Probe liegen. Für weiterführende Forschung könnte es interessant sein, eine Verbindung zwischen diesen strukturellen Variationen zur dynamischen Heterogenität zu überprüfen.

Weiterhin wurde untersucht, wie der Verzerrungstensor von dem Zeitintervall Δt abhängt. Δt ist der zeitliche Abstand zwischen zwei Punkten einer Badpartikeltrajektorie, aus denen die Verschiebung u berechnet wird, welche wiederum zur Berechnung des Verzerrungsfeldes dient. Es wird damit also die zeitliche Entwicklung der Verzerrung betrachtet und es kann festgestellt werden, wie sich Verzerrungen vom Tracerpartikel aus ausbreiten. Anhand der in Abbildung 85 gezeigten Durchschnittswerte von ε ist zu erkennen, dass sich das Verzerrungsfeld mit Δt ändert. Die größte Änderung vollzieht sich für kleine Zeiten. Zwischen $\Delta t = 8$ s und 41 s ändert sich die Form des Verzerrungsfeldes. Für die Elemente ε_{22} und ε_{33} ist für $\Delta t = 8$ s nur hinter dem Tracerpartikel eine Verzerrung zu beobachten, ab $\Delta t = 41$ s ändert sich die Form der Verzerrung nicht mehr, breitet sich aber bis ca. $\Delta t = 170$ s weiter aus. Für größere Werte von Δt ist keine Veränderung mehr zu beobachten. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass der Tracerpartikel eine Spannung in der viskoelastischen Probe erzeugt. In einer viskoelastischen Flüssigkeit relaxiert eine Spannung mit der Zeit, sodass sich die Verzerrung immer weniger ändert. Ab $\Delta t = 170$ s ist die Spannung soweit relaxiert, dass sich die Verzerrung nicht mehr merklich ändert.

Der Einfluss der verschiedenen Tracerpartikelgeschwindigkeiten und Volumenbrüche ist für das Verschiebungsfeld in Abbildung 80 und für das Verzerrungsfeld in Abbildung 87 und 88 dargestellt. Generell nimmt die Amplitude der Verschiebung und Verzerrung mit steigendem Volumenbruch leicht zu und mit zunehmender Tracerpartikelgeschwindigkeit deutlich zu. Für die kleineren Geschwindigkeiten bis 35 nm/s scheint sich die Symmetrie nicht zu ändern, für die größte Geschwindigkeit ist bei der Methode von Goldenberg et al. (Abb. 87) teilweise abweichendes Verhalten festzustellen. Für diese Messungen ist die Statistik leider am kleinsten gewesen, sodass hier mit großer Wahrscheinlichkeit Artefakte zu sehen sind, denn mit der Methode von Falk und Langer (Abb. 88) sind diese Effekte nicht zu beobachten.

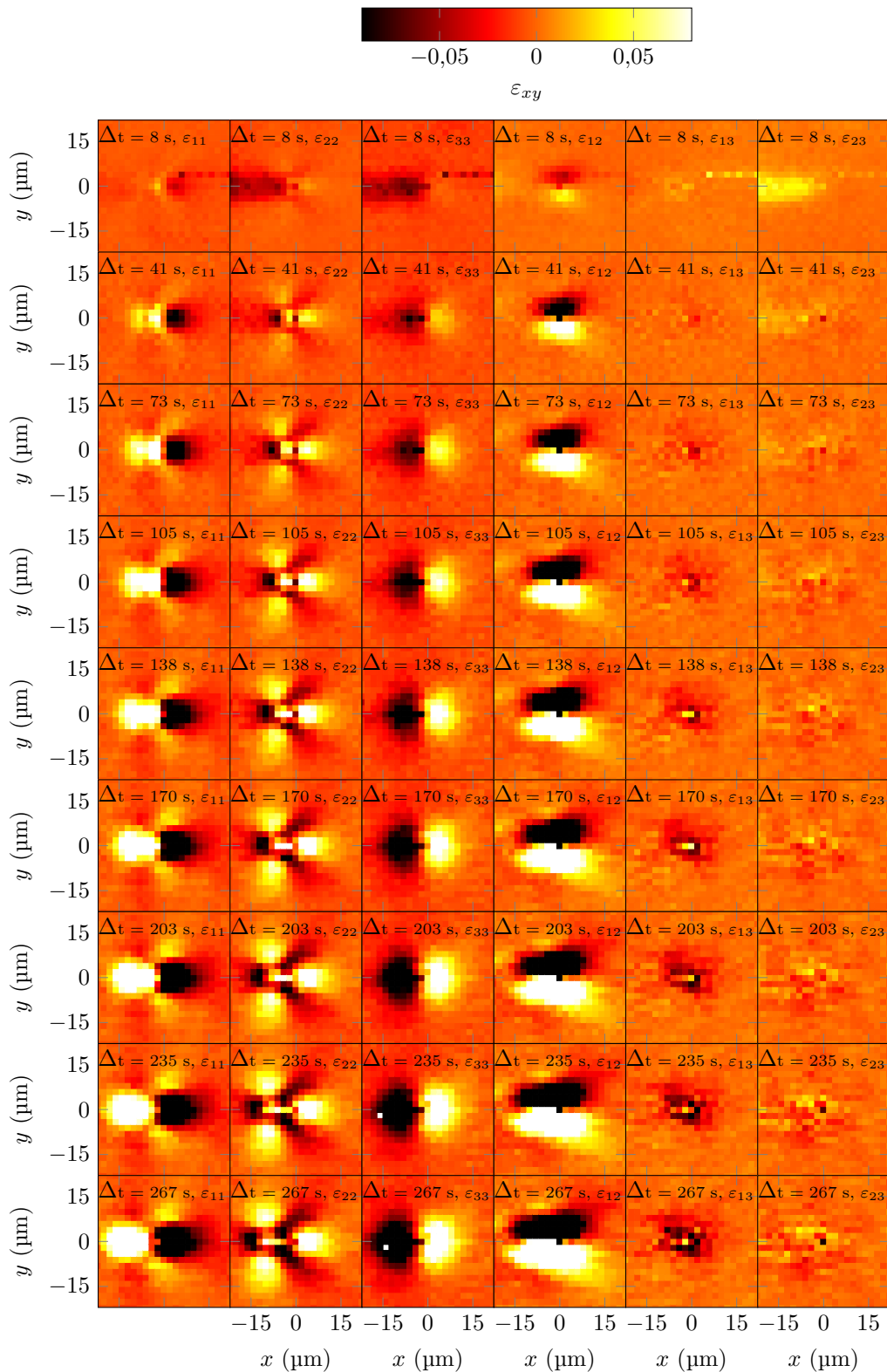


Abbildung 85 Über den gesamten Zeitraum des Zuges ermittelte Durchschnittswerte des Verzerrungstensors ε nach Falk und Langer ($v=35$ nm/s und $\phi=0,54-0,58$). Sowohl die Partikelpositionen als auch die Berechnung von ε erfolgte im mitbewegten Bezugssystem. Es wird die zeitliche Entwicklung nach Δt dargestellt.

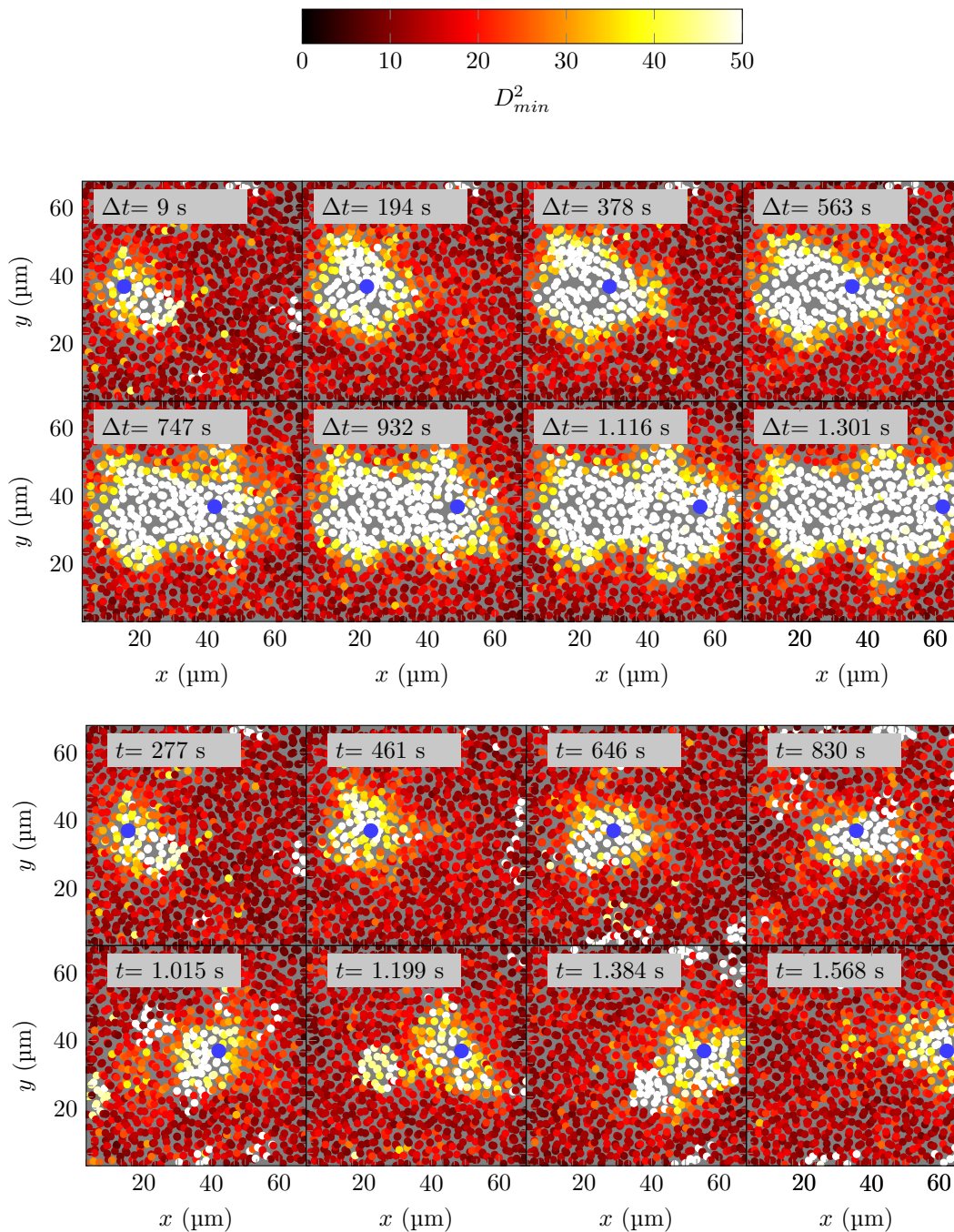


Abbildung 86 Als Beispiel für die nicht affine Verschiebung D_{min}^2 ist hier ein Zugexperiment im ortsfesten Bezugssystem zu sehen (Probe 18, Zugversuch25, $\phi=0,58$ und $v=35 \text{ nm/s}$). Dargestellt sind Badpartikel, welche in z -Richtung $\pm 5 \mu\text{m}$ von der z -Position des Tracerpartikels abweichen. Der Tracerpartikel ist der blaue Punkt. **Oberes Bild:** Δt nimmt zu. D_{min}^2 bezieht sich immer auf den Zeitpunkt $t=277 \text{ s}$. Die nicht verschwindenden, hohen Werte von D_{min}^2 zeigen an, dass das Ziehen des Partikels eine irreversible Veränderung der Probenstruktur in einem Radius von ungefähr 5 Partikeldurchmessern um den Tracerpartikel zur Folge hat. **Unteres Bild:** $\Delta t = 9,22 \text{ s}$ ist fest und t variiert. D_{min}^2 bezieht sich immer auf einen Zeitschritt, der $9,22 \text{ s}$ zurückliegt. Es ist zu erkennen, dass die Verformung der Probe von Zeitschritt zu Zeitschritt unterschiedlich ist.

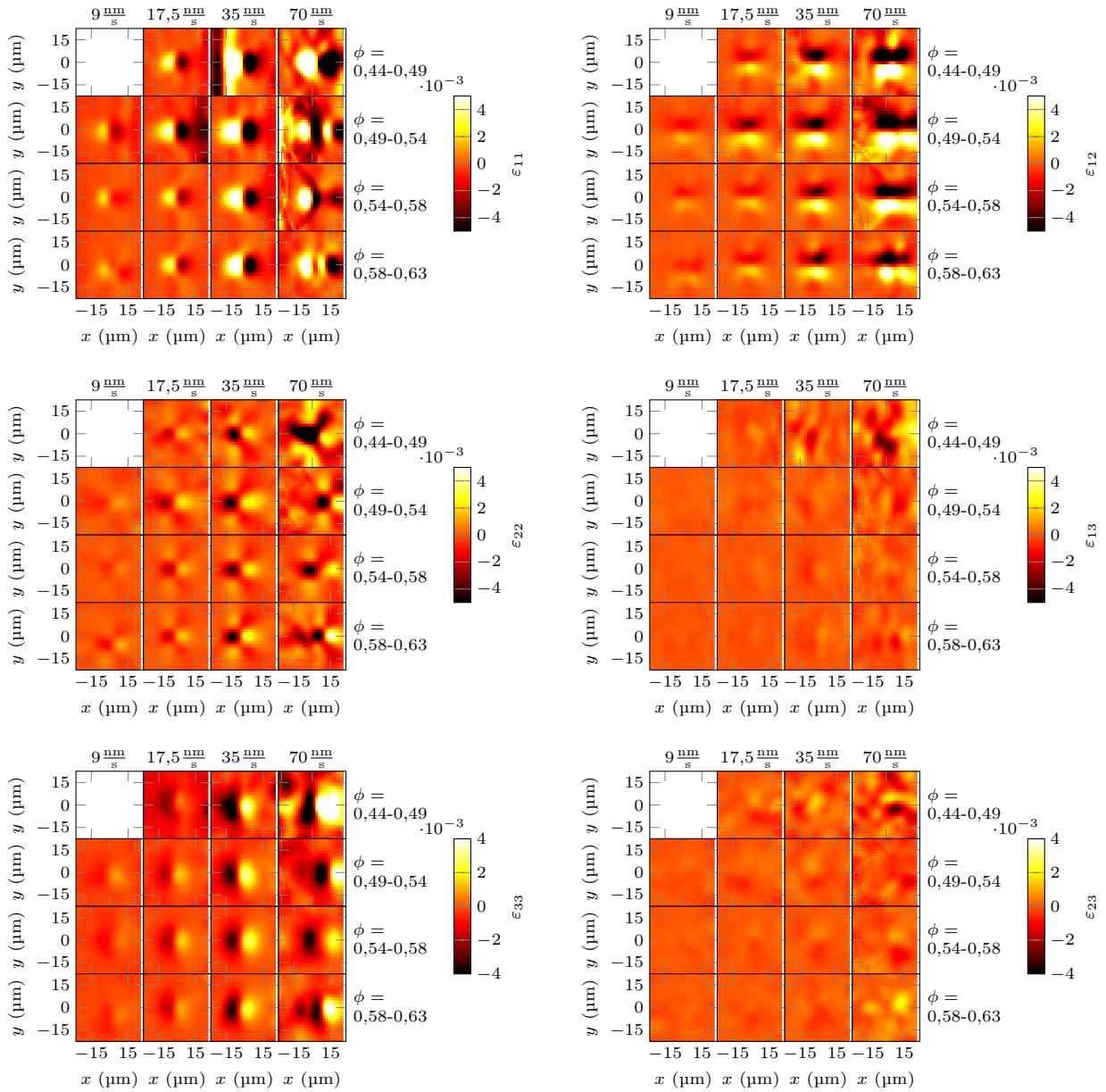


Abbildung 87 Elemente des Verzerrungstensors ε in Abhängigkeit der Tracerpartikelgeschwindigkeit v und des Volumenbruchs ϕ berechnet nach der Methode von Goldenberg et al. .

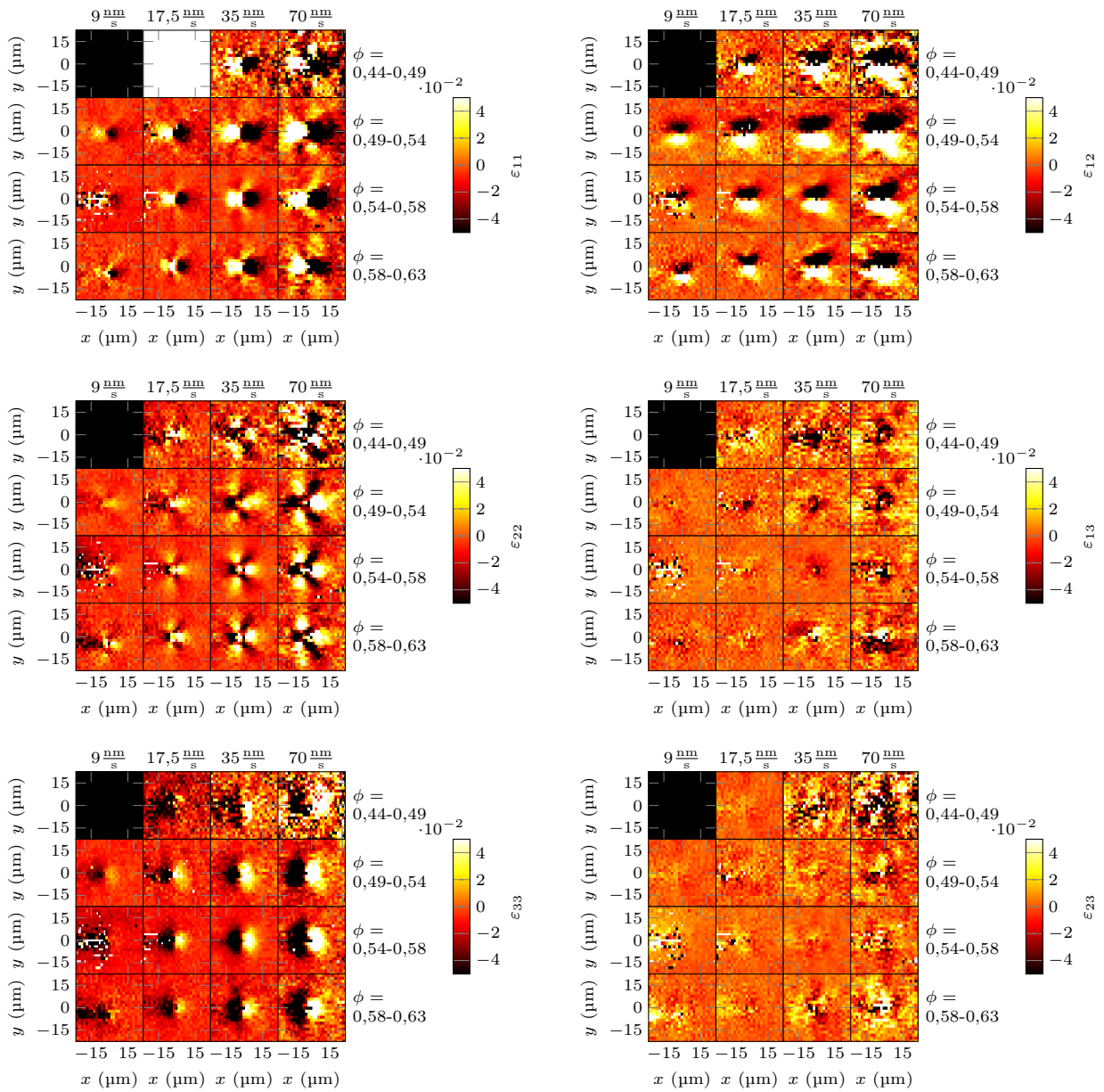


Abbildung 88 Elemente des Verzerrungstensors ε in Abhängigkeit der Tracerpartikelgeschwindigkeit v und des Volumenbruchs ϕ berechnet nach der Methode von Falk und Langer.

5.6 MSD und MD

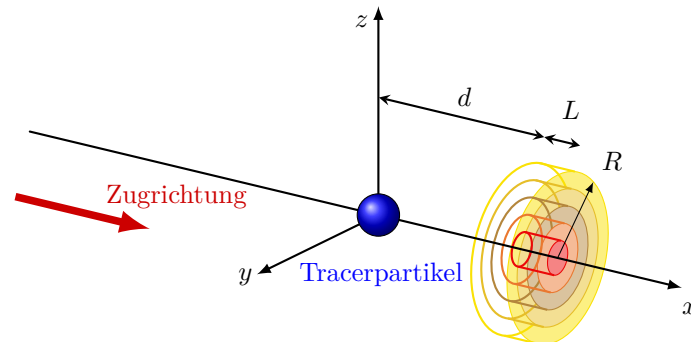


Abbildung 89 Der Tracerpartikel wird entlang der x -Achse gezogen. Für die Analyse der Badpartikel werden diese nach ihrer Position eingeteilt. Dafür werden Ringsegmente verwendet, wie in der Grafik gezeigt. Die Ringsegmente werden durch einen äußeren Radius R , eine Länge L und den x -Abstand d zum Tracerpartikel beschrieben. Es gilt für alle Berechnungen in dieser Arbeit $L=1\ \mu\text{m}$ und die Dicke eines Ringsegments ist immer $2,5\ \mu\text{m}$.

In diesem Abschnitt wird die Dynamik der Probe untersucht, indem sowohl das MD als auch das MSD der Badpartikel bestimmt wird. Hierfür werden diese in einem Koordinatensystem betrachtet, das sich mit dem Tracerpartikel bewegt und dessen Ursprung mit dem Ort des Tracerpartikels übereinstimmt. In diesem Koordinatensystem steht der Tracerpartikel also still und die Badpartikel strömen ihm entgegen. Da radiale Symmetrie um die Zugachse des Tracerpartikels vermutet wird, wird das Koordinatensystem in Ringsegmente eingeteilt, wie in Abbildung 89 dargestellt. Für die Berechnungen der MSD- und MD-Werte werden die Durchschnittswerte von Badpartikeln aus diesen Segmenten verwendet. Setzt sich der Tracerpartikel in Bewegung, finden einige Verformungsprozesse in der kolloidalen Probe statt, welche vom zeitlichen Abstand zum Startzeitpunkt der Tracerpartikelbewegung abhängen. Erst nach einer Weile kann die Strömung um den Tracerpartikel als stationär angesehen werden. Deshalb sind in den folgenden Berechnungen nur Zeitschritte berücksichtigt worden, bei denen der Startpunkt der Bewegung des Tracerpartikels mindestens $300\ \text{s}$ zurückliegt. Die Versuchsparameter sind vier verschiedene Volumenbruchbereiche ($0,44$ bis $0,49$; $0,49$ bis $0,54$; $0,54$ bis $0,58$ und $0,58$ bis $0,63$) und vier verschiedene Geschwindigkeiten des Tracerpartikels ($v = 9, \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, $17,5, \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, $35, \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ und $70, \frac{\text{nm}}{\text{s}}$). Die Komponenten (x, y, z) des MSDs und MDs werden im Folgenden separat betrachtet, um mehr Informationen über die Prozesse während des Zugvorgangs des Tracerpartikels zu erhalten.

MSD und MD ortsabhängig

Es wird nun die Beweglichkeit und Diffusivität auf einer relativ kurzen Zeitskala untersucht. Hierfür werden die Durchschnittswerte der MDs und MSDs der Badpartikel aus den einzelnen Ringsegmenten nach $60\ \text{s}$ betrachtet. Man erhält somit eine Art Bewegungskarte der Badpartikel für kurze Zeiten um den Tracerpartikel. Ein Vergleich der Volumenbruchbereiche zeigt keine Abhängigkeit der MDs und MSDs vom Volumenbruch. Aus diesem Grund ist in Abb. 90 das MD und in Abb. 91 das MSD nur für einen Volumenbruchbereich von $\phi=0,49$ bis $\phi=0,54$ dargestellt.

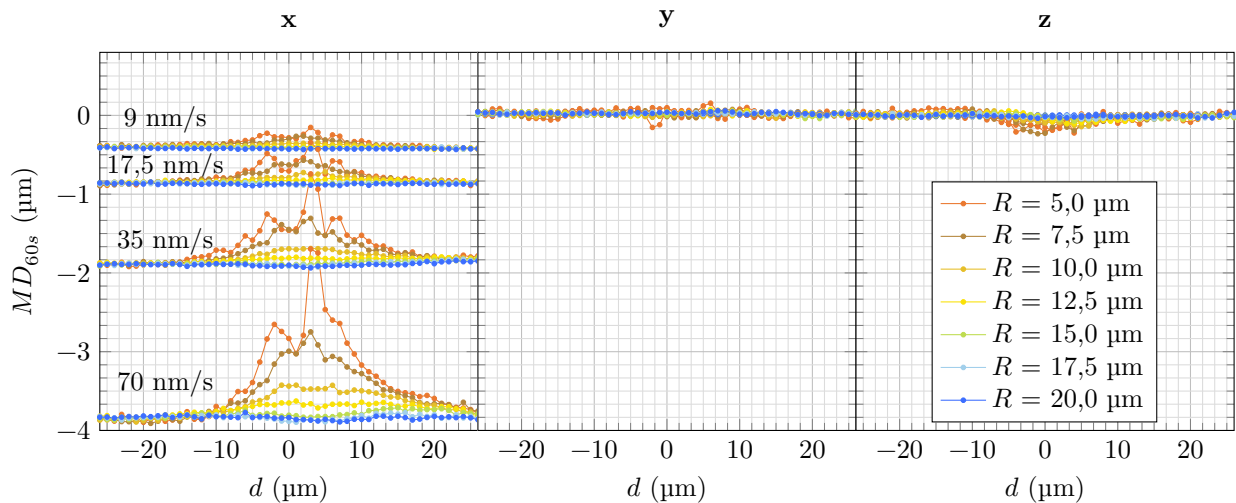


Abbildung 90 Ortsabhängiges MD nach 60 s im mitbewegten Bezugssystem. d ist der Abstand zum Tracerpartikel in x -Richtung, R ist der Abstand in radialer Richtung. Es sind nur Zeitschritte in die Berechnung mit eingeflossen, bei denen der Partikel schon 300 s gezogen wurde und Proben, deren Volumenbruch zwischen $\phi=0,49$ und $\phi=0,54$ liegt. Das MD ist in seine Komponenten aufgeteilt worden. Der linke Graph zeigt die x -Komponente, der mittlere Graph die y -Komponente und der rechte Graph die z -Komponente. Wie bei dem Graphen für die x -Komponente sind auch für die y - und z -Komponente alle Messungen mit den vier Geschwindigkeiten ($v=9, \frac{\text{nm}}{\text{s}}, 17,5, \frac{\text{nm}}{\text{s}}, 35, \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ und $70 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$) im selben Graphen dargestellt. Die Werte der y - und z -Komponente des MDs sind alle nahe Null und überlagern sich deshalb.

Die Ergebnisse der anderen Messungen sind im Anhang in Kapitel 8.2 zu finden. Im Gegensatz zum Volumenbruch hat die Geschwindigkeit des Tracerpartikels einen Einfluss auf das MD und das MSD. Für alle drei Komponenten ist das MD, bzw. MSD unmittelbar um den Tracerpartikel verschieden vom MD, bzw. MSD weit entfernt vom Tracerpartikel. Beim Betrachten der x -Komponente des MDs fällt auf, dass sich die Badpartikel in der Nähe des Tracerpartikels langsamer bewegen, also von ihm abgebremst werden. Dies ist auch nach der Stokestheorie für laminaren Fluss zu erwarten, bei der das Geschwindigkeitsfeld direkt am Tracerpartikel gleich Null ist. Würde man das Experiment in einem stationären Bezugssystem betrachten, würden die Badpartikel in der Nähe des Tracerpartikels in x -Richtung vor dem Tracerpartikel hergeschoben werden, und hinter dem Partikel erscheint es, als ob die Badpartikel wie von einer Art Sog angezogen werden. Letzterer Bereich hinter dem Tracerpartikel ist weniger ausgeprägt als der Bereich vor dem Tracerpartikel. Mit zunehmender Geschwindigkeit des Tracerpartikels nimmt auch die Ausdehnung in x -Richtung des Bereichs geschobener Partikel vor dem Tracerpartikel zu. Hinter dem Tracerpartikel scheint die Geschwindigkeit wenig Einfluss auf die Ausdehnung des Bereichs mitbewegter Badpartikel zu haben. Hinter dem Tracerpartikel ist der Bereich bis ca. $10 \mu\text{m}$ ausgedehnt (2,8 Badpartikeldurchmesser) und vor dem Partikel ca. $15 \mu\text{m}$ (4,2 Badpartikeldurchmesser) bzw. für die Geschwindigkeit 70 nm/s sogar über $25 \mu\text{m}$ (6,9 Badpartikeldurchmesser). Die Abbremsung der Badpartikel im mitbewegten Bezugssystem scheint für die vier untersuchten Geschwindigkeiten v , proportional zu v zu sein. In y - und z -Richtung ist aufgrund der Symmetrie keine mittlere Bewegung zu erwarten, denn eine symmetrische Bewegung führt zu einer Ausmittlung der jeweiligen Beiträge. Die Ergebnisse zeigen, dass dies für die y -Komponente des MDs der Fall ist, für die z -Komponente stellt man in der Nähe des Tracerpartikels eine kleine

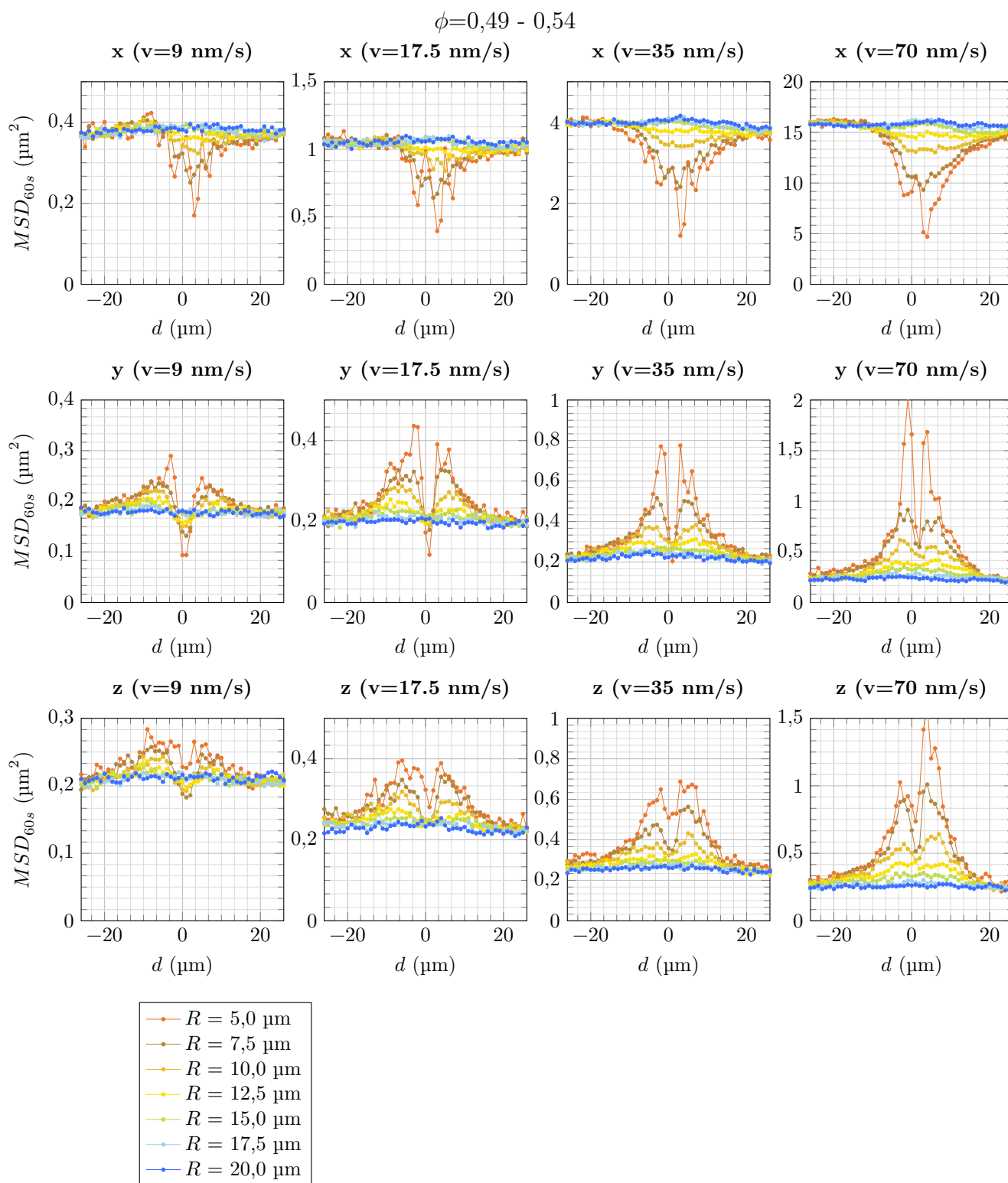


Abbildung 91 Ortsabhängiges MSD nach 60 s im mitbewegten Bezugssystem. d ist der Abstand zum Tracerpartikel in x -Richtung, R ist der Abstand in radialer Richtung. Es wurden nur Daten verwendet, nachdem der Partikel 300 s gezogen wurde und deren Volumenbruch zwischen $\phi=0,49$ und $\phi=0,54$ liegt. Die erste Zeile der Graphen zeigt den Anteil der Partikelbewegung in x -Richtung, die zweite Zeile den Anteil in y -Richtung, die dritte Zeile den Anteil in z -Richtung.

Vorzugsbewegung nach unten fest. Die Ursache hierfür könnte an einer Schwerkraft aufgrund einer nicht perfekten Dichteanpassung liegen, oder an einer Kraft der optischen

Pinzette, welche aufgrund einer nicht perfekten Brechungsindexanpassung mit Hilfe des Strahlungsdrucks die Badpartikel nach unten drücken kann.

Die x -Komponente des MSDs unterscheidet sich wenig von der x -Komponente des MDs. Es sind dieselben Beobachtungen bezüglich der durch den Tracerpartikel beeinflussten Bereiche zu treffen. Außerdem ist besonders für die Kurve des Ringsegments mit $R=5\ \mu\text{m}$ eine Struktur mit charakteristischen Peaks zu beobachten. Die Struktur würde bedeuten, dass die Diffusivität der Badpartikel in x -Richtung periodisch variiert. Ob dies nur ein Messartefakt oder ein tatsächlicher Effekt ist, kann aufgrund der zu kleineren R schlechter werdenden Statistik nicht gesagt werden. Die MSD-Komponenten der y - und z -Richtung stimmen in ihrem Verhalten überein, was bei einer radialen Symmetrie um die Zugachse des Tracerpartikels zu erwarten ist. Die beiden Komponenten y und z enthalten nun mehr Informationen als im Falle des MDs, da sie sich aufgrund des Quadrats nicht herausmitteln können. So sieht man zum Beispiel, dass die y - und z -Komponente des MSDs für $v = 9 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ auf Höhe des Tracerpartikels ($d = 0\ \mu\text{m}$) sogar kleinere Werte als weit vom Tracerpartikel entfernt annimmt. Auf der Höhe des Tracerpartikels können sich die Badpartikel in radialer Richtung somit weniger frei bewegen. Vorstellbar wäre es, dass der Tracerpartikel die Badpartikel so zusammendrückt, dass ihnen weniger Platz zum Bewegen bleibt. Für höhere Geschwindigkeiten ist dieses Verhalten weniger ausgeprägt. Der Wert des Minimums bei $d=0$ steigt mit höheren Geschwindigkeiten relativ zum MSD weit entfernt vom Tracerpartikel. Ab $v=35 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ ist das Minimum nicht mehr kleiner als das MSD weit entfernt vom Tracerpartikel. Dieses Verhalten könnte folgendermaßen erklärt werden: Das Experiment wurde mit konstanter Geschwindigkeit durchgeführt. Die Kraft auf den Tracerpartikel ist damit variabel. Hinkt der Partikel der optischen Pinzette hinterher, wirkt automatisch eine größere Kraft auf den Tracerpartikel. Es ist wahrscheinlich, dass für größere Geschwindigkeiten größere Kraftfluktuationen vorkommen, da dem Tracerpartikel beim Kontakt mit einem Hindernis weniger Zeit bleibt, es zur Seite zu drücken. Badpartikel, welche sich also auf Höhe des Tracerpartikels befinden und die Bewegung des Badpartikels blockieren, erfahren mit höherer Geschwindigkeit des Tracerpartikels häufiger eine größere Kraft. Mit steigender Kraft steigt auch die Wahrscheinlichkeit, dass die Badpartikel in radialer Richtung nicht nur näher zusammengedrückt werden, sondern dass auch, wie bei einer Kraftkette, über größere Distanzen Badpartikel verschoben werden.

Bei $d \approx \pm 7\ \mu\text{m}$ sind für alle Geschwindigkeiten Maxima der y - und z -Komponente des MSDs gegenüber des MSDs weit entfernt vom Tracerpartikel festzustellen. Genau wie bei der x -Komponente des MDs und des MSDs ist auch bei den y - und z -Komponenten des MSDs eine Proportionalität zwischen den erhöhten Werten des MSDs vor und hinter dem Tracerpartikel und v zu beobachten. Der Vergleich der x -Komponente und der y -, bzw. z -Komponente des MSDs zeigt eine größere absolute Amplitudenänderung der x -Komponente. Daran sieht man, dass die Bewegung der Badpartikel zu einem erheblich höheren Anteil in x -Richtung als in radialer Richtung zur Zugachse beeinflusst wird.

MSD und MD zeitabhängig

Das zeitabhängige MSD bzw. MD wird von Partikeln berechnet, welche sich $25\ \mu\text{m}$ vor dem Tracerpartikel befinden. Es wird somit die durchschnittliche Trajektorie eines Badpartikels ermittelt, auf den ein Tracerpartikel zukommt. Im Gegensatz zum vorherigen Abschnitt über das ortsabhängige MSD werden hier auch Informationen über die langfristige Entwicklung des MSDs bestimmt.

Die Badpartikel strömen im mitbewegten Bezugssystem entgegen der x -Richtung, wie am Anfang des Kapitels erläutert. Der Strom der Badpartikel hat einen konstanten Anteil, der wenig Information enthält. Dessen Amplitude ist größer als der für uns interessante, durch den Tracerpartikel zu Stande kommende, nicht konstante Anteil des Partikelstroms. Dies führt dazu, dass in den Darstellungen des MSDs und MDs die Störung durch den Tracerpartikel schlecht sichtbar ist. Der konstante Anteil der Strömung wird aus dem MSD, bzw. MD wie folgt herausgerechnet: Es wird angenommen, dass die weit von der Zugachse entfernten Partikel wenig von dem Tracerpartikel beeinflusst werden. Deshalb wird ein linearer Fit von der x -Komponente des MDs für das am weitesten von der Zugachse entfernte Ringsegment ($R=20\ \mu\text{m}$) von allen MD-Kurven abgezogen, um den Beitrag der Geschwindigkeit des Badpartikelstroms zu kompensieren (siehe Abbildung 92). Eine Bewegung mit konstanter Geschwindigkeit lässt das MSD eine quadratische Abhängigkeit von der Zeit annehmen. Vom MSD wurde deshalb zur Kompensation ein quadratischer Fit des äußersten Ringelements des MSDs von allen Werten des MSDs abgezogen. Werden die Badpartikel schneller als die Geschwindigkeit des Partikelstroms weit entfernt vom Tracerpartikel, ist die korrigierte x -Komponente des MSDs positiv, für eine langsamere Ausbreitung nimmt sie negative Werte an. Die Kompensation klappt gut, denn das korrigierte MSD, bzw. MD ist für $R=20\ \mu\text{m}$ in den meisten Fällen nahe Null. Die y - und die z -Komponenten des MDs bzw. des MSDs werden nicht korrigiert, da der Tracerpartikel ausschließlich in die x -Richtung gezogen wurde. In Abbildung 93 ist das MSD, und in Abbildung 94 das MD für Proben mit einem Volumenbruchbereich von $\phi=0,49$ bis $\phi=0,54$ dargestellt. Weitere Messungen für andere Volumenbruchbereiche sind der Übersicht halber im Anhang zu finden.

In manchen Proben ist für die y - und die z -Komponenten ein Verhalten zu beobachten, welches einer linearen Bewegung gleicht. Dies kommt wahrscheinlich durch die Drift mancher Proben zustande, die aufgrund der Wahl des mitbewegten Koordinatensystems nicht korrigiert werden konnte. Die Drift kann nicht korrigiert werden, weil die Koordinaten der Badpartikel immer relativ zum Ort des Tracerpartikels sind. Da die optische Pinzette und damit auch der Tracerpartikel keine Drift erfährt, kann auch keine Driftkorrektur angewandt werden.

Generell ist für alle Messungen festzustellen, dass das MD und das MSD mit zunehmenden t zunimmt. Dies ist auch schon für kleine Zeiten t der Fall. Der Tracerpartikel beeinflusst demnach bereits $25\ \mu\text{m}$ vor ihm die Probe und dies geschieht hauptsächlich entlang der Zugachse. Die negative Amplitude der x -Komponente des MSDs ist mindestens um den Faktor 10 größer als die der y - oder z -Komponente. Dies deckt sich mit den Daten des vorherigen Abschnitts zum ortsabhängigen MSD und zeigt ebenfalls, dass die Bewegung der Badpartikel hauptsächlich in x -Richtung abgebremst wird. Das Abbremsen weist, bis die Badpartikel auf der Höhe des Tracerpartikels sind, für die Ringsegmente mit $R < 7,5\ \mu\text{m}$ eine Beschleunigung auf, wie an der andauernd abfallenden

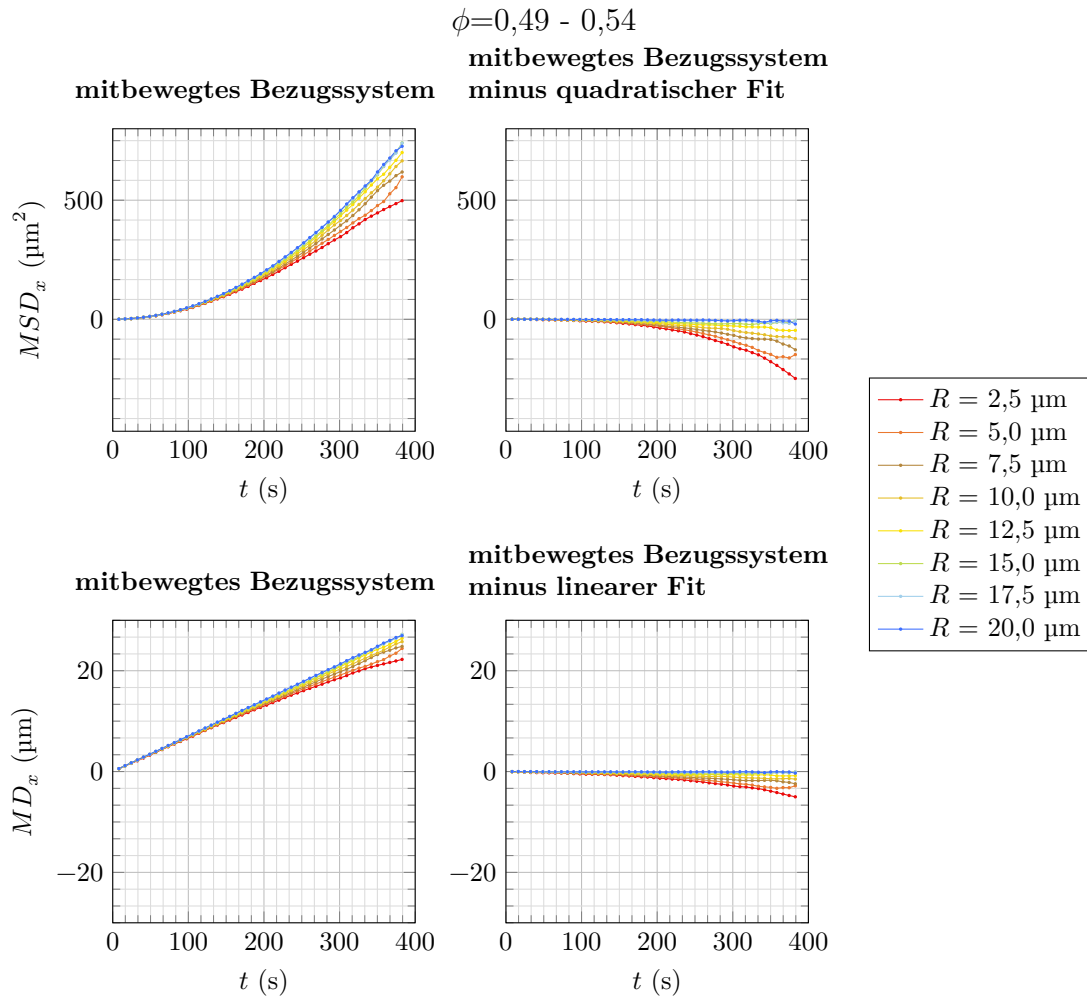


Abbildung 92 Grafik zur Erläuterung der Geschwindigkeitskompensation. Gezeigt werden Durchschnittswerte der x -Komponenten des MSDs und des MDs von Proben mit einem Volumenbruch zwischen $\phi=0,49$ und $\phi=0,54$, bei denen der Tracerpartikel mit 70 nm/s bewegt worden ist. Die getrackten Badpartikel befanden sich zum Zeitpunkt $t=0 \text{ s}$ in Ringsegmenten $25 \mu\text{m}$ vor dem Tracerpartikel. **Oben links:** MSD der Badpartikel im mitbewegtem Bezugssystem. **Oben rechts:** Geschwindigkeitskompensiertes MSD. Hierfür wurde von allen MSD Kurven aus dem linken oberen Graphen ein quadratischer Fit der Kurve mit $R=20 \mu\text{m}$ vom MSD des linken oberen Graphen abgezogen. **Unten links:** MD der Badpartikel im mitbewegtem Bezugssystem. **Unten rechts:** Geschwindigkeitskompensiertes MD. MD vom unteren linken Graphen abzüglich eines linearen Fits der MD Kurve mit $R=20 \mu\text{m}$.

Steigung der x -Komponente des MDs zu erkennen ist. Danach bewegen sich die Badpartikel mit konstanter Geschwindigkeit weiter oder schnellen gar zurück (z.B. Abb. 94 $v=70 \text{ nm/s}$ und $R=5 \mu\text{m}$ oder Abb. 110 $v=70 \text{ nm/s}$ für alle $R<7,5 \mu\text{m}$). Es ist auffällig, dass das Zurückschnellen nur für $v=70 \text{ nm/s}$ auftritt. Für $R>10 \mu\text{m}$ stoppt das Abbremsen schon vor dem Tracerpartikel, anschließend fließen die Badpartikel meist ungestört weiter (z.B. Abb. 94 $v=17,5 \text{ nm/s}$ oder 70 nm/s und Abb. 110, $v=17,5 \text{ nm/s}$, 35 nm/s und 70 nm/s). Am Zurückschnellen ist ein elastisches Verhalten des viskoelastischen kolloidalen Glases bzw. der unterkühlten Flüssigkeit zu erkennen.

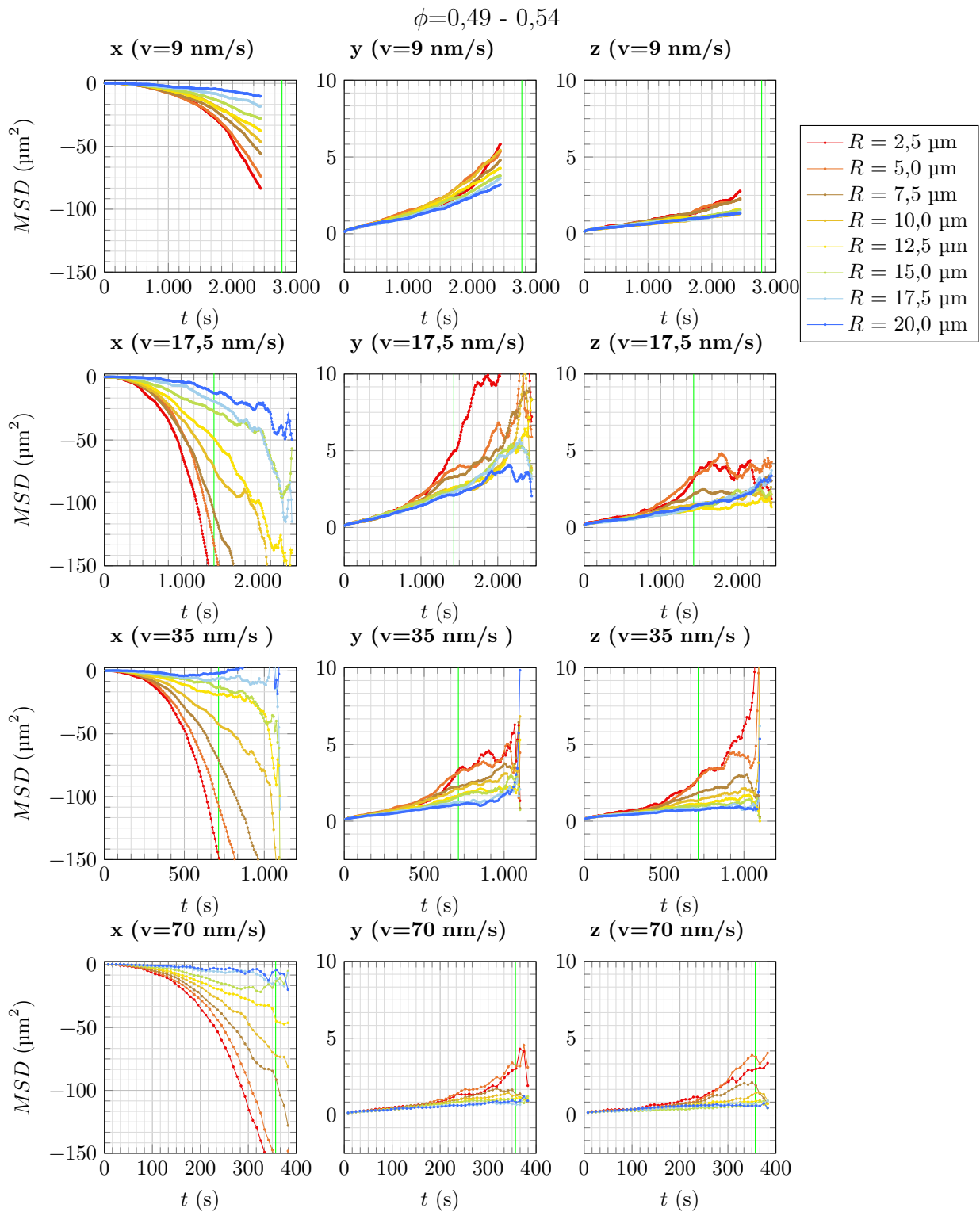


Abbildung 93 MSD von Badpartikeln aus Ringsegmenten, welche sich während der Bewegung des Tracerpartikels für $t=0\text{s}$ $25\text{ }\mu\text{m}$ vor dem Tracerpartikel befinden. R ist der Abstand der Badpartikel zur Zugachse für $t=0\text{s}$. Es wurden nur Daten verwendet, nachdem der Partikel 300s gezogen wurde und deren Volumenbruch zwischen $\phi=0,49$ und $\phi=0,54$ liegt. Die vertikalen grünen Linien markieren den Zeitpunkt, bei dem die Badpartikel ohne den Einfluss des Tracerpartikels und von Diffusion auf der Höhe des Tracerpartikels sein sollten. Die x -Komponente wurde korrigiert, wie in Abb. 92 beschrieben.

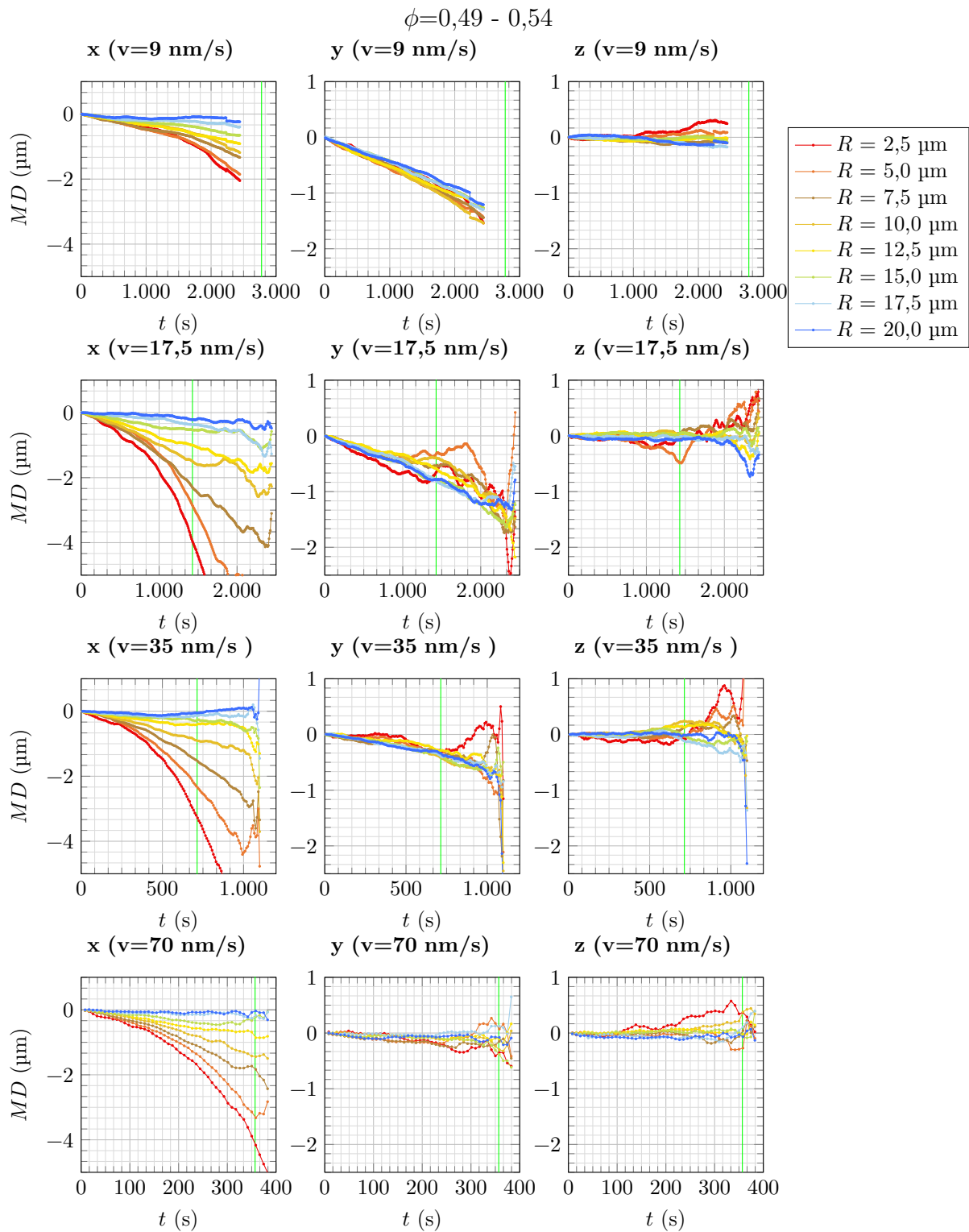


Abbildung 94 MD von Badpartikeln aus Ringsegmenten, welche sich während der Bewegung des Tracerpartikels für $t=0$ s $25\ \mu\text{m}$ vor dem Tracerpartikel befinden. R ist der Abstand der Badpartikel zur Zugachse für $t=0$ s. Es wurden nur Daten verwendet, nachdem der Partikel 300s gezogen wurde und deren Volumenbruch zwischen $\phi=0,49$ und $\phi=0,54$ liegt. Die vertikalen grünen Linien markieren den Zeitpunkt, bei dem die Badpartikel ohne den Einfluss des Tracerpartikels und von Diffusion auf der Höhe des Tracerpartikels sein sollten. Die x -Komponente wurde korrigiert, wie in Abb. 92 beschrieben.

5.7 Zusammenfassung

In diesem Experiment wurde sowohl der Einfluss des bewegten Tracerpartikels auf die Struktur als auch auf die Dynamik der Probe untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Struktur der Probe durch die Bewegung des Tracerpartikels im Probenvolumen nur in der Nähe des Tracerpartikels verändert (siehe Ergebnisse zum Strukturfaktor) und dass diese Änderung kaum von der Geschwindigkeit, bzw. dem Volumenbruch abhängt. Die Paarkorrelationsfunktion ermöglicht es, etwas präziser die Struktur der Probe in der Nähe des Tracerpartikels zu untersuchen. In direkter Nähe des Tracerpartikels ist ein Wall aus Badpartikeln zu beobachten, der hinter dem Tracerpartikel einen kleinen Wake ausbildet. Hier ist auch eine leichte Abhängigkeit von der Geschwindigkeit zu beobachten, während der Volumenbruch keinen sichtbaren Einfluss hat. Etwas weiter vom Tracerpartikel entfernt ist für alle Parameter kein Unterschied in der Paarkorrelationsfunktion festzustellen, sodass die Ergebnisse des Strukturfaktors mit denen der Paarkorrelationsfunktion übereinstimmen. Die Dynamik der Probe wurde mittels MD und MSD untersucht. Hauptsächlich wird die Dynamik entlang der Bewegungsrichtung des Tracerpartikels beeinflusst. Im Gegensatz zur Struktur ist eine Änderung der Dynamik auch bei längeren Abständen zum Tracerpartikel zu beobachten. So wurde gezeigt, dass sich die Dynamik schon $25\ \mu\text{m}$ vor dem Tracerpartikel (Abb. 94) aufgrund der Tracerpartikelbewegung ändert. Diese Änderung ist proportional zur Tracerpartikelgeschwindigkeit (Abb. 90). In radialer Richtung zur Bewegungsachse hat der Tracerpartikel weniger Einfluss als in Zugrichtung. Interessanterweise ist für die Diffusion in radialer Richtung eine Verringerung auf Höhe des Tracerpartikels festzustellen (Abb. 91). Mit Hilfe des Verschiebungsfeldes und Verzerrungstensors konnte gezeigt werden, dass Ähnlichkeiten zu einer Theorie vorhanden sind, welche eine Punktkraft auf ein rein elastisches Medium beschreibt. Dies stimmt mit den Erwartungen überein, dass kolloidale Suspensionen nahe dem Glasübergang viskoelastisch sind. Viskoelastisches Verhalten ist auch teilweise für $v = 70\ \text{nm/s}$ in der Nähe des Tracerpartikels für durchschnittliche Trajektorien sichtbar (Abb. 110). Durch Betrachtung des Verzerrungstensors konnte auch gezeigt werden, dass die Struktur der Probe heterogen ist und deshalb auf kurzen Zeitskalen eine hohe Variation möglicher Verzerrungen auftritt.

KAPITEL 6

Ausblick

Das in dieser Arbeit behandelte Experiment eines mit konstanter Geschwindigkeit bewegten Tracerpartikels in einer kolloidalen Suspension nahe dem Glasübergang bestätigt, dass interessante Phänomene zu beobachten sind, wie zum Beispiel die starke Variation des Verzerrungsfeldes auf kurzen Zeitskalen oder die langreichweitige Beeinflussung der Dynamik der Badpartikel. Dies zeigt, dass es sich lohnt, weiterführende Versuche zu planen. Einige Ideen dafür sollen im Folgenden aufgeführt werden:

Generell könnten die Versuche mit einer besseren Statistik wiederholt werden. Dies würde helfen, verrauschte Messungen, wie sie zum Beispiel bei den Paarkorrelationsfunktionen zu beobachten waren, besser zu untersuchen. Außerdem sollte bei weiterführenden Experimenten unbedingt auf eine bessere Brechungsindexanpassung geachtet werden, sodass nur ein einzelner Partikel von der optischen Pinzette gefangen wird¹. Informationen über die Kraft, die auf den Tracerpartikel wirkt, würden äußerst interessante Einsichten in die Vorgänge während der Tracerpartikelbewegung bereitstellen. Es könnte dann beispielsweise die Verteilung der Käfigstärken ermittelt werden. Eine Fragestellung, die in Zukunft bei weiterführenden Versuchen untersucht werden könnte, wäre, ob langreichweitige Korrelationen von Verzerrungen existieren. Ebenfalls könnte ich mir vorstellen, dass es sich lohnen würde, Kraftketten oder Wirbel in den Badpartikeln zu untersuchen. Beim Betrachten der Rohdaten fallen nämlich manchmal solche kollektiven Bewegungen in der Nähe des Tracerpartikels auf. Zudem könnte der Einfluss verschiedener Tracerpartikelgrößen erforscht werden. Ein Aspekt dieser Arbeit, der ebenfalls gründlicher betrachtet werden könnte, ist die Variation der Verzerrungsfelder auf kurzen Zeitskalen. Hierfür ist eine hohe Statistik notwendig und eine geeignete Methode, die dreidimensionalen Variationen zu beschreiben. Zusätzlich könnten Statistiken über die Badpartikelgeschwindigkeiten untersucht werden. Man könnte die Histogramme der Geschwindigkeiten in der Nähe des Tracerpartikels und weit entfernt von ihm vergleichen. Außerdem wird sich wahrscheinlich der Startvorgang und das Ende einer Tracerpartikelbewegung von dem sich nach einer gewissen Zeit einstellenden Zustand unterscheiden. Zeitaufgelöste Messungen könnten Erkenntnisse über die Dynamik des Start- bzw. Stopvorgangs aufzeigen. Es wäre dabei interessant zu sehen, wie sich die Störung durch die Badpartikel ausbreitet und wie sich die Störung der Badpartikel mit der vergangenen Zeit zum Start- bzw. Stopzeitpunkt ändert. Für Untersuchungen dieser Art ist jedoch ebenfalls eine große Statistik

¹Bei der Anpassung des Brechungsindex ist darauf zu achten, dass sich damit die Dichte des Lösemittels ändert. Es muss also ein Suspensionsmittel gefunden werden, bei dem sowohl die Dichte als auch der Brechungsindex der jeweiligen Größe der Badpartikel ähnelt. Zudem ist darauf zu achten, dass die Partikel in unterschiedlichen Lösemittelgemischen unterschiedlich quellen können. Aus diesem Grund sollte den Partikeln vor einer Messung der Dichte und des Brechungsindex genügend Zeit gegeben werden.

notwendig, da hier nicht über mehrere Zeitschritte gemittelt werden kann. Weiterführende Experimente könnten auch den Fokus auf die Zusammensetzung der Badpartikel richten. So könnte durch Variationen der Parameter von binären Gläsern diese weiter erforscht werden. Es wäre auch vorstellbar, ein kolloidales Glas bestehend aus ellipsoidalen Badpartikeln zu untersuchen. Hier wäre vor allem interessant, inwiefern sich die zusätzlichen, durch die Orientierung der Ellipsoide gegebenen, Freiheitsgrade aufgrund der Tracerpartikelbewegung verhalten. Fragen, die dabei von besonderem Interesse sein könnten, wären: Wird die Orientierung der Partikel ähnlich wie die Translation der Partikel beeinflusst? Ändert sich die Anordnung der Ellipsoide im Wake? Wie unterscheiden sich Käfigstärken zu Gläsern aus kugelförmigen Badpartikeln?

Unterschiedliche Wechselwirkungsstärken zwischen den Badpartikeln könnten mit verschiedenen TBAB Konzentrationen erreicht werden. Somit könnte untersucht werden, ob ein Interpartikelpotential bei der Übertragung der durch den Tracerpartikel hervorgerufenen Störung eine Rolle spielt. Versuche mit konstanter Kraft wären ebenfalls interessant, da hierzu schon mehr Publikationen existieren. In dem Fall wäre es auch sinnvoll, die Tracerpartikelbewegung zu untersuchen. Vorstellbar wären auch Versuche, bei denen der Tracerpartikel auf einer kleinen Gerade mit der optischen Pinzette zum Oszillieren gebracht wird. Parameter, die dabei variiert werden könnten, wären die Frequenz und die Amplitude der Oszillation. Es könnte dann beobachtet werden, wie die Badpartikel auf die Oszillation reagieren.

An weiterführenden Ideen zur Forschung mangelt es demnach nicht. Somit kann mit Spannung darauf gewartet werden, welche erhellenden Einblicke zum Glasübergang zukünftige Forschung mit aktiver Mikrorheologie hervorbringen wird.

KAPITEL 7

Danksagung

Mein Dank gilt all den Personen, die in irgendeiner Weise zu meiner Dissertation beigetragen haben. Ein besonderer Dank geht an meinen Doktorvater Prof. Zumbusch, der mir diese Arbeit ermöglicht hat, mich mit vielfältigen Ideen immer unterstützt hat und mir großen Freiraum bei der Umsetzung der Forschung gelassen hat. Genauso möchte ich meinem Zweitgutachter Prof. Fuchs für die Unterstützung und die vielen nützlichen Informationen und den fachkundigen Austausch danken. Ein weiteres großes Dankeschön möchte ich an meine Kollegen richten, für die sehr freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Besonders möchte ich Franziska Rabold danken, für die etlichen im Labor verbrachten Stunden zur Partikelsynthese und auch für das Korrekturlesen meiner Dissertation. Bei Jörg Roller möchte ich mich für Programmcodes bedanken, besonders für die Programme zur Detektion und zum Tracking. Ebenfalls möchte ich mich bei John Geiger, Andrea Pruccoli und Martin von Bishopinck für die vielen fachlichen Diskussionen bedanken, die meine Sicht auf mein Thema maßgeblich geprägt haben. An dieser Stelle, möchte ich auch die äußerst hilfreiche Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Professor Ritsch-Marte erwähnen. Durch die Besichtigung der Labore und die vielen Ratschläge, wurde der Entwicklungsprozess meines Versuchsaufbaus vorangetrieben. Ich danke vor allem Gregor Thalhammer und Franziska Strasser. Bei Peyman Zirak und Martin Winterhalder möchte ich mich für den fachkundigen Rat im Bereich der Optik bedanken. Ein weiteres Dankeschön geht an Michaela Köst, die mir stets gut gelaunt bei organisatorischen Fragen weiterhalf. Zu allerletzt möchte ich meiner Familie danken, die mir jederzeit moralisch zur Seite stand und mir Kraft gegeben hat. Besonders möchte ich mich bei meinem Onkel, Horst Krüger, bedanken, der mich durch das gesamte Studium hinweg großzügig finanziell unterstützte.

KAPITEL 8
Appendix

8.1 Chemikalienregister

Chemikalie	Hersteller	Reinheit	CAS Nr.	Bestell Nr.
Aceton, AnalaR NORMAPUR®	VWR Chemicals	≥98,8 %	67-64-1	1.00022.250
2,2-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN)	Sigma Aldrich	≥ 98 %	78-67-1	441090
Cyclohexylbromid (CHB)	TCI	> 98 %	108-85-0	B0581
Bodipy 2,6-Diethyl-4,4-difluoro-8 -(p-hydroxyphenyl)-1,3,5,7 -dimethyl-4- bora-3a,4a-diaza -s-indacene	AG Zumbusch, 1b aus Scheme 1 in Ref. [158] und zusätzlich mit Methacrylsäure verestert			
<i>cis/trans</i> -Decahydronaphtalin	Carl Roth	≥ 98 % zur Synthese	91-17-8	4438.3
1,3-Diisopropylbenzene	Tokyo Chemical Industry	>97 %	3748-13-8	D1957
n-Dodecan	Carl Roth	≥ 95 % zur Synthese	112-40-3	8786.2
N,N-Dimethyldodecylamin	Tokyo Chemical Industry	>96 %	112-18-5	D0002
Ethylenglycoldimethacrylat	Fluka	>97 %	97-90-5	03808
n-Hexan	VWR Chemicals	≥ 97 % für HPLC	110-54-3	24575.320
Kaliumperoxodisulfat	Sigma	≥ 99 %	7727-21-1	60489
Methacrylsäure (MA)	Sigma Aldrich	≥ 99,5 %	79-41-4	155721
Methylmethacrylat (MMA)	Aldrich	≥ 99 % mit MEHQ als Inhibitor	80-62-6	M55909
Natriumhydrogencarbonat	Fisher Scientific	reinst	144-55-8	10010510
Natriumlaurylsulfat SDS			151-21-3	
1-Octanthiol	Aldrich	≥ 98,5 %	111-88-6	471836
Petroleumether 40-60 °C	Sigma-Aldrich	≥ 90 %	101316-46-5	32299
Quasar670®	BioCat	≥ 95 %		FC-1065
Styrol	Merck	≥ 99 %	100-42-5	8.07679.100
Wasser (doppelt destilliert)	Carl Roth	≥ 2,0 µS/cm	7732-18-5	3478.2
Wasser (HPLC)				

Tabelle 3 Verwendete Chemikalien zur Partikelsynthese. Bestell Nr. ist die Bestellnummer der jeweiligen Firma.

8.2 Experiment aktive Mikrorheologie in einem binären Glas

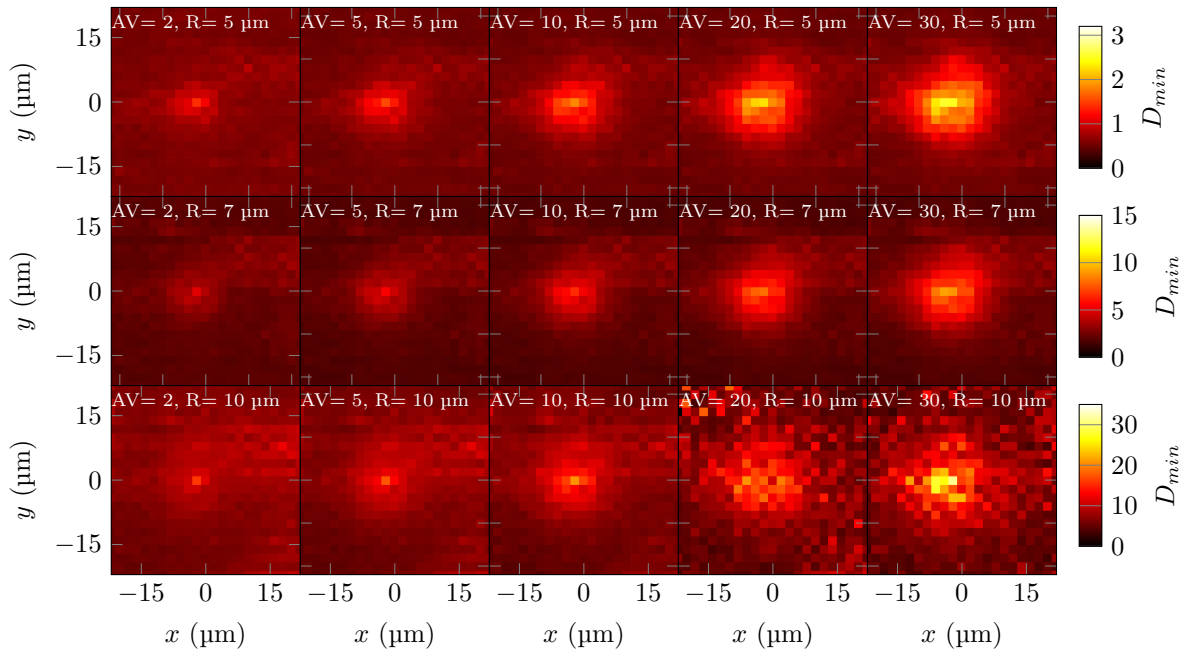


Abbildung 95 Parametertest zur Berechnung von D_{min} . Die einzelnen Bilder zeigen gemittelte Werte über alle Zeitschritte im mitbewegten Bezugssystem. Als Parameter wurden die Anzahl AV der gemittelten Schritte zur Berechnung von x_0 und der Radius R variiert. Δt ist 8 s.

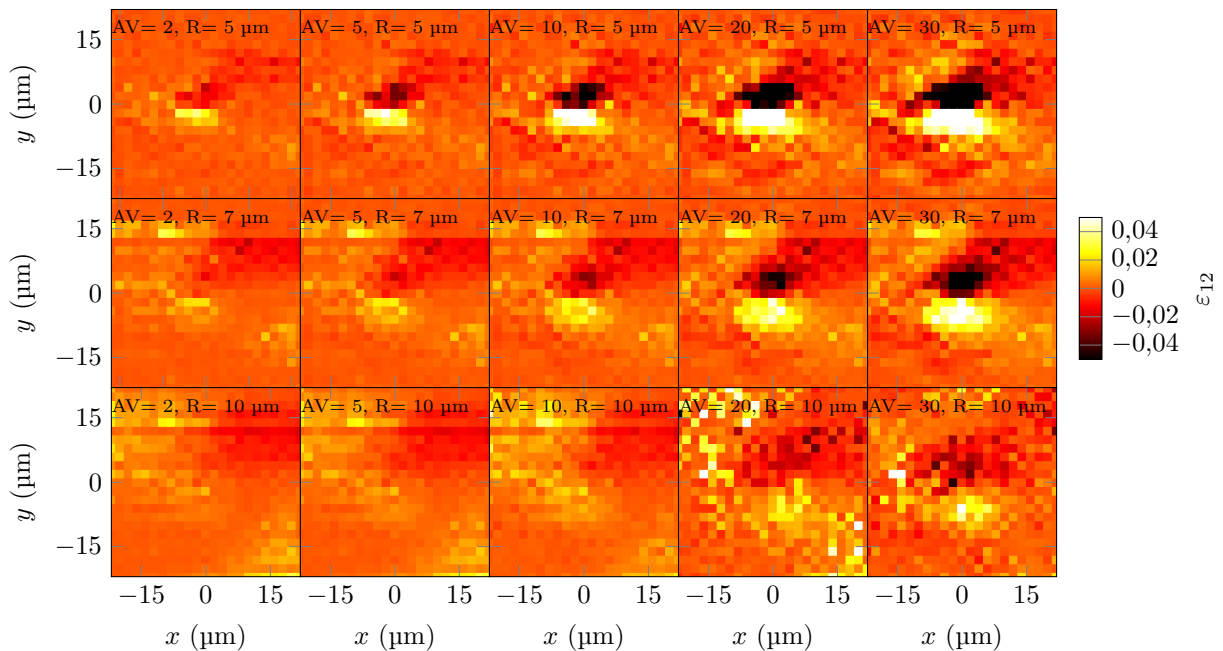


Abbildung 96 Parametertest zur Berechnung von ϵ_{12} im mitbewegten Bezugssystem. Die einzelnen Bilder zeigen gemittelte Werte über alle Zeitschritte, in denen der Zugpartikel bewegt worden ist. Als Parameter wurden die Anzahl AV der gemittelten Schritte zur Berechnung von x_0 und der Radius R variiert. Δt ist 8 s.

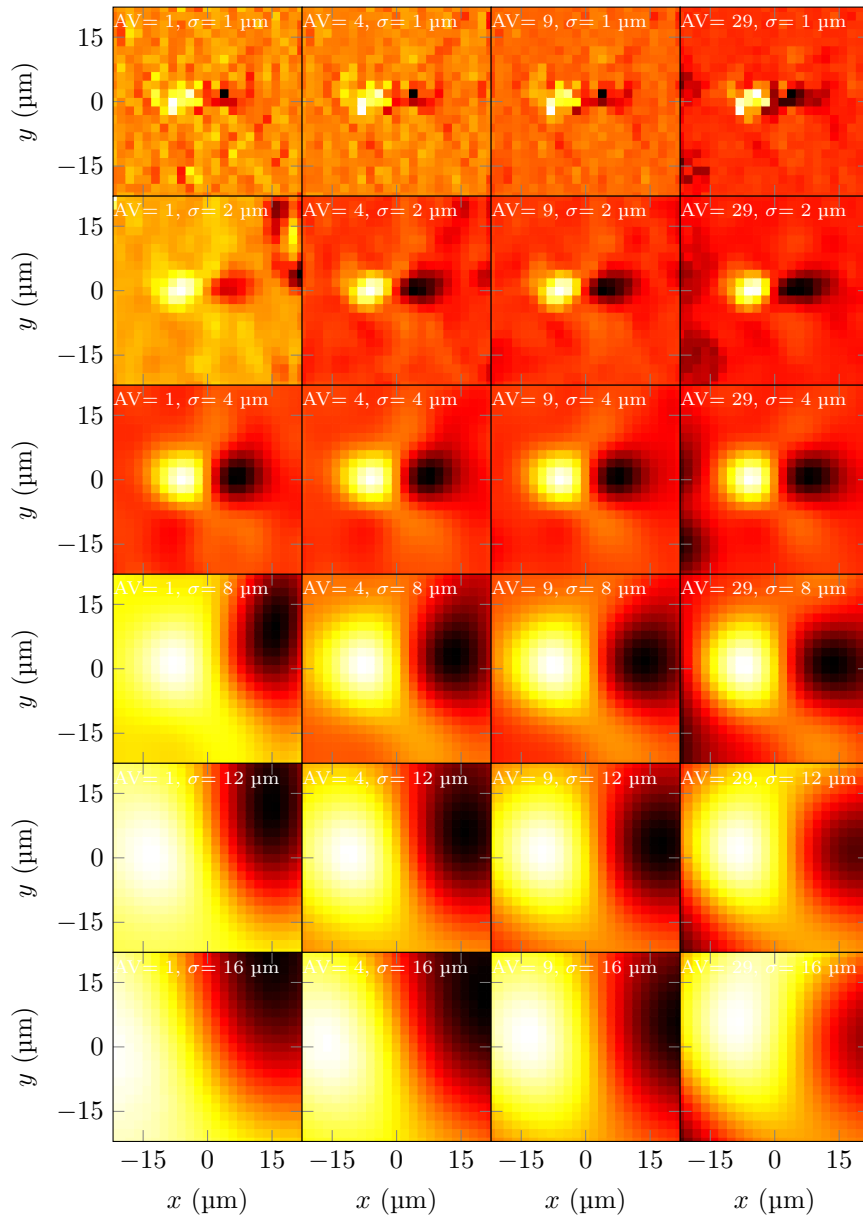


Abbildung 97 Parametertest für die Coarsegraining Methode. Dargestellt ist ε_{11} , jedoch in jedem einzelnen Graph mit einer anderen Farbskala, welche für diesen Test nicht von Bedeutung ist, da hier das Auflösungsvermögen beurteilt werden soll. Variiert wurden die Parameter AV und σ . Δt ist für alle Messungen 8 s.

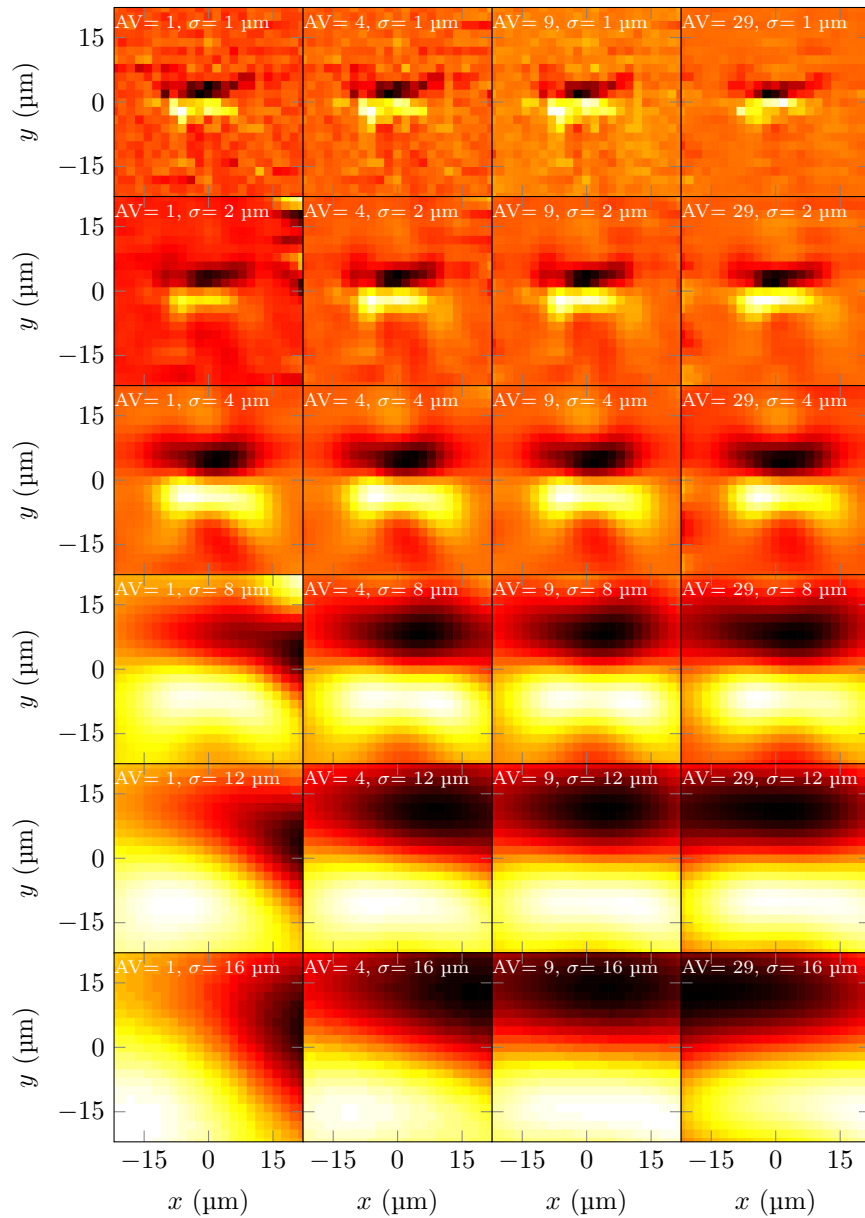


Abbildung 98 Parametertest für die Coarsening Methode. Dargestellt ist ε_{12} , jedoch in jedem einzelnen Graph mit einer anderen Farbskala, welche für diesen Test nicht von Bedeutung ist, da hier das Auflösungsvermögen beurteilt werden soll. Variiert wurden die Parameter AV und σ . Δt ist für alle Messungen 8s.

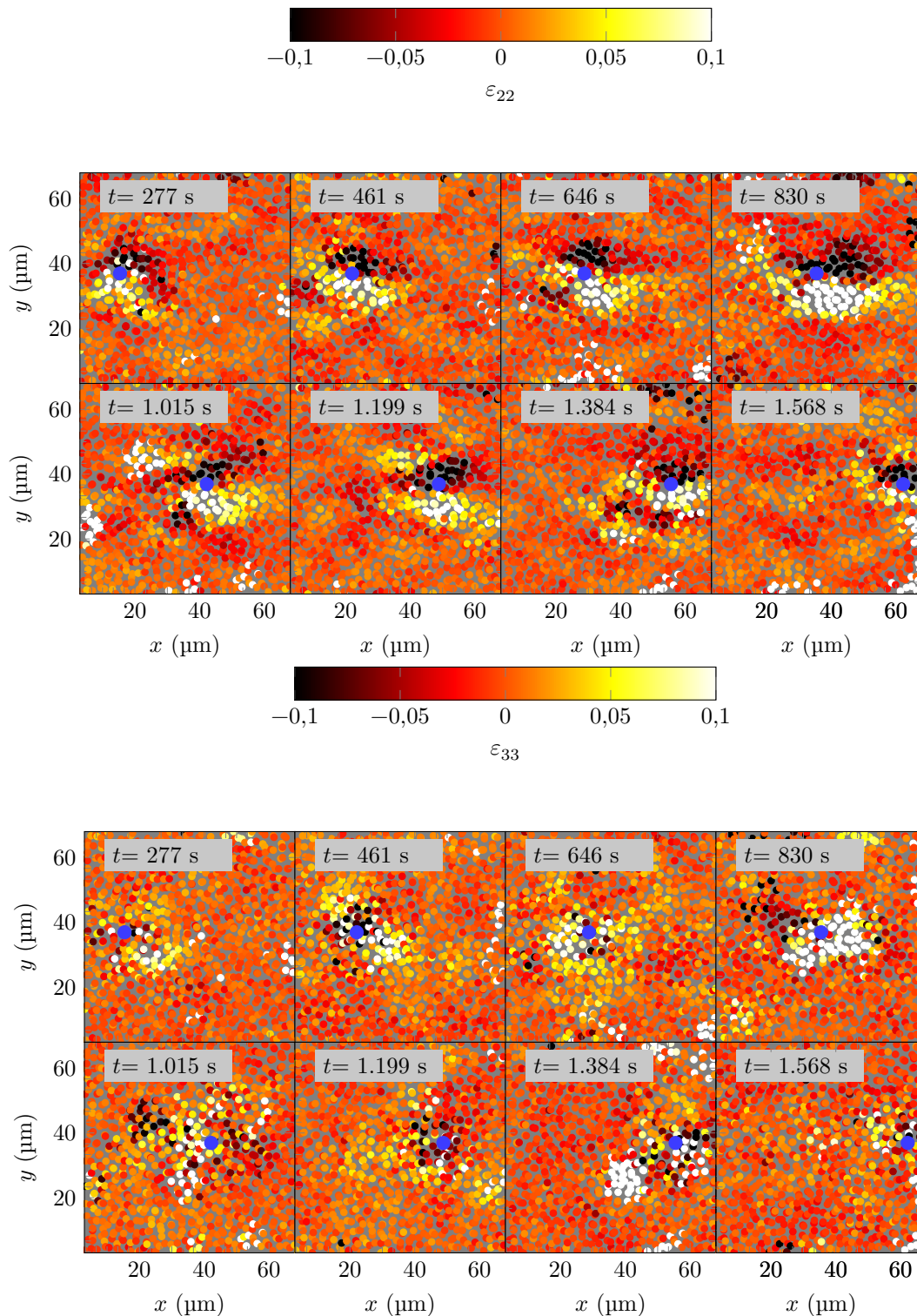


Abbildung 99 Zugexperiment im ortsfesten Bezugssystem (Probe 18, Zugversuch25, $\phi=0,58$ und $v=35$ nm/s). Dargestellt sind Badpartikel, welche in z -Richtung ± 5 μm von der z -Position des Tracerpartikels abweichen. Der Tracerpartikel ist der blaue Punkt. **Oberes Bild** Badpartikel farbcodiert nach ε_{22} , berechnet nach Falk und Langer. **Unteres Bild** Badpartikel farbcodiert nach ε_{33} , berechnet nach Falk und Langer.

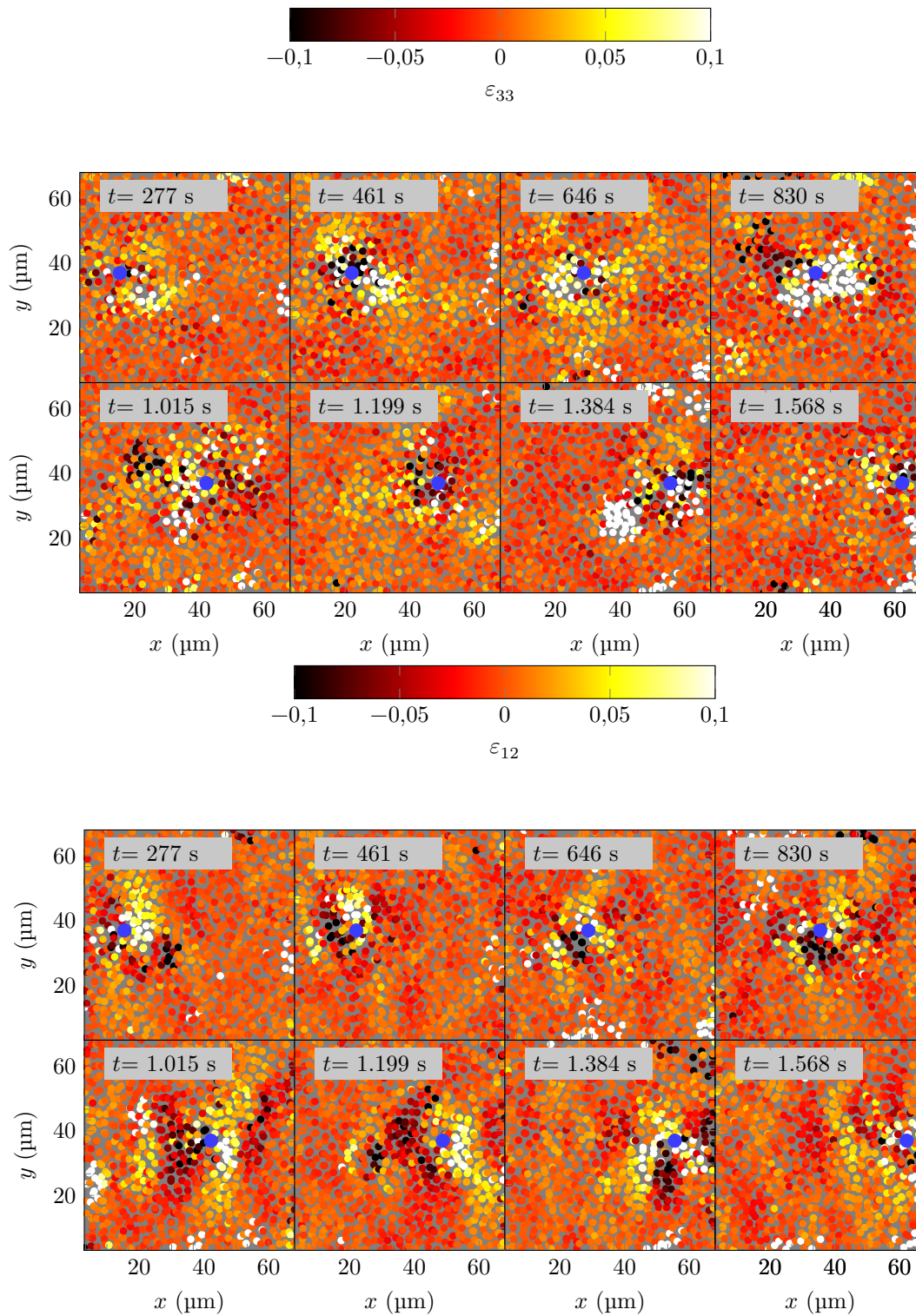


Abbildung 100 Zugexperiment im ortsfesten Bezugssystem (Probe 18, Zugversuch25, $\phi=0,58$ und $v=35$ nm/s). Dargestellt sind Badpartikel, welche in z -Richtung ± 5 μm von der z -Position des Tracerpartikels abweichen. Der Tracerpartikel ist der blaue Punkt. **Oberes Bild** Badpartikel farbcodiert nach ε_{33} , berechnet nach Falk und Langer. **Unteres Bild** Badpartikel farbcodiert nach ε_{12} , berechnet nach Falk und Langer.

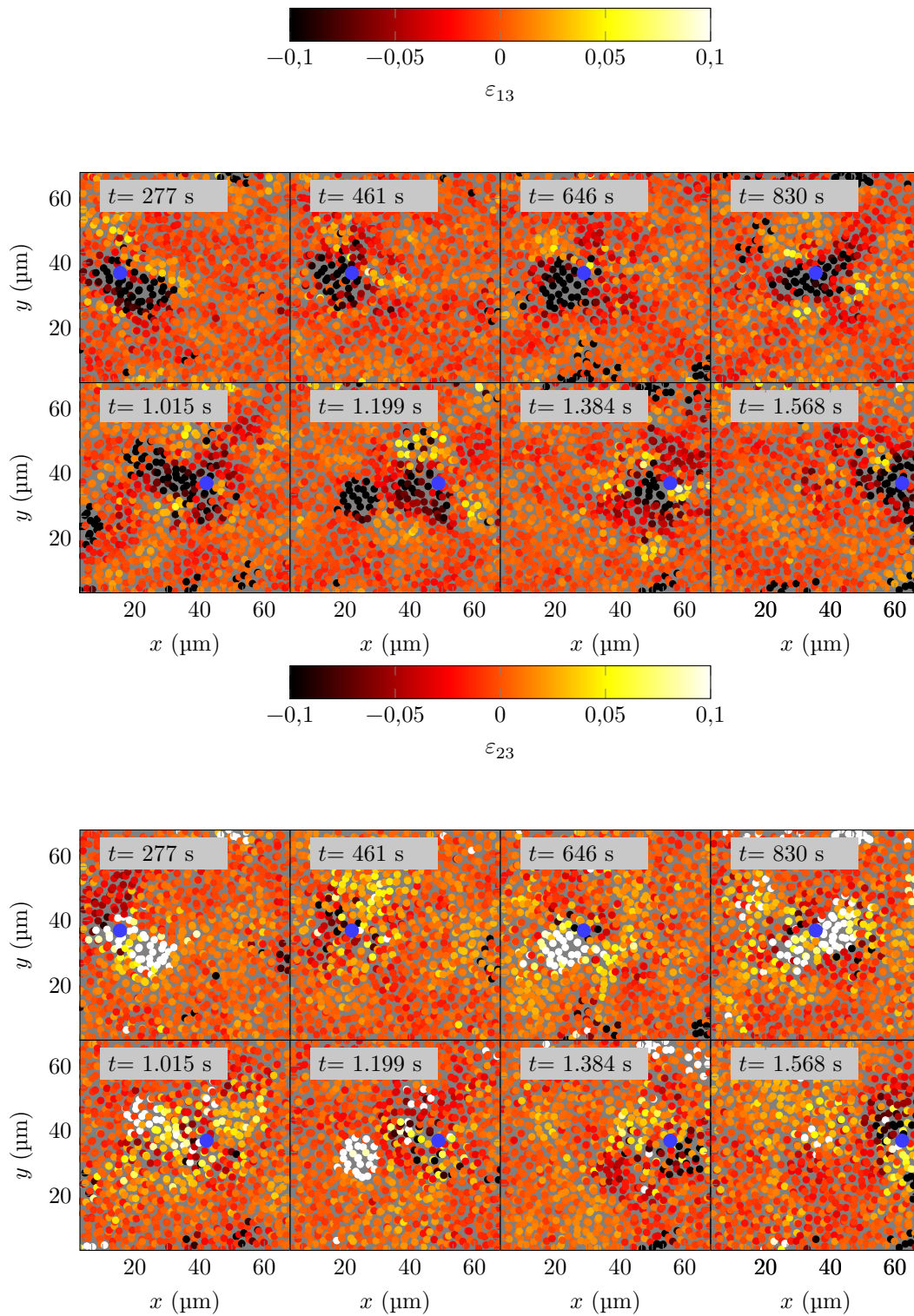


Abbildung 101 Zugexperiment im ortsfesten Bezugssystem (Probe 18, Zugversuch25, $\phi=0,58$ und $v=35$ nm/s). Dargestellt sind Badpartikel, welche in z -Richtung ± 5 μm von der z -Position des Tracerpartikels abweichen. Der Tracerpartikel ist der blaue Punkt. **Oberes Bild** Badpartikel farbcodiert nach ε_{13} , berechnet nach Falk und Langer. **Unteres Bild** Badpartikel farbcodiert nach ε_{23} , berechnet nach Falk und Langer.

MSD und MD ortsabhängig

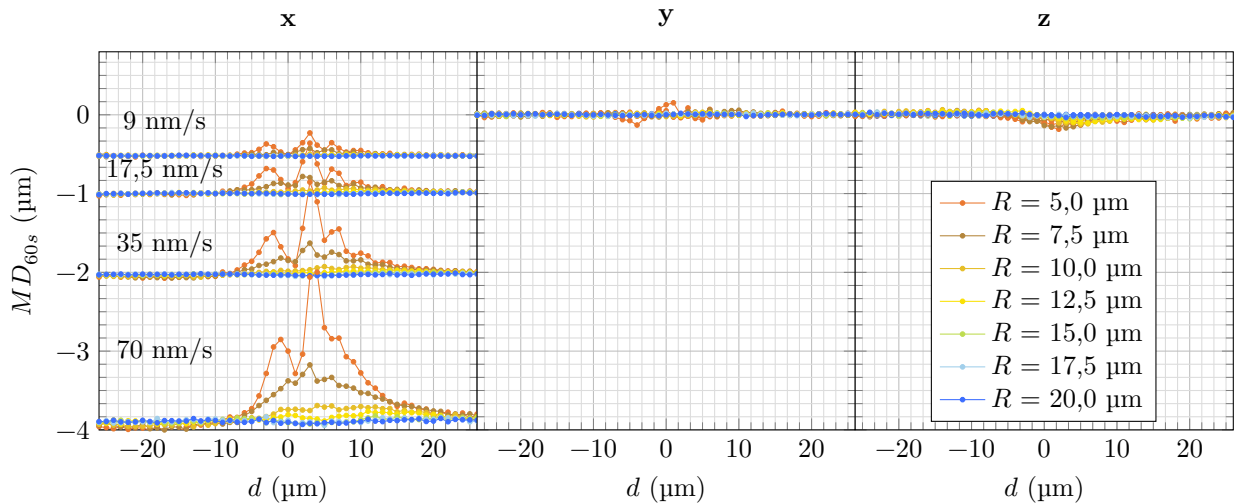


Abbildung 102 Ortsabhängiges MD nach 60 s im mitbewegten Bezugssystem. d ist der Abstand zum Tracerpartikel in x -Richtung, R ist der Abstand in radialer Richtung. Es wurden nur Daten verwendet, nachdem der Partikel 300 s gezogen wurde und deren Volumenbruch zwischen $\phi=0,54$ und $\phi=0,58$ liegt. Das MD ist in seine Komponenten aufgeteilt worden. Der linke Graph zeigt die x -Komponente, der mittlere Graphen die y -Komponente und der Rechte die z -Komponente. Wie bei dem Graphen für die x -Komponente sind auch für die y - und z -Komponente alle Messungen mit den vier Geschwindigkeiten ($v=9 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, $17,5 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, $35 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ und $70 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$) im selben Graphen dargestellt. Im Gegensatz zur x -Komponente ist nur eine Kurve zu sehen, da die Werte der y - und z -Komponente des MDs alle nahe Null sind und sich deshalb überlagern.

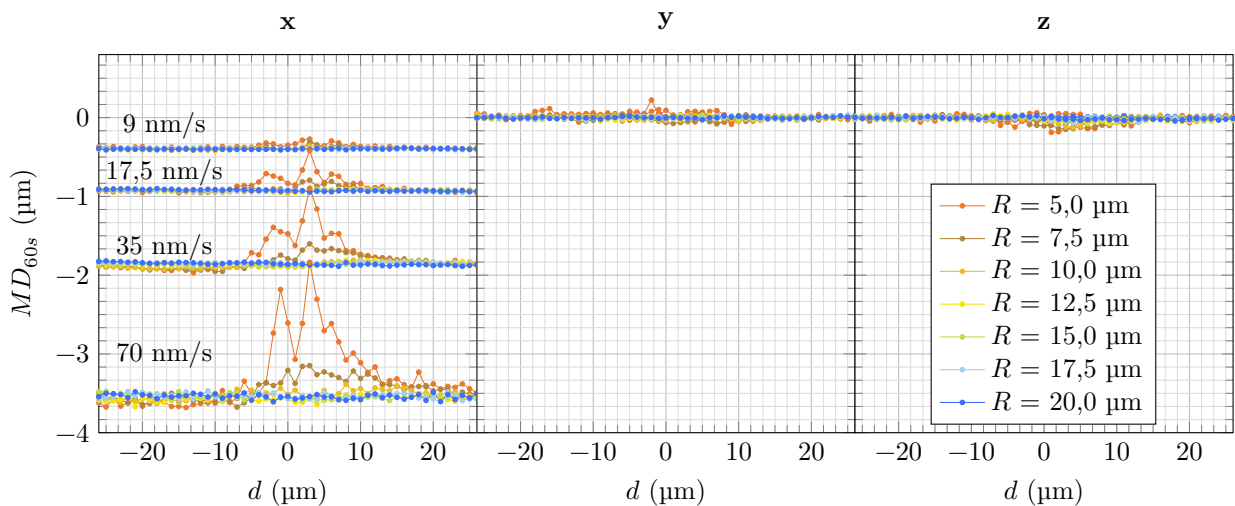


Abbildung 103 Ortsabhängiges MD nach 60 s im mitbewegten Bezugssystem. d ist der Abstand zum Tracerpartikel in x -Richtung, R ist der Abstand in radialer Richtung. Es wurden nur Daten verwendet, nachdem der Partikel 300 s gezogen wurde und deren Volumenbruch zwischen $\phi=0,58$ und $\phi=0,63$ liegt. Das MD ist in seine Komponenten aufgeteilt worden. Der linke Graph zeigt die x -Komponente, der Mittlere die y -Komponente und der Rechte die z -Komponente. Wie bei dem Graphen für die x -Komponente sind auch für die y - und z -Komponente alle Messungen mit den vier Geschwindigkeiten ($v=9 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, $17,5 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$, $35 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ und $70 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$) im selben Graphen dargestellt. Im Gegensatz zur x -Komponente ist nur eine Kurve zu sehen, da die Werte der y - und z -Komponente des MDs alle nahe Null sind und sich deshalb überlagern.

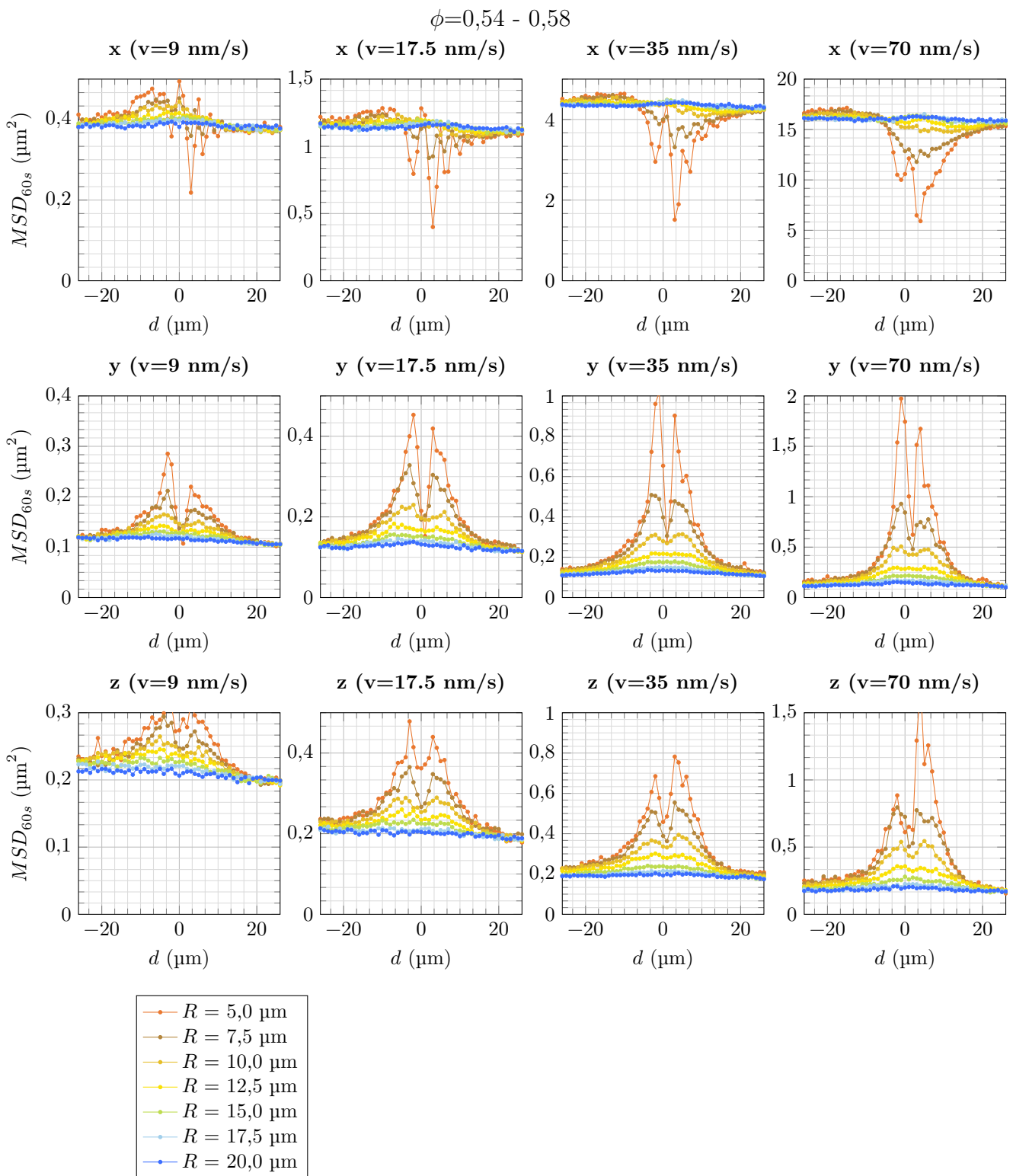


Abbildung 104 Ortsabhängiges MSD nach 60 s im mitbewegten Bezugssystem. d ist der Abstand zum Tracerpartikel in x -Richtung, R ist der Abstand in radialer Richtung. Es wurden nur Daten verwendet, nachdem der Partikel 300 s gezogen wurde und deren Volumenbruch zwischen $\phi=0,54$ und $\phi=0,58$ liegt. Die erste Zeile der Graphen zeigt den Anteil der Partikelbewegung in x -Richtung, die zweite Zeile den Anteil in y -Richtung, die dritte Zeile den Anteil in z -Richtung.

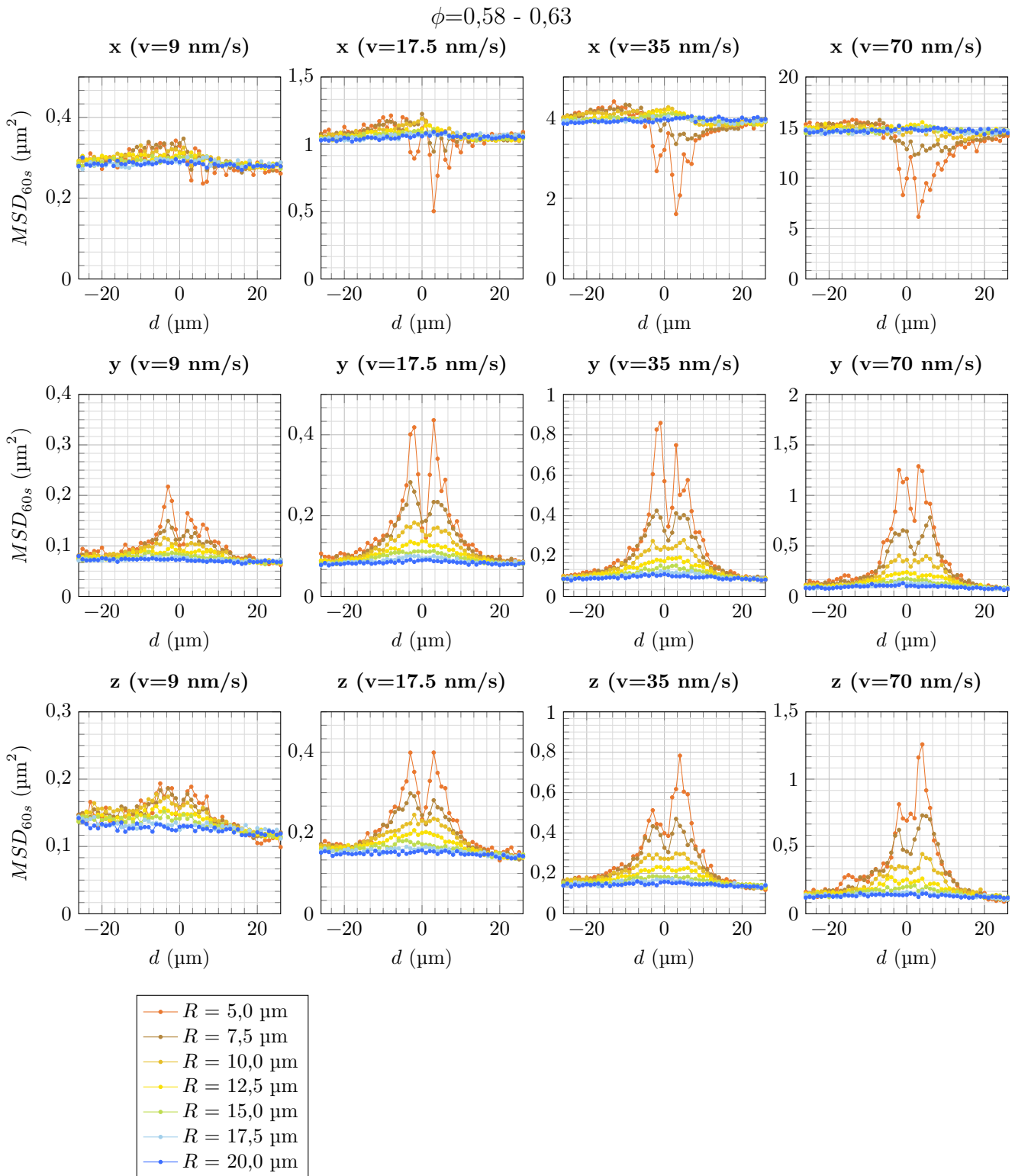


Abbildung 105 Ortsabhängiges MSD nach 60 s im mitbewegten Bezugssystem. d ist der Abstand zum Tracerpartikel in x -Richtung, R ist der Abstand in radialer Richtung. Es wurden nur Daten verwendet, nachdem der Partikel 300 s gezogen wurde und deren Volumenbruch zwischen $\phi=0,58$ und $\phi=0,63$ liegt. Die erste Zeile der Graphen zeigt den Anteil der Partikelbewegung in x -Richtung, die zweite Zeile den Anteil in y -Richtung, die dritte Zeile den Anteil in z -Richtung.

MSD und MD zeitabhängig

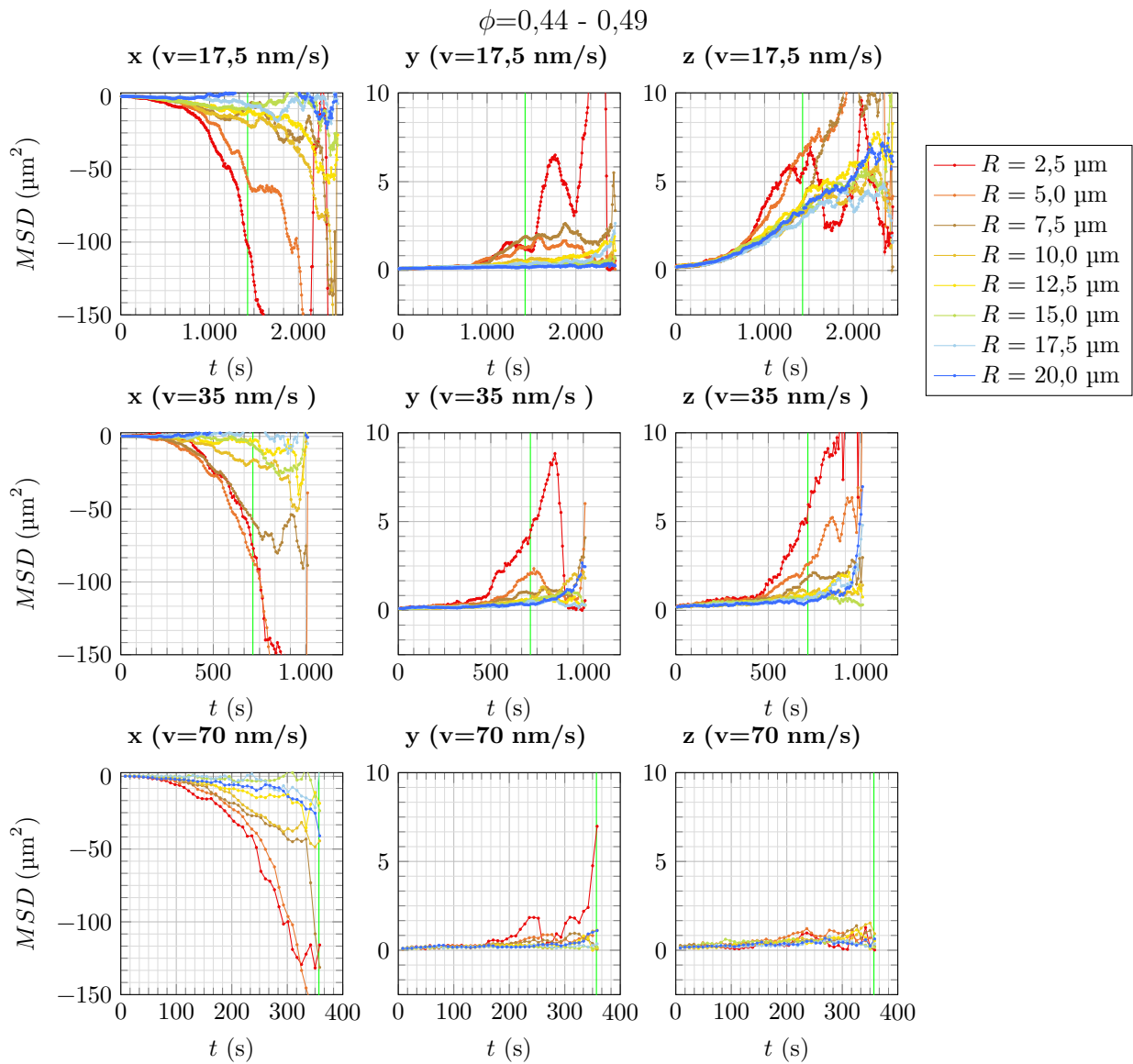


Abbildung 106 MSD von Badpartikeln, welche sich während des Zugs für $t=0$ s $25 \mu\text{m}$ vor dem Tracerpartikel befinden. R ist der Abstand der Badpartikel zur Zugachse für $t=0$ s. Es wurden nur Daten verwendet, nachdem der Partikel 300 s gezogen wurde und deren Volumenbruch zwischen $\phi=0,44$ und $\phi=0,49$ liegt. Die vertikalen grünen Linien markieren den Zeitpunkt, bei dem die Badpartikel ohne Einfluss von Diffusion auf der Höhe der Tracerpartikel sein sollten.

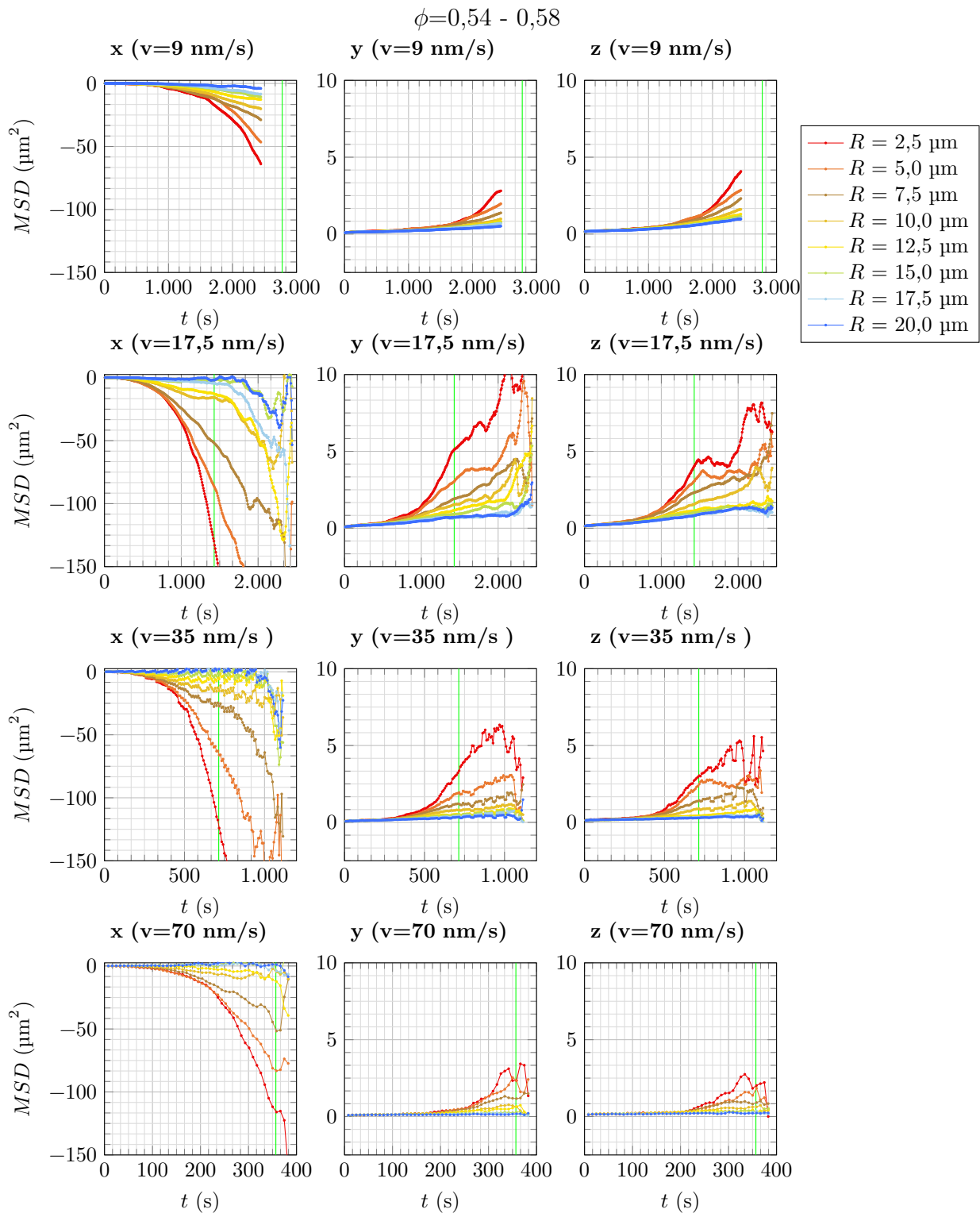


Abbildung 107 MSD von Badpartikeln, welche sich während des Zugs für $t=0 \text{ s}$ $25 \mu\text{m}$ vor dem Tracerpartikel befinden. R ist der Abstand der Badpartikel zur Zugachse für $t=0 \text{ s}$. Es wurden nur Daten verwendet, nachdem der Partikel 300 s gezogen wurde und deren Volumenbruch zwischen $\phi=0,54$ und $\phi=0,58$ liegt. Die vertikalen grünen Linien markieren den Zeitpunkt, bei dem die Badpartikel ohne Einfluss von Diffusion auf der Höhe der Tracerpartikel sein sollten.

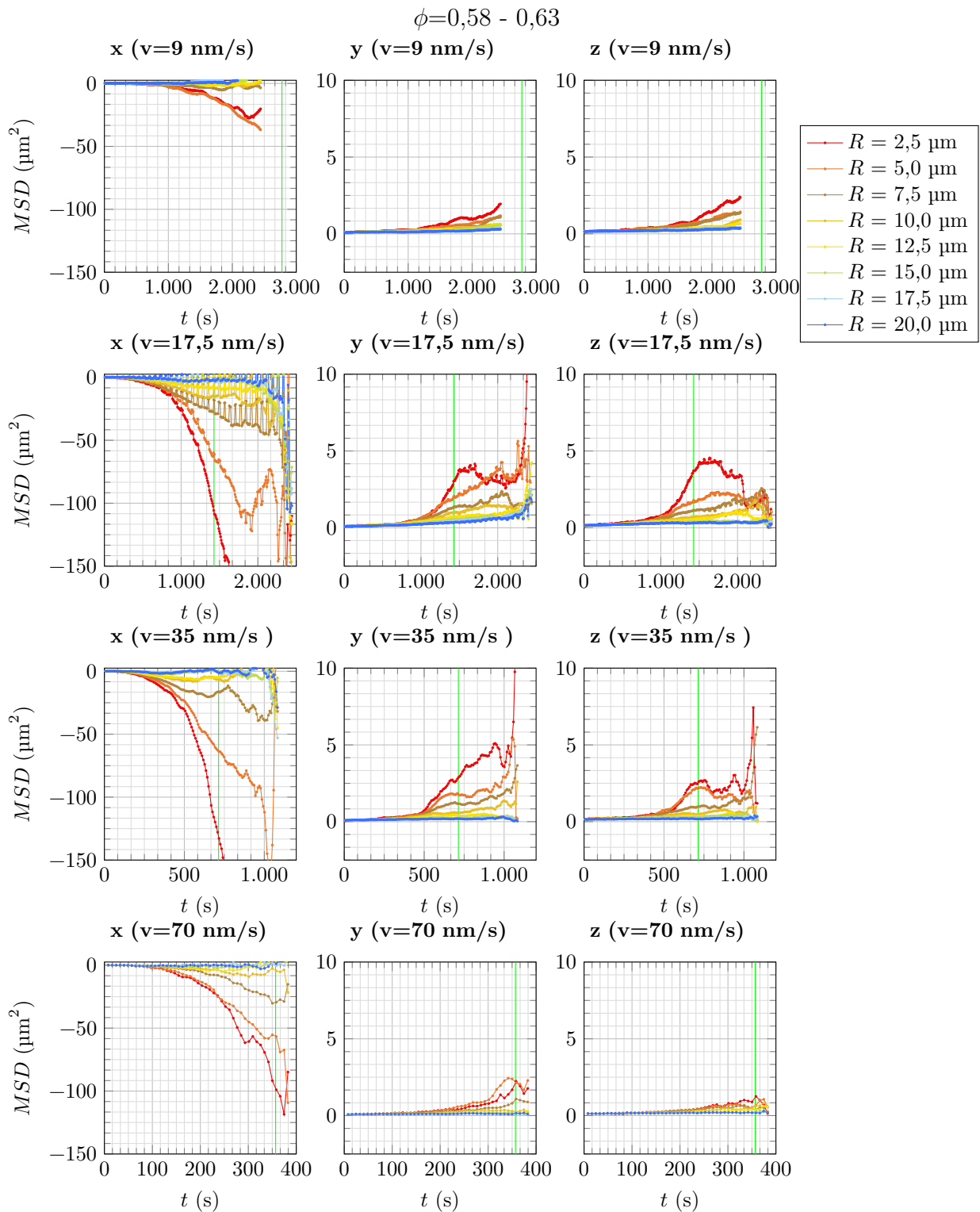


Abbildung 108 MSD von Badpartikeln, welche sich während des Zugs für $t=0$ s $25 \mu\text{m}$ vor dem Tracerpartikel befinden. R ist der Abstand der Badpartikel zur Zugachse für $t=0$ s. Es wurden nur Daten verwendet, nachdem der Partikel 300 s gezogen wurde und deren Volumenbruch zwischen $\phi=0,58$ und $\phi=0,63$ liegt. Die vertikalen grünen Linien markieren den Zeitpunkt, bei dem die Badpartikel ohne Einfluss von Diffusion auf der Höhe der Tracerpartikel sein sollten.

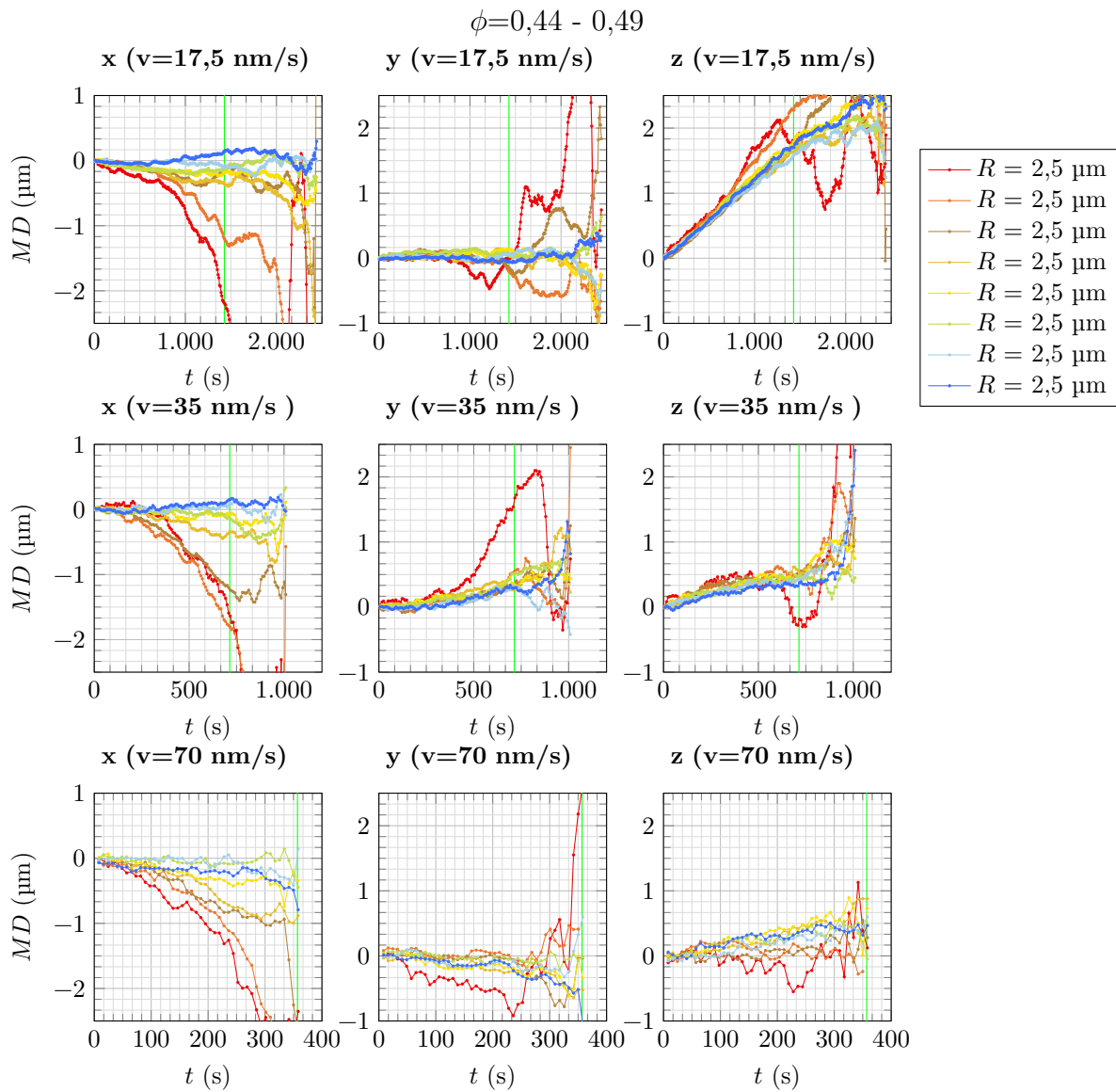


Abbildung 109 MD von Badpartikeln, welche sich während des Zugs für $t=0$ s $25 \mu\text{m}$ vor dem Tracerpartikel befinden. R ist der Abstand der Badpartikel zur Zugachse für $t=0$ s. Es wurden nur Daten verwendet, nachdem der Partikel 300 s gezogen wurde und deren Volumenbruch zwischen $\phi=0,44$ und $\phi=0,49$ liegt. Die vertikalen grünen Linien markieren den Zeitpunkt, bei dem die Badpartikel ohne Einfluss von Diffusion auf der Höhe der Tracerpartikel sein sollten.

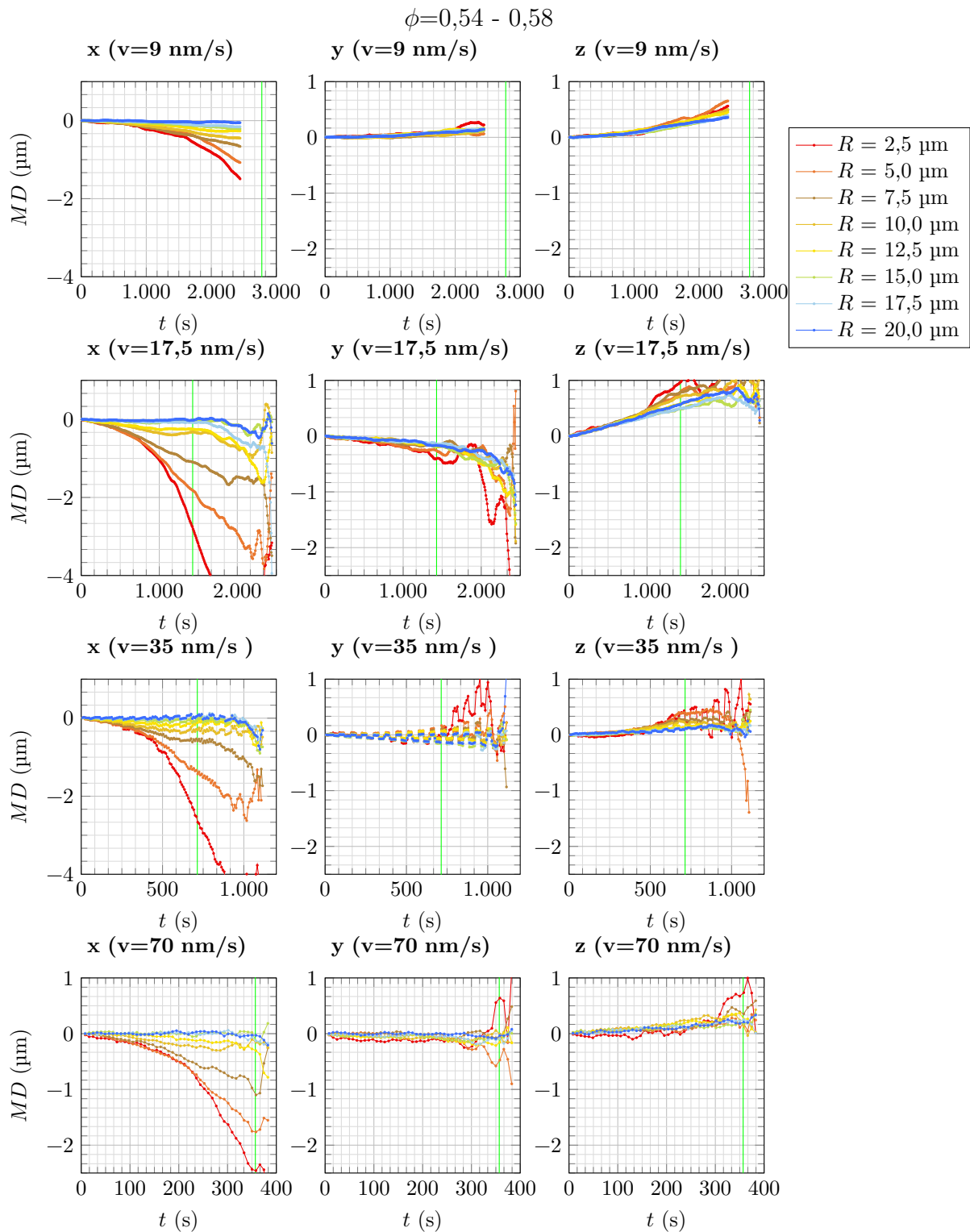


Abbildung 110 MD von Badpartikeln, welche sich während dem Zug für $t=0$ s $25\ \mu\text{m}$ vor dem Tracerpartikel befinden. R ist der Abstand der Badpartikel zur Zugachse für $t=0$ s. Es wurden nur Daten verwendet, nachdem der Partikel 300 s gezogen wurde und deren Volumenbruch zwischen $\phi=0,54$ und $\phi=0,58$ liegt. Die vertikalen grünen Linien markieren den Zeitpunkt, bei dem die Badpartikel ohne Einfluss von Diffusion auf der Höhe der Tracerpartikel sein sollten.

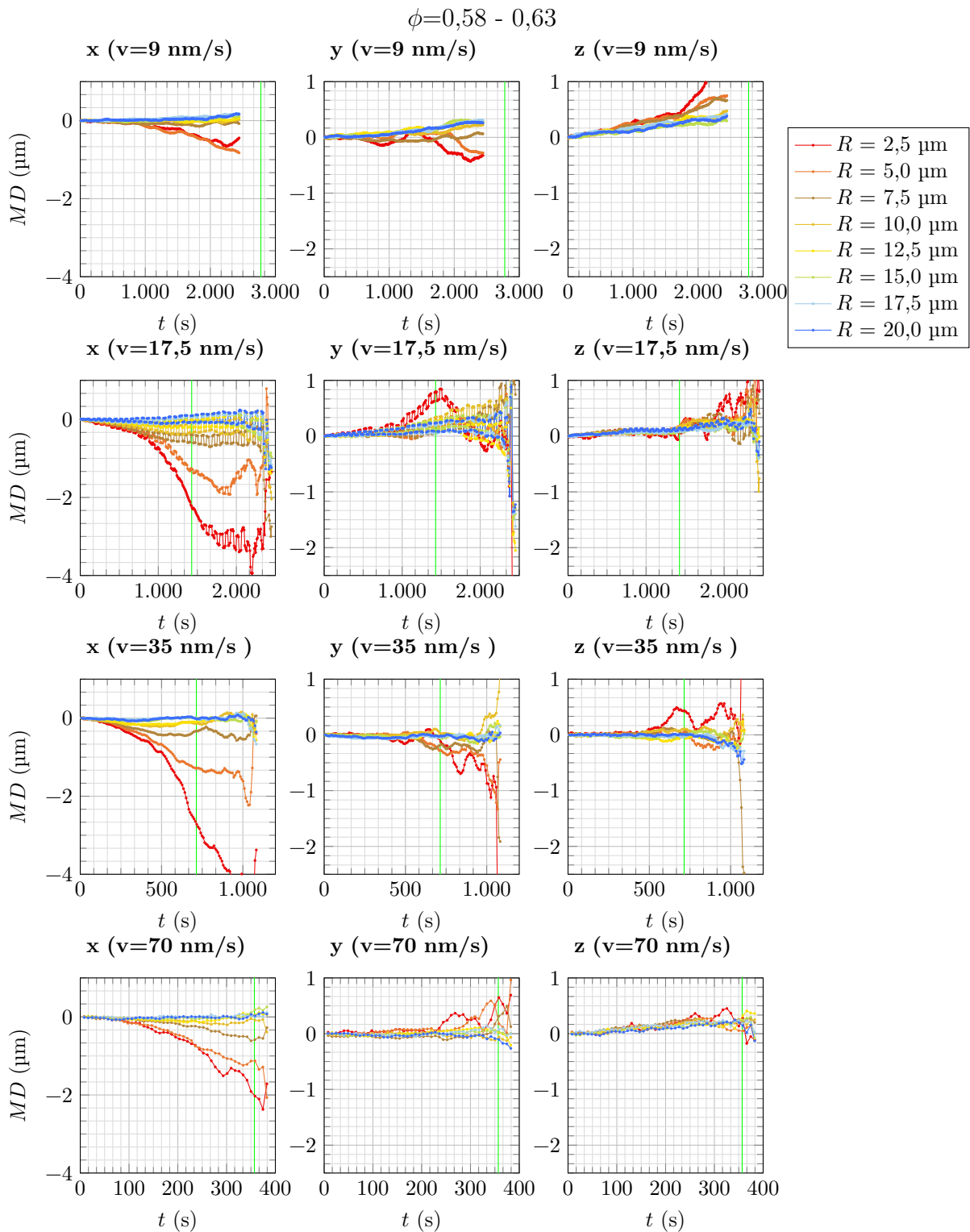


Abbildung 111 MD von Badpartikeln, welche sich während dem Zug für $t=0$ s $25\ \mu\text{m}$ vor dem Tracerpartikel befinden. R ist der Abstand der Badpartikel zur Zugachse für $t=0$ s. Es wurden nur Daten verwendet, nachdem der Partikel 300s gezogen wurde und deren Volumenbruch zwischen $\phi=0,58$ und $\phi=0,63$ liegt. Die vertikalen grünen Linien markieren den Zeitpunkt, bei dem die Badpartikel ohne Einfluss von Diffusion auf der Höhe der Tracerpartikel sein sollten.

$$\phi = 0,44 - \phi = 0,49$$

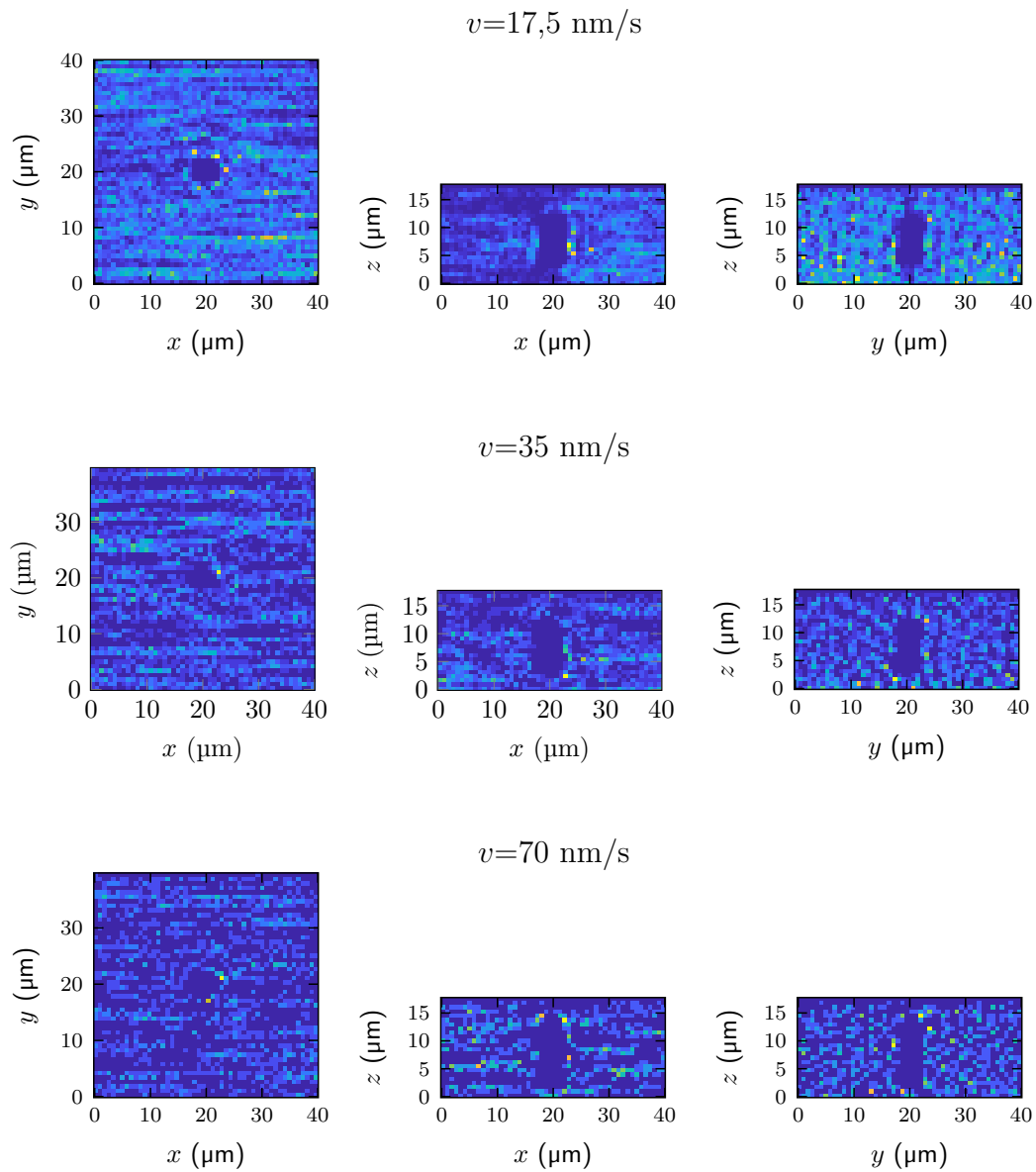


Abbildung 112 Paarkorrelationsfunktion der Badpartikel mit dem Tracerpartikel im mitbewegten Bezugssystem für $\phi = 0,44 - 0,49$.

$$\phi = 0,49 - \phi = 0,54$$

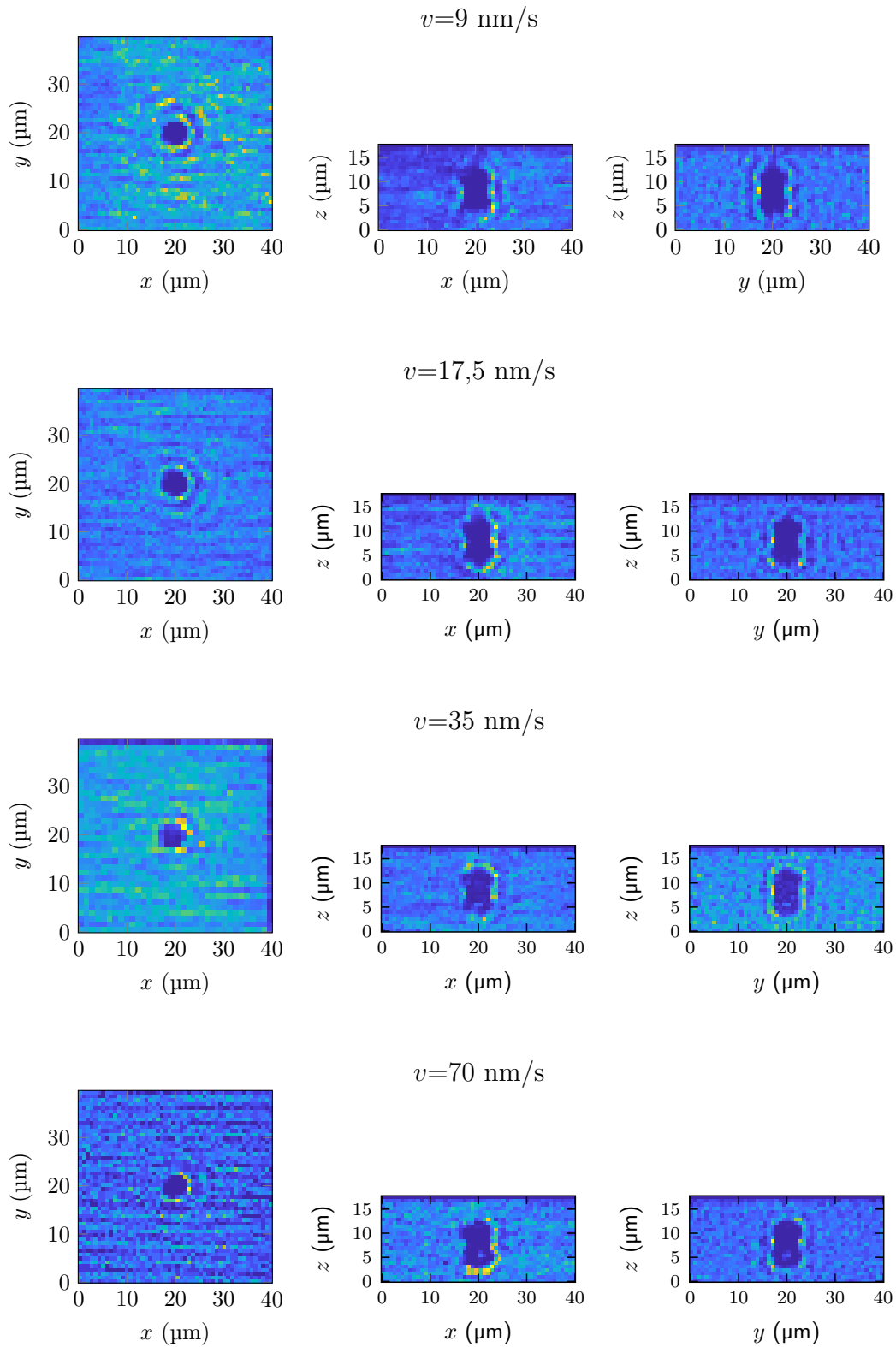


Abbildung 113 Paarkorrelationsfunktion der Badpartikel mit dem Tracerpartikel im mitbewegten Bezugssystem für $\phi = 0,49 - 0,54$.

$$\phi = 0,54 - \phi = 0,58$$

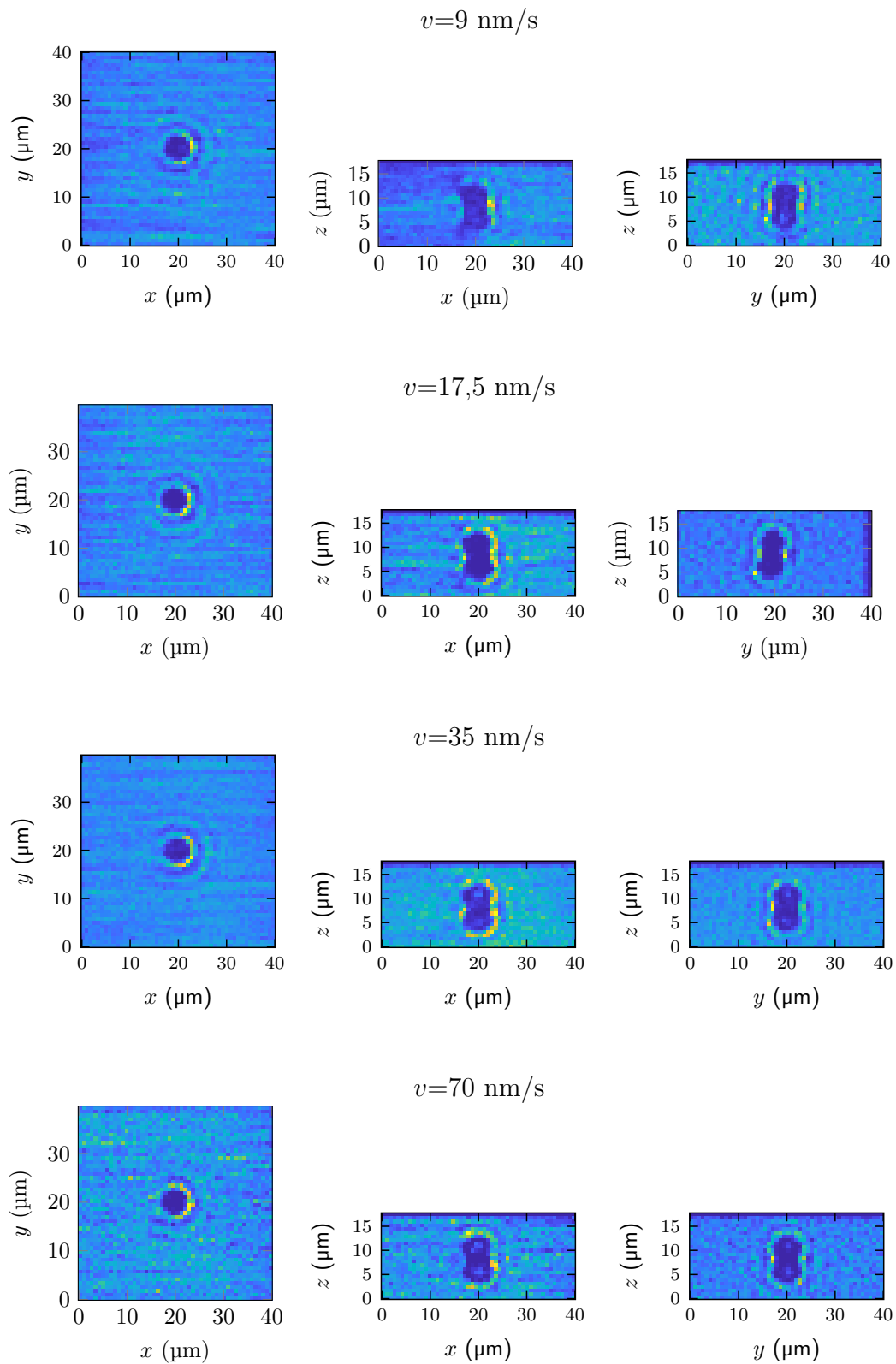


Abbildung 114 Paarkorrelationsfunktion der Badpartikel mit dem Tracerpartikel im mitbewegten Bezugssystem für $\phi = 0,54 - 0,58$.

8.3 Programmcode

In diesem Abschnitt werden für diese Arbeit wichtige Programme dargestellt. Dieses Unterkapitel ist für das Verständnis der Arbeit nicht von Bedeutung und richtet sich eher an Leser, welche die Arbeit im Detail nachvollziehen möchten oder Inspirationen für ein ähnliches Projekt suchen.

Programm zur Berechnung einer Phasenmaske

Zum Berechnen der Phasenmaske des SLMs wurde ein C++ CUDA Programm geschrieben. Die Berechnung der Phasenmaske erfolgt in Echtzeit auf der Grafikkarte. Das Programm wurde mit Microsoft Visual Studio Community 2013 (Version 12.0.40629.00 Update 5) und dem NVIDIA CUDA 9.2 WIZARDS kompiliert. In den Programmcode Zeilen 282 - 285, werden die Phasenmasken ϕ_j der einzelnen Pinzetten berechnet. Eine einzelne Pinzette kann in x - und y -Richtung durch ein Blazegitter auf dem SLM verschoben werden (siehe Abb. 115). Dies ist in den ersten Termen in den Zeilen 282 - 285 berücksichtigt:

$$\phi_j = x \cdot x_j + y \cdot y_j \quad (66)$$

Hierbei ist (x, y) die Pixelkoordinate des SLMs. x_j und y_j sind proportional zur Verschiebung der Pinzette in die jeweilige Richtung. Der zweite Term in den Zeilen 282 - 285 erzeugt eine Fresnellinse, welche die Pinzette in z -Richtung bewegt:

$$\phi_j = z_j \cdot (x_{new}^2 + y_{new}^2) \quad (67)$$

(x_{new}, y_{new}) ist die Pixelkoordinate des SLMs bezüglich des Mittelpunktes einer auf dem SLM erzeugten Blende. z_j ist proportional zur Verschiebung der Pinzette in die z -Richtung.

Dieses Programm ermöglicht es auch, Laguerre-Gauß Strahlen zu erzeugen. Diese sind aufgrund von zwei Besonderheiten für optische Pinzetten interessant. Einerseits übertragen die Strahlen aufgrund ihres kreisförmigen Phasenverlaufs Drehimpuls und können somit zum Drehen von Partikeln verwendet werden. Allerdings drehen sich die Partikel hierbei auf einer Kreisbahn entlang des Intensitätsprofils des Strahls und nicht wie bei zirkular polarisiertem Licht um die eigene Achse [159, 160]. Andererseits ist das Intensitätsprofil für Moden mit $l \neq 0$ im Zentrum aufgrund der Singularität der Phase im Zentrum gleich Null. Das Phasenprofil eines Laguerre-Gauß Strahls ist in Abb. 116 dargestellt und wird im Fokus des Strahls durch folgende Formel beschrieben (siehe [112] S.333):

$$\phi = i \cdot l\varphi + \pi\theta\left(L_{lp}\left(\frac{2\rho^2}{\omega_0^2}\right)\right) \quad (68)$$

L_{lp} ist das Laguerre Polynom, ρ ist der Abstand zum Mittelpunkt des Strahls und ω_0 ist die Breite des Gaußstrahls, den man für die Mode mit L_{00} erhalten würde. φ ist der Azi-

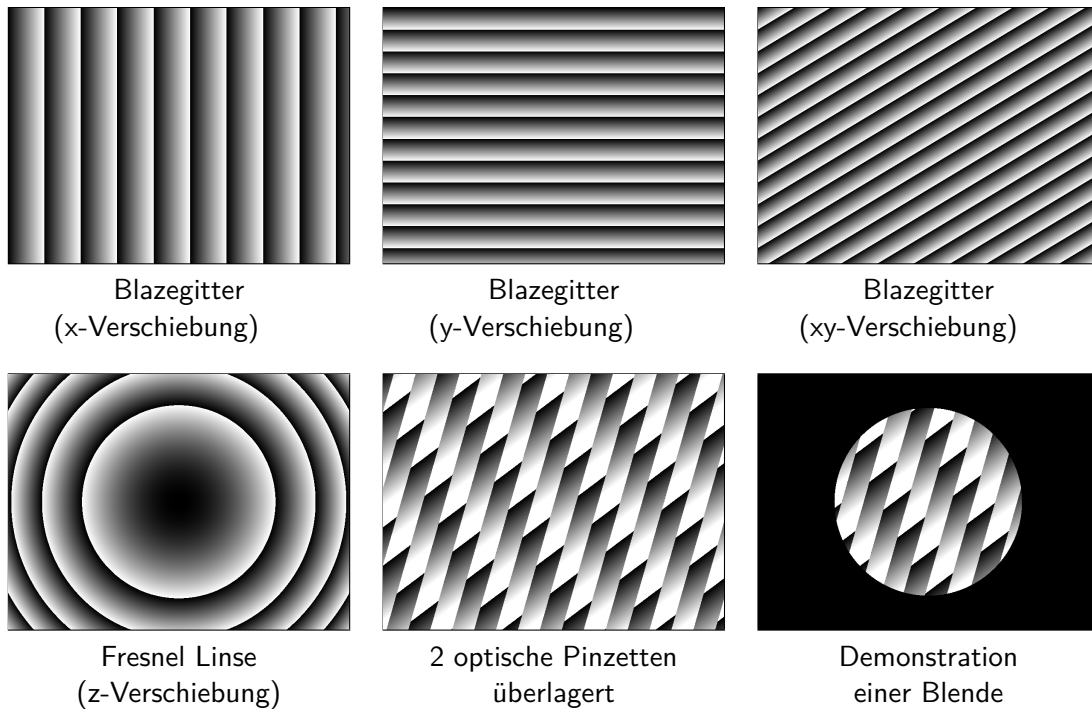


Abbildung 115 Verschiedene Phasenmasken.

muth Winkel in der Zylinderkoordinatendarstellung des Strahls. θ ist die Stufenfunktion, welche auf das Laguerre Polynom angewandt wird und damit um π verschobene Phaseringe erzeugt, welche durch die Nullstellen des Laguerre Polynoms begrenzt sind. Jede einzelne Pinzette kann mit dem Programm ein unterschiedliches Laguerre-Gauß Profil bekommen. Die Koeffizienten der Laguerre Polynome werden in den Zeilen 331- 334 berechnet. Der erste Term von Gleichung 68 wird im Programm für jede n te Pinzette in den Zeilen 282-285 mit dem Code `Cur1.n* ATan.n` berechnet. `Cur1` entspricht der Mode l . Der zweite Term aus Gleichung 68 wird im Programmcode durch `Laguerre.n.Phase` beschrieben.

Die einzelnen Phasenmasken werden im Programmcode in Zeile 289 nach folgender Formel zu einer Phasenmaske kombiniert (siehe [112] S.328):

$$\phi_{tot} = \arg\left(\sum_{j=1}^n \exp(i \cdot \phi_j)\right) \quad (69)$$

Das Programm ist außerdem in der Lage, Abberationen mit Hilfe von Zernicke Polynomen zu korrigieren.

```

1
2
3 #include "book.h" // Programm aus dem Buch "Cuda by example": https://developer.
   nvidia.com/cuda-example
4 #include "gpu_anim.h" // Cuda Programm von Nvidia, um Daten direkt von der GPU
   anzeigen zu lassen: https://github.com/jiekebo/CUDA-By-Example/blob/master/
   common/gpu_anim.h
5 #include <thrust/complex.h> // Ermöglicht das Arbeiten mit komplexen Zahlen
6
7 #define width 800; // Breite des SLMs (Anzahl der Pixel)
8 #define height 600; // Höhe des SLMs (Anzahl der Pixel)
9
10 // Für geteilten Speicher:
  
```

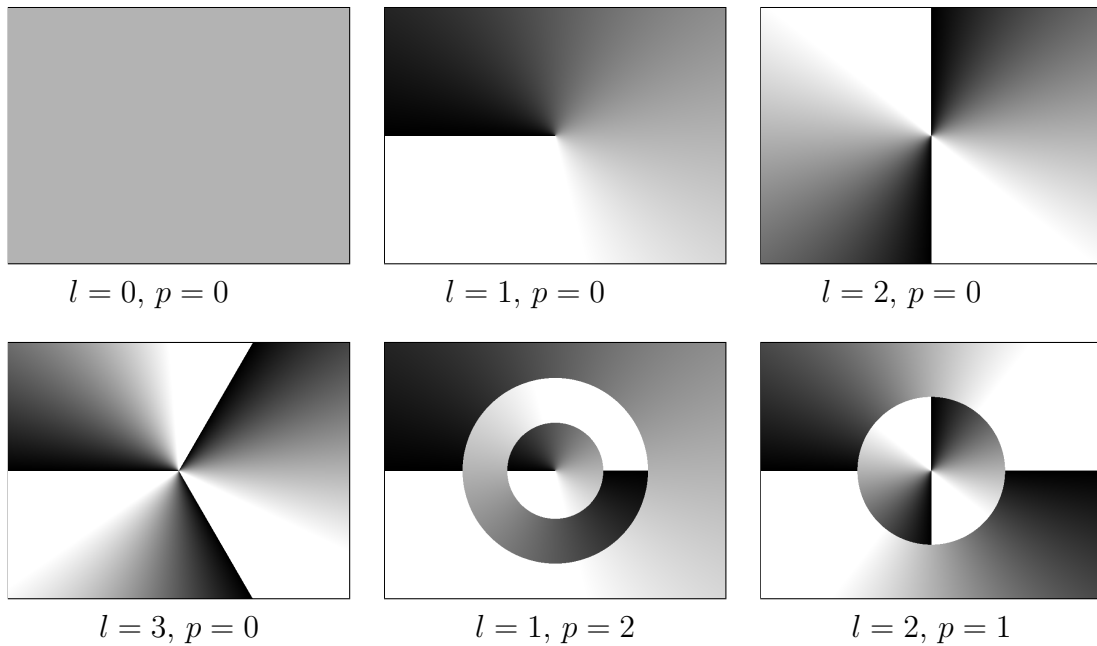


Abbildung 116 Phasenmasken für Laguerre-Gauß Strahlen.

```

11 #include <windows.h>
12 #include <stdio.h>
13 #include <conio.h>
14 #include <tchar.h>
15 #include <iostream>
16 #include <fstream> // To use ifstream
17 #include <vector>
18 # include <string>
19 # include <math.h>
20
21 using namespace std;
22 #define BUF_SIZE 256
23 TCHAR szName[] = TEXT("MyFileMappingObject");
24 HANDLE hMapFile;
25 float *CorrHost, *CorrDevice;
26 float *CorrHost2, *CorrDevice2;
27 float *LaguerreHost, *LaguerreDevice;
28 boolean NewLaguerre;
29 float *polynomials1; // Koeffizienten des Laguerre Polynoms der ersten Pinzette
30 float *polynomials2; // Koeffizienten des Laguerre Polynoms der zweiten Pinzette
31 float *polynomials3; // Koeffizienten des Laguerre Polynoms der dritten Pinzette
32 float *polynomials4; // Koeffizienten des Laguerre Polynome der vierten Pinzette
33 size_t CorrSize = 600 * 800 * sizeof(float);
34 size_t CorrSize2 = 600 * 800 * sizeof(float);
35
36
37
38 // Dies ist eine Hilfsfunktion, welche zwei Polynome miteinander multipliziert (
39 //   Wird zur Berechnung der Laguerre-Polynome benötigt).
40 // A[] repräsentiert die Koeffizienten des ersten Polynoms
41 // B[] repräsentiert die Koeffizienten des zweiten Polynoms
42 // m und n sind jeweils die Anzahl der Koeffizienten von A[] und von B[]
43 float *multiply(float A[], float B[], int m, int n)
44 {
45     float *prod = new float[m + n - 1];
46
47     // Initialisierung der Koeffizienten des Produktpolynoms
48     for (int i = 0; i < m + n - 1; i++)
49         prod[i] = 0;
50
51     // Multiplikation der beiden Polynome Term für Term
52     for (int i = 0; i < m; i++)

```

```

52     {
53         for (int j = 0; j < n; j++)
54             {prod[i + j] += A[i] * B[j];}
55     }
56
57     return prod;
58 }
59
60
61 float *lm_polynomial_coefficients(int n, int m) // Verwendet die Funktion zur
        Berechnung der Laguerre Polynome von: https://people.sc.fsu.edu/~jburkardt/
        cpp\_src/laguerre\_polynomial/laguerre\_polynomial.cpp
62
63 {
64     const int Number = 7;
65
66     float* d;
67     float c[Number][Number];
68
69     d = new float[Number];
70
71     int i, j, kk;
72     float LMinus1[Number];
73     float LMinus2[Number];
74     float Mult1[Number];
75     float Mult2[Number];
76     float A1[Number];
77     float A2[Number];
78     float *AZ1;
79     float *AZ2;
80
81     if (n == 0)
82     {
83         for (i = 0; i < Number - 1; i++)
84         {
85             d[i] = (float)0.0;
86
87         }
88         d[Number] = (float)1.0;
89         return d;
90     }
91
92     for (i = 0; i < Number - 1; i++)
93     {
94
95         c[0][i] = 0;
96     }
97     c[0][Number - 1] = 1;
98
99     for (i = 0; i < Number - 2; i++)
100    {
101
102        c[1][i] = 0;
103    }
104    c[1][Number - 2] = (float)-1;
105    c[1][Number - 1] = (float)m + 1;
106    kk = 2;
107    if (n > 1)
108    {
109        for (kk = 2; kk < n + 1; kk = kk + 1)
110        {
111            for (j = 0; j < Number; j++)
112            {
113                LMinus1[j] = c[kk - 1][j];
114                LMinus2[j] = c[kk - 2][j];
115            }
116            for (j = 0; j < Number - 2; j++)
117            {
118                Mult1[j] = 0.0;
119

```

```

120     }
121     Mult1[Number - 2] = -1;
122     Mult1[Number - 1] = (float)2 * kk + m - 1;
123     for (j = 0; j < Number - 1; j++)
124     {
125         Mult2[j] = 0.0;
126
127     }
128     Mult2[Number - 1] = (float)kk + m - 1;
129     AZ1 = multiply(Mult1, LMinus1, Number, Number);
130     AZ2 = multiply(Mult2, LMinus2, Number, Number);
131     for (j = Number; j < 2 * Number; j++)
132     {
133         A1[j - Number] = AZ1[j - 1] / kk;
134         A2[j - Number] = AZ2[j - 1] / kk;
135         c[kk][j - Number] = A1[j - Number] - A2[j - Number
136             ];
137     }
138
139     }
140
141
142
143     }
144     int ll;
145     for (ll = 0; ll <= Number - 1; ll++)
146     {
147
148         d[ll] = c[n][ll];
149     }
150     return d;
151 }
152
153 // Ab jetzt wird die Phasenmaske berechnet. Die float-Werte, sind die Werte, welche
154 // das Labview Programm über den geteilten Speicher sendet:
155 // *ptr : ist ein Pointer auf die einzelnen Pixel des Bildes
156 // x1, x2, x3, x4 : Verschiebung der Pinzette 1,2,3 und 4 in x Richtung
157 // y1, y2, y3, y4 : Verschiebung der Pinzette 1,2,3 und 4 in y Richtung
158 // z1, z2, z3, z4 : Verschiebung der Pinzette 1,2,3 und 4 in z Richtung
159 // Die x,y,z Werte sind nur proportional zur jeweiligen Verschiebung. Es ist eine
160 // Kalibrationsmessung notwendig, welche die Werte mit einem Proportionalitätsfaktor
161 // multipliziert und gegebenenfalls einen Offset addiert. Dies geschieht
162 // allerdings im Programm, welches die Werte sendet (in diesem Fall das Labview
163 // Programm).
164 // BlazedGrating: Gibt an nach wievielen Pixeln das BlazeGitter sich wiederholt. Für
165 // den Wert 2 ergibt sich ein binäres Gitter. Die Beugungskraft wäre hier am höchsten.
166 // Allerdings ist dann die Effizienz nicht sehr hoch, da viel Leistung in andere Ordnungen
167 // verloren geht. Je höher die Ordnung desto effizienter, aber desto weniger Beugung.
168 // Werte zwischen 5 und 8 haben sich als praktikabel erwiesen.
169 // Pixeldepth: Der Graustufenwert des SLMs, der einer Phasenverschiebung von 2 pi entspricht.
170 // *CM: Pointer zur Correction Mask, CM0n, Correction Mask an (1) oder aus (0).
171 // *CM2: Pointer zur Correction Mask 2, CM02n: Correction Mask 2 an (1) oder aus (0).
172 // IrisX, IrisY und IrisR: Position der Blende und deren Radius.
173 // Curl1 2 3 und 4: Curl der Pinzette 1,2,3 und 4.
174 // Phase 1 2 3 und 4: individuelle Phasenverschiebung der Pinzette 1,2,3 und 4.
175 // pn_i: i-ter Laguerre Polynomkoeffizient der n ten Pinzette.
176 // Znmg und Znmu: gerade (g) und ungerade(u) Zernickekoeffizienten (m,n).
177 // Trap1Factor, Trap2Factor...: Koeffizient zur individuellen Leistungseinstellung
178 // der 1. und 2. ... Pinzette. Will man diese Pinzette, ausschalten setzt man den
179 // Faktor gleich Null.
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

```

```

p2_5, float p2_4, float p2_3, float p2_2, float p2_1, float p2_0, float w0,
float IrisX, float IrisY, float IrisR, float Z00g, float Z11g, float Z11u,
float Z01g, float Z22g, float Z22u, float Z12g, float Z12u, float Z02g, float
Z33g, float Z33u, float Z23g, float Z23u, float Z13g, float Z13u, float Z03g,
float Z44g, float Z44u, float Z34g, float Z34u, float Z24g, float Z24u, float
Z14g, float Z14u, float Z04g, float x3, float x4, float y3, float y4, float z3,
float z4, float Curl3, float Curl4, float Phase3, float Phase4, float
Trap1Factor, float Trap2Factor, float Trap3Factor, float Trap4Factor, float
p3_6, float p3_5, float p3_4, float p3_3, float p3_2, float p3_1, float p3_0,
float p4_6, float p4_5, float p4_4, float p4_3, float p4_2, float p4_1, float
p4_0 , float *CM2, float CM20n)
172 {
173
174
175
176     int x = threadIdx.x + blockIdx.x * blockDim.x;
177     int y = threadIdx.y + blockIdx.y * blockDim.y;
178     int offset = x + y * 800; // Weist threadIdx/BlockIdx eine Pixelposition zu
179
180     float xnew = x - IrisX; // XWert bezüglich Mittelpunkt der Blende
181     float ynew = y - IrisY; // YWert bezüglich Mittelpunkt der Blende
182     int offsetCM2 = x-IrisX+400+(-(int)IrisY+300+y)*800; // Offset der
183         Correction Mask 2
184
185     if (offsetCM2>480000)
186     {
187         offsetCM2 = 1;
188     }
189     if (offsetCM2<1)
190     {
191         offsetCM2 = 1;
192     }
193
194     // Berechnen einer Blende: alle Strahlen außerhalb der Blende werden nicht
195     // durch das Blazegitter gebeugt
196     float rquadrat = xnew*xnew + ynew*ynew; // Das Quadrat des Abstands des
197     // momentan berechneten Pixels zur Mitte der Blende
198
199     if (rquadrat > IrisR*IrisR)
200     {
201         ptr[offset].x = 1;
202         ptr[offset].y = 1;
203         ptr[offset].z = 1;
204         return;
205     }
206
207     float B1 = 0.02 / 200 / 0.00098 * 2 * 3.14159; //B1 ist nur ein
208     // Proportionalitätsfaktor. B1 könnte in dem Programm auch weggelassen
209     // werden, da im Labview Programm sowieso noch kalibriert wird.
210     float C1 = 0.02*0.02 / 200 / 0.00098*3.14159; //C1 ist nur ein
211     // Proportionalitätsfaktor, C1 könnte in dem Programm auch weggelassen
212     // werden, da im Labview Programm sowieso noch kalibriert wird.
213
214     float Bz;
215     if (BlazedGrating == 0)
216     {
217         Bz = 0;
218     }
219     else
220     {
221         Bz = Pixeldepth / BlazedGrating;
222     }
223     w0 = max(1.0, w0);
224     // now calculate the value at that position
225
226     float rn = rquadrat / w0 / w0; //
227     float rn2 = rn*rn;
228     float rn3 = rn2*rn;

```

```

223     float rn4 = rn3*rn;
224     float rn5 = rn4*rn;
225     float rn6 = rn5*rn;
226
227     float rho = sqrt(rquadrat); // Der Abstand des momentan berechneten Pixels
           zur Mitte der Blende.
228     float rho2 = rquadrat; // Das Quadrat des Abstands des momentan berechneten
           Pixels zur Mitte der Blende.
229     float rho3 = rho2*rho;
230     float rho4 = rho3*rho;
231     float rho5 = rho4*rho;
232     float rho6 = rho5*rho;
233
234
235     float Sign = (abs(xnew) / (xnew));
236     float Div1 = Sign*(float)(ynew) / (float)(xnew);
237     float ATan1 = (atan(Div1) - 1.57080)*Sign;
238     float CosZ = cos(ATan1);
239     float SinZ = sin(ATan1);
240     float CosZ2 = cos(2 * ATan1);
241     float SinZ2 = sin(2 * ATan1);
242     float CosZ3 = cos(3 * ATan1);
243     float SinZ3 = sin(3 * ATan1);
244     // Der Beitrag des Zernicke-Polynoms zum aktuellen Pixel wird berechnet.
           Wird für Korrekturen von Abberationen benötigt. Wenn keine Abberationen
           korrigiert werden sollen, sind alle Zernicke-Koeffizienten Znn gleich
           Null zu setzen.
245     float Zernicke = Z00g + (Z11g*CosZ + Z11u*SinZ)*rho + Z01g*(2 * rho - 1) +
           (Z22g*CosZ2 + Z22u*SinZ2)*(rho2)+(Z12g*CosZ + Z12u*SinZ)*(3 * rho2 - 2)
           *rho + Z02g*(6 * rho4 - 6 * rho2 + 1) + (Z33g*CosZ3 + Z33u*SinZ3)*(rho3
           )+(Z23g*CosZ2 + Z23u*SinZ2)*(4 * rho2 - 3)*rho2 + (Z13g*CosZ + Z13u*
           SinZ)*(10 * rho4 - 12 * rho2 + 3)*rho + Z03g*(20 * rho6 - 30 * rho4 +
           12 * rho2 - 1);
246     // Der Beitrag des Laguerre Polynoms der ersten Pinzette zum aktuellen
           Pixel wird berechnet.
247     float Laguerre1 = p1_0 + p1_1*rn + p1_2*rn2 + p1_3*rn3 + p1_4*rn4 + p1_5*
           rn5 + p1_6*rn6;
248     float Laguerre1Phase = 0;
249     if (Laguerre1>0)
250     {
251         Laguerre1Phase = 3.141592;
252     }
253     // Der Beitrag des Laguerre Polynoms der zweiten Pinzette zum aktuellen
           Pixel wird berechnet.
254     float Laguerre2 = p2_0 + p2_1*rn + p2_2*rn2 + p2_3*rn3 + p2_4*rn4 + p2_5*
           rn5 + p2_6*rn6;
255     float Laguerre2Phase = 0;
256     if (Laguerre2>0)
257     {
258         Laguerre2Phase = 3.141592;
259     }
260
261
262     // Der Beitrag des Laguerre-Polynoms der dritten Pinzette zum aktuellen Pixel
           wird berechnet.
263     float Laguerre3 = p3_0 + p3_1*rn + p3_2*rn2 + p3_3*rn3 + p3_4*rn4 + p3_5*
           rn5 + p3_6*rn6;
264     float Laguerre3Phase = 0;
265     if (Laguerre3>0)
266     {
267         Laguerre3Phase = 3.141592;
268     }
269
270     // Der Beitrag des Laguerre Polynoms der vierten Pinzette zum aktuellen Pixel
           wird berechnet.
271     float Laguerre4 = p4_0 + p4_1*rn + p4_2*rn2 + p4_3*rn3 + p4_4*rn4 + p4_5*
           rn5 + p4_6*rn6;
272     float Laguerre4Phase = 0;
273     if (Laguerre4>0)
274     {

```

```

275         Laguerre4Phase = 3.141592;
276     }
277
278
279
280     float A1 = Pixeldepth / 2;
281
282     float argument1 = (B1*(x*x1 + y*y1) - z1*C1*((xnew)*(xnew)+(ynew)*(ynew)) +
283         Curl1 *ATan1 + Laguerre1Phase+ Phase1 );
284     float argument2 = (B1*(x*x2 + y*y2) - z2*C1*((xnew)*(xnew)+(ynew)*(ynew)) +
285         Curl2 *ATan1 + Laguerre2Phase+ Phase2);
286     float argument3 = (B1*(x*x3 + y*y3) - z3*C1*((xnew)*(xnew)+(ynew)*(ynew)) +
287         Curl3 *ATan1 + Laguerre3Phase+ Phase3);
288     float argument4 = (B1*(x*x4 + y*y4) - z4*C1*((xnew)*(xnew)+(ynew)*(ynew))
289         + Curl4 *ATan1 + Laguerre4Phase+ Phase4);
290
291
292
293
294
295
296
297     // Nun wird der Graustufenwert berechnet. Die Trapfactors sind Werte mit
298     // denen die Intensitäten der einzelnen Pinzetten eingestellt werden kö
299     // nnen. Möchte man eine Pinzette ausschalten, wird der Trapfactor dieser
300     // Pinzette einfach auf Null gesetzt. Der Wert Bz erzeugt ein Blazegitter,
301     // welches es ermöglicht die störende Nullte Ordnung von der 1. Ordnung
302     // zu trennen. Die Argumente sind die Phasen der einzelnen Pinzetten. CM
303     // ist die Correction Mask zum Korrigieren von Unebenheiten des SLMs.
304     // Setzt man CM0n auf 1 wird die Correction Mask angewandt oder falls CM0n
305     // =0 wird sie nicht angewandt. CM2 ist eine weiteres Bild, welches als
306     // Phasenmaske angezeigt werden kann (zum Beispiel zum Testen einer mit
307     // einem anderen Programm berechneten Phasenmaske). CM20n schaltet diese
308     // Phasenmaske ein (1) oder aus (0).
309     float erg1 = A1 * 1000 + A1 / 3.14159*arg(thrust::complex<float>::complex((
310         Trap1Factor*__cosf(argument1) + Trap2Factor*__cosf(argument2) +
311         Trap3Factor*cosf(argument3) + Trap4Factor*cosf(argument4)), (
312         Trap1Factor*__sinf(argument1) + Trap2Factor*__sinf(argument2) +
313         Trap3Factor*__sinf(argument3) + Trap4Factor*__sinf(argument4)))) + y*Bz
314         + CM[offset] * CM0n + CM2[offsetCM2]*CM20n + Zernicke / 6.28319*
315         Pixeldepth;
316
317     ;
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999

```

```

319
320
321 // Geteilten Speichern lesen
322 float *pBuf = (float*)MapViewOfFile(
323     hMapFile, // handle to map object
324     FILE_MAP_ALL_ACCESS, // read/write permission
325     0,
326     0,
327     BUF_SIZE);
328
329 // Die Koeffizienten der Laguerre Polynome werden berechnet
330
331 polynomials1 = lm_polynomial_coefficients((int)pBuf[14], abs((int)pBuf[10])
332 ); // zweiter Wert ist der Curl der Pinzette
333 polynomials2 = lm_polynomial_coefficients((int)pBuf[15], abs((int)pBuf[11])
334 );
335 polynomials3 = lm_polynomial_coefficients((int)pBuf[70], abs((int)pBuf[78])
336 );
337 polynomials4 = lm_polynomial_coefficients((int)pBuf[71], abs((int)pBuf[79])
338 );
339
340 // Bild erzeugen.
341 // 10 Curl 1 (Curl der 1.Pinzette, hiermit kann Angular Momentum erzeugt
342 // werden).
343 // 11 Curl 2 (Curl der 2.Pinzette, hiermit kann Angular Momentum erzeugt
344 // werden).
345 // 12 Phase 1 (Offset der Phase der 1. Pinzette).
346 // 13 Phase 2 (Offset der Phase der 2. Pinzette).
347 kernel << <grid, block >> > (pixels, pBuf[0], pBuf[1], pBuf[2], pBuf[3],
348     pBuf[4], pBuf[5], pBuf[6], pBuf[7], CorrDevice, pBuf[8], pBuf[10], pBuf
349     [11], pBuf[12], pBuf[13], polynomials1[0], polynomials1[1],
350     polynomials1[2], polynomials1[3], polynomials1[4], polynomials1[5],
351     polynomials1[6], polynomials2[0], polynomials2[1], polynomials2[2],
352     polynomials2[3], polynomials2[4], polynomials2[5], polynomials2[6],
353     pBuf[16], pBuf[17], pBuf[18], pBuf[19], pBuf[20], pBuf[26], pBuf[51],
354     pBuf[25], pBuf[32], pBuf[57], pBuf[31], pBuf[56], pBuf[30], pBuf[38],
355     pBuf[63], pBuf[37], pBuf[62], pBuf[36], pBuf[61], pBuf[35], pBuf[44],
356     pBuf[69], pBuf[43], pBuf[68], pBuf[42], pBuf[67], pBuf[41], pBuf[66],
357     pBuf[40], pBuf[72], pBuf[73], pBuf[74], pBuf[75], pBuf[76], pBuf[77],
358     pBuf[78], pBuf[79], pBuf[80], pBuf[81], pBuf[82], pBuf[83], pBuf[84],
359     pBuf[85], polynomials3[0], polynomials3[1], polynomials3[2],
360     polynomials3[3], polynomials3[4], polynomials3[5], polynomials3[6],
361     polynomials4[0], polynomials4[1], polynomials4[2], polynomials4[3],
362     polynomials4[4], polynomials4[5], polynomials4[6], CorrDevice2, pBuf
363     [86]); //, CorrectionMask, pBuf[8]); // in mm
364 UnmapViewOfFile(pBuf);
365 //kernel << <grid, block >> >(pixels, 0.22f, 0.12f, 0.01f, 0.0f, 0.0f, 0.0f
366 ); // in mm
367 }
368
369 int main(void) {
370     GPUAnimBitmap bitmap(800, 600, NULL);
371
372     CorrHost = (float *)malloc(CorrSize);
373     cudaMalloc((void**)&CorrDevice, CorrSize);
374     CorrHost2 = (float *)malloc(CorrSize2);
375     cudaMalloc((void**)&CorrDevice2, CorrSize2);
376
377     //Create a dynamic array to hold the values
378     vector<float> numbers;
379
380     //Create an input file stream. Ein Kalibrationsbild wird geladen, welches
381     //zum Beispiel die Unebenheit des SLMs ausbügeln soll.

```

```

364     ifstream in("C:/Users/Admin/OneDrive/Uni/LabView/CAL.txt", ios::in); // Die
        .txt Datei ist ein umgewandeltes 8bit Graustufenbild einer Phasenmaske
        . Das Programm, welches das Bild umwandelt, ist im nächsten Abschnitt
        zu finden.
365
366
367     float number; //Variable to hold each number as it is read
368
369     //Read number using the extraction (>>) operator
370     while (in >> number) {
371         //Add the number to the end of the array
372         numbers.push_back(number);
373     }
374     //Close the file stream
375     in.close();
376
377     //Now, the vector<int> object "numbers" contains both the array of numbers,
378     //and its length (the number count from the file).
379
380     for (int i = 0; i<numbers.size(); i++)
381     {CorrHost[i] = (float) numbers[i];
382     }
383     cudaMemcpy(CorrDevice, CorrHost, CorrSize, cudaMemcpyHostToDevice);
384
385     // Das selbe, wie in den Zeilen davor, bloß wird jetzt noch ein weiteres Bild
        geladen, welches in x und y Richtung verschoben werden kann. Dies ist nützlich
        für Testzwecke, da hiermit jede beliebige Phasenmaske auf dem SLM
        angezeigt werden kann und verschoben werden kann.
386     //Create a dynamic array to hold the values for the Phase Mask which can be
        moved in xy direction
387     vector<float> numbers2;
388
389     //Create an input file stream
390     ifstream in2("C:/Users/Admin/OneDrive/Uni/LabView/PhaseMask.txt", ios::in);
391     float number2; //Variable to hold each number as it is read
392     //Read number using the extraction (>>) operator
393     while (in2 >> number2) {
394         //Add the number to the end of the array
395         numbers2.push_back(number2);
396     }
397     //Close the file stream
398     in2.close();
399
400
401     //Now, the vector<int> object "numbers" contains both the array of numbers,
402     //and its length (the number count from the file).
403
404     for (int i = 0; i<numbers2.size(); i++)
405     {
406         CorrHost2[i] = (float)numbers2[i];
407     }
408     cudaMemcpy(CorrDevice2, CorrHost2, CorrSize2, cudaMemcpyHostToDevice);
409
410
411
412
413
414
415     // Geteilten Speicher anlegen.
416     hMapFile = OpenFileMapping(
417         FILE_MAP_ALL_ACCESS, // read/write access
418         FALSE, // do not inherit the name
419         szName); // name of mapping object
420
421     if (hMapFile == NULL) {
422         _tprintf(TEXT("Could not open file mapping object (%d).\n"),
423             GetLastError());
424         return 1;
425     }
426

```

```

427
428     NewLaguerre = true;
429     bitmap.anim_and_exit(
430         (void*)(uchar4*, void*, int))generate_frame, NULL);
431
432     // Geteilten Speichern freigeben.
433     CloseHandle(hMapFile);
434
435 }

```

Programm zum Umwandeln eines Phasenmaskenbildes in eine txt-Datei

Damit ein Bild einer Phasenmaske von dem Programm zur Berechnung der Phasenmaske geladen werden kann, muss dieses Bild in eine txt-Datei umgewandelt werden. Folgendes Matlab Programm speichert ein 8bit Graustufenbild als eindimensionalen Vektor in eine txt-Datei:

```

1
2 data=importdata('Phasenmaske.png') //muss ein 8bit Graustufenbild sein
3 %data=data.cdata;
4 fid = fopen( 'PhaseMask.txt', 'wt' );
5 [i_c,j_c]=size(data)
6 for i=1:i_c
7     for j=1:j_c
8         fprintf( fid, '%3.0f\n' , data(i,j));
9
10     end
11 end

```

Programm für Geteilten Speicher

Dieses Programm wurde von der Programmierwerkstatt der Universität Konstanz geschrieben. Das Programm erstellt einen geteilten Speicher, sodass ein C++ Programm (in dem Fall das Programm zur Berechnung der Phasenmaske) und ein Labview Programm Daten austauschen können. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Daten vom Labview Programm zum C++ Programm gesendet. Es besteht aus mehreren Teilen:

MemoryMappingDLL.h

```
1
2
3
4 // The following ifdef block is the standard way of creating macros which make
   exporting
5 // from a DLL simpler. All files within this DLL are compiled with the
   MEMORYMAPPINGDLL_EXPORTS
6 // symbol defined on the command line. This symbol should not be defined on any
   project
7 // that uses this DLL. This way any other project whose source files include this
   file see
8 // MEMORYMAPPINGDLL_API functions as being imported from a DLL, whereas this DLL
   sees symbols
9 // defined with this macro as being exported.
10 #ifndef MEMORYMAPPINGDLL_EXPORTS
11 #define MEMORYMAPPINGDLL_API __declspec(dllexport)
12 #else
13 #define MEMORYMAPPINGDLL_API __declspec(dllimport)
14 #endif
15
16 #include <windows.h>
17
18 extern "C" {
19
20     float *pBuf;
21     HANDLE hMapFile;
22
23     MEMORYMAPPINGDLL_API int initializeMemory();
24     MEMORYMAPPINGDLL_API int writeValuesToMemory(float values[200]);
25     MEMORYMAPPINGDLL_API int deInitializeMemory();
26
27 }
28 //extern MEMORYMAPPINGDLL_API int nMemoryMappingDLL;
```

MemoryMappingDLL.cpp

```
1
2
3 // MemoryMappingDLL.cpp : Defines the exported functions for the DLL application.
4 //
5
6 #include "stdafx.h"
7 #include "MemoryMappingDLL.h"
8
9 #include <stdio.h>
10 #include <conio.h>
11 #include <tchar.h>
12
13 #define BUF_SIZE 256
14 TCHAR szName[] = TEXT("MyFileMappingObject");
15 //TCHAR szMsg[] = TEXT("Message from first process.");
16 //float szMsg[] = { 1.2, 2.3, 3.4, 4.5, 5.6, 6.7 };
17
18
```

```

19 // This is an example of an exported variable
20 //MEMORYMAPPINGDLL_API int nMemoryMappingDLL = 0;
21
22
23 extern "C" {
24
25     MEMORYMAPPINGDLL_API int initializeMemory(){
26         hMapFile = CreateFileMapping(
27             INVALID_HANDLE_VALUE,    // use paging file
28             NULL,                    // default security
29             PAGE_READWRITE,         // read/write access
30             0,                       // maximum object size (high-order
31                                     DWORD)
32             BUF_SIZE,                // maximum object size (low-order
33                                     DWORD)
34             szName);                 // name of mapping object
35
36         if (hMapFile == NULL) {
37             _tprintf(TEXT("Could not create file mapping object (%d).\n
38                 "),
39                 GetLastError());
40             return 1;
41         }
42         return 0;
43     }
44
45     MEMORYMAPPINGDLL_API int writeValuesToMemory(float values[200]){
46         pBuf = (float*)MapViewOfFile(
47             hMapFile,    // handle to map object
48             FILE_MAP_ALL_ACCESS, // read/write permission
49             0,
50             0,
51             BUF_SIZE);
52
53         if (pBuf == NULL) {
54             _tprintf(TEXT("Could not map view of file (%d).\n"),
55                 GetLastError());
56
57             CloseHandle(hMapFile);
58
59             return 1;
60         }
61
62         CopyMemory((PVOID)pBuf, values, (200 * sizeof(float)));
63         UnmapViewOfFile(pBuf);
64         return 0;
65     }
66
67     MEMORYMAPPINGDLL_API int deInitializeMemory(){
68         CloseHandle(hMapFile);
69         return 0;
70     }
71 }
72 }

```

targetver.h.cpp

```

1
2 #pragma once
3
4 // Including SDKDDKVer.h defines the highest available Windows platform.
5
6 // If you wish to build your application for a previous Windows platform, include
   WinSDKVer.h and

```

```
7 // set the _WIN32_WINNT macro to the platform you wish to support before including
   SDKDDKVer.h.
8
9 #include <SDKDDKVer.h>
```

stdafx.h

```
1
2
3 // stdafx.h : include file for standard system include files,
4 // or project specific include files that are used frequently, but
5 // are changed infrequently
6 //
7
8 #pragma once
9
10 #include "targetver.h"
11
12 #define WIN32_LEAN_AND_MEAN           // Exclude rarely-used stuff from Windows
   headers
13 // Windows Header Files:
14 #include <windows.h>
15
16
17
18 // TODO: reference additional headers your program requires here
```

stdafx.cpp

```
1
2
3
4 // stdafx.cpp : source file that includes just the standard includes
5 // MemoryMappingDLL.pch will be the pre-compiled header
6 // stdafx.obj will contain the pre-compiled type information
7
8 #include "stdafx.h"
9
10 // TODO: reference any additional headers you need in STDAFX.H
11 // and not in this file
```

Literatur

- [1] W. van Meegen u. a. „Measurement of the self-intermediate scattering function of suspensions of hard spherical particles near the glass transition“. *Phys. Rev. E* 58 (1998), S. 6073–6085.
- [2] E.R. Weeks u. a. „Three-Dimensional Direct Imaging of Structural Relaxation Near the Colloidal Glass Transition“. *Science* 287 (2000), S. 627–631.
- [3] A. Yethiray und A. van Blaaderen. „A colloidal model system with an interaction tunable from hard sphere to soft and dipolar“. *Nature* 421 (2003), S. 513–517.
- [4] Y.H. Wen, Jennifer L. Schaefer und L.A. Archer. „Dynamics and Rheology of Soft Colloidal Glasses“. *ACS Macro Letters* 4 (2015), S. 119–123.
- [5] N. Senbil u. a. „Observation of Strongly Heterogeneous Dynamics at the Depinning Transition in a Colloidal Glass“. *Phys. Rev. Lett.* 122 (2019), S. 108002.
- [6] P. Habdas u. a. „Forced motion of a probe particle near the colloidal glass transition“. *Europhysics Letters (EPL)* 67 (2004), S. 477–483.
- [7] M. Gruber, A.M. Puertas und M. Fuchs. „Critical force in active microrheology“. *Phys. Rev. E* 101 (2020), S. 012612.
- [8] M. Gruber u. a. „Active microrheology in a colloidal glass“. *Phys. Rev. E* 94 (2016), S. 042602.
- [9] D. Anderson u. a. „Local elastic response measured near the colloidal glass transition“. *The Journal of Chemical Physics* 138 (2013), 12A520.
- [10] A. Meyer u. a. „Laser tweezer microrheology of a colloidal suspension“. *Journal of Rheology* 50 (2006), S. 77–92.
- [11] I. Sriram, A. Meyer und E.M. Furst. „Active microrheology of a colloidal suspension in the direct collision limit“. *Physics of Fluids* 22 (2010), S. 062003.
- [12] D.L.J. Vossen u. a. „Optical tweezers and confocal microscopy for simultaneous three-dimensional manipulation and imaging in concentrated colloidal dispersions“. *Review of Scientific Instruments* 75 (2004), S. 2960–2970.
- [13] H.N.W. Lekkerkerker und R. Tuinier. *Colloids and the Depletion Interaction. Lecture Notes in Physics* 833. Springer, 2011.
- [14] Günter Jakob Lauth und Jürgen Kowalczyk. *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*. Springer Verlag, 2016.

- [15] R. Brown. „XXVII. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies“. *The Philosophical Magazine* 4 (1828), S. 161–173.
- [16] A. Einstein. „Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen“. *Annalen der Physik* 322 (1905), S. 549–560.
- [17] J. Roller. „Glasdynamik ellipsoider Kolloide“. Diss. Konstanz: Universität Konstanz, 2019.
- [18] G. Bryant u. a. „How hard is a colloidal “hard-sphere” interaction?“ *Phys. Rev. E* 66 (2002), S. 060501.
- [19] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. 3. Aufl. Academic Press (Elsevier Science), 2015.
- [20] M. Takeo. *Disperse Systems*. Wiley-VCH, 1999.
- [21] A. Ivlev u. a. *Complex Plasmas and Colloidal Dispersions*. World Scientific, 2012.
- [22] G. Wedler und H.-J. Freund. *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 7. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2018.
- [23] O. Stern. „Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht“. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 30 (1924), S. 508–516.
- [24] E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek und K. van Nes. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*. Elsevier Publishing Company, 1948.
- [25] M.F. Hsu, E.R. Dufresne und D.A. Weitz. „Charge Stabilization in Nonpolar Solvents“. *Langmuir* 21 (2005), S. 4881–4887.
- [26] H. Löwen und G. Szamel. „Long-time self-diffusion coefficient in colloidal suspensions: theory versus simulation“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 5 (1993), S. 2295.
- [27] J. Guzowski u. a. „The short-time self-diffusion coefficient of a sphere in a suspension of rigid rods“. *The Journal of Chemical Physics* 128 (2008), S. 094502.
- [28] R. Huang u. a. „Direct observation of the full transition from ballistic to diffusive Brownian motion in a liquid“. *Nature Physics* 7 (2011), S. 576–580.
- [29] M. Heinen, A.J. Banchio und G. Nägele. „Short-time rheology and diffusion in suspensions of Yukawa-type colloidal particles“. *The Journal of Chemical Physics* 135 (2011), S. 154504.
- [30] M.P. Allen und D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Computer Simulation of Liquids. Clarendon Press, 1989.

- [31] Theory and Applications of Colloidal Suspension Rheology. Cambridge Series in Chemical Engineering. Cambridge University Press, 2021.
- [32] L. Verlet und J.-J. Weis. „Equilibrium Theory of Simple Liquids“. *Phys. Rev. A* 5 (1972), S. 939–952.
- [33] L. Calvez J.D. Musgraves J. Hu. *Springer Handbook of Glass*. Springer, 2019.
- [34] J.C. Mauro und E.D. Zanutto. „Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future“. *International Journal of Applied Glass Science* 5 (2014), S. 313–327.
- [35] P.M. Khandare, J.W. Zondlo und A.S. Pavlovic. „The measurement of the glass transition temperature of mesophase pitches using a thermomechanical device“. *Carbon* 34 (1996), S. 663–669.
- [36] Gregory B. McKenna Jing Z. Sindee L.S. „Using 20-million-year-old amber to test the super-Arrhenius behaviour of glass-forming systems“. *Nat Commun* 4 (2013), S. 1–6.
- [37] H.D. Goff u. a. „The Influence of Polysaccharides on the Glass Transition in Frozen Sucrose Solutions and Ice Cream“. *Journal of Dairy Science* 76 (1993), S. 1268–1277.
- [38] G.P. Johari und M. Goldstein. „Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules“. *The Journal of Chemical Physics* 53 (1970), S. 2372–2388.
- [39] D.D. Klug. „Glassy Water“. *Science* 294 (2001), S. 2305–2306.
- [40] E. Mayer. „New method for vitrifying water and other liquids by rapid cooling of their aerosols“. *Journal of Applied Physics* 58 (1985), S. 663–667.
- [41] Y.H. Roos. „Glass Transition Temperature and Its Relevance in Food Processing“. *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* 1 (2010), S. 469–96.
- [42] L.M.C. Janssen. „Mode-Coupling Theory of the Glass Transition: A Primer“. *Frontiers in Physics* 6 (2018).
- [43] G.L. Hunter und E.R. Weeks. „The physics of the colloidal glass transition“. *Reports on Progress in Physics* 75 (2012), S. 066501.
- [44] K.L. Ngai. „Why the glass transition problem remains unsolved?“ *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007), S. 709–718.
- [45] E.R. Weeks. „Introduction to the Colloidal Glass Transition“. *ACS Macro Letters* 6 (2017), S. 27–34.
- [46] M.I. Ojovan und R.F. Tournier. „On Structural Rearrangements Near the Glass Transition Temperature in Amorphous Silica“. *Materials (Basel)* 14 (2021).
- [47] J.M. Lane. „Cooling rate and stress relaxation in silica melts and glasses via microsecond molecular dynamics“. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys* 92 (2015), S. 012320.

- [48] R.J. Speedy. „Quench rate independence of the hard sphere glass transition“. *Molecular Physics* 83 (1994), S. 591–597.
- [49] J.G. Wang u. a. „Dense diffusion in colloidal glasses: short-ranged long-time self-diffusion as a mechanistic model for relaxation dynamics“. *Soft Matter* 16 (2020), S. 7370–7389.
- [50] J.M. Brader. „Nonlinear rheology of colloidal dispersions“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010), S. 363101.
- [51] P.N. Pusey und W. van Meegen. „Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres“. *Nature* 320 (1986), S. 340–342.
- [52] M. Fasolo und P. Sollich. „Equilibrium Phase Behavior of Polydisperse Hard Spheres“. *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), S. 068301.
- [53] P.G. Bolhuis und D.A. Kofke. „Monte Carlo study of freezing of polydisperse hard spheres“. *Phys. Rev. E* 54 (1996), S. 634–643.
- [54] H. Löwen. „Fun with Hard Spheres“. *Statistical Physics and Spatial Statistics*. Hrsg. von K.R. Mecke und Dietrich Stoyan. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000, S. 295–331.
- [55] A.-P. Hynninen und M. Dijkstra. „Phase diagrams of hard-core repulsive Yukawa particles“. *Phys. Rev. E* 68 (2003), S. 021407.
- [56] J. Geske, B. Drossel und M. Vogel. „Fragile-to-strong transition in liquid silica“. *AIP Advances* 6 (2016), S. 035131.
- [57] M. Tokuyama. „Nonsingular behavior near the colloidal glass transition“. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 315 (2002), S. 321–329.
- [58] M. Gruber. „Theory of microrheology in complex fluids“. eng. Diss. Konstanz: Universität Konstanz, 2019.
- [59] Th. Voigtmann. „Multiple glasses in asymmetric binary hard spheres“. *Europhysics Letters* 96 (2011), S. 36006.
- [60] T. Biben und J.-P. Hansen. „Phase separation of asymmetric binary hard-sphere fluids“. *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991), S. 2215–2218.
- [61] M. Dijkstra, R. van Roij und R. Evans. „Phase diagram of highly asymmetric binary hard-sphere mixtures“. *Phys. Rev. E* 59 (1999), S. 5744–5771.
- [62] W. Götze und Th. Voigtmann. „Effect of composition changes on the structural relaxation of a binary mixture“. *Phys. Rev. E* 67 (2003), S. 021502.
- [63] Jennifer M. Lynch, Gianguido C. Cianci und Eric R. Weeks. „Dynamics and structure of an aging binary colloidal glass“. *Phys. Rev. E* 78 (2008), S. 031410.
- [64] C.P. Amann u. a. „Overshoots in stress-strain curves: Colloid experiments and schematic mode coupling theory“. *Journal of Rheology* 57 (2013), S. 149–175.

- [65] A.R. Jacob, E. Moghimi und G. Petekidis. „Rheological signatures of aging in hard sphere colloidal glasses“. *Physics of Fluids* 31 (2019), S. 087103.
- [66] N.G. Perez-De Eulate und D. Cangialosi. „The very long-term physical aging of glassy polymers“. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018), S. 12356–12361.
- [67] A.M. Puertas. „Aging of a hard-sphere glass: effect of the microscopic dynamics“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010), S. 104121.
- [68] V.A. Martinez, G. Bryant und W. van Meegen. „Slow Dynamics and Aging of a Colloidal Hard Sphere Glass“. *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), S. 135702.
- [69] G.C. Cianci, R.E. Courtland und E.R. Weeks. „Invariance of Structure in an Aging Colloidal Glass“. *AIP Conference Proceedings* 832 (2006), S. 21–25.
- [70] S. Karmakar. „An Overview on Short and Long Time Relaxations in Glass-forming Supercooled Liquids“. *Journal of Physics: Conference Series* 759 (2016), S. 012008.
- [71] B. Mei u. a. „Two-step relaxation and the breakdown of the Stokes-Einstein relation in glass-forming liquids“. *Phys. Rev. E* 100 (2019), S. 052607.
- [72] J.C. Crocker und D.G. Grier. „Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies“. *Journal of Colloid and Interface Science* 179 (1996), S. 298–310.
- [73] Fook C.C., Bhaskar J.K. und D.G. Grier. „Strategies for three-dimensional particle tracking with holographic video microscopy“. *Opt. Express* 18 (2010), S. 13563–13573.
- [74] T. Ikeda, H. Eitoku und Y. Kimura. „AC electrophoretic mobility of individual microscale colloidal particles measured using holographic video microscopy“. *Applied Physics Letters* 114 (2019), S. 153703.
- [75] B.J. Krishnatreya u. a. „Measuring Boltzmann’s constant through holographic video microscopy of a single colloidal sphere“. *American Journal of Physics* 82 (2014), S. 23–31.
- [76] S.-H. Lee u. a. „Characterizing and tracking single colloidal particles with video holographic microscopy“. *Opt. Express* 15 (2007), S. 18275–18282.
- [77] S.A. Silburn u. a. „Multidepth, multiparticle tracking for active microrheology using a smart camera“. *Review of Scientific Instruments* 82 (2011), S. 033712.
- [78] C. Wang u. a. „Celebrating Soft Matters 10th Anniversary: Monitoring colloidal growth with holographic microscopy“. *Soft Matter* 11 (2015), S. 1062–1066.
- [79] X. Yu u. a. „Review of digital holographic microscopy for three-dimensional profiling and tracking“. *Optical Engineering* 53 (2014), S. 112306.
- [80] A. Giuntoli u. a. „Predictive relation for the α -relaxation time of a coarse-grained polymer melt under steady shear“. *Science Advances* 6 (2020), eaaz0777.

- [81] E.M. Furst und T.M. Squires. *Microrheology*. Oxford University Press, 2017.
- [82] A. Einstein. „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen [AdP 19, 289 (1906)]“. *Annalen der Physik* 517 (2005), S. 229–247.
- [83] B.M. Haines und Anna L. Mazzucato. „A Proof of Einstein’s Effective Viscosity for a Dilute Suspension of Spheres“. *SIAM Journal on Mathematical Analysis* 44 (2012), S. 2120–2145.
- [84] W.B. Russel. „The Huggins coefficient as a means for characterizing suspended particles“. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 80 (1984), S. 31–41.
- [85] G.K. Batchelor und J.T. Green. „The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c^2 “. *Journal of Fluid Mechanics* 56 (1972), S. 401–427.
- [86] J. Bergenholtz und N.J. Wagner. „The Huggins Coefficient for the Square-Well Colloidal Fluid“. *Industrial Engineering Chemistry Research* 33 (1994), S. 2391–2397.
- [87] Z. Cheng u. a. „Nature of the divergence in low shear viscosity of colloidal hard-sphere dispersions“. *Phys. Rev. E* 65 (2002), S. 041405.
- [88] M.I. Ojovan und W.E. Lee. „Viscosity of network liquids within Doremus approach“. *Journal of Applied Physics* 95 (2004), S. 3803–3810.
- [89] Y. Fan, B. Yildiz und S. Yip. „Analogy between glass rheology and crystal plasticity: yielding at high strain rate“. *Soft Matter* 9 (2013), S. 9511–9514.
- [90] G. Petekidis, D. Vlassopoulos und P.N. Pusey. „Yielding and flow of sheared colloidal glasses“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004), S3955.
- [91] A. Ghosh u. a. „Direct Observation of Percolation in the Yielding Transition of Colloidal Glasses“. *Phys. Rev. Lett.* 118 (2017), S. 148001.
- [92] N. Malbranche, B. Chakraborty und J.F. Morris. „Shear thickening in dense bidisperse suspensions“. *Journal of Rheology* 67 (2023), S. 91–104.
- [93] D. Denisov u. a. „Resolving structural modifications of colloidal glasses by combining x-ray scattering and rheology“. *Scientific Reports* 3 (2013), S. 1631.
- [94] V. Chikkadi u. a. „Long-Range Strain Correlations in Sheared Colloidal Glasses“. *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011), S. 198303.
- [95] A.M. Puertas und T. Voigtmann. „Microrheology of colloidal systems“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 26 (2014), S. 243101.
- [96] R.N. Zia. „Active and Passive Microrheology: Theory and Simulation“. *Annual Review of Fluid Mechanics* 50 (2018), S. 371–405.
- [97] J.W. Yu u. a. „Active microrheology of a bulk metallic glass“. *Science Advances* 6 (2020), S. 8766.
- [98] I.C. Carpen und J.F. Brady. „Microrheology of colloidal dispersions by Brownian dynamics simulations“. *Journal of Rheology* 49 (2005), S. 1483–1502.

- [99] T.M. Squires und J.F. Brady. „A simple paradigm for active and nonlinear microrheology“. *Physics of Fluids* 17 (2005), S. 073101.
- [100] S. Paul, R. Kumar und A. Banerjee. „Two-point active microrheology in a viscous medium exploiting a motional resonance excited in dual-trap optical tweezers“. *Phys. Rev. E* 97 (2018), S. 042606.
- [101] F.A. García Daza u. a. „Microrheology of colloidal suspensions via dynamic Monte Carlo simulations“. *Journal of Colloid and Interface Science* 605 (2022), S. 182–192.
- [102] A.S. Khair und J.F. Brady. „Single particle motion in colloidal dispersions: a simple model for active and nonlinear microrheology“. *Journal of Fluid Mechanics* 557 (2006), S. 73–117.
- [103] K.C. Neuman und S.M. Block. „Optical trapping“. *The Review of scientific instruments* 75 (2004), S. 2787–2809.
- [104] R.N. Zia und J.F. Brady. „Stress development, relaxation, and memory in colloidal dispersions: Transient nonlinear microrheology“. *Journal of Rheology* 57 (2013), S. 457–492.
- [105] E. Nazockdast und J.F. Morris. „Active microrheology of colloidal suspensions: Simulation and microstructural theory“. *Journal of Rheology* 60 (2016), S. 733–753.
- [106] L.G. Wilson u. a. „Passive and Active Microrheology of Hard-sphere Colloids“. *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009), S. 3806–3812.
- [107] R. Jain u. a. „Two step micro-rheological behavior in a viscoelastic fluid“. *The Journal of Chemical Physics* 154 (2021), S. 184904.
- [108] J.W. Swan und J.F. Brady. „The hydrodynamics of confined dispersions“. *Journal of Fluid Mechanics* 687 (2011), S. 254–299.
- [109] A. Villada-Balbuena u. a. „Layering and packing in confined colloidal suspensions“. *Soft Matter* 18 (2022), S. 4699–4714.
- [110] M. Heni. „Surface Induced Effects in Hard Sphere Systems“. eng. Diss. Düsseldorf, 2007.
- [111] A. Gennerich. *Optical Tweezers: Methods and Protocols*. Methods in molecular biology. Springer New York, 2017.
- [112] P.H. Jones, O.M. Maragò und G. Volpe. *Optical Tweezers: Principles and Applications*. Cambridge University Press, 2015.
- [113] A. Farré, F. Marsà und M. Montes-Usategui. „A force measurement instrument for optical tweezers based on the detection of light momentum changes“. *Optical Trapping and Optical Micromanipulation XI*. Bd. 9164. International Society for Optics and Photonics. SPIE, 2014, S. 916412.
- [114] M.K. Klein u. a. „Shape-Tunable Core-Shell Microparticles“. *Langmuir* 30 (2014), S. 12457–12464.
- [115] M. Klein. „Entwicklung und mikroskopische Charakterisierung neuartiger kolloidaler Modellsysteme“. Diss. Universität Konstanz, 2014.

- [116] M.T. Elsesser und A.D. Hollingsworth. „Revisiting the Synthesis of a Well-Known Comb-Graft Copolymer Stabilizer and Its Application to the Dispersion Polymerization of Poly(methyl methacrylate) in Organic Media“. *Langmuir* 26 (2010), S. 17989–17996.
- [117] Y. Liu u. a. „Colloidal Organosilica Spheres for Three-Dimensional Confocal Microscopy“. *Langmuir* 35 (2019), S. 7962–7969.
- [118] L. Antl u. a. „The preparation of poly(methyl methacrylate) latices in non-aqueous media“. *Colloids and Surfaces* 17 (1986), S. 67–78.
- [119] M.K. Klein, A. Zumbusch und P. Pfeleiderer. „Photo-crosslinkable, deformable PMMA colloids“. *J. Mater. Chem. C* 1 (2013), S. 7228–7236.
- [120] N.A. Elbers u. a. „Repulsive van der Waals forces enable Pickering emulsions with non-touching colloids“. *Soft Matter* 12 (2016), S. 7265–7272.
- [121] M.E. Leunissen. „Manipulating Colloids with Charges & Electric Fields“. eng. Diss. Utrecht: Universiteit Utrecht, 2007.
- [122] I. Cohen u. a. „Slip, Yield, and Bands in Colloidal Crystals under Oscillatory Shear“. *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), S. 215502.
- [123] Y.L. Wu u. a. „Melting and crystallization of colloidal hard-sphere suspensions under shear“. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 106 (2009), S. 10564–10569.
- [124] J. Roller u. a. „Observation of liquid glass in suspensions of ellipsoidal colloids“. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 118 (2021), e2018072118.
- [125] M. Voggenreiter u. a. „Preparation and Tracking of Oblate Core-Shell Polymethyl-Methacrylate Ellipsoids“. *Langmuir* 36 (2020), S. 13087–13095.
- [126] Y. Kim, A.A. Shah und M.J. Solomon. „Spatially and temporally reconfigurable assembly of colloidal crystals“. *Nature Communications* 5 (2014), S. 3676–3683.
- [127] M. Hermes u. a. „Nucleation of colloidal crystals on configurable seed structures“. *Soft Matter* 7 (2011), S. 4623–4628.
- [128] D.L.J. Vossen. „Optical tweezers in concentrated colloidal dispersions - Manipulating and imaging individual particles“. Debye Institute, Universität Utrecht, 2004.
- [129] D. El Masri u. a. „Measuring colloidal forces from particle position deviations inside an optical trap“. *Soft Matter* 7 (2011), S. 3462–3466.
- [130] K.H. Choi u. a. „Direct measurement of electrostatic interactions between poly(methyl methacrylate) microspheres with optical laser tweezers“. *Soft Matter* 15 (2019), S. 8051–8058.
- [131] F. Waggett, M.D. Shafiq und P. Bartlett. „Failure of Debye-Hückel Screening in Low-Charge Colloidal Suspensions“. *Colloids and Interfaces* 2 (2018).
- [132] M.N. van der Linden u. a. „Charging of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) Colloids in Cyclohexyl Bromide: Locking, Size Dependence, and Particle Mixtures“. *Langmuir* 31 (2015), S. 65–75.

- [133] S.K. Sainis u. a. „Electrostatic Interactions of Colloidal Particles in Nonpolar Solvents: Role of Surface Chemistry and Charge Control Agents“. *Langmuir* 24 (2008), S. 1160–1164.
- [134] C.E. Espinosa u. a. „Particle Charging and Charge Screening in Nonpolar Dispersions with Nonionic Surfactants“. *Langmuir* 26 (2010), S. 16941–16948.
- [135] C.P. Royall u. a. „Re-entrant melting and freezing in a model system of charged colloids“. *The Journal of Chemical Physics* 124 (2006), S. 244706.
- [136] S.K. Sainis, V. Germain und E.R. Dufresne. „Statistics of Particle Trajectories at Short Time Intervals Reveal fN-Scale Colloidal Forces“. *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007), S. 018303.
- [137] J.C. Crocker und D.G. Grier. „Microscopic measurement of the pair interaction potential of charge-stabilized colloid“. *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994), S. 352–355.
- [138] D.J. Evans, A.D. Hollingsworth und D.G. Grier. „Charge renormalization in nominally apolar colloidal dispersions“. *Phys. Rev. E* 93 (2016), S. 042612.
- [139] J.H.S. Green und A. Maccoll. „Studies in the pyrolysis of organic bromides. Part V. The pyrolysis of cyclohexyl bromide“. *J. Chem. Soc.* (1955), S. 2449–2454.
- [140] H.S. Golinkin, D.M. Parbhoo und R.E. Robertson. „Solvation differences in the hydrolysis of certain alicyclic bromides“. *Canadian Journal of Chemistry* 48 (1970), S. 1296–1301.
- [141] W.B. Russel, D.A. Saville und W.R. Schowalter. *Colloidal Dispersions*. Cambridge Monographs on Mechanics. Cambridge University Press, 1989.
- [142] M.E. Leunissen u. a. „Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles“. *Nature* 437 (2005), S. 235.
- [143] C.P. Royall, M.E. Leunissen und A. van Blaaderen. „A new colloidal model system to study long-range interactions quantitatively in real space“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), S3581–S3596.
- [144] J. Roller u. a. „Detection and tracking of anisotropic core-shell colloids“. *Journal of Physics: Condensed Matter* 30 (2018), S. 395903.
- [145] S.M. Klein u. a. „Preparation of monodisperse PMMA microspheres in nonpolar solvents by dispersion polymerization with a macromonomeric stabilizer“. *Colloid and Polymer Science* 282 (2003), S. 7–13.
- [146] S.N. Kasarova u. a. „Analysis of the dispersion of optical plastic materials“. *Optical Materials* 29 (2007), S. 1481–1490.
- [147] H. Kragh. „The Lorenz-Lorentz Formula: Origin and Early History“. *Substantia* 2 (2018), S. 7–18.
- [148] C. Walker M. Vlasse D. McCauley. *Second United States Microgravity Laboratory: One Year Report, Volume 2*. Techn. Ber. Linthicum Heights, NID 21090-2934, 800 Elkridge Landing Road: NASA, 1998.

- [149] B. Cichocki und B.U. Felderhof. „Dynamic scattering function of a semidilute suspension of hard spheres“. *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993), S. 8186–8193.
- [150] T. Sakamaki u. a. „Contrasting behavior of intermediate-range order structures in jadeite glass and melt“. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 228 (2014), S. 281–286.
- [151] L.D. Landau und E.M. Lifshitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik - Elastizitätstheorie*. 7. Aufl. Verlag Harri Deutsch, 2010.
- [152] M.L. Falk und J.S. Langer. „Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids“. *Phys. Rev. E* 57 (1998), S. 7192–7205.
- [153] C. Goldenberg, A. Tanguy und J.-L. Barrat. „Particle displacements in the elastic deformation of amorphous materials: Local fluctuations vs. non-affine field“. *Europhysics Letters* 80 (2007), S. 16003.
- [154] L.D. Landau und E.M. Lifshitz. *Fluid Mechanics*. 2. Aufl. Pergamon Press, 1987.
- [155] M. Hassani u. a. „Long-range strain correlations in 3D quiescent glass forming liquids“. *Europhysics Letters* 124 (2018), S. 18003.
- [156] Y. Lu u. a. „Cooling-rate induced softening in a colloidal glass“. *Scientific Reports* 7.1 (2017), S. 16882.
- [157] Y. Cang u. a. „Thermomechanical Properties and Glass Dynamics of Polymer-Tethered Colloidal Particles and Films“. *Macromolecules* 50 (2017), S. 8658–8669.
- [158] C. Dumas-Verdes u. a. „BODIPY-Tetrazine Multichromophoric Derivatives“. *European Journal of Organic Chemistry* 2010 (2010), S. 2525–2535.
- [159] M.E.J. Friese u. a. „Optical angular-momentum transfer to trapped absorbing particles“. *Phys. Rev. A* 54 (1996), S. 1593–1596.
- [160] A.T. O’Neil u. a. „Intrinsic and Extrinsic Nature of the Orbital Angular Momentum of a Light Beam“. *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), S. 053601.