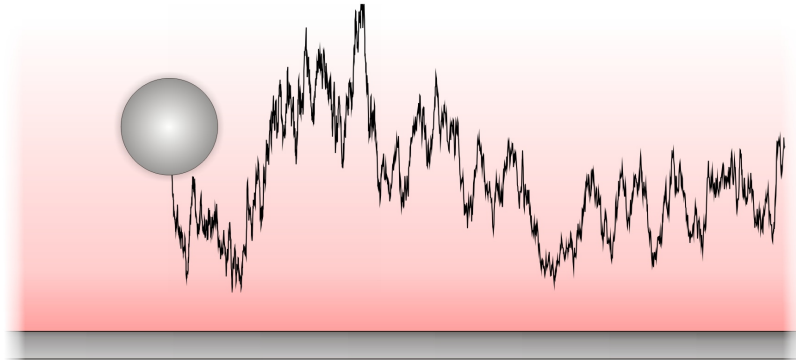


---

# Untersuchung neuer Konzepte zur Kraftmessung mit evaneszenter Lichtstreuung

---



DIPLOMARBEIT

2. Physikalisches Institut  
Universität Stuttgart

vorgelegt von  
**Thomas Brettschneider**

Hauptberichter: *Prof. Dr. Bechinger*  
Mitberichterin: *Prof. Dr. Schütz*

Stuttgart, den 10. Januar 2010

Titelbild: *Schematische Darstellung der TIRM-Geometrie eines Kolloids vor einer Wand im evaneszenten Feld. An das Kolloid schließt sich ein Teil der Trajektorie eines  $1.31\ \mu\text{m}$  Melamin Partikels an.*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kolloidale Suspensionen</b>	<b>3</b>
2.1	Konservative Wechselwirkungen . . . . .	4
2.1.1	Van-der-Waals-Wechselwirkung . . . . .	4
2.1.2	Elektrostatische Wechselwirkung . . . . .	5
2.1.3	Gravitation . . . . .	8
2.1.4	Lichtkräfte . . . . .	8
2.1.5	Partikel-Wand-Potential . . . . .	9
2.2	Hydrodynamische Wechselwirkungen . . . . .	10
2.2.1	Brownsche Bewegung und Diffusion . . . . .	11
2.2.2	Diffusion in der Nähe einer Wand . . . . .	12
2.3	Beschreibung der Dynamik . . . . .	14
2.3.1	Langevin-Gleichung mit additivem weißen Rauschen . . . . .	15
2.3.2	Langevin-Gleichung mit multiplikativem weißen Rauschen . . . . .	16
2.3.3	Verknüpfung mit physikalischen Größen . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Die TIRM-Messmethode</b>	<b>21</b>
3.1	Evaneszente Lichtstreuung . . . . .	24
3.2	Datenanalyse . . . . .	26
3.2.1	Potentialbestimmung für ein exponentielles $I(z)$ . . . . .	27
3.2.2	Potentialbestimmung für ein nicht-exponentielles $I(z)$ . . . . .	29
3.2.3	Dynamische Datenanalyse . . . . .	30
3.3	Experimenteller Aufbau . . . . .	31
3.4	Probenpräparation . . . . .	34
3.5	Genauigkeit und Grenzen der Methode . . . . .	35
3.5.1	Kraftauflösung von TIRM . . . . .	35
3.5.2	Abweichungen vom exponentiellen Verhalten von $I(z)$ . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Hydrodynamische Bestimmung der <math>I(z)</math>-Beziehung</b>	<b>41</b>
4.1	Grundlegendes Prinzip . . . . .	41
4.2	Überprüfung durch Langevin-Simulationen . . . . .	46
4.3	Arbeitsablauf zur Bestimmung von $I(z)$ . . . . .	47
4.4	Experimentelle Beispiele . . . . .	48
4.4.1	Validierung im sicheren Parameterbereich . . . . .	48

## *Inhaltsverzeichnis*

4.4.2	TIRM mit großer Eindringtiefe . . . . .	49
4.4.3	TIRM mit goldbeschichtetem Substrat . . . . .	50
4.4.4	TIRM mit TiO <sub>2</sub> -Partikeln . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Einfluss von Rauschen auf die Messung von Kräften</b>	<b>55</b>
5.1	Kraftmessung in einem überdämpften System mit thermischem Rauschen .	56
5.2	Korrektur der Kraftgleichung . . . . .	59
5.2.1	Fokker-Planck-Gleichung . . . . .	59
5.2.2	Thermodynamische Konsistenz . . . . .	62
5.3	Überprüfung der Anti-Itō-Konvention . . . . .	63
5.4	Abhängigkeit des Korrekturterms vom Partikelradius . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>68</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>71</b>



# Abstract

Due to the ongoing trend towards miniaturization, the investigation of forces relevant at microscopic and nanoscopic length scales is attracting an increasing amount of attention. As a result, different sophisticated techniques have been invented over the last decades to measure such minute forces. Total Internal Reflection Microscopy (TIRM) is the most sensitive and non-intrusive technique to measure interaction potentials between a colloidal particle immersed in a liquid and a wall. The method is based on the observation of the separation distance  $z$  between the sphere and the wall by monitoring the intensity of the light  $I(z)$  which is scattered by the sphere when illuminated by an evanescent wave. From the corresponding equilibrium distribution of separation distances sampled by Brownian motion, one can determine the distance resolved interaction potential and corresponding forces with femtonewton resolution. Central to the data analysis is the *a priori* knowledge of the relation between the measured scattering intensity  $I$  and the corresponding particle distance  $z$ . For short penetration depths of the evanescent field and transparent plates, it has been demonstrated that there is an exponential relationship between  $I$  and  $z$ . This, however, poses considerable constraints to the experimental conditions and the range of forces where TIRM can be applied. In this work a method to experimentally determine  $I(z)$  by making solely use of the distance-dependent hydrodynamic interactions between the particle and the wall is introduced. It is demonstrated, that the method largely extends the range of conditions which are accessible with TIRM, and even allows measurements on highly reflecting surfaces and particles where multiple reflections lead to large deviations from an exponential  $I(z)$  relationship.

In the second part of this work it is shown that the Brownian motion's ubiquitous presence prevents one from adopting a straightforward approach to measure forces acting on microscopic or nanoscopic length-scale objects. In particular, the irregularities of the noise lead to various possible mathematical descriptions for the very same physical phenomenon. While in many cases this ambiguity does not alter the physical interpretation, the presence of a spatial diffusion gradient leads to a correction term when forces are obtained from drift, i.e. dynamical measurements. If overlooked, this may lead to artifacts in the experimentally measured forces. However, despite the great number of experiments measuring forces in microscopic systems, the role of noise has not been adequately addressed yet. This work exemplarily demonstrates this effect by measuring the Brownian dynamics of single micron-sized particles suspended in water close to a wall using TIRM at its resolution limit. The analysis of the particle dynamics permits one to decide on the appropriate convention and to estimate the error that is committed using an inappropriate one.

# 1 Einleitung

Der Trend zur Miniaturisierung in allen Bereichen der modernen Technik ist unverkennbar. Um die neuen Möglichkeiten mikromechanischer Systeme zu erschließen, gilt es jedoch, gewohnte und intuitive Konzepte der makroskopischen Mechanik zu überdenken. Die Kolloidphysik stellt in diesem Sinne mit Grundlagenforschung an Modellsystemen die Weichen für mikroskopische Systeme von morgen, indem sie das physikalische Verhalten sehr kleiner Partikel in einer Flüssigkeit untersucht. Die in der Regel festen und sphärischen Forschungspartikel haben einen typischen Durchmesser von einigen hundert nm bis mehrere  $\mu\text{m}$ . Auf dieser mesoskopischen Längenskala sind Kolloide zu klein, um als makroskopische Körper behandelt zu werden und zu groß, um atomar beschrieben zu werden.

Die korrekte physikalische Beschreibung kolloidaler Systeme stellt hohe Ansprüche sowohl an die experimentelle als auch die theoretische Physik. Speziell die Brownsche Bewegung kolloidaler Partikel in einer Flüssigkeit wird von beiden Teilbereichen der modernen Physik nicht erst seit Einsteins durchbrechenden Arbeiten von 1905 intensiv erforscht, wobei neben der Grundlagenforschung auch die Weiterentwicklung industrieller Produkte und Methoden in Bereichen wie der Kosmetik- und Nahrungsmittelindustrie, der Produktion von Trinkwasser oder der Herstellung von Papier im Vordergrund stand.

Gerade bei mikromechanischen Systemen sind dynamische Eigenschaften von hohem Interesse. Doch schon die mathematische Beschreibung der Trajektorie eines einzelnen kolloidalen Partikels in einer Flüssigkeit ist aufgrund der regellosen Brownschen Bewegung keineswegs trivial. Zwar hat schon Anfang des 20. Jahrhunderts Paul Langevin eine stochastische Differentialgleichung zur Beschreibung der Trajektorie vorgeschlagen, jedoch hat es noch beinahe 50 Jahre gedauert, bis Kiyoshi Itō und Ruslan Leont'evich Stratonovich hierzu ein geschlossenes mathematisches Fundament aufbauen konnten. Bekannt geworden ist in diesem Zusammenhang das sog. „Itō-Stratonovich-Dilemma“ zur Interpretation stochastischer Integrale. Dabei sind bestimmte mathematisch gleichberechtigte Konventionen nötig, um den Wert eines stochastischen Integrals zu berechnen. In vielen Fällen machen diese Beschreibungen die gleiche Aussage über physikalisch messbare Größen. Es wird jedoch häufig übersehen, dass sie zu unterschiedlichen physikalischen Interpretationen führen, wenn ein räumlicher Gradient in der Diffusion auftritt, wie es für die Diffusion in der Nähe einer Grenzfläche der Fall ist.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die falsche Wahl der mathematischen Konvention messbare Konsequenzen für die Bestimmung von Kräften in einem mikroskopischen System hat. Durch die dynamische Analyse der Bewegung eines Kolloids vor einer Wand lässt sich die korrekte Konvention für dieses spezielle System finden und eine Aussage über den Fehler machen, wenn eine falsche mathematische Beschreibung gewählt wird.

Als Messmethode kommt dabei „Total Internal Reflection Microscopy (TIRM)“ zum

## 1 Einleitung

Einsatz, welches Ende der 80er Jahre entwickelt wurde. Mit dieser hoch empfindlichen und nicht-invasiven Methode lassen sich Kräfte zwischen einem einzelnen Kolloid und einer Wand mit einer Auflösung im fN-Bereich bestimmen. Dabei wird ausgenutzt, dass ein Kolloid aufgrund der Brownschen Bewegung über die Zeit verschiedene Abstände zur Wand realisiert und währenddessen Licht aus einem durch Totalreflexion erzeugten evaneszenten Feld streut. Kennt man den Zusammenhang zwischen gestreuter Intensität und Abstand  $I(z)$ , lässt sich die Trajektorie bestimmen und damit die Wahrscheinlichkeit, einen gewissen Abstand des Partikels von der Wand vorzufinden. Diese ist über den Boltzmann-Faktor verknüpft mit dem Potential, woraus sich schließlich die wirkenden Kräfte bestimmen lassen. Neben dieser üblichen Art der TIRM-Auswertung wird zur Analyse der dynamischen Eigenschaften eine bisher selten eingesetzte dynamische Auswertung der Trajektorie durchgeführt, die weit mehr Informationen enthält, als bei der Bestimmung des Potentials als Gleichgewichtsgröße verwendet werden.

Die gewonnenen Informationen über die Dynamik des Systems erlauben es außerdem, den Anwendungsbereich von TIRM entscheidend zu erweitern. Von zentraler Bedeutung bei der Auswertung von TIRM-Rohdaten ist die Funktion  $I(z)$ , welche bisher *a priori* bekannt sein musste und dabei durch experimentelle Parameter vorgegeben wurde. Diese klassische Art der Datenauswertung schränkt TIRM auf experimentelle Bedingungen ein, bei denen die Annahmen zum funktionellen Verlauf von  $I(z)$  gerechtfertigt sind. Tatsächlich ergeben sich beispielsweise für Parameter zur Abtastung eines großen Abstandsbereichs oder bei reflektierenden Oberflächen Abweichungen vom erwarteten Verlauf. Im Prinzip können diese zwar in aufwendigen theoretischen Streumodellen berechnet werden, dies erfordert jedoch genaue Kenntnis der Eigenschaften des speziellen Systems. Physikalische Größen wie die Brechungsindizes von Kolloid, Flüssigkeit und Wand sind jedoch oft nicht genau bekannt, weshalb die Anwendung von TIRM unter diesen Bedingungen problematisch bleibt.

In dieser Arbeit wird erstmals eine Methode entwickelt, um  $I(z)$  rein experimentell zu bestimmen, wobei die Kenntnis der hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen Kolloid und Wand ausgenutzt wird, welche unabhängig von den wirkenden konservativen Kräften ist. Die Intensitäts-Abstands-Funktion kann dabei einen beliebigen Verlauf annehmen, solange sie monoton ist. Insbesondere werden keinerlei Annahmen zur Form des Potentials gemacht. Es werden Ergebnisse mit stark reflektierenden Oberflächen und Partikeln vorgestellt und Messungen durchgeführt, die weit über den bisher zugänglichen Abstandsbereich von der Wand hinaus gehen.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- G. Volpe, T. Brettschneider, L. Helden, C. Bechinger. *Novel perspectives for the application of total internal reflection microscopy.* Opt. Express **17** (2009) 23975

## 2 Kolloidale Suspensionen

Der Begriff der Kolloide umfasst ein breites Feld. Im Allgemeinen bezeichnet man kleine Teilchen oder Tröpfchen, die in einem Dispersionsmittel verteilt sind, als Kolloide<sup>1</sup>. Die Teilchen bzw. Tröpfchen stellen dabei die sog. disperse Phase da, welche ebenso wie das Dispersionsmittel<sup>2</sup> in nahezu allen klassischen Aggregatzuständen realisiert sein kann. Typische alltägliche Beispiele sind Emulsionen wie Milch (Tröpfchen in Flüssigkeit), Aerosole wie Rauch (Teilchen in Gas) oder Nebel (Tröpfchen in Gas) und die in dieser Arbeit relevanten Suspensionen wie Schlamm oder Dispersionsfarbe (Teilchen in Flüssigkeit).

Im Gegensatz zu den meisten natürlich vorkommenden kolloidalen Systemen, haben die in der Kolloidphysik untersuchten Forschungspartikel wohldefinierte Eigenschaften (z. B. bezüglich Form, Masse, Brechungsindex) und werden synthetisch hergestellt. Die Kolloide haben eine Größe von einigen nm bis mehreren  $\mu\text{m}$ , wobei es sich dabei meist um sphärische Partikel handelt. In diesem Größenbereich sind die Kolloide einerseits groß genug, um die Struktur des Dispersionsmittels – typischerweise Wasser – als homogen ansehen zu können, und andererseits klein genug, um noch die Brownsche Bewegung durchzuführen. Diese zufällige Zitterbewegung ist typisch für kolloidale Suspensionen und wird ausgelöst durch Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen, die aufgrund ihrer thermischen Energie nie zur Ruhe kommen.

Als Materialien sind verschiedene Kunststoffe (Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Melaminharz) und Glas (Silica) etabliert, aber auch Metalle (Au, Si) und Metalloxide ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) lassen sich verwenden.

In diesem Kapitel wird auf die Physik der kolloidalen Suspensionen eingegangen. Dazu werden zunächst die auftretenden Wechselwirkungen besprochen, die für das Verständnis unerlässlich sind. Hierzu gehört neben den konservativen Wechselwirkungen auch die sog. hydrodynamische Wechselwirkung zwischen einem Partikel und einer Wand, welche eine zentrale Rolle in dieser Arbeit spielt. Abschnitt 2.3 beschäftigt sich mit der mathematischen Beschreibung der Dynamik kolloidaler Partikel mit Hilfe stochastischer Differentialgleichungen und der sich daraus ergebenden Ambivalenz bei der Interpretation stochastischer Integrale.

---

<sup>1</sup>Der Ausdruck „Kolloid“ wurde vom britischen Chemiker und Physiker Thomas Graham geprägt, der diesen vom griechischen κόλλα („Leim“) ableitete.

<sup>2</sup>In dieser Arbeit wird statt *Dispersionsmittel* auch häufig der Begriff *Lösungsmittel* verwendet, weil im Dispersionsmittel oftmals auch Salze gelöst sind.

## 2.1 Konservative Wechselwirkungen

In kolloidalen Suspensionen treten vielfältige Wechselwirkungen zwischen den Partikeln untereinander, aber auch zwischen den Partikeln und einer Wand auf. Ein großer Vorteil der Kolloidphysik ist es, diese Kräfte gezielt beeinflussen zu können, um das System über einen großen Parameterbereich zu charakterisieren.

Über die Brownsche Bewegung wird die starke energetische Kopplung des Systems an ein Wärmebad – das Lösungsmittel – sichtbar. Dies legt auch die intrinsische Energieskala  $k_B T$  des Systems fest, wobei  $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur ist. Bei Zimmertemperatur liegt dieser Wert bei ca.  $4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  und ist damit vergleichbar mit den auftretenden Wechselwirkungsenergien. Es wird sich herausstellen, dass es erst diese Tatsache ermöglicht, Wechselwirkungspotentiale mit TIRM zu bestimmen.

Die entsprechenden Abstandsgesetze der auftretenden Kräfte variieren meist stark mit der Geometrie der Wechselwirkungspartner. Da für diese Arbeit besonders die Kräfte zwischen einer Wand und einem einzelnen Kolloid von Bedeutung sind, wird besonderes Augenmerk auf diese Geometrie gelegt. Oftmals ergibt sich die Partikel-Wand-Wechselwirkung auch als Grenzfall der Partikel-Partikel-Wechselwirkung, indem man den Radius eines der Partikel gegen unendlich gehen lässt.

In diesem Abschnitt werden zunächst die konservativen Wechselwirkungen zwischen Partikel und Wand besprochen, so wie der Einfluss der Gravitation und Lichtkräfte, die durch äußere Felder hervorgerufen werden.

### 2.1.1 Van-der-Waals-Wechselwirkung

Die Van-der-Waals(vdW)-Kraft tritt zwischen allen polarisierbaren Medien auf und hat ihren Ursprung in quantenmechanischen Fluktuationseffekten. Diese sorgen dafür, dass sich die elektronische Ladungswolke eines neutralen Atoms spontan verschiebt und auf diese Weise ein Dipolmoment erzeugt. Das hierdurch entstehende elektrische Feld kann in einem benachbarten Atom wiederum ein Dipolmoment erzeugen, welches mit dem Ersteren wechselwirkt. Vernachlässigt man Retardierungseffekte, so hat die Wechselwirkungsenergie für zwei Atome im Abstand  $r$  die Form  $V \propto -1/r^6$ .

Die Wechselwirkungsenergie für makroskopische Körper wurde von Hamaker durch Integration aller Energien der Atome in einem Körper über alle Atome im anderen Körper berechnet. Für die hier relevante Kugel-Wand-Geometrie ergibt sich [Bev99]

$$V_{\text{vdW}}(z) = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a}{z} \frac{z+a}{z+2a} - \ln \frac{z+2a}{z} \right], \quad (2.1)$$

wobei  $a$  der Partikelradius,  $z$  der Abstand zur Wand und  $A$  die Hamaker-Konstante beschreibt. Die vdW-Kraft kann normalerweise für  $z > 100 \text{ nm}$  vernachlässigt werden, da die auftretenden Potentialdifferenzen für diese Abstände sehr viel kleiner als die thermische Energie  $k_B T$  werden.

Auch wenn sich herausstellte, dass die vdW-Wechselwirkung tatsächlich nicht paarweise

## 2 Kolloidale Suspensionen

additiv ist, ändert dies nur etwas an der Berechnung der Hamaker-Konstante. Lifshitz umging 1956 dieses Problem durch eine übergeordnete Kontinuumstheorie [Lif56], welche die vdW-Kraft als Spezialfall einer ganzen Klasse von Wechselwirkungen zwischen Dielektrika und Metallen enthält, darunter z. B. auch die elektromagnetische Casimir-Kraft [Cas48].

Im Rahmen der Lifshitz-Theorie ergibt sich für die Hamaker-Konstante als Näherungsformel [Isr91]

$$A \approx \frac{3}{4} k_B T \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{(n_1^2 + n_3^2)(n_2^2 + n_3^2)}(\sqrt{n_1^2 + n_3^2} + \sqrt{n_2^2 + n_3^2})}. \quad (2.2)$$

Dabei steht  $\varepsilon_i$  für die statischen Dielektrizitätskonstanten und  $n_i$  für die optischen Brechungsindizes von Partikelmaterial (1), Substrat (2) und Dispersionsmittel (3).  $\nu_e$  ist die stärkste elektronische Absorptionsfrequenz, welche meist im UV-Bereich liegt. Typische Größen für die Hamaker-Konstante liegen bei  $10^{-20}$  J oder  $2.4 k_B T$  bei  $T = 300$  K [Isr91].

Für eine exakte Betrachtung müssen zusätzlich noch Retardierungseffekte berücksichtigt werden, die schon ab einem Abstand von  $z > 2$  nm relevant sein können. Dies führt dazu, dass die Hamaker-Konstante abstandsabhängig wird [Bev99].

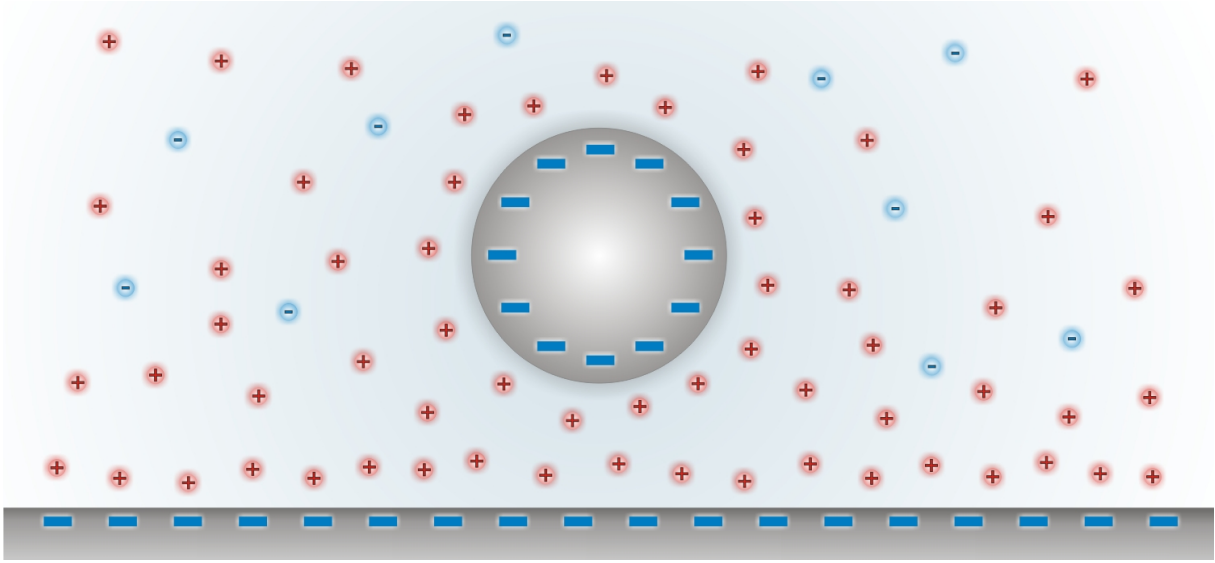
Die Lifshitz-Theorie legt das Vorzeichen der Hamaker-Konstante nicht fest, womit prinzipiell auch eine repulsive Kraft möglich ist, wenn auch nur für spezielle Materialkombinationen wie beispielsweise Gold, Brombenzol und Silica [Mun09]. In der Regel ist die vdW-Kraft attraktiv und sorgt wegen der Divergenz von Gleichung 2.1 für  $z \rightarrow 0$  zur irreversiblen Koagulation einer Suspension, sobald sich die Kolloide zu nahe kommen. In jeder kolloidalen Suspension müssen deshalb zusätzlich repulsive Kräfte wirken, welche die Kolloide untereinander stabilisieren, aber auch ein Haften an der Wand der Probenzelle verhindern.

### 2.1.2 Elektrostatische Wechselwirkung

Kolloidale Suspensionen sind oft ladungsstabilisiert, d. h. auf der Partikeloberfläche befinden sich Sulfat- oder Carboxyl-Gruppen, welche bei Kontakt mit Wasser ein  $H^+$ -Ion („Gegenion“) abgeben und dabei eine negativ geladene Oberfläche zurücklassen. Glas ( $SiO_2$ ) ist in Wasser aus gleichem Grund geladen, da sich an der Oberfläche  $SiOH$ -Gruppen bilden können. Die entropische Freiheit der abgespaltenen Gegenionen strebt zwar eine gleichmäßige Verteilung im Lösungsmittel an, aufgrund der Coulomb-Anziehung bleiben diese jedoch in der Nähe der Oberfläche und bilden zusammen mit der dort vorhandenen negativen Ladung eine sog. elektrische Doppellagenschicht (Abb. 2.1). Durch die Autoprotolyse des Wassers sind immer auch Ionen vorhanden. Durch die Zugabe eines Salzes lässt sich außerdem die Ionendichte einstellen.

Um das Wechselwirkungspotential zwischen Partikel und Wand zu erhalten, muss zu-

## 2 Kolloidale Suspensionen



**Abbildung 2.1:** Kolloid vor einer Wand mit Ladung und nicht maßstabsgerechter Ionenverteilung; an den Oberflächen bildet sich eine diffuse Doppellagenschicht, bestehend aus der negativen Oberflächenladung und den sich angrenzenden positiven Gegenionen.

nächst das elektrostatische Potential  $\Phi(\mathbf{r})$  für eine Punktladung durch Lösen des entsprechenden Randwertproblems zusammen mit der Poisson-Gleichung

$$\Delta\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sum_j z_j e \rho_j(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

bestimmt werden. Die Ladungsdichte wird dabei gegeben durch eine Summation über alle Ionenarten  $j$  mit deren Valenz  $z_j$  und der Anzahldichte  $\rho_j(\mathbf{r})$ . Zusätzlich wird der Betrag der Elementarladung  $e$ , die elektrische Feldkonstante  $\varepsilon_0$  und die relative Permittivität des Lösungsmittels  $\varepsilon_r$  benötigt. Die Dichte der Ionen lässt sich mit Hilfe des Boltzmannfaktors

$$\rho_j(\mathbf{r}) = \rho_j^0 \exp\left(\frac{z_j e \Phi(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

beschreiben, wobei  $k_B T$  die thermische Energie und  $\rho_j^0$  die Dichte der  $j$ -ten Ionenart für  $r \rightarrow \infty$  ist. Setzt man (2.4) in (2.3) ein, erhält man die Poisson-Boltzmann-Gleichung, welche als nichtlineare Differentialgleichung normalerweise nicht analytisch lösbar ist. Für  $e\Phi \ll k_B T$  ist jedoch eine Taylorentwicklung der Exponentialfunktion bis zur ersten Ordnung gerechtfertigt (Debye-Hückel-Theorie). Dies führt zur linearen Form der Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\Delta\Phi(\mathbf{r}) = \kappa^2 \Phi(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{\frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T} \sum_j z_j^2 \rho_j^0}. \quad (2.5)$$

Dabei ist  $\kappa^{-1}$  die sog. Debyesche Abschirmlänge und ein Maß für die Reichweite der elek-

## 2 Kolloidale Suspensionen

trostatischen Wechselwirkung, welche maßgeblich beeinflusst wird durch die Konzentration sowohl der durch Dissoziation entstandenen Gegenionen als auch derjenigen Ionen, die man durch Hinzufügen eines Salzes einbringen kann.

Für die hier relevante Kugel-Wand-Geometrie lässt sich die linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung lösen und das Wechselwirkungspotential als Funktion des Abstands  $z$  zur Wand näherungsweise angeben zu [Grü01]

$$V_{el}(z) = \frac{16ae^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T} \gamma_C \gamma_W e^{-\kappa z} = B e^{-\kappa z} \quad (2.6)$$

mit

$$\gamma_{C/W} = \tanh \left[ \frac{1}{2} \operatorname{arcsinh} \left( \frac{2\pi^2 \sigma_{C/W}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T \kappa} \right) \right]. \quad (2.7)$$

Das Wechselwirkungspotential ist demnach gegeben durch eine Exponentialfunktion mit Abklinglänge  $\kappa^{-1}$  und einem Vorfaktor  $B$ , der von  $\kappa$  und der Oberflächenladungsdichte  $\sigma_{C/W}$  des Kolloids bzw. der Wand abhängt. Die elektrostatische Wechselwirkung lässt sich also in dieser Geometrie allein durch die zwei Parameter  $B$  und  $\kappa$  charakterisieren. Die Oberflächenladungsdichte kann durch Änderung des  $pH$ -Werts des Lösungsmittels beeinflusst werden, da die Abspaltung der  $H^+$ -Ionen als dynamisches Gleichgewicht stattfindet (z. B.  $R-SO_4H \rightleftharpoons R-SO_4^- + H^+$ ) und sich damit je nach  $pH$ -Wert verlagern lässt. Am sog. isoelektrischen Punkt ist die Oberflächenladung null und wechselt ihr Vorzeichen. Dies ist bei Glas für  $pH \approx 3$  der Fall, d. h. für  $pH < 3$  ist die Oberflächenladung positiv, für  $pH > 3$  negativ.

Typische Werte für die Abklinglänge liegen je nach Salzkonzentration bei 5 nm bis 200 nm. Die elektrostatische Abstoßung dominiert normalerweise ab  $z > 100$  nm über die vdW-Wechselwirkung und eignet sich deshalb zur Stabilisierung kolloidaler Suspensionen. Die Zugabe von großen Mengen Salz führt zum Ausflocken der Suspension<sup>3</sup> bzw. zum Kleben der Partikel an der Wand. Diese Tatsache kann von Nutzen sein und wird in diesem Fall gezielt herbeigeführt (siehe Abschnitt 3.2).

Eine andere Form der Stabilisierung erreicht man durch Adsorption von langen neutralen Polymersträngen, die von der Kolloidoberfläche abstehen. Kommen sich zwei Kolloide zu nahe, überlappen die Polymerstränge. Dies führt zu einer Verringerung der Konfigurationsentropie und damit nach  $dF = dU - TdS$  zu einer Erhöhung der freien Energie. Das Streben des Systems nach einer Minimierung der freien Energie sorgt hierbei zu einer effektiven Abstoßung der Kolloide untereinander. Diese sog. sterische Stabilisierung tritt erst für sehr kurze Abstände in Kraft und wurde bereits mit TIRM untersucht [Bev02].

---

<sup>3</sup>Dies begünstigt die Ausbildung von Flussdeltas, wenn sich das Flusswasser mit dem Meerwasser vermischt, welches eine Salzkonzentration von ca. 500  $\mu\text{M}$  hat [Dao99].

### 2.1.3 Gravitation

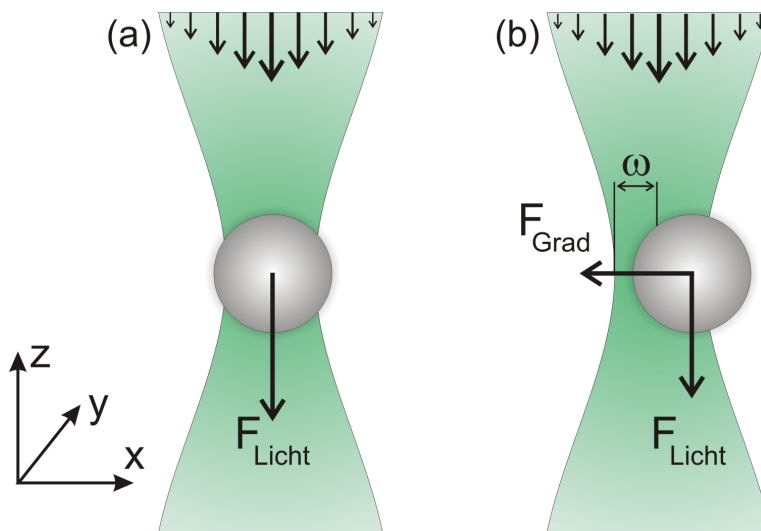
Da die Gravitation sowohl auf das Kolloid als auch auf die Lösungsmittelmoleküle wirkt, ergibt sich das Potential aus einer effektiven Gewichtskraft zu

$$V_{\text{grav}}(z) = G_{\text{eff}} z = \frac{4}{3}\pi a^3 (\rho_C - \rho_L) g z, \quad (2.8)$$

wobei  $\rho_{C/L}$  die Massendichte von Kolloid bzw. Lösungsmittel und  $g$  die Erdbeschleunigung ist. Das Potential der Gravitation verläuft also linear und sorgt in der TIRM Geometrie dafür, dass das Kolloid in der Nähe der Wand bleibt.

### 2.1.4 Lichtkräfte

Mit Hilfe starker externer Lichtfelder lassen sich Kräfte auf Kolloide ausüben und damit die Wechselwirkungspotentiale beeinflussen. Gelangt ein Partikel in ein Lichtfeld, so wirken zwei Arten von Kräften. Der Lichtdruck übt aufgrund des Impulsübertrags der reflektierten Photonen eine Kraft in deren Propagationsrichtung aus. Ist der Brechungsindex des



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung eines Kolloids im Brennpunkt eines fokussierten Laserstrahls mit Fokusradius  $\omega$  (typischerweise einige  $\mu\text{m}$ ). (a) Das Partikel befindet sich im Zentrum des Strahls. Als einzige Kraft wirkt  $F_{\text{Licht}}$  aufgrund des Lichtdrucks. (b) Bewegt sich das Partikel in x- oder y-Richtung aus dem Zentrum des Strahls heraus, so wirken zusätzlich Gradientenkräfte, die das Partikel in den Fokus zurückziehen.

Kolloids größer als der des Lösungsmittels, so wirkt außerdem eine Gradientenkraft in Richtung der größten Lichtintensität. Die Gradientenkraft entsteht durch die Wechselwirkung der induzierten Dipole des dielektrischen Materials mit dem Lichtfeld. Betrachtet man ein Dielektrikum welches sich teilweise in einem Plattenkondensator befindet, ergibt sich aus gleichem Grund eine Kraft, die das Medium in den Kondensator zieht.

## 2 Kolloidale Suspensionen

Lichtkräfte werden in der Kolloidphysik vielfach eingesetzt, typischerweise als optische Pinzette, wobei ein Laserstrahl in die Probenzelle fokussiert wird (siehe Abb. 2.2). In der für TIRM typischen Kugel-Wand-Geometrie wird die optische Pinzette meist von oben eingesetzt. Durch die Fokussierung und die damit verbundene erhöhte Lichtintensität im Brennpunkt, muss im Allgemeinen neben dem Lichtdruck auch die Gradientenkraft in axialer Richtung berücksichtigt werden. Für Objektive mit einer sehr großen numerischen Apertur kann die Gradientenkraft in axialer Richtung so groß werden, dass der Lichtdruck überkompensiert wird und damit das Partikel mit einem einzelnen Laserstrahl dreidimensional in der Zelle bewegt werden kann [Ash70]. In dieser Arbeit wird die optische Pinzette nur zweidimensional mit entsprechenden Objektiven eingesetzt, d. h. der Strahl ist relativ schwach fokussiert und axial ergibt sich eine resultierende Kraft in Richtung der Wand. Da axiale Gradientenkräfte in diesem Fall vernachlässigt werden können, ergibt sich auf einer für die Messung relevanten Längenskala eine konstant wirkende Kraft aufgrund des Lichtdrucks [Wal92]. Daraus folgt, dass die optische Pinzette effektiv die Gewichtskraft des Partikels bzw. die Steigung des Potentials für große Abstände erhöht. Die Gradientenkraft in radialer Richtung, welche man sich in diesem Fall auch durch die Brechung der Lichtstrahlen erklären kann [Ash86], wächst mit der Auslenkung aus dem Strahlzentrum und kann dazu genutzt werden, dass Partikel parallel zur Wand zu verschieben. In dieser Arbeit wird die optische Pinzette nur selten während den Messungen benutzt. Sie erweist sich jedoch als beinahe unverzichtbares Werkzeug, um das System vor einer Messung zu präparieren.

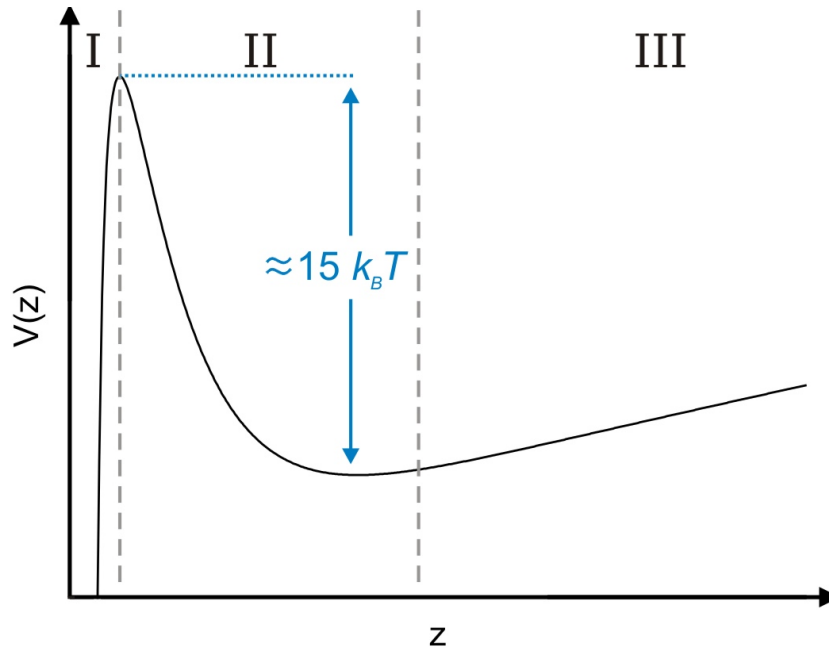
### 2.1.5 Partikel-Wand-Potential

Die Stabilität kolloidaler Suspensionen durch ein Potential zu beschreiben, welches sich aus vdW- und elektrostatischer Kraft zusammensetzt, wurde in den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts von Derjaguin und Landau [Der41] bzw. Verwey und Overbeek [Ver48] vorgeschlagen. Berücksichtigt man die Kugel-Wand-Geometrie und zusätzlich das Gravitationspotential  $V_{\text{grav}}$ , ergibt sich typischerweise ein Gesamtpotential wie in Abb. 2.3, welches sich in drei Bereiche einteilen lässt:

**Bereich I:** Für sehr kurze Abstände überwiegt die attraktive vdW-Wechselwirkung und es bildet sich ein primäres Minimum, welches einige  $1000 k_B T$  tief sein kann. Ein Partikel in diesem Bereich führt kaum noch Fluktuationen aus und klebt irreversibel an der Wand.

**Bereich II:** Mit dem Abklingen der vdW-Wechselwirkung bildet sich eine Energiebarriere durch die elektrostatische Abstoßung, gefolgt von einem sekundären Minimum. Ab einer Barrierenhöhe von ca.  $15 k_B T$  kann man davon ausgehen, dass die thermische Energie eines Kolloids nicht ausreicht, um das sekundäre Minimum in einer relevanten Zeitskala zu verlassen.

**Bereich III:** Für große Abstände sind alle Kräfte zwischen Partikel und Wand abgeklungen und es wirken nur noch die äußeren Felder wie Gravitation und eventuell



**Abbildung 2.3:** Typisches Wechselwirkungspotential eines Kolloids vor einer Wand. Bereich I: die attraktiven vdW-Kräfte überwiegen und bilden das primäre Minimum. Bereich II: Elektrostatik sorgt für abstoßende Energiebarriere, gefolgt von einem sekundären Minimum. Bereich III: lineare Steigung aufgrund Gravitation als alleinige Wechselwirkung.

Lichtdruck. Dies führt zu einem linearen Ansteigen des Potentials.

Befindet sich das Kolloid im sekundären Minimum in einem metastabilen Gleichgewicht, so ist der Bereich II und III für TIRM zugänglich. In diesem Bereich lässt sich das Potential in der Regel ohne vdW-Wechselwirkung beschreiben durch

$$V_{\text{TIRM}}(z) = B \exp(-\kappa z) + G_{\text{eff}} z \quad (2.9)$$

und ist damit über drei Parameter charakterisiert. Unter der Annahme, dass das Partikel für typische Messzeiten Potentialhöhen von ca.  $8 k_B T$  erreicht, ergeben sich je nach Größe dieser Parameter zugängliche Potentialbreiten von einigen 10 nm bis hin zu  $\mu\text{m}$ .

## 2.2 Hydrodynamische Wechselwirkungen

In dieser Arbeit sind neben den konservativen auch dissipative Wechselwirkungen zwischen dem Kolloid und dem Lösungsmittel von großer Bedeutung. Diese Wechselwirkungen haben insbesondere Einfluss auf die Dynamik des Partikels, gehen jedoch nicht in das Gleichgewichtspotential ein. In diesem Abschnitt wird auf die Brownsche Bewegung und die eingeschränkte Diffusion eines Partikels in der Nähe einer Wand eingegangen.

### 2.2.1 Brownsche Bewegung und Diffusion

Als Brownsche Bewegung bezeichnet man die ungeordnete Bewegung in einer Flüssigkeit suspendierter mikroskopischer Partikel. Eine experimentelle Untersuchung dieser Bewegung liefert folgende Eigenschaften [Nel01]:

1. Die Bewegung ist regellos und besteht aus Translation und Rotation. An die Trajektorie lässt sich keine Tangente legen.
2. Auch wenn sie sich nähern, scheinen sich zwei Partikel unabhängig voneinander zu bewegen, solange der Abstand größer ist als ihr Durchmesser.
3. Die Bewegung wird schneller für kleinere Partikel, mit höherer Temperatur und mit sinkender Viskosität des Lösungsmittels.
4. Die Zusammensetzung und Dichte der Partikel hat keinen Einfluss auf die Bewegung.
5. Die Bewegung endet nie.

Alle aufgeführten Punkte werden durch die kinetische Theorie der Wärmebewegung erklärt. Das physiologische Empfinden von Wärme hat demnach seine Ursache in der Bewegung der Atome und Moleküle, welche mit der Temperatur wächst. Die frei beweglichen Moleküle des Lösungsmittels stoßen dabei mit kolloidalen Partikeln. Die Masse der Kolloide ist klein genug, um den Impulsübertrag der Moleküle in eine unter dem Mikroskop sichtbare Bewegung umzuwandeln. Ein Kolloid führt in diesem Falle ebenso wie die Moleküle des Lösungsmittels eine unbestimmte stochastische Bewegung durch, die auch als „Random-Walk“ bekannt ist. Die Zeitskala der Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle liegt in der Größenordnung von  $10^{-14}$  s [Dho03]. Die daraus resultierende extrem hohe Stoßrate mit dem kolloidalen Partikel sorgt dafür, dass selbst der Impuls eines Kolloids mit beträchtlich größerer Masse als ein Molekül innerhalb von  $10^{-9}$  s relaxiert. Dies ist mehrere Größenordnungen kleiner als ein in dieser Arbeit verwendetes typisches Messintervall von 1 ms. Das bedeutet, dass der Impuls eines Partikels innerhalb einer Zeitspanne relaxiert, in der die erfassbare Position nahezu unverändert bleibt. Das System ist deshalb stark überdämpft. Welche wichtigen Folgerungen sich daraus für die mathematische Beschreibung der Dynamik ergeben, wird in Abschnitt 2.3 besprochen.

Die Theorie der Wärmebewegung und die Existenz von Atomen war Anfang des 20. Jahrhunderts keineswegs gefestigt, fand jedoch 1905 ihren Durchbruch mit den theoretischen Arbeiten von Albert Einstein<sup>4</sup> über die „molekularkinetische Theorie der Wärme“ [Ein05] und 1910 durch die experimentelle Bestätigung durch Jean Perrin [Per10]. Im Rahmen des Einstein-Jahres 2005 erschien eine Fülle an Publikationen zu Einsteins Beiträgen zum theoretischen Verständnis der Brownschen Bewegung (siehe beispielsweise [Ren05]).

---

<sup>4</sup>Einstein selbst hatte nach eigenem Bekunden zu Beginn seiner Arbeit keinerlei Informationen über die Experimente von Robert Brown und hat damit die Brownsche Bewegung im Prinzip theoretisch vorhergesagt.

## 2 Kolloidale Suspensionen

Einstein erkannte als erstes, dass die beobachtbare Zitterbewegung als stochastischer Prozess aufgefasst werden muss und damit nur durch statistische Methoden korrekt beschrieben werden kann. Die Verschiebungen eines Partikels innerhalb zweier aufeinander folgender Zeitintervalle sind dabei unabhängig voneinander und in ihrer Größe Gauß-verteilt.

Verfolgt man die Position eines Partikels  $\mathbf{r}_t$  während der Diffusion durch das Lösungsmittel, so findet man für das mittlere Verschiebungsquadrat ohne äußere Kräfte

$$\langle (\mathbf{r}_{t+\Delta t} - \mathbf{r}_t)^2 \rangle = 2fD_0 \Delta t. \quad (2.10)$$

Dabei gibt  $f$  die Anzahl der Dimensionen an, in denen das Partikel diffundieren kann. Mit äußeren Kräften ist Gleichung (2.10) für  $\Delta t \rightarrow 0$  gültig (siehe Abschnitt 2.3.1). Für den Stokes-Einstein-Diffusionskoeffizienten  $D_0$  gilt

$$\begin{aligned} D_0 &= \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \\ &= \mu k_B T. \end{aligned} \quad (2.11)$$

$D_0$  hängt nur von der absoluten Temperatur  $T$ , der dynamischen Viskosität des Lösungsmittels  $\eta$  und dem Radius  $a$  ab, aufgrund der Überdämpfung jedoch nicht von der Masse des Partikels. Aus der Gleichung für den Diffusionskoeffizienten leiten sich direkt alle Eigenschaften des Punktes 3 der obigen Auflistung ab. Mit Gleichung (2.11) ergibt sich außerdem eine bemerkenswert einfache Relation zwischen dem Diffusionskoeffizienten  $D_0$  und der Beweglichkeit  $\mu$  eines einzelnen Teilchens, welche durch die Viskosität der Umgebung beeinflusst wird. Gleichung (2.11) ist ein Beispiel für eine sog. Fluktuations-Dissipations-Beziehung als Ausdruck der Tatsache, dass die Fluktuationen eines Partikels die gleiche Ursache haben wie die auftretenden Reibungskräfte [Mar08].

Gleichung (2.10) kann benutzt werden, um die mittlere Zeit abzuschätzen, bis ein Kolloid eine Strecke zurückgelegt hat, die seinem Radius entspricht. Diese charakteristische Zeitskala  $\tau_a = \frac{a^2}{2D_0}$  liegt für in dieser Arbeit verwendete Kolloide mit Radien von  $0.4 \mu\text{m}$  bis  $4.3 \mu\text{m}$  bei  $0.15$  bis  $187$  s.

### 2.2.2 Diffusion in der Nähe einer Wand

Bewegt sich ein Kolloid im Lösungsmittel, so entsteht dabei ein Strömungsfeld um die Oberfläche des Partikels. Kommt das Partikel in die Nähe einer Wand, bildet sich über die Deformation und Reflexion des Strömungsfelds eine hydrodynamische Wechselwirkung zwischen dem Kolloid und der Wand aus, die je nach Abstand und auch Bewegungsrichtung des Partikels einen beträchtlichen Einfluss auf die Diffusion hat. Im Gegensatz zu den besprochenen konservativen Kräften werden die hydrodynamischen Wechselwirkungen also über die Flüssigkeit vermittelt.

Es zeigt sich, dass der Diffusionskoeffizient in Gleichung (2.10) für diese Geometrie tatsächlich als Tensor aufgefasst werden muss. Dabei ergeben sich unterschiedliche abstand-

## 2 Kolloidale Suspensionen

sabhangige Diffusionskoeffizienten für die Bewegung parallel  $D_{\parallel}(z)$  und senkrecht  $D_{\perp}(z)$  zur Wand. Für die Bewegung parallel zur Wand erhält man [Gol67]

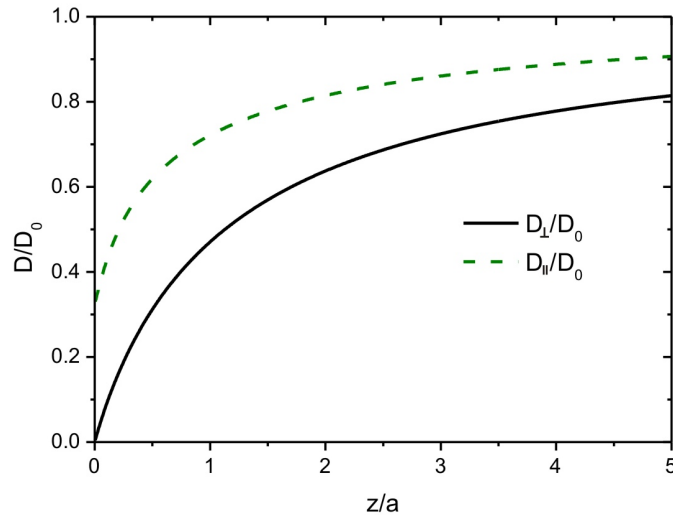
$$D_{\parallel}(z) = D_0 \left[ 1 - \frac{9}{16} \left( \frac{a}{z+a} \right) + \frac{1}{8} \left( \frac{a}{z+a} \right)^3 - \frac{45}{256} \left( \frac{a}{z+a} \right)^4 - \frac{1}{16} \left( \frac{a}{z+a} \right)^5 + \dots \right]. \quad (2.12)$$

Da in dieser Arbeit ausschließlich die Bewegung des Partikels senkrecht zur Wand untersucht wird, ist  $D_{\perp}$  weitaus interessanter. Howard Brenner untersuchte 1961 erstmals dieses Problem quantitativ durch Lösen der Stokes-Gleichung mit der Randbedingung, dass die erste Flussigkeitslage auf der Wand unbeweglich ist [Bre61]. Damit ergibt sich die bekannte „Brenner-Formel“

$$D_{\perp}(z) = D_0 \left\{ \frac{4}{3} \sinh(\alpha) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+1)}{(2n-1)(2n+3)} \left[ \frac{2 \sinh((2n+1)\alpha) + (2n+1) \sinh(2\alpha)}{4 \sinh^2\left((n+\frac{1}{2})\alpha\right) - (2n+1)^2 \sinh^2(\alpha)} - 1 \right] \right\}^{-1} \quad (2.13)$$

mit der Abkürzung  $\alpha = \cosh^{-1}\left(1 + \frac{z}{a}\right)$ . Der funktionale Verlauf von  $D_{\perp}(z)$  spielt eine entscheidende Rolle in dieser Arbeit. Für  $z \ll a$  lässt sich der Ausdruck (2.13) näherungsweise beschreiben durch [Cox67]

$$D_{\perp}(z) = D_0 \left\{ \frac{a}{z} + 0.2 \ln\left(\frac{a}{z}\right) + 0.9712 \right\}^{-1}. \quad (2.14)$$



**Abbildung 2.4:** Abstandsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten für parallele (gestrichelt) und senkrechte Bewegung (durchgezogen) bzgl. einer Wand für ein Kolloid mit  $a = 4 \mu\text{m}$ . Die Diffusion ist für beide Bewegungsrichtungen unterschiedlich stark reduziert und nähert sich erst in einem Abstand von mehreren Partikelradien von der Wand dem Wert  $D_0$  der freien Diffusion.

## 2 Kolloidale Suspensionen

Zur Veranschaulichung sind die Formeln (2.12) (gestrichelt) und (2.13) (durchgezogen) in Abb. 2.4 für ein Teilchen mit  $a = 4\ \mu\text{m}$  dargestellt. Die Werte für  $D_{\parallel}$  und  $D_{\perp}$  werden zur Wand hin immer mehr reduziert und nähern sich erst einige Partikelradien entfernt dem Wert  $D_0$  an. Generell ist anzumerken, dass die parallele Diffusion weniger von der Wand beeinflusst wird als die senkrechte Diffusion und der Wert für  $D_{\parallel}$  an der Oberfläche der Wand endlich bleibt im Gegensatz zu  $D_{\perp}$ . Da in dieser Arbeit nur die Komponente senkrecht zur Wand relevant ist, wird im Folgenden auf die Indizes verzichtet und für  $D_{\perp}$  nur noch  $D$  verwendet.

### 2.3 Beschreibung der Dynamik

Die Beschreibung der Dynamik, d. h. der Trajektorie des Brownschen Partikels als Funktion der Zeit, und die Eigenschaften der sich daraus ergebenden stochastischen Differentialgleichungen eröffnen neuartige Einsichten in die Natur der Brownschen Bewegung und neue Möglichkeiten der Datenanalyse. Als zentrales Thema dieser Arbeit sowohl für die Weiterentwicklung der TIRM-Messmethode (Kapitel 4) als auch für den Einfluss des Rauschens auf messbare Kräfte (Kapitel 5) wird in diesem Abschnitt auf die mathematische Beschreibung der Dynamik eingegangen.

Deterministische Systeme werden häufig durch gewöhnliche Differentialgleichungen beschrieben, welche durch Integration eine eindeutige Lösung liefern. Auch die stochastische Brownsche Bewegung kann durch eine Differentialgleichung – die sog. Langevin-Gleichung – beschrieben werden [Nel01]. Der ungeordnete Teil der Bewegung wird dabei beschrieben durch einen stark fluktuierenden Kraftterm, welcher sich durch bestimmte statistische Eigenschaften auszeichnet.

Stochastische Differentialgleichungen wurden Anfang des 20. Jahrhunderts von Smoluchowski, Einstein und Langevin eingeführt, um die Brownsche Bewegung mathematisch zu beschreiben. In den 1940er und 50er Jahren wurde die korrekte mathematische Beschreibung durch Itô und Stratonovich gefestigt.

In den folgenden beiden Abschnitten wird die Langevin-Gleichung zunächst mathematisch eingeführt und wichtige Begriffe erläutert. Um den Einstieg möglichst übersichtlich zu halten, wird zunächst auf den einfacheren Fall des *additiven* weißen Rauschens eingegangen. Die speziellen Eigenschaften stochastischer Differentialgleichungen im Zusammenhang mit *multiplikativem* Rauschen machen zur Lösung bestimmte Konventionen notwendig, welche zwar mathematisch gleichberechtigt sind, jedoch zu verschiedenen Ergebnissen führen. Diese mathematische Ambivalenz ist Bestandteil von Abschnitt 2.3.2. Die physikalische Ursache des multiplikativen Rauschens ist in dieser Arbeit der abstandsabhängige Diffusionskoeffizient  $D(z)$ .

Der Bezug zur physikalischen Realität wird in Abschnitt 2.3.3 hergestellt, d. h. die mathematische Form der Langevin-Gleichung wird physikalisch gerechtfertigt und den mathematischen Symbolen werden explizite physikalische Größen zugeordnet.

### 2.3.1 Langevin-Gleichung mit additivem weißen Rauschen

Stochastische Einflüsse in einem ansonsten deterministischen System lassen sich berücksichtigen, indem zur zugehörigen deterministischen Differentialgleichung ein fluktuierender Term addiert wird. Im Folgenden werden stochastische Differentialgleichungen der Form

$$\dot{z}_t = b(z_t) + \sigma \xi(t) \quad (2.15)$$

betrachtet, die allgemein als Langevin-Gleichungen bezeichnet werden. Dabei beschreibt  $b(z_t)$  eine deterministische Drift und  $\sigma$  die Fluktuationsstärke. In  $\xi(t)$  wird die zeitliche Abhängigkeit des Fluktuationsterms berücksichtigt, wobei der funktionale Verlauf von  $\xi(t)$  nicht bekannt ist. Es wird lediglich angenommen, dass  $\xi(t)$  eine Gauß-Statistik aufweist und die Beziehungen

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad (2.16)$$

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t - t') \quad (2.17)$$

erfüllt. Es wird also davon ausgegangen, dass im Fluktuationsterm nur diejenigen Beiträge berücksichtigt werden, die im Mittel verschwinden und die Fluktuationen viel schneller ablaufen als typische Änderungen des Systemzustands. In diesem Fall ist eine  $\delta$ -Korrelation gerechtfertigt und man spricht von weißem Rauschen, da man bei einer Fourier-Transformation eine konstante Spektraldichte erhält. Ist  $\sigma$  eine Konstante und damit unabhängig von  $z$ , nennt man das Rauschen additiv.

Die Lösung der Langevin-Gleichung 2.15 lässt sich in Form einer Integralgleichung schreiben. Man erhält

$$z_T = z_0 + \int_0^T b(z_t) dt + \sigma W_T, \quad (2.18)$$

wobei

$$W_T = \int_0^T dt \xi(t) \quad (2.19)$$

als Wiener-Prozess bezeichnet wird. Es ist ein stochastischer Prozess mit unabhängigen und Gauß-verteiltern Zuwächsen. Der Prozess besitzt fast sicher stetige, nirgends differenzierbare Pfade. Die Lösung der Langevin-Gleichung wird oft abgekürzt angegeben in der Form [Jet89]

$$dz_t = b(z_t) dt + \sigma dW_t. \quad (2.20)$$

Dabei lohnt sich ein Blick auf die Abhängigkeit des Rauschterms bezüglich  $dt$ . Hierzu wird das mittlere Verschiebungsquadrat in einem Zeitschritt  $dt$  betrachtet mit  $b(z_t) = 0$ . Man erhält

## 2 Kolloidale Suspensionen

$$\begin{aligned}
 \langle (z_{t+dt} - z_t)^2 \rangle &= \langle (\sigma dW_t)^2 \rangle = \sigma^2 \left\langle \left( \int_t^{t+dt} d\tau \xi(\tau) \right)^2 \right\rangle \\
 &= \sigma^2 \int_t^{t+dt} d\tau_1 \int_t^{t+dt} d\tau_2 \underbrace{\langle \xi(\tau_1) \xi(\tau_2) \rangle}_{\delta(\tau_1 - \tau_2)} \\
 &= \sigma^2 \int_t^{t+dt} d\tau = \sigma^2 dt. \tag{2.21}
 \end{aligned}$$

Diese Beziehung legt die Vermutung nahe, dass  $dW_t = \mathcal{O}(\sqrt{dt})$ . Der Wiener Prozess hat damit die gleiche Zeitabhängigkeit wie das mittlere Verschiebungsquadrat (2.10) als empirische Beobachtung. Tatsächlich lässt sich  $dW_t$  in der Form

$$dW_t = \chi(t) \sqrt{dt} \tag{2.22}$$

schreiben, wobei  $\chi(t)$  eine Gauß-verteilte Zufallsvariable mit  $\langle \chi(t) \rangle = 0$  und  $\langle \chi(t)^2 \rangle = 1$  ist. Für kleine  $dt$  wird damit der Term  $\sigma dW_t$  in Gleichung (2.20) viel größer als  $b(z_t) dt$ .

Es lässt sich zeigen, dass die Lösung (2.20) ein Markow-Prozess ist [Jet89], d. h. bei bekanntem Systemzustand zum Zeitpunkt  $s$  hat das Verhalten zu Zeiten  $r < s$  keinen Einfluss auf die Vorhersagen der Entwicklung für Zeiten  $t > s$ .

Damit ist die Langevin-Gleichung mit additivem weißen Rauschen prinzipiell gelöst. Der für diese Arbeit wichtigere Fall multiplikativen Rauschens gestaltet sich deutlich schwieriger und ist Bestandteil des nächsten Kapitels.

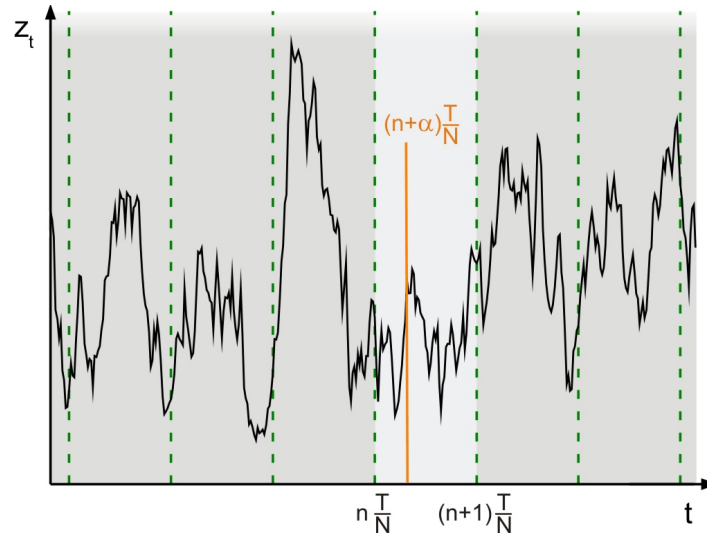
### 2.3.2 Langevin-Gleichung mit multiplikativem weißem Rauschen

Multiplikatives Rauschen zeichnet sich dadurch aus, dass  $\sigma$  explizit abhängig von der Systemvariable  $z$  wird. Stochastische Differentialgleichungen mit multiplikativem Rauschen können nicht direkt integriert werden, um eine Lösung zu erhalten. Genau genommen ist die Gleichung (2.20)

$$dz_t = b(z_t) dt + \sigma(z_t) dW_t. \tag{2.23}$$

für den Fall multiplikativen Rauschens ohne Aussage. Bei jedem Zeitschritt  $dt$  ändert sich die Systemvariable  $z$ . Die Größe dieses Schritts ist jedoch über  $\sigma(z)$  abhängig von  $z$ . Damit ist nicht klar, ob zur Berechnung der Schrittweite der Startpunkt  $z_t = z$ , der Endpunkt  $z_{t+dt} = z + dz$  oder ein beliebiger Punkt dazwischen benutzt werden soll [Lan01]. Zusätzlich zur Gleichung (2.15) muss deshalb eine Konvention klarstellen, welcher Wert für  $z_t$  innerhalb eines Zeitintervalls  $dt$  verwendet werden soll. Integriert man formal die Langevin-Gleichung zu

## 2 Kolloidale Suspensionen



**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung einer Trajektorie  $z_t$  mit zeitlichen Intervallen der Länge  $T/N$ . Der Parameter  $\alpha$  bestimmt die Stelle innerhalb eines Intervalls, an der  $z_t$  ausgewertet wird.

$$z_T = z_0 + \int_0^T b(z_t) dt + \int_0^T \sigma(z_t) dW_t \Big|_{\alpha} \quad (2.24)$$

zeigt sich dieser Umstand an der Uneindeutigkeit des stochastischen Integrals, wobei  $\alpha$  als Parameter der entsprechenden Konvention eingeführt wurde. Schreibt man das Integral in der Form

$$\int_0^T \sigma(z_t) dW_t \Big|_{\alpha} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^{N-1} \sigma(z_{t_n}) \Delta W_{t_n} \quad (2.25)$$

mit  $t_n = (n + \alpha) \frac{T}{N}$  und  $\alpha \in [0, 1]$ , so bestimmt  $\alpha$  die Stelle im entsprechenden Zeitintervall, an der  $z_t$  ausgewertet werden soll (siehe Abb. 2.5). Anders als bei gewöhnlichen Riemann-Stieltjes-Integralen führt diese Definition zu verschiedenen Werten des stochastischen Integrals für jede Wahl von  $\alpha$  [Øks05]. Häufig verwendete Konventionen sind

- $\alpha = 0$  (*Itô*-Konvention): Es wird der  $z$ -Wert am Anfang des Intervalls ( $t_{n+1} - t_n$ ) benutzt,
- $\alpha = 1/2$  (*Stratonovich*-Konvention): Auswertung in der Mitte des Intervalls,
- $\alpha = 1$  (*Anti-Itô*- oder *isotherme* Konvention): Auswertung am Ende des Intervalls.

Es sei angemerkt, dass die genannten Konventionen zwar zu unterschiedlichen Lösungen des stochastischen Integrals führen, aus mathematischer Sicht jedoch völlig gleichberechtigt sind. Die Konventionen zeichnen sich jedoch durch unterschiedliche Eigenschaften aus.

## 2 Kolloidale Suspensionen

Das Auswerten am Anfang des Intervalls kann sich bei Simulationen stochastischer Systeme als vorteilhaft erweisen, da hier „nicht in die Zukunft“ geschaut wird. Andererseits verliert man bei der  $\text{It}\bar{0}$ -Konvention die klassischen Differentiation- und Integrationsregeln [It065]. Aufgrund der ungünstigen Eigenschaften von  $\text{It}\bar{0}$ -Integralen bezüglich Variablentransformationen, setzt man in Bereichen mit häufigen Koordinatenwechseln, wie z. B. in der Differentialgeometrie, häufig das symmetrische Stratonovich-Integral ein, welches die gewöhnlichen Transformationseigenschaften aufweist [Str66]. Andererseits hat nur das  $\text{It}\bar{0}$ -Integral die Eigenschaft eines Martingals, d. h. der bedingte Erwartungswert des Integrals zu einem Zeitpunkt  $t$  ist gleich dem Erwartungswert zum früheren Zeitpunkt  $s$ , wenn alle dazwischenliegenden Ereignisse eingetreten sind [Øks05]. Das Stratonovich-Integral ergibt sich außerdem auf eine natürliche Weise, wenn man den Wiener Prozess ersetzt durch eine Reihe von glatteren stochastischen Prozessen [Won65]. Die Anti- $\text{It}\bar{0}$ -Konvention wird seltener eingesetzt. Wie sich herausstellen wird, spielt sie jedoch bei dem in dieser Arbeit untersuchten System eine zentrale Rolle.

Es ist möglich, die Lösungen der stochastischen Integrale für die verschiedenen Konventionen in Relation zu setzen. Dies bedeutet, dass das stochastische Integral beispielsweise als  $\text{It}\bar{0}$ -Integral interpretiert werden kann und der Unterschied zu den beiden anderen Konventionen durch einen zusätzlichen Korrekturterm berücksichtigt wird. Für jede Wahl von  $\alpha$  ist es deshalb möglich eine zu Gleichung (2.24) äquivalente Lösung

$$z_t = z_0 + \int_0^T b(z_t) dt + \alpha \int_0^T \frac{d\sigma(z_t)}{dz} \sigma(z_t) dt + \int_0^T \sigma(z_t) dW_t \Big|_{\alpha=0} \quad (2.26)$$

anzugeben. Abgekürzt lässt sich dies schreiben als

$$dz_t = \left[ b(z_t) + \alpha \frac{d\sigma(z_t)}{dz} \sigma(z_t) \right] dt + \sigma(z_t) dW_t, \quad (2.27)$$

wobei der letzte Term im Sinne von  $\text{It}\bar{0}$  interpretiert wird. Vergleicht man (2.27) mit dem entsprechenden Fall bei konstantem  $\sigma$  (Gleichung (2.20)), so enthält die Drift einen zusätzlichen – in der englischsprachigen Literatur häufig „*Spurious Drift*“ genannten – Term, der vom Rauschen herrührt und dessen Größe von der gewählten Konvention abhängt.

### 2.3.3 Verknüpfung mit physikalischen Größen

Die Langevin-Gleichung zur Beschreibung der Brownschen Bewegung eines Kolloids in einer Flüssigkeit lässt sich durch eine Betrachtung der wirkenden Kräfte aufstellen. Diese lassen sich im eindimensionalen Fall aufteilen in äußere konservative Kräfte, die sich als Ableitung eines Potentials  $V(z)$  ergeben<sup>5</sup> und Kräfte aufgrund der direkten Wechselwirkung des Kolloids mit den Lösungsmittelmolekülen. Dies ist zum einen die makroskopische mittlere Kraftwirkung, die als Reibung in Erscheinung tritt und sich bei kleinen Reynolds-Zahlen als

---

<sup>5</sup>Im mehrdimensionalen Fall muss eine eventuelle Rotation des äußeren Kraftfelds berücksichtigt werden [Vol07b].

## 2 Kolloidale Suspensionen

Stokessche Reibung proportional zur Geschwindigkeit des Partikels berücksichtigen lässt [Pur77]. Zum anderen ergibt sich eine stochastische Kraft, welche die Wirkung der zufälligen Stöße von Lösungsmittelmolekülen mit dem Partikel beschreibt. Somit erhält man für die Newtonsche Bewegungsgleichung eines Brownschen Partikels in einer Dimension

$$M_p \ddot{z}_t = -\gamma(z_t) \dot{z}_t - \frac{\partial V(z_t)}{\partial z_t} + K(z_t) \xi(t), \quad (2.28)$$

wobei  $M_p$  die Masse des Partikels ist. Der Reibungskoeffizient  $\gamma(z)$  ist über die hydrodynamische Wechselwirkung (Abschnitt 2.2.2) abstandsabhängig. Wie noch gezeigt wird, impliziert dies ebenfalls eine Abstandsabhängigkeit des Vorfaktors  $K(z)$ . Wie schon in den vorigen Abschnitten beschreibt  $\xi(t)$  die zeitliche Abhängigkeit des Fluktuationsterms und ist im Detail nicht bekannt, da hierzu die Bewegungsgleichung jedes einzelnen Lösungsmittelmoleküls bestimmt werden müsste. Da die Fluktuationen jedoch viel schneller ablaufen als eine Änderung der Position des Partikels, ist die genaue Kenntnis von  $\xi(t)$  gar nicht nötig. Man gibt vielmehr statistische Eigenschaften an, welche konsistent mit dem beschränkten Wissen über das System sind. Auf einer molekularen Zeitskala kann man sich  $\xi(t)$  als eine zufällige Abfolge von Pulsen vorstellen, welche die bei jedem Stoß wirkenden Kräfte beschreiben. Auf einer für das System relevanten Zeitskala ergibt sich  $\xi(t)$  jedoch als Summe aus sehr vielen molekularen Beiträgen. Aus dem zentralen Grenzwertsatz folgt damit, dass  $\xi(t)$  ein Gauß-verteilter stochastischer Prozess ist. Es lässt sich außerdem annehmen, dass  $\xi(t)$  und  $\xi(t')$  schon nach einer sehr kurzen Zeit ( $t-t'$ ) unkorreliert sind. Eine merkliche Korrelation kann nur auf einer Zeitspanne stattfinden, die in der Größenordnung der Relaxationszeit der Flüssigkeit liegt. Für im Experiment zugängliche Zeitdifferenzen ist der Extremfall verschwindender Korrelation deshalb eine sehr gute Näherung. Die statistischen Eigenschaften (2.16) und (2.17) sind damit physikalisch gerechtfertigt.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 ausgeführt, kann die Bewegung des Partikels als stark überdämpft angesehen werden. Dies bedeutet, dass die Trägheitskraft ( $\propto M_p$ ) sehr viel kleiner ist als die Reibungskraft ( $\propto \gamma$ ) und vernachlässigt werden kann. Man erhält

$$\dot{z}_t = -\frac{1}{\gamma(z_t)} \frac{\partial V(z_t)}{\partial z} + \sigma(z_t) \xi(t) \quad (2.29)$$

mit  $\sigma(z) = K(z)/\gamma(z)$ . Zur Bestimmung von  $\sigma$  lässt sich Gleichung (2.21) mit dem mittleren Verschiebungsquadrat (2.10) vergleichen. Berücksichtigt man außerdem, dass  $1/\gamma = \mu$ , so kann man  $\gamma$  mit Hilfe der Einstein-Relation (2.11) durch den Diffusionskoeffizienten  $D$  ausdrücken und erhält schließlich

$$\dot{z}_t = -\frac{D(z_t)}{k_B T} \frac{\partial V(z_t)}{\partial z_t} + \sqrt{2D(z_t)} \xi(t). \quad (2.30)$$

Dies entspricht der anfangs eingeführten allgemeinen Form der Langevin-Gleichung (2.15) mit den Abkürzungen

## 2 Kolloidale Suspensionen

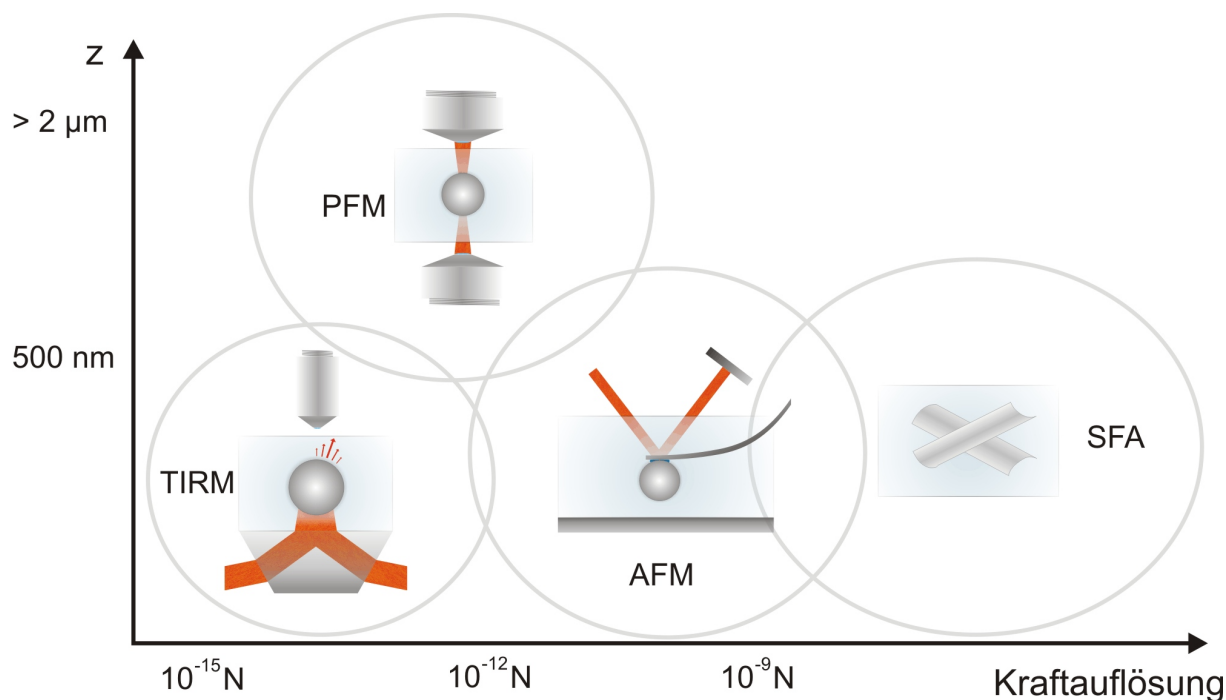
$$b(z) = -\frac{D(z)}{k_B T} \frac{\partial V(z)}{\partial z} \left( = \frac{F(z)}{\gamma(z)} \right) \quad (2.31)$$

$$\sigma(z) = \sqrt{2D(z)} \quad (2.32)$$

Mit (2.30) ist auch diejenige Gleichung gegeben, die Paul Langevin 1908 zur Beschreibung der Brownschen Bewegung eines sphärischen Partikels eingeführt hat [Lan08]. Die Abstandsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D(z)$  ist bei der Brownschen Bewegung eines Kolloids vor einer Wand verantwortlich für das multiplikative Rauschen mit all den in Abschnitt 2.3.2 diskutierten Interpretationsmöglichkeiten beim Lösen der Langevin-Gleichung.

### 3 Die TIRM-Messmethode

Mit TIRM (Total Internal Reflection Microscopy) bezeichnet man eine Methode zur Bestimmung der Wechselwirkung eines einzelnen Partikels mit einer Wand durch evaneszente Lichtstreuung. Alle Messungen dieser Arbeit wurden an einem TIRM-Aufbau durchgeführt. Dabei wird TIRM zum einen als Werkzeug zum Messen von Wechselwirkungen oder Partikeltrajektorien benutzt, zum anderen wird die Methode weiterentwickelt. Das Wissen über die Grundlagen, aber auch die Genauigkeit und Grenzen von TIRM ist deshalb Voraussetzung für das Verständnis der nachfolgenden Kapitel 4 und 5.



**Abbildung 3.1:** Vergleich von TIRM bzgl. Kraftauflösung und zugänglichem Abstandsbereich mit anderen Messmethoden wie PFM, CP-AFM und SFA. TIRM besetzt dabei die Nische sehr hoher Kraftauflösung und kleiner Abstände zur Wand.

Um die Einordnung zu erleichtern, wird TIRM zunächst mit weiteren etablierten Messmethoden für Partikel-Wand-Wechselwirkungen verglichen und auf konzeptionelle Unterschiede eingegangen, gefolgt von einer kurzen Übersicht über den Stand der Forschung. Im Abschnitt 3.1 wird die für TIRM fundamental wichtige evaneszente Lichtstreuung vorgestellt. Neben der etablierten Datenanalyse zum Bestimmen des Potentials (3.2.1 und 3.2.2) wird eine andere Art der Auswertung eingeführt, welche die dynamischen Größen

### 3 Die TIRM-Messmethode

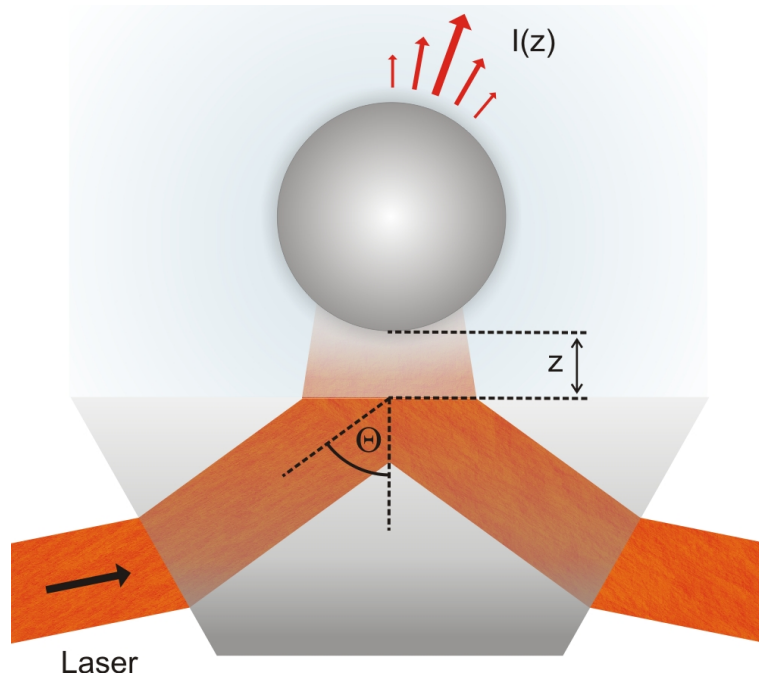
aus Abschnitt 2.3 zugänglich macht (3.2.3). Die Beschreibung des experimentellen Aufbaus und der Probenpräparation sind Bestandteil von Abschnitt 3.3 und 3.4. Um die Notwendigkeit der in dieser Arbeit vorgeschlagenen neuen Methode zur Bestimmung der Intensitäts-Abstands-Relation  $I(z)$  zu motivieren, wird zum Abschluss des Kapitels auf die Genauigkeit und vor allem die Grenzen von TIRM eingegangen (3.5).

Seit Ende der 1970er Jahre wurden verschiedene Verfahren entwickelt, um kolloidale Wechselwirkungen zu bestimmen. Hierzu gehören beispielsweise der Surface Force Apparatus (SFA), das Colloidal Probe-Atomic Force Microscope (CP-AFM) und das Photonic Force Microscope (PFM). SFA wurde 1978 von Israelachvili und Adams vorgeschlagen [Isr78] und misst die Kraft zwischen zwei gekreuzten zylindrischen Körpern, wodurch eine mikroskopische Kontaktfläche entsteht. Der Abstand zwischen den Zylindern wird mit einer optischen Interferenzmethode bestimmt. Hiermit lassen sich über die Ausdehnung einer Feder, welche an einer der Oberflächen befestigt ist, Rückschlüsse auf die wirkenden Kräfte ziehen, wobei die Genauigkeit bei etwa  $10^{-9}$  N liegt. Über eine geometrische Näherung lässt sich das Ergebnis auf den Fall eines Kolloids vor einer Wand übertragen. Die realisierbaren Abstände zur Wand sind im Prinzip nach oben offen. Bei CP-AFM nutzt man eine mikroskopische Blattfeder (Cantilever) und misst die Auslenkung bei Annäherung an die Probe über einen auf der Rückseite reflektierten Laserstrahl. Um die Kraft zwischen Wand und Partikel zu bestimmen, wird dieses an der Spitze des Cantilevers befestigt und damit als Sonde benutzt [Duc92]. Mit dieser Methode werden Kraftauflösungen von  $10^{-12}$  N erreicht, wobei der Abstand wie beim SFA im Prinzip unbegrenzt ist. PFM misst die Brownsche Bewegung eines Partikels in einer optischen Falle über die Intensitätsfluktuationen des am Partikel gestreuten Lichts, woraus sich die wirkenden Kräfte rekonstruieren lassen [Ghi93]. Die Genauigkeit liegt im Bereich von  $10^{-14}$  N, PFM wird normalerweise jedoch weit entfernt von einer Oberfläche eingesetzt.

Bei TIRM wird an der Grenzfläche zwischen Substrat und Lösungsmittel durch Totalreflexion eines Laserstrahls ein evaneszentes Feld erzeugt, welches exponentiell in das darüber liegende Medium abfällt (siehe Abb. 3.2). Hält sich ein Kolloid in diesem Feld auf, so streut es Licht mit einer Intensität, die abhängig vom aktuellen Abstand ist. Die Fluktuationen des Partikels aufgrund der Brownschen Bewegung sorgen dafür, dass über die Zeit verschiedene Entfernungen zur Wand realisiert werden. Kennt man den Zusammenhang zwischen Intensität und Abstand  $I(z)$ , so lässt sich aus einer statistischen Analyse das Wechselwirkungspotential  $V(z)$  bestimmen. Berücksichtigt man die in Abschnitt 3.5 dargestellten Genauigkeiten für die Energie- und Abstandsachse, werden mit TIRM Kraftauflösungen im fN-Bereich erreicht. Die Auflösung von CP-AFM und SFA wird durch TIRM um drei bzw. sechs Größenordnungen übertroffen. TIRM ist damit die empfindlichste Messmethode, um ultrakleine Wechselwirkungen zwischen einem Partikel und einer Wand zu bestimmen.

Thermisches Rauschen limitiert bei vielen Messmethoden die Genauigkeit und wird weitestgehend vermieden. TIRM unterscheidet sich in dieser Hinsicht konzeptionell, da hier gerade eine Form des thermischen Rauschens – die Brownsche Bewegung eines freien Partikels – als Messprinzip ausgenutzt wird. Neben TIRM begründet dies auch bei PFM die hohe Kraftauflösung, TIRM wird jedoch ausschließlich in der Nähe einer Wand (typischerweise

### 3 Die TIRM-Messmethode



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des TIRM-Messprinzips. Der unter dem Winkel  $\theta$  einfallende Laserstrahl wird an der Glas-Flüssigkeits-Grenzfläche total reflektiert und erzeugt ein in das Medium abfallendes evaneszentes Feld. Ein fluktuierendes Kolloid streut – abhängig vom Abstand  $z$  – Licht aus dem evaneszenten Feld. Aus dem über die Zeit aufgenommenen Intensitätssignal lässt sich das Wechselwirkungspotential rekonstruieren.

bis etwa 500 nm) eingesetzt.

Seit Einführung der Methode durch Prieve et al. [Pri87], wurden mit TIRM eine Vielzahl von Systemen und Wechselwirkungen untersucht. Neben den in Abschnitt 2.1 und 2.2.2 beschriebenen vdW-Kräften [Bev99], elektrostatischen Kräften [Grü01], Lichtkräften [Wal92], sterischen Kräften [Bev02] und hydrodynamischen Kräften [Bev00] gehören dazu auch die Wechselwirkungen magnetischer Kolloide [Bli05] und Verarmungskräfte entropischen Ursprungs [Bec99, Hel03b].

Auch in der Biologie wurde TIRM beispielsweise zur Charakterisierung der Wechselwirkung von roten Blutkörperchen und Liposomen eingesetzt [Rob98]. Es gibt außerdem Bemühungen, TIRM-Messungen auf goldbeschichteten Substraten durchzuführen [Krä02, Hel03a, Dag02]. Dies wäre ebenfalls für biologische Anwendungen interessant, da sich Gold auf vielfache Weise funktionalisieren lässt. Die dabei auftretenden Probleme werden in Abschnitt 3.5 diskutiert.

In [Beh03] wird ein verändertes Konzept vorgestellt. Dabei wird das evaneszente Feld an der oberen Grenzfläche der Probe erzeugt und das Streusignal des Partikels während des Sedimentationsprozesses detektiert. Im Gegensatz zum konventionellen TIRM wird hier also kein Gleichgewichtssystem untersucht. Die dabei wirkende Kräfte lassen sich trotzdem über eine sog. Markov-Analyse extrahieren.

### 3 Die TIRM-Messmethode

Es ist möglich, unter evaneszenter Beleuchtung die Streuintensität mehrerer kolloidaler Partikel gleichzeitig mit einer CCD-Kamera zu untersuchen. Damit kann eine Ensemble-Mittelung durchgeführt werden, was die nötige Zeitspanne zum Messen des Partikel-Wand-Potentials drastisch verringert [Wu05a]. Über die Video-Mikroskopie lassen sich außerdem auch Wechselwirkungen zwischen Kolloiden bestimmen [Wu05b] und Oberflächen mit orts-abhängiger Potentiallandschaft untersuchen [Wu06].

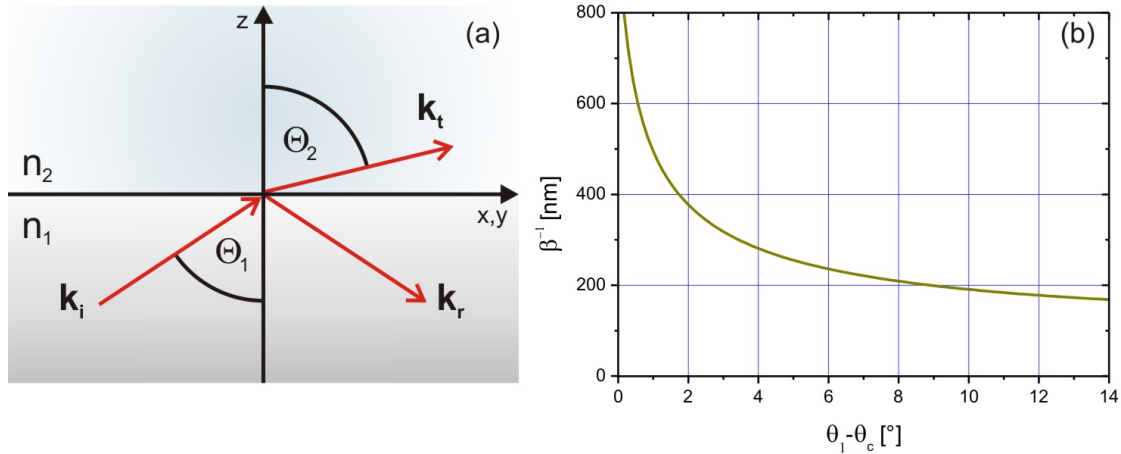
Unter den neueren Arbeiten findet sich die direkte Messung kritischer Casimir-Kräfte [Her08a], d. h. Wechselwirkungen, die durch Fluktuationen des Ordnungsparameters einer binären Flüssigkeitsmischung in der Nähe des kritischen Punkts erzeugt werden und TIRM mit zwei Wellenlängen, womit sich der Verlauf der Intensitäts-Abstands-Relation  $I(z)$  überprüfen lässt [Her08b]. In [Jin08] wurden Verarmungskräfte nachgewiesen, ausgelöst durch ca. 150 nm große Gasbläschen in einer  $\alpha$ -Cyclodextrin-Lösung.

## 3.1 Evaneszente Lichtstreuung

Trifft ein Lichtstrahl auf die Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes  $n_1$  bzw.  $n_2$ , wird ein Teil des Lichtes nach dem Snelliusschen Gesetz

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (3.1)$$

gebrochen, wobei  $\theta_1$  und  $\theta_2$  die Winkel von einfallendem und gebrochenem Strahl darstellen (siehe Abb. 3.3(a)). Der Anteil des Lichts an Transmission und Reflexion ist ebenfalls winkelabhängig und wird durch die Fresnelschen Formeln beschrieben [Sal08].



**Abbildung 3.3:** (a) Lichtbrechung nach dem Gesetz von Snellius. Für  $n_2 > n_1$  und  $\theta_1 < \theta_c$  wird der Strahl vom Lot weg gebrochen, für  $\theta_1 > \theta_c$  total reflektiert. Mit  $\mathbf{k}_i$ ,  $\mathbf{k}_t$  und  $\mathbf{k}_r$  werden die Wellenvektoren von einfallendem, transmittierten und reflektiertem Strahl bezeichnet. (b) Verlauf der Eindringtiefe als Funktion der Abweichung vom kritischen Winkel (Gleichung (3.4)) für  $\lambda_0 = 658$  nm und ein typisches System aus Glassubstrat ( $n_1 = 1.515$ ) und Wasser ( $n_2 = 1.333$ ).

### 3 Die TIRM-Messmethode

Für den Fall, dass der Strahl von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium übergeht (d. h.  $n_1 > n_2$ ), kann der Winkel  $\theta_2$  maximal den Wert  $\pi/2$  annehmen. Dies definiert einen kritischen Winkel

$$\theta_c = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad (3.2)$$

oberhalb dessen die gesamte Intensität reflektiert wird. Bei dieser Totalreflexion hat die Lichtwelle im zweiten Medium keinen propagierenden Anteil mehr senkrecht zur Oberfläche ( $z$ -Achse), sondern wird exponentiell gedämpft. Obwohl also die gesamte Energie des Lichts reflektiert wird, ist das elektrische Feld im optischen dünneren Medium endlich. Verläuft der einfallende Strahl parallel zur  $x$ -Achse, so ergibt sich für das elektrische Feld im zweiten Medium

$$\mathbf{E}_{\text{ev}} = E_0 \exp\left(-\frac{\beta}{2}z\right) \exp\left(i\left[\frac{n_1}{n_2} \sin \theta_1 kx - \omega t\right]\right) \hat{\mathbf{e}}_x. \quad (3.3)$$

Dabei ist  $E_0$  die elektrische Feldstärke an der Grenzfläche und  $\beta^{-1}$  eine charakteristische Abklinglänge in  $z$ -Richtung, welche in der Größenordnung der verwendeten Wellenlänge  $\lambda_0$  liegt. Diese Eindringtiefe wird beschrieben durch

$$\beta^{-1} = \frac{\lambda_0}{4\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2}} \quad (3.4)$$

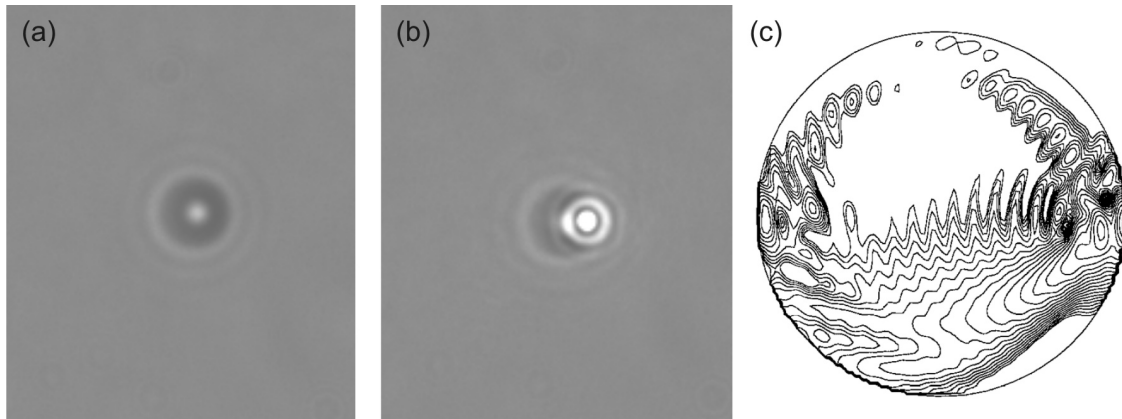
und ist damit abhängig vom Winkel  $\theta_1$  des einfallenden Strahls. Der Ausdruck für  $\beta^{-1}$  divergiert für  $\theta_1 \rightarrow \theta_c$  und hat einen minimalen Wert  $\beta_{\text{min}}^{-1}$  für  $\theta_1 = 0$ , also streifenden Einfall (siehe Abb. 3.3(b)). Für ein typisches System mit einer Glas-Wasser-Grenzfläche und  $\lambda_0 = 658 \text{ nm}$  ergibt sich  $\beta_{\text{min}}^{-1} = 73 \text{ nm}$ .

Bringt man in obigem Beispiel ein weiteres drittes Medium mit  $n_3 > n_2$  dicht genug an die Grenzfläche zwischen Medium 2 und 1, kann aus dem evaneszenten Feld Licht mit einem propagierenden Anteil in  $z$ -Richtung ausgekoppelt werden. Dieses Beispiel kann damit als optisches Analogon zum quantenmechanischen Tunneleffekt gedeutet werden. Ein Kolloid in der Nähe der Wand spielt gerade die Rolle des dritten Mediums und streut Licht aus dem evaneszenten Feld. Da die Wellenlänge vergleichbar mit der Größe des Partikels ist, muss im Prinzip für jedes System ein sog. Mie-Streuproblem gelöst werden [Mie08], um die ausgekoppelte Intensität als Funktion des Abstands zur Wand zu bestimmen. Dabei wird die Streuung von ebenen elektromagnetischen Wellen an einem sphärischen Medium explizit berechnet. Es lässt sich jedoch zeigen [Che79, Liu95], dass die gestreute Gesamtintensität des Partikels proportional zur Intensität des evaneszenten Felds ist,

$$I(z) \propto I_{\text{ev}} = |\mathbf{E}_{\text{ev}}|^2 \propto \exp(-\beta z), \quad (3.5)$$

solange Mehrfachreflexionen zwischen Kolloid und Wand vernachlässigt werden können. Unter welchen experimentellen Voraussetzungen diese Annahme gerechtfertigt ist, wird ausführlich in Abschnitt 3.5 besprochen. Die gestreute Intensität  $I$  des Partikels fällt al-

### 3 Die TIRM-Messmethode



**Abbildung 3.4:** Zur Verdeutlichung der Mie-Streuung: (a) Mikroskopische Aufnahme eines  $4.3\ \mu\text{m}$  PS-Kolloids in Durchlicht. (b) Zusätzliche evaneszente Beleuchtung mit  $\mathbf{k}$ -Vektor von links nach rechts. Am rechten Rand des Kolloids bildet sich ein Streufleck mit hoher Intensität. (c) Simulation der Feldverteilung für ein sphärisches Kolloid mit ähnlichen Eigenschaften aus [Liu95]. Der Schnitt erfolgt dabei parallel zur Einfallsebene durch die Mitte des Kolloids. Auch hier bildet sich die maximale Feldstärke am rechten Rand aus.

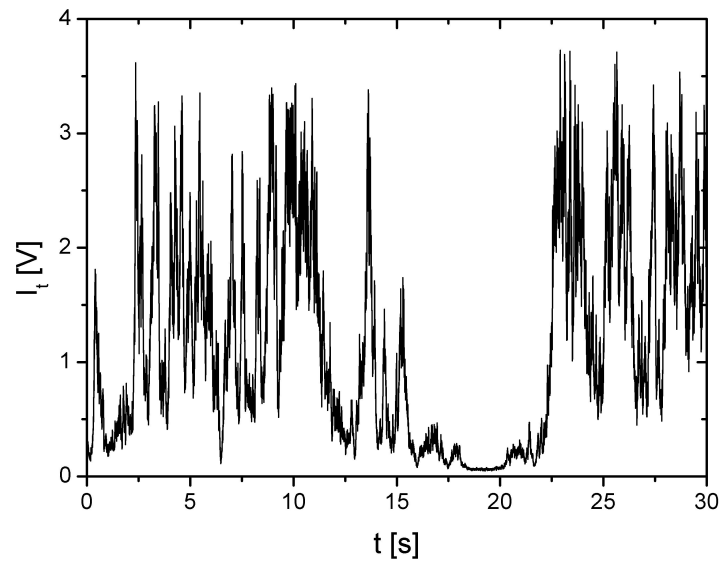
so unter diesen Bedingungen exponentiell mit dem Abstand  $z$  zur Wand ab, wobei die Abklinglänge der Eindringtiefe  $\beta^{-1}$  entspricht.

Abb. 3.4(a) zeigt ein  $4.3\ \mu\text{m}$  Polystyrol-Partikel in einer üblichen mikroskopischen Ansicht, d. h. in Durchlichtbeleuchtung. Bei zusätzlicher evaneszenter Beleuchtung (3.4(b)) geht der größte Teil der Streuintensität von einem Fleck am Rand des Partikels aus, was sich durch Simulation der Feldverteilung innerhalb eines Kolloids unter ähnlichen Bedingungen (3.4(c)) bestätigen lässt. Der Beleuchtungslaser verläuft bei den Bildern (b) und (c) von links nach rechts. Die Simulation [Liu95] zeigt einen Schnitt durch die Mitte eines Kolloids parallel zur Einfallsebene. Die Linien liegen dabei auf Orten gleicher Feldstärke und sind logarithmisch abgestuft.

## 3.2 Datenanalyse

Abb. 3.5 zeigt beispielhaft einen Ausschnitt eines typischen Streusignals, welches mit einer Frequenz von 1000 Hz aufgenommen wurde. In den folgenden beiden Abschnitten wird beschrieben, wie sich hieraus Wechselwirkungspotentiale berechnen lassen. Kann man die Gültigkeit von Gleichung (3.5) voraussetzen, d. h. im Falle eines exponentiellen Zusammenhangs zwischen Intensität  $I$  und Abstand  $z$ , lässt sich dies besonders elegant mit Hilfe eines Intensitätshistogramm durchführen (Abschnitt 3.2.1). Berücksichtigt man Abweichungen vom exponentiellen Charakter, so muss, wie in Abschnitt 3.2.2, ein Histogramm im Ortsraum aufgestellt werden.

Diese Arbeit beschränkt sich jedoch nicht auf die Bestimmung des Wechselwirkungspotentials als Gleichgewichtsgröße, sondern untersucht speziell die Dynamik des kolloidalen Partikels. Dies erfordert eine Herangehensweise, die sich grundsätzlich von der Bestimmung



**Abbildung 3.5:** Ausschnitt eines typischen TIRM-Streusignals eines  $2.4 \mu\text{m}$  PS-Partikels in Wasser vor einer Glasoberfläche und einer Eindringtiefe  $\beta^{-1} = 200 \text{ nm}$ , aufgenommen mit einer Frequenz von  $1000 \text{ Hz}$ . Hohe Intensitäten bedeuten einen kleinen Abstand zur Wand. Die Intensität ist dabei aus experimentellen Gründen in Volt angegeben. Die Einheit ist jedoch beliebig und nicht relevant für die Auswertung. Nach ca.  $18 \text{ s}$  verlässt das Partikel für eine kurze Zeit das evaneszente Feld bzw. die Intensität fällt unter die Detektionsschwelle. In diesem Fall wird das konstante Hintergrundsignal sichtbar, welches in der Regel für die weitere Auswertung abgezogen wird.

des Potentials unterscheidet. Die hierzu nötige Datenauswertung wird im Abschnitt 3.2.3 besprochen.

### 3.2.1 Potentialbestimmung für ein exponentielles $I(z)$

Im einfachen exponentiellen Modell gilt für die Intensität die Relation

$$I(z) = I_0 \exp(-\beta z), \quad (3.6)$$

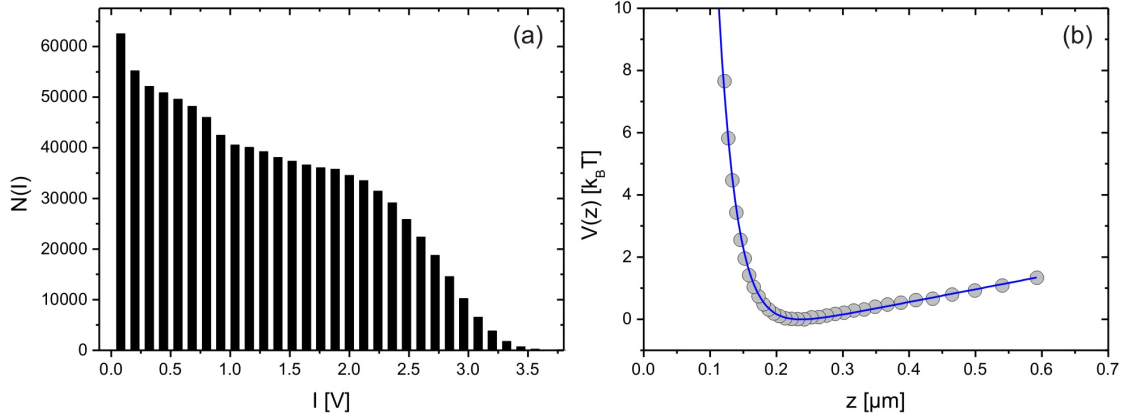
wobei  $I_0$  die Streuintensität des Partikels für  $z = 0$  darstellt.  $I_0$  lässt sich experimentell bestimmen, indem beispielsweise am Ende einer Messung gezielt Salz zugeführt wird, um die elektrostatische Abstoßung zu verringern. Durch die fehlende Repulsion gelangt das Kolloid in das primäre Minimum und haftet aufgrund der vdW-Kräfte irreversibel an der Wand (siehe Abschnitt 2.1.5). Der Wert  $I_0$  hat jedoch bei einem exponentiellen  $I(z)$  keinen Einfluss auf die Form des Potentials, sondern sorgt ausschließlich für eine Verschiebung in  $z$ -Richtung. Ist man also am absoluten Partikel-Wand-Abstand nicht interessiert, muss  $I_0$  nicht bestimmt werden. Es existiert eine Methode [Bev00], um  $I_0$  unabhängig ohne Referenzmessung zu bestimmen.

### 3 Die TIRM-Messmethode

Zur Rekonstruktion des Wechselwirkungspotentials wird die Tatsache ausgenutzt, dass sich das System während der gesamten Messung im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Somit gilt für die Wahrscheinlichkeit, das Partikel in einem gewissen Abstand  $z$  zur Wand zu finden, die Boltzmann-Verteilung

$$p(z) = p_0 \exp\left(-\frac{V(z)}{k_B T}\right), \quad (3.7)$$

welche das Potential  $V(z)$  im Argument der Exponentialfunktion enthält. Im ersten Schritt wird aus dem Rohsignal ein Histogramm über die Intensitäten erstellt, wie es beispielhaft in Abb. 3.6(a) zu sehen ist. Dabei gibt jeder Balken die Häufigkeit  $N(I)$  an, mit der eine entsprechende Intensität im Intervall  $I + \Delta I$  im Signal vorkommt.  $\Delta I$  ist durch die Breite der Balken im Histogramm gegeben.



**Abbildung 3.6:** (a) Histogramm der auftretenden Intensitäten des Signals aus Abb. 3.5 (gesamter Datensatz über 1000 s). Dargestellt sind die Häufigkeiten  $N(I)$ , mit denen ein entsprechendes Intensitätsintervall im Streusignal auftritt. (b) Rekonstruiertes Potential  $V(z)$ . Da zur Auswertung ein Intensitätshistogramm verwendet wurde, liegen die berechneten Punkte des Potentials für kleinere Abstände bzgl. der  $z$ -Achse dichter. Als Linie dargestellt ist ein Fit, welcher elektrostatische Abstoßung und Gravitation nach Gleichung (2.9) berücksichtigt.

Um aus Gleichung (3.7) das Potential  $V(z)$  zu erhalten, muss die Wahrscheinlichkeit  $p(z)$  aus dem Intensitätshistogramm bestimmt werden. Hierzu kann die Beziehung  $p(z) dz = N(I) dI$  umgestellt werden zu

$$p(z) = N(I) \frac{dI}{dz} = -\beta N(I) I(z), \quad (3.8)$$

wobei bei der Ableitung ausgenutzt wurde, dass sich die Exponentialfunktion selbst reproduziert. Diese Relation gilt also nur im einfachen exponentiellen Modell für  $I(z)$ . Umstellen von Gleichung (3.7) nach  $V(z)$  in Einheiten von  $k_B T$  und Einsetzen von Gleichung (3.8) ergibt

### 3 Die TIRM-Messmethode

$$\begin{aligned}\frac{V(z)}{k_B T} &= -\ln\left(\frac{p(z)}{p_0}\right) \\ &= -\ln[N(I)I(z)] + \ln\left(-\frac{p_0}{\beta}\right)\end{aligned}\quad (3.9)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite geht als additive Konstante in das Potential ein und hat keine physikalische Bedeutung. Der Normierungsfaktor  $p_0$  der Boltzmann-Verteilung muss deshalb nicht bestimmt werden. Mit Hilfe von Gleichung (3.9) lässt sich das Potential punktweise aus dem Histogramm rekonstruieren. Über die Höhe eines Punktes in der Potentialkurve entscheidet das Produkt aus Häufigkeit und zugehöriger Intensität, wobei ein hoher Wert zu einem niedrigen Punkt im Potential führt.

Wie man an Abb. 3.6(b) erkennen kann, liegen die Punkte nicht äquidistant bzgl. der  $z$ -Achse, sondern für kleine  $z$ -Werte dichter. Die Ursache hierfür liegt im Weg über das Intensitätshistogramm, da in diesem Fall die Punkte äquidistant im Intensitätsraum verteilt sind und beim Übergang in den Ortsraum durch den Logarithmus entsprechend skaliert werden. Dieser Effekt ist meistens erwünscht, da hierdurch das Minimum genauer abgetastet wird, genauso wie das Potential nahe der Wand, wo betragsmäßig die größten Steigungen auftreten. Somit führt diese Art der Auswertung auf natürliche Weise zu einer genaueren Bestimmung des Potentials in einem Abstandsbereich, auf dem normalerweise die interessantesten Wechselwirkungen auftreten.

#### 3.2.2 Potentialbestimmung für ein nicht-exponentielles $I(z)$

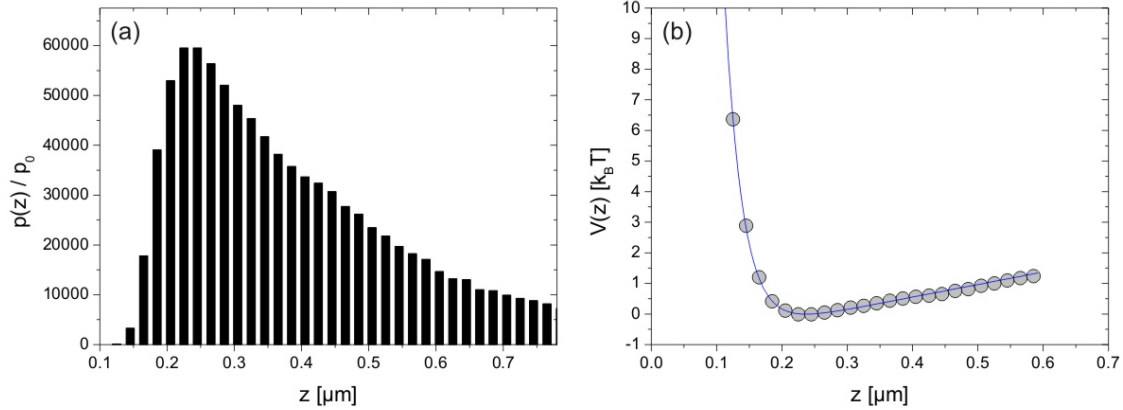
Da Gleichung (3.8) nur für ein exponentielles  $I(z)$  gilt, müssen in diesem Fall die Wahrscheinlichkeiten  $p(z)$  über ein Histogramm im Ortsraum bestimmt werden. Hierzu muss das Intensitätssignal  $I_t$  in Abb. 3.5 in eine Trajektorie  $z_t$  umgerechnet werden. In den meisten Fällen liegt  $I(z)$  nicht mehr analytisch vor, sondern in Form von Datenpunkten aus einer Simulation oder einem Korrekturalgorithmus, wie er in Kapitel 4 entwickelt wird. Die Bestimmung der Trajektorie erfolgt dann über eine numerisch invertierte und interpolierte Funktion  $z(I)$ .

Im Folgenden wird diese Form der Auswertung exemplarisch für das bekannte exponentielle  $I(z)$  aus Abschnitt 3.2.1 angewendet, um das Ergebnis zu vergleichen. Gleichung (3.6) lässt sich zu diesem Zweck problemlos analytisch invertieren. Aus der damit bestimmten Trajektorie  $z_t$  lässt sich ein Histogramm über die Abstände  $z$  aufstellen, wie in Abb. (3.7)(a) gezeigt. Das Potential  $V(z)$  ergibt sich dann direkt aus dem Boltzmannfaktor zu

$$\frac{V(z)}{k_B T} = -\ln\left(\frac{p(z)}{p_0}\right) = -\ln p(z) + \ln p_0, \quad (3.10)$$

wobei  $\ln p_0$  als additive Konstante keine Rolle spielt. Die Werte für  $p(z)$  ergeben sich aus der Häufigkeit, mit der das entsprechende Abstandsintervall in der Trajektorie vorkommt. Damit wird klar, dass bei dieser Methode der Auswertung die Punkte des Potentials bzgl. der

### 3 Die TIRM-Messmethode



**Abbildung 3.7:** (a) Histogramm der auftretenden Abstände in der Trajektorie  $z_t$  des Signals aus Abb. 3.5. (b) Rekonstruiertes Potential. Im Gegensatz zu Abb. 3.6(b) liegen die Punkte äquidistant bzgl. der  $z$ -Achse. Die blaue Fitkurve entspricht derjenigen aus Abb. 3.6(b), d. h. aus beiden Methoden resultiert die gleiche Potentialform.

$z$ -Achse äquidistant liegen. Dadurch wird das Minimum und vor allem der repulsive Anteil nahe der Wand nur grob abgetastet. An Abb. 3.7(b) lässt sich erkennen, dass ansonsten das gleiche Potential wie beim Auswerten eines Intensitätshistogramms beschrieben wird.

#### 3.2.3 Dynamische Datenanalyse

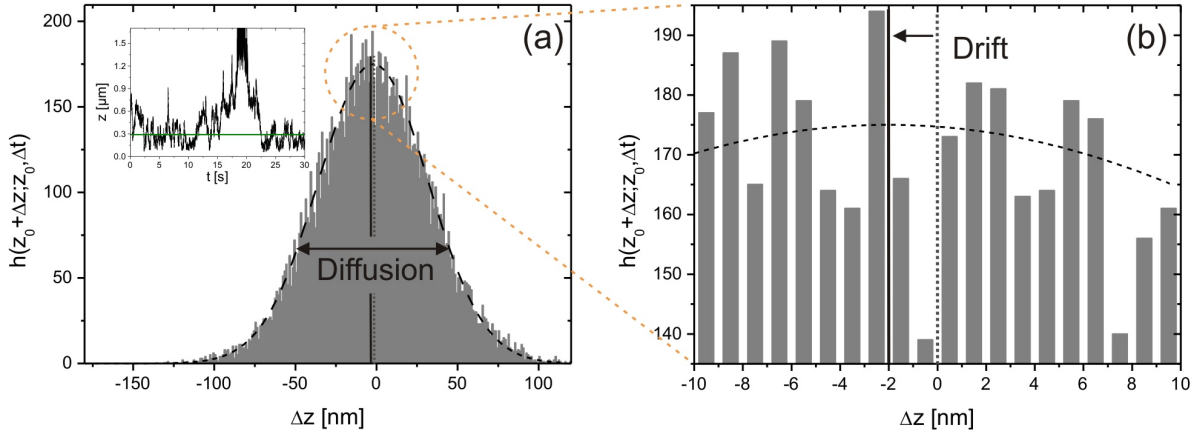
Die Trajektorie  $z(t)$  enthält weit mehr Information als bei der Auswertung des Potentials erscheint. Die Positionsänderungen  $\Delta z(z, \Delta t)$  können direkt mit der Lösung der Langevin-Gleichung verglichen werden, wodurch dynamische Größen wie der ortsabhängige Diffusionskoeffizient  $D(z)$  zugänglich werden. Die Lösung der Langevin-Gleichung in der Form

$$\Delta z(z, \Delta t) = z_{t+\Delta t} - z_t = \left[ b(z_t) + \alpha \frac{dD(z_t)}{dz} \right] \Delta t + \chi(t) \sqrt{2D(z_t) \Delta t} \quad (3.11)$$

beschreibt die Verschiebungen  $\Delta z$  eines Partikels innerhalb eines Zeitschritts  $\Delta t$ , wenn es sich zum Zeitpunkt  $t$  im Abstand  $z$  von der Wand aufhält. Dabei ist  $\chi$  die in Gleichung (2.22) eingeführte Gauß-verteilte Zufallsvariable. Der Drift- und Diffusionsterm der Langevin-Gleichung lassen sich experimentell an der Stelle  $z_0$  messen, indem man mit TIRM die Trajektorie  $z_t$  bestimmt und die Häufigkeitsverteilung  $h(z_0 + \Delta z; z_0, \Delta t)$  der aufgetretenen Verschiebungen, ausgehend von der Position  $z_0$ , berechnet. Für  $\Delta t \rightarrow 0$  ist die Breite der Verteilung ein Maß für die Größe des Diffusionskoeffizienten (Abb. 3.8(a)). Zusätzlich gibt der Schwerpunkt der Verteilung die Stärke des Drift-Terms an (Abb. 3.8(b)). Mathematisch ausdrücken lässt sich dies mit  $\langle \chi(t) \rangle = 0$  über das bedingte infinitesimale Mittel

$$M(z) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle z_{t+\Delta t} - z_t \rangle_{z_t=z} = b(z) + \alpha \frac{dD(z)}{dz} \quad (3.12)$$

### 3 Die TIRM-Messmethode



**Abbildung 3.8:** Zur Veranschaulichung der dynamischen Datenauswertung: (a) Häufigkeitsverteilung  $h(z_0 + \Delta z; z_0, \Delta t)$  der vorkommenden Verschiebungen  $\Delta z$ , ausgehend von einem Abstand  $z_0 = 290$  nm, innerhalb eines Zeitintervalls  $\Delta t = 10$  ms. Inset: Trajektorie mit Markierung bei  $z_0$ . Die Breite der Verteilung ist proportional zu  $\sqrt{D}$ . (b) Vergrößerter Ausschnitt der Verteilung. Der Driffterm der Langevin-Gleichung sorgt für eine Verschiebung des Schwerpunkts der Verteilung.

und die bedingte infinitesimale Varianz

$$D_{\perp}(z) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \left\langle (z_{t+\Delta t} - z_t)^2 \right\rangle_{z_t=z}, \quad (3.13)$$

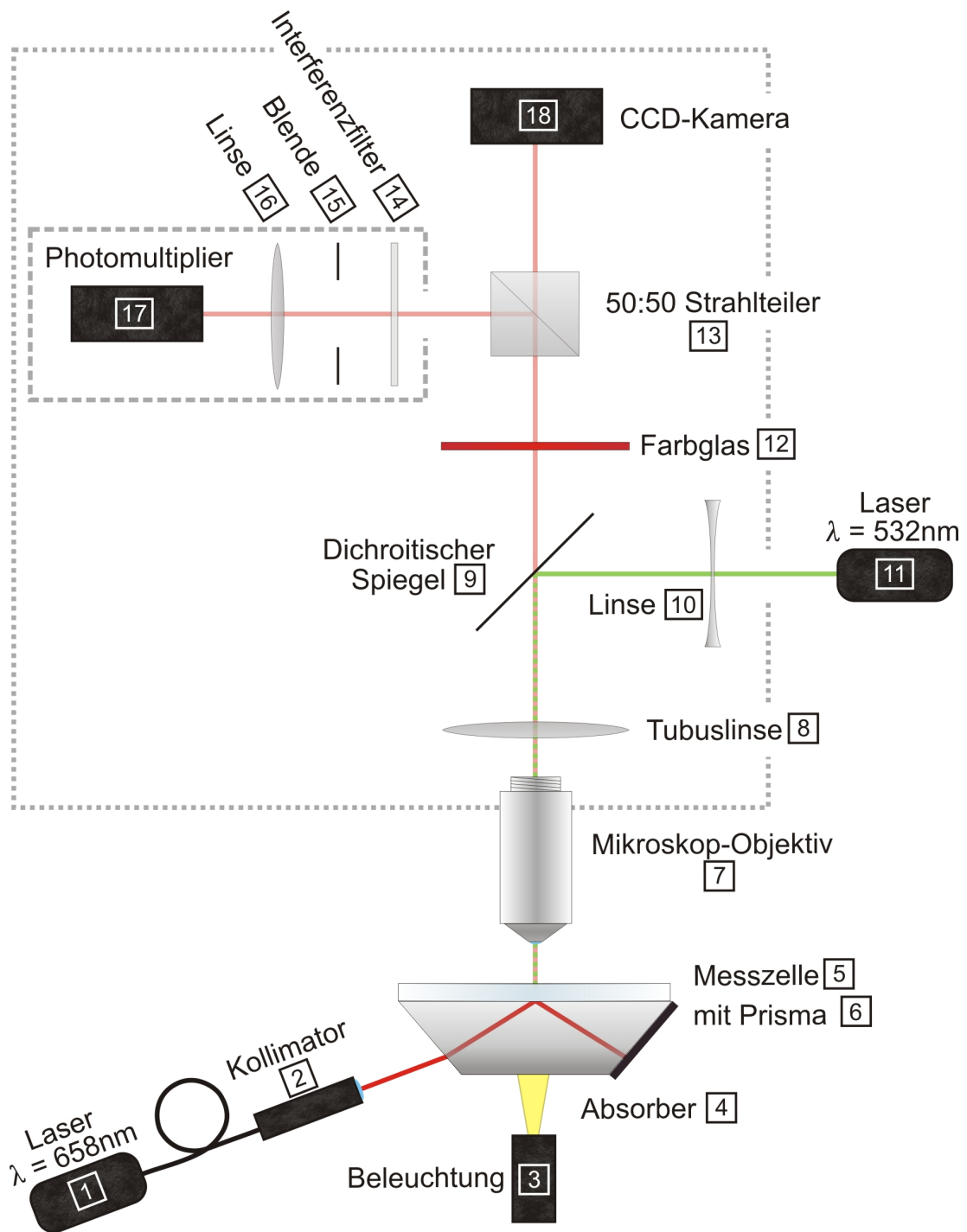
wobei in der letzten Gleichung ausgenutzt wurde, dass der Drift-Term für  $\Delta t \rightarrow 0$  schneller verschwindet als der Diffusionsterm. Die Schreibweise  $\langle \dots \rangle_{z_t=z}$  bedeutet, dass nur über diejenigen Sprünge  $\Delta z$  gemittelt wird, die von einer bestimmten Position  $z$  starten.

Diese Art der dynamischen Auswertung erlaubt nicht nur eine direkte positionsabhängige Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, sondern auch eine Bestimmung des Drift-Terms der Langevin-Gleichung. Hierdurch wird  $\alpha$  und damit die physikalisch korrekte Konvention zur Lösung der Langevin-Gleichung experimentell zugänglich. Gleichung (3.13) wurde bereits benutzt, um die Brenner-Formel (2.13) experimentell zu überprüfen [Oet05, CT07]. Anders als bei der Bestimmung des Potentials als Gleichgewichtsgröße werden bei der dynamischen Datenanalyse weitaus größere Statistiken benötigt. Typische Messzeiten liegen deshalb bei ca. 2 h bei einer Frequenz von 1000 Hz.

## 3.3 Experimenteller Aufbau

Abb. 3.9 zeigt schematisch den Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Messapparatur. Zur Erzeugung des evaneszenten Felds kommt ein fasergekoppelter Diodenlaser **1** (Bluesky Fibertec 658, 25 mW) mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 658$  nm zum Einsatz. Die optische Faser ist polarisationserhaltend und so justiert, dass der Strahl bezüglich der Flüssigkeits-Glas-Grenzfläche p-polarisiert ist. Nach einem Kollimator **2** zur Strahlprofilkorrektur wird

### 3 Die TIRM-Messmethode

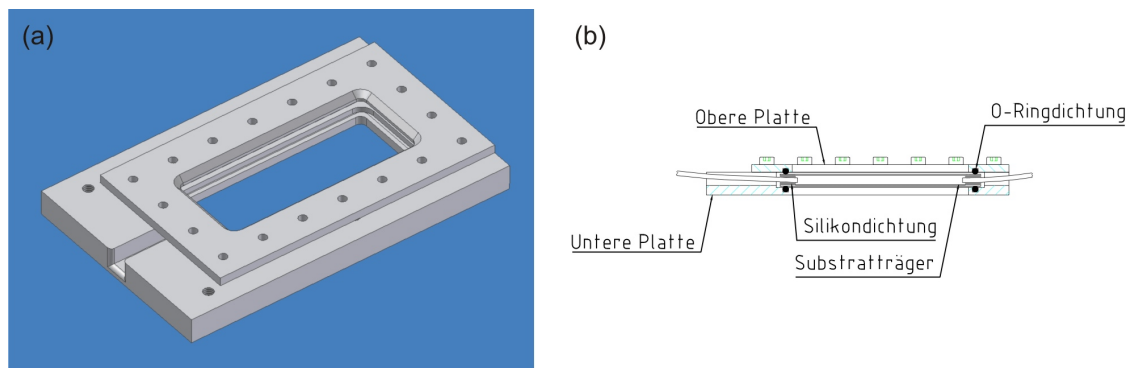


**Abbildung 3.9:** Schematischer Aufbau der verwendeten Messapparatur. Die Funktion der einzelnen Bauteile wird im Text erläutert.

### 3 Die TIRM-Messmethode

der Strahl über ein Prisma [6] mit gleichem Brechungsindex wie das Substrat an der Grenzfläche total reflektiert und erzeugt auf der Unterseite der Messzelle [5] das evaneszente Feld. Der reflektierte Strahl fällt auf einen Absorber [4] (Schott Farbglas RG 695), um eine unnötige Erhöhung des Hintergrundsignals durch Mehrfachreflexionen innerhalb der Zelle zu verhindern. Der Laser ist zusammen mit dem Kollimator auf einem Schwenkarm montiert. Der Drehpunkt fällt dabei zusammen mit dem Auftreffpunkt des Lasers im Messbereich, so dass sich der Winkel ändern lässt, ohne dass sich der Beleuchtungsfleck verschiebt. Der Winkel lässt sich über eine Mikrometerschraube mit einer Genauigkeit von 1/100 Grad einstellen, wobei der Winkel der Totalreflexion als Referenz dient.

Die Messzelle selbst besteht aus einem Aluminiumrahmen (siehe Abb. 3.10), welcher auf der Unterseite das Substrat aufnimmt, wofür in der Regel Objektträger mit einer Größe von  $55\text{ mm} \times 26\text{ mm}$  (Fisher's Finest Premium Microscope Slides) zum Einsatz kommen. Eine ca. 2 mm dicke Silikongummidichtung schließt die Zelle zusammen mit einem weiteren Objektträger auf der Oberseite ab. Ein Aluminiumdeckel mit Öffnung wird auf der Oberseite der Messzelle verschraubt und sorgt für den nötigen Druck, um die Zelle abzudichten. Über die Silikondichtung sind zwei Teflonschläuche eingeführt, welche die Messzelle in einen geschlossenen Flüssigkeitskreislauf einbinden.



**Abbildung 3.10:** (a) Perspektivische Ansicht der verwendeten Messzelle. Ein Aluminiumrahmen dient als Halterung von Substrat mit Dichtungsring und dem oberen Objektträger. (b) Schnitt längs durch die Messzelle. Der Aluminiumdeckel mit Öffnung wird verschraubt und sorgt dabei für den nötigen Druck. Seitlich sind Aussparungen für die Schläuche angebracht, welche die Zelle mit einem Flüssigkeitskreislauf verbinden.

Dieser Kreislauf besteht aus einem Vorratsgefäß, einem Behälter mit Ionentauscher, einer Messzelle zur Bestimmung der Leitfähigkeit und einer peristaltischen Pumpe. Der Kreislauf erlaubt ein komfortables Einstellen von Partikeldichte und Salzkonzentration, außerdem lässt sich das Lösungsmittel vor Zugabe der Kolloide über einen Membranfilter von jeglichen Schmutzpartikeln befreien.

Das Prisma wird an die Unterseite des Substrats mit Immersionsöl ( $n = 1.515$ ) angebracht. Die Position der Messzelle lässt sich über zwei Verschiebetische horizontal verändern, um eine geeignete Stelle auf dem Substrat zu finden und das ausgewählte Partikel im Gesichtsfeld zu zentrieren.

### 3 Die TIRM-Messmethode

Mit Hilfe eines 50x Mikroskopobjektivs [7] (Zeiss Epiplan, NA 0.5,  $\infty$ ) und einer Tubuslinse [8] ( $f = 120$  mm) wird der gewünschte Bereich der Messzelle auf eine CCD-Kamera (PCO Pixelfly VGA) abgebildet. Mit Hilfe der Beleuchtung [3] lässt sich der Aufbau als Durchlicht-Mikroskop verwenden, was das Auffinden eines geeigneten Partikels vor der eigentlichen Messung deutlich vereinfacht. Hierfür steht zusätzlich ein 20x Objektiv zur Verfügung. Vor der Kamera koppelt ein nicht-polarisierender Strahlteiler [13] die Hälfte der Intensität in Richtung des Photomultipliers [17] (Hamamatsu R4220P) zur Detektion aus. Davor befindet sich ein Interferenzfilter [14] für  $\lambda = 658$  nm und eine Blende [15], welche dafür sorgt, dass nur derjenige Ausschnitt des Bilds den Photomultiplier erreicht, welcher auch von der CCD-Kamera registriert wird. Eine Linse fokussiert schließlich den Strahl auf die Detektionsfläche des Photomultipliers. Die Bauteile [14] bis [17] bilden dabei eine lichtdichte Einheit, um jede Form von unerwünschter Streustrahlung fernzuhalten. Zusätzlich ist der durch das große Rechteck angedeutete Bereich durch eine Box lichtdicht verschlossen. Über einen Verstärker (Stanford SR560) wird das Ausgangssignal des Photomultipliers von einem A/D Wandler (Intelligent Instrumentation UDAS 1001E) an den Messrechner übergeben und dort mit einer Frequenz von 1000 Hz ausgelesen.

Als optische Pinzette wird ein diodengepumpter und frequenzverdoppelter Festkörper-Laser [11] (Nd:YVO<sub>4</sub> Coherent Verdi V2) mit einer Wellenlänge  $\lambda = 532$  nm über einen dichroitischen Spiegel [9] eingekoppelt. Die Linse [10] kompensiert dabei die Tubuslinse, damit der Strahl durch das Objektiv korrekt fokussiert wird. Das Farbglas [12] sorgt dafür, dass kein Restlicht der optischen Pinzette in die CCD-Kamera bzw. den Photomultiplier gelangt.

## 3.4 Probenpräparation

Beim Präparieren der Messzelle muss sehr sorgfältig vorgegangen und auf Sauberkeit geachtet werden. Besonders das Substrat darf keine Verunreinigungen oder Beschädigungen der Oberfläche aufweisen, da diese unter evaneszenter Beleuchtung stark streuen. Dies führt zu einer Hintergrundintensität, die vom Ort auf dem Substrat abhängt, wodurch ein Nachführen des Detektionsbereichs während der Messung unmöglich wird. Diese Option erleichtert jedoch Messungen ohne optische Pinzette zum Fixieren der lateralen Position. Tatsächlich hat TIRM seine Ursprünge in der Untersuchung von transparenten Oberflächen auf Beschädigungen durch evaneszente Beleuchtung [Tem81]. Um Verunreinigungen zu entfernen, wird das Substrat mehrfach mit Isopropanol und Linsenpapier gereinigt und danach ca. 3 Minuten einem Stickstoff-Sauerstoff-Plasma ausgesetzt, wodurch insbesondere Kohlenwasserstoffrückstände auf der Oberfläche entfernt werden und eine chemisch reine, polare Glasoberfläche zurückbleibt. Dies verbessert die elektrostatische Stabilisierung des Systems.

Die goldbeschichteten Substrate wurden in einer Balzers-Aufdampfanlage unter Hochvakuumbedingungen hergestellt. Hierzu wurden die Objektträger zwei mal 15 Minuten mit 2%iger Hellmanex-Lösung im Ultraschallbad gereinigt, jeweils gründlich mit Millipore-Wasser abgespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Bei einem Druck von ca.  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar,

wurden daraufhin 2 nm Chrom als Haftvermittler und 20 nm Gold aufgedampft. Um die Stabilität zu verbessern, wurden die Goldoberflächen kurz vor der Verwendung mit hydrophilen Thiolen behandelt. Hierzu wurde die Goldschicht ca. 5 min mit einer 11-Mercaptoundecanoic acid Lösung (1 mM) benetzt und anschließend mit Ethanol und Millipore-Wasser abgespült. Die Thiole bilden eine etwa 1 nm dicke selbstorganisierende Monoschicht auf dem Goldfilm, wobei eine negativ geladene Endgruppe von der Oberfläche weg weist. Diese negative Oberflächenladung verhindert aufgrund der elektrostatischen Abstoßung ein Haften der Partikel an der Wand durch starke vdW-Kräfte.

## 3.5 Genauigkeit und Grenzen der Methode

In diesem Abschnitt soll zunächst die Kraftauflösung von TIRM erläutert werden. Hierfür werden die Fehlerquellen der Abstands- und Energieskala getrennt betrachtet und auf die Laserstabilität eingegangen. Danach wird diskutiert, unter welchen experimentellen Voraussetzungen ein exponentielles  $I(z)$  angenommen werden kann, wie sich Abweichungen von diesem Verhalten äußern und wie diese prinzipiell berücksichtigt werden können.

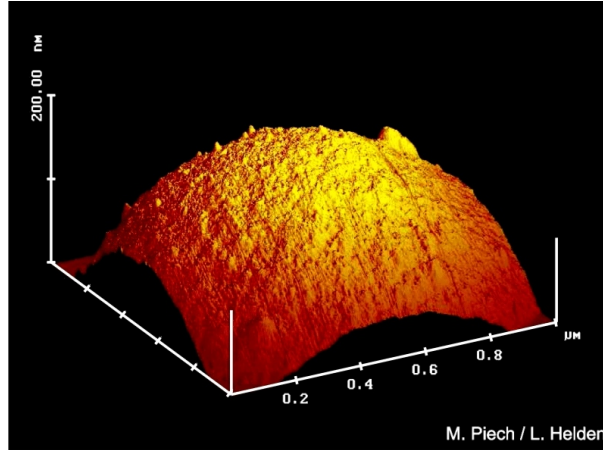
### 3.5.1 Kraftauflösung von TIRM

#### Fehler der Abstandsskala

In der Abstandsskala entsteht ein Fehler durch die Bestimmung des Nullpunkts, d. h. dem absoluten Abstand zur Wand. Wie in Abschnitt 3.2.1 besprochen, kann hierzu die Intensität  $I_0$  des Partikels bei Kontakt mit der Wand genutzt werden. Diese Methode ist jedoch nicht unproblematisch. Idealerweise sollte beim Berühren der Wand eine verschwindend kleine Kontaktfläche entstehen, was jedoch aufgrund der wirkenden vdW-Kräfte und der gewissen Elastizität der Partikel nicht angenommen werden kann. Zusätzlich sind auch synthetisch hergestellte Forschungspartikel nicht frei von Oberflächenrauigkeit. Aus Abb. 3.11 wird ersichtlich, dass der Abstand  $z = 0$  für ein realistisches Partikel nur schwer zu definieren ist und Auswüchse von mehreren 10 nm Länge leicht zu einem Fehler bei der Bestimmung von  $I_0$  führen können. Empirisch kann bei dieser Methode ein typischer Fehler von 15 nm festgestellt werden [Hel03a].

Ein zusätzlicher Fehler ergibt sich bei der Bestimmung der Eindringtiefe  $\beta^{-1}$ . Dabei kann sich ein systematischer Fehler durch die Bestimmung des kritischen Winkels ergeben, da hier das Verschwinden des in der Substratebene laufenden Strahls festgestellt werden muss. Der Übergang ist jedoch nicht abrupt, sondern fließend. Hinzu kommt der Fehler beim Einstellen des gewünschten Winkels mit der Mikrometerschraube, was jedoch mit einer Genauigkeit von  $0.01^\circ$  geschehen kann. Es ist möglich, die Genauigkeit experimentell zu untersuchen. Dazu wird das Potential eines Partikel unter verschiedenen Winkeleinstellungen gemessen und zur Auswertung die Eindringtiefe so gewählt, dass sich die korrekte Steigung des Potentials für große Abstände ergibt [Hel03b]. Vergleicht man die Eindringtiefen mit den theoretischen Werten aus Gleichung (3.4) ergeben sich für kleine Werte

### 3 Die TIRM-Messmethode



**Abbildung 3.11:** AFM-Aufnahme eines  $\text{SiO}_2$  Kolloids. Deutlich zu erkennen ist die überall vorhandene Rauigkeit der Oberfläche von einigen nm, aber auch deutlich größere Auswüchse von mehreren 10 nm.

( $\beta^{-1} < 150$  nm) Fehler von wenigen nm. Da sich die Eindringtiefe in der Nähe des kritischen Winkels sehr stark ändert, wird der Fehler jedoch für große Eindringtiefen höher (siehe Abb. 3.3(b)).

#### Fehler der Energieskala

Die Genauigkeit der Energie eines Potentialpunkts lässt sich Abschätzen durch den statistischen Fehler und ist damit verknüpft mit der Anzahl an Ereignissen  $N$  im entsprechenden Intervall des Histogramms. Da in dieser Arbeit während den Messungen selten die optische Pinzette eingesetzt wurde, sind die Häufigkeiten relativ gleichmäßig über einen großen Intensitätsbereich verteilt und unterschreiten  $N = 10000$  normalerweise nur an den äußeren Bereichen des Potentials. Für die Fehlerabschätzung zählt jedoch nur die Anzahl statistisch unabhängiger Ereignisse

$$N_{\text{un}} = \frac{N}{f_{\text{mess}} t_{\text{korr}}}, \quad (3.14)$$

wobei  $f_{\text{mess}}$  die Messfrequenz und  $t_{\text{korr}}$  die Korrelationszeit des Signals ist, welche aus der Autokorrelationsfunktion

$$C(\Delta t) = \langle I_t I_{t+\Delta t} \rangle \quad (3.15)$$

des Streusignals  $I_t$  bestimmt werden kann. Der statistische Fehler verhält sich unter diesen Voraussetzungen wie  $1/\sqrt{N_{\text{un}}}$  [Wil00, Gam09]. Für eine typische Korrelationszeit von  $t_{\text{korr}} = 0.5$  s und  $f_{\text{mess}} = 1000$  Hz ergibt sich eine Genauigkeit auf der Potentialachse von  $0.3 k_B T$ . Als Maß für den statistischen Fehler kann auch die Streuung der Punkte um die Theoriekurve im gravitativen Teil des Potentials benutzt werden. Durch Erhöhen der Intervallbreite  $\Delta I$  im Histogramm lässt sich die Genauigkeit auf der Energieachse verbes-

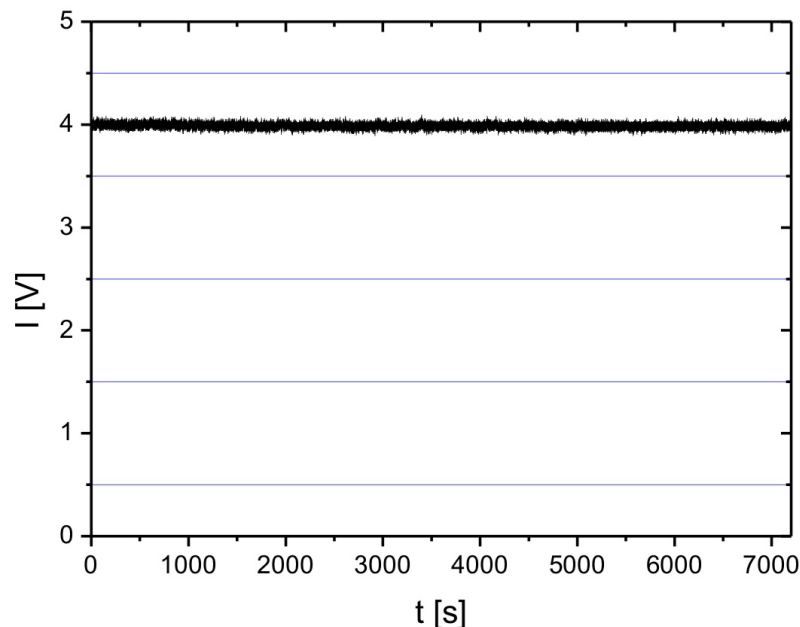
### 3 Die TIRM-Messmethode

sern. Dadurch stehen jedoch insgesamt weniger Punkte für das Potential zur Verfügung, was die Genauigkeit bzgl. der  $z$ -Achse verringert.

Da sich die zu messenden Kräfte aus der Steigung des Potentials ergeben, fließen in die Genauigkeit der Kraftmessung sowohl die Fehler der Abstands- als auch der Energieskala ein. Betrachtet man ein  $3\ \mu\text{m}$  PS Partikel, erhält man für den linearen Teil des Potentials eine Steigung von  $1.72\ k_B T/\mu\text{m}$ . Für dieses Beispiel ergibt sich für  $V(0.3\ \mu\text{m}) = 0.52\ k_B T$  ein Fehler von  $\Delta F = F (\Delta V/V + \Delta z/z) = 4.5\ \text{fN}$  mit den obigen Werten für  $\Delta V$  und  $\Delta z$ .

#### Laserstabilität

Eine Instabilität des Anregungslasers kann zur versteckten Fehlerquelle werden, da dies am Rohdatensatz in der Regel nicht zu erkennen ist. Typische Probleme sind Modensprünge, welche direkt in Intensitätsschwankungen umgesetzt werden, aber auch eine Positionsinstabilität des Strahls nach dem Auskoppeln aus der optischen Faser. Durch das Gauß-Profil des Beleuchtungsflecks ergeben sich dadurch hohe Intensitätsschwankungen im gemessenen Signal. Die Empfindlichkeit auf eine Positionsinstabilität wird deutlich reduziert durch eine kurze Strecke zwischen Faserende und Zelle und einem Strahldurchmesser an der Glas-Flüssigkeits-Grenzfläche, der das Sichtfeld der Detektionsoptik deutlich übersteigt. Hierdurch wird der Intensitätsgradient des Beleuchtungsflecks reduziert. In dieser Arbeit wurde die Stabilität immer wieder durch Messen des Signals eines haftenden Partikels oder



**Abbildung 3.12:** Signal eines haftenden Partikels über eine Dauer von zwei Stunden. Der Laser und die Messelektronik sind dabei stabil mit einer Standardabweichung von 0.6 %. Darin enthalten ist eine Drift von 0.3 %.

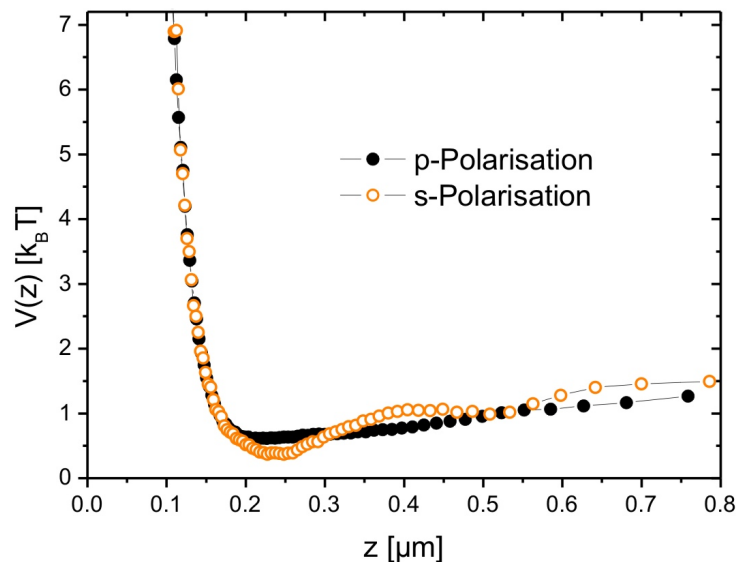
### 3 Die TIRM-Messmethode

Oberflächendefekts kontrolliert. Durch eine Optimierung des Aufbaus wurde die Stabilität deutlich verbessert. Dies ist am Streusignal eines haftenden Partikels über eine Dauer von zwei Stunden in Abb. 3.12 zu sehen. Die Standardabweichung beträgt in diesem Fall 0.6 % und setzt sich zusammen aus einer Drift auf langer Zeitskala von 0.3 % und dem Rauschen des Lasers im Frequenzbereich von 1 kHz bis 0.05 Hz.

Das Rauschen des Signals beschränkt die maximal messbaren Kräfte mit TIRM. Je stärker die Kräfte werden, desto geringer werden die Fluktuationen der Partikel. Durch die starke vdW-Wechselwirkung eines klebenden Partikels werden die Fluktuationen so klein, dass sie im Rauschen des detektierten Signals nicht mehr auflösbar sind. Wertet man das Signal in Abb. 3.12 mit der üblichen Prozedur aus, erhält man eine Datenkurve mit einer Steigung von ca. 10 pN. Diese Obergrenze der mit TIRM messbaren Kräfte übersteigt den in [Hel03a] angegebenen Wert von 3 pN deutlich, was auf die Optimierung und die Verwendung eines stabileren Lasers zurückzuführen ist.

#### 3.5.2 Abweichungen vom exponentiellen Verhalten von $I(z)$

Die bisherige Fehlerabschätzung beruht auf der Annahme, dass die Intensitäts-Abstands-Relation  $I(z)$  exponentiell verläuft. Tatsächlich findet man für verschiedene Parameter Oszillationen im Potential, wenn die Rohdaten mit einem exponentiellen  $I(z)$  ausgewertet werden. Da auch die elektrostatische Wechselwirkung in der Regel nur eine Reichweite von wenigen 100 nm hat, sind für große Abstände zur Wand alle Paarwechselwirkungen



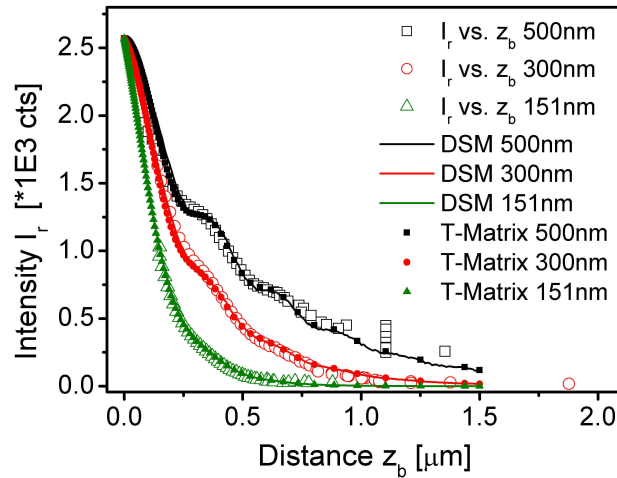
**Abbildung 3.13:** 1.31  $\mu\text{m}$  Melamin Partikel bei 180 nm Eindringtiefe mit p- und s-Polarisation (offene Symbole). Unter p-Polarisation erhält man für diese kurze Eindringtiefe einen nahezu linearen Verlauf des Gravitationsastes, während man mit der normalen TIRM-Datenanalyse für s-Polarisation ein Pseudopotential mit starken Oszillationen erhält.

### 3 Die TIRM-Messmethode

abgeklungen und es wirkt nur noch die Gravitation. Das bedeutet, dass alle realistischen Potentiale für große Abstände eine lineare Steigung haben müssen. Oszillationen im Gravitationsast des Potentials sind deshalb gut zu erkennen und ein Zeichen für ein nicht-exponentielles  $I(z)$ . Man spricht in diesem Falle auch von „Pseudopotentialen“.

Die physikalische Ursache für die Abweichungen sind Mehrfachreflexionen zwischen Partikel und Wand, die besonders für hohe Eindringtiefen und reflektierende Oberflächen wie Gold relevant werden [Hel03a, Hel06]. Das Reflexionsvermögen einer Oberfläche wird durch die Fresnelschen Formeln bestimmt, so dass sich eine Abhängigkeit von der Polarisation des Lichts ergibt. Tatsächlich findet man für s-polarisiertes Licht stärkere Oszillationen als für p-polarisiertes Licht (siehe Abb. 3.13).

Auch wenn sich die Abweichungen durch geeignete Wahl der Parameter (kurze Eindringtiefe, p-Polarisation) oft vermeiden lassen, wäre eine Methode zur unabhängigen Bestimmung von  $I(z)$  extrem vorteilhaft. Der zugängliche Abstand von der Wand beträgt etwa die vier- bis fünffache Eindringtiefe, so dass hohe Eindringtiefen prinzipiell erwünscht sind. Kombinierte Messungen der evaneszenten Lichtstreuung mit AFM ergaben sehr nahe an der Wand auch bei kurzen Eindringtiefen Abweichungen vom exponentiellen Charakter [McK05].



**Abbildung 3.14:**  $I(z)$ -Relationen für verschiedene Eindringtiefen für ein  $1.36\ \mu\text{m}$ -Partikel. Die offenen Symbole zeigen Messergebnisse, die durchgezogenen Linien und Punkte sind Simulationsergebnisse. Die Wellenlänge beträgt in diesem Fall  $473\ \text{nm}$ . Während für kleine Eindringtiefen die Intensität exponentiell verläuft, zeigen sich für höhere Eindringtiefen deutliche Abweichungen; aus [Her08b].

Mit Hilfe eines erweiterten TIRM-Experiments lässt sich die  $I(z)$ -Relation teilweise bestimmen. Dazu werden zwei Anregungslaser mit unterschiedlicher Wellenlänge verwendet und das Signal des Partikels für beide Wellenlängen getrennt ausgewertet. Damit ist es möglich, mit einer Wellenlänge eine Referenzmessung im sicheren Parameterbereich durchzuführen und mit der anderen Wellenlänge beispielsweise bei hohen Eindringtiefen oder

### 3 Die TIRM-Messmethode

s-Polarisation zu messen. Aus der Kombination der beiden Datensätze, lässt sich  $I(z)$  bestimmen. In [Her08b] wurden mit diesem Verfahren die gemessenen  $I(z)$  mit Ergebnissen verschiedener Simulationsmethoden (Discrete Sources Method (DSM) und T-Matrix) verglichen, wobei sich eine gute Übereinstimmung ergab (siehe Abb. 3.14). Im Prinzip lässt sich TIRM mit entsprechenden Simulationen für  $I(z)$  also auch in vorher nicht zugänglichen Bereichen verwenden. Die Simulationen sind jedoch aufwendig und müssen für jedes System und für jeden Parametersatz neu durchgeführt werden. Hinzu kommt, dass die Ergebnisse oft empfindlich von Größen abhängen, die nicht genau bekannt sind (z. B. Eindringtiefe, Brechungsindex des Partikels) oder sich von Messung zu Messung ändern können (z. B. Temperatur).

# 4 Hydrodynamische Bestimmung der $I(z)$ -Beziehung

Die in Abschnitt 3.5.2 diskutierten Grenzen von TIRM schränken den Einsatzbereich auf geringe Eindringtiefen und nicht-reflektierende Oberflächen ein. Ursache sind Abweichungen vom exponentiellen Charakter von  $I(z)$  aufgrund von Mehrfachreflexionen zwischen Partikel und Wand. Außerhalb der sicheren experimentellen Parameter erhält man mit der üblichen Auswertung mit exponentiellem  $I(z)$  Pseudopotentiale mit unphysikalischem Verlauf oder es müssen aufwendige Simulationen zur a priori-Bestimmung von  $I(z)$  speziell für das jeweilige System durchgeführt werden.

In diesem Kapitel wird eine Methode entwickelt, um  $I(z)$  experimentell zu bestimmen, wobei ausschließlich das experimentell aufgezeichnete Intensitätssignal  $I_t$  und die Kenntnis der ortsabhängigen hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen Partikel und Wand benötigt werden. Es fließen keinerlei Annahmen zur Form des Potentials  $V(z)$  ein.

Zunächst wird die grundlegende Idee der Methode eingeführt und anhand von Simulationen und Experimenten im sicheren Parameterbereich überprüft. Danach wird die Leistungsfähigkeit der Methode unter vorher nicht zugänglichen experimentellen Bedingungen untersucht. Hierzu gehören Messungen mit großer Eindringtiefe und mit reflektierenden Gold-Oberflächen bzw.  $\text{TiO}_2$ -Partikeln.

## 4.1 Grundlegendes Prinzip

### Diffusionskoeffizient und Schiefe im Ortsraum

In Abschnitt 3.2.3 wurde die bedingte infinitesimale Varianz

$$D(z) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{2\Delta t} \left\langle (z_{t+\Delta t} - z_t)^2 \right\rangle_{z_t=z} \quad (4.1)$$

eingeführt, mit der es möglich ist, den Diffusionskoeffizienten  $D$  ortsabhängig aus der Trajektorie  $z_t$  eines Brownschen Partikels zu bestimmen. Zusätzlich zu diesem zweiten Moment wird im Folgenden das normierte zentrale Moment dritter Ordnung – die sog. Schiefe – benötigt. Die Schiefe ist ein Maß für die Neigungsstärke einer statistischen Verteilung. Da die Verteilung der Verschiebungen  $h(z; z_0, \Delta t)$  für  $\Delta t \rightarrow 0$  ausschließlich durch die Brownsche Bewegung bestimmt wird, verschwindet die Schiefe aufgrund der Gauß-Statistik. Es muss also gelten

#### 4 Hydrodynamische Bestimmung der $I(z)$ -Beziehung

$$S(z) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t^2} \left\langle \left[ \frac{z_{t+\Delta t} - z_t - \Lambda(z, \Delta t)}{\sqrt{2D_{\perp}(z)}} \right]^3 \right\rangle_{z_t=z} = 0, \quad (4.2)$$

wobei  $\Lambda(z, \Delta t) = \arg \max_{\hat{z}} h(\hat{z}, z, \Delta t)$ , d. h.  $\Lambda(z, \Delta t)$  beschreibt die Position des Maximums der Verteilung. Im *Ortsraum* ist  $\Lambda(z, \Delta t)$  für  $\Delta t \rightarrow 0$  identisch mit dem Mittel  $\langle z_{t+\Delta t} - z_t \rangle_{z_t=z}$ , welches gewöhnlich für die Definition der Schiefe verwendet wird. Die Notation mit  $\Lambda(z, \Delta t)$  wird sich als nützlich erweisen, wenn später eine zu (4.2) analoge Gleichung im Intensitätsraum betrachtet wird.

#### Mittleres Verschiebungsquadrat und Schiefe im Intensitätsraum

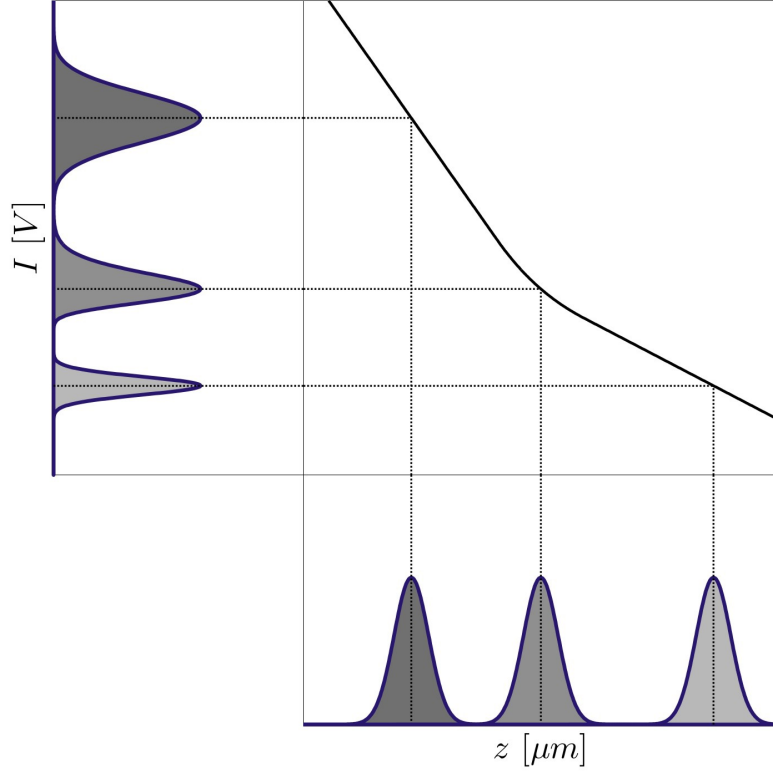
In einem TIRM-Experiment ist zunächst nur das Intensitätssignal  $I_t$  und damit auch nur die Verteilungen  $h(I; I(z_0), \Delta t)$  im Intensitätsraum zugänglich. Bei der Transformation durch  $I(z)$  muss man davon ausgehen, dass die Form von  $h(I; I(z_0), \Delta t)$  maßgeblich von den Eigenschaften der Funktion  $I(z)$  um die Stelle  $z = z_0$  abhängt. Abb. 4.1 verdeutlicht dies für ein willkürlich gewähltes nicht-exponentielles  $I(z)$ , bestehend aus zwei linearen Bereichen und einem Übergangsbereich mit endlicher Krümmung. Die drei beispielhaften Verteilungen im  $z$ -Raum sind aus genannten Gründen symmetrische Gauß-Verteilungen mit einer durch den Diffusionskoeffizienten bestimmten Breite. Verläuft  $I(z)$  linear, ist auch die Verteilung  $h(I; I(z_0), \Delta t)$  symmetrisch. Ihre Breite hängt jedoch von der Steigung  $I'(z) = dI/dz$  ab. In den nichtlinearen Bereichen von  $I(z)$  erhält man durch die Krümmung  $I''(z) = d^2I/dz^2$  außerdem asymmetrische Verteilungen mit endlicher Schiefe. Der grundlegende Gedanke besteht nun darin,  $I(z)$  genau so zu wählen, dass man nach der Transformation von  $h(I; I(z_0), \Delta t)$  nach  $h(z; z_0, \Delta t)$  Verteilungen erhält, deren Breite durch die Brenner-Formel (2.13) gegeben ist und deren Schiefe verschwindet.

Um diese Idee mathematisch zu fassen, wird im Folgenden das mittlere Verschiebungsquadrat und die Schiefe der Verteilungen  $h(I; I(z_0), \Delta t)$  im Intensitätsraum berechnet und mit den ersten beiden Ableitungen von  $I(z)$  in Beziehung gesetzt. Dabei wird  $I(z)$  als beliebige stetige und zweimal differenzierbare Funktion angesehen.  $I(z)$  kann in der Umgebung von  $z_0$  in eine Taylor-Reihe entwickelt werden,

$$I(z) = I(z_0) + I'(z_0)(z - z_0) + \frac{1}{2}I''(z_0)(z - z_0)^2 + o((z - z_0)^2). \quad (4.3)$$

Die Notation  $o((z - z_0)^2)$  bedeutet, dass das Restglied schneller als  $(z - z_0)^2$  abfällt. Setzt man für  $I_t = I(z_t)$  die Taylor-Entwicklung bis zur ersten Ordnung ein, ergibt sich für das mittlere Verschiebungsquadrat der Intensität

#### 4 Hydrodynamische Bestimmung der $I(z)$ -Beziehung



**Abbildung 4.1:** Zusammenhang zwischen den Verteilungen im Orts- und Intensitätsraum für ein willkürliches  $I(z)$ . Die Brownsche Bewegung eines Partikels um einen bestimmten Punkt ist symmetrisch, was für kleine  $\Delta t$  zu Gauß-Verteilungen  $h(z; z_0, \Delta t)$  führt (unten). Je nach den lokalen Eigenschaften von  $I(z)$  werden diese in unterschiedliche Histogramme der gestreuten Intensität übersetzt (links): im linearen Bereich von  $I(z)$  ist auch  $h(I; I(z_0), \Delta t)$  Gauß-verteilt, wobei die Breite von  $I'$  abhängt (Gleichung (4.4)). Im nichtlinearen Bereich (mittleres Histogramm) hat  $h(I; I(z_0), \Delta t)$  abhängig von  $I''$  eine endliche Schiefe (Gleichung (4.5)).

$$\begin{aligned}
 MSD(I(z)) &\equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle (I_{t+\Delta t} - I_t)^2 \rangle_{I_t=I} \\
 &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle I'^2(z_t) (z_{t+\Delta t} - z_t)^2 \rangle_{z_t=z} \\
 &= I'^2(z) \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \langle (z_{t+\Delta t} - z_t)^2 \rangle_{z_t=z} \\
 &= I'^2(z) 2D(z),
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

wobei im letzten Schritt Gleichung (4.1) verwendet wurde.

Für die Schiefe im Intensitätsraum lässt sich analog zu Gleichung (4.2) der Ausdruck

#### 4 Hydrodynamische Bestimmung der $I(z)$ -Beziehung

$$S(I) \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t^2} \left\langle \left[ \frac{I_{t+\Delta t} - I_t - \Lambda(I, \Delta t)}{\sqrt{MSD(I)}} \right]^3 \right\rangle_{I_t=I} \quad (4.5)$$

mit  $\Lambda(I, \Delta t) = \arg \max_{\hat{I}} h(\hat{I}; I, \Delta t)$  definieren. Betrachtet man die Intensitätsverteilung mit endlicher Schiefe in Abb. 4.1, so wird ersichtlich, dass im *Intensitätsraum* die Position des Maximums  $\Lambda(I, \Delta t)$  im Allgemeinen nicht mit dem Mittel  $\langle I_{t+\Delta t} - I_t \rangle_{I_t=I}$  (anschaulich entspricht dies dem Schwerpunkt) übereinstimmt. Anders als im Ortsraum ist damit Gleichung (4.5) nicht wie eine klassische Schiefe definiert, wird im Folgenden jedoch trotzdem als Schiefe bezeichnet. Diese leicht modifizierte Definition bietet in der folgenden Diskussion entscheidende Vorteile.

Die Berechnung der Schiefe in Abhängigkeit von  $I(z)$  erweist sich als komplizierter, weshalb zunächst  $\Lambda(I, \Delta t)$  genauer betrachtet wird. Das Maximum der Gauß-Verteilung im Ortsraum  $h(z; z_0, \Delta t)$  befindet sich an der Position  $M(z)\Delta t$  mit  $M(z) = b(z) + \alpha dD(z)/dz$  (siehe Gleichung (3.12)). Transformiert man die Gauß-Verteilung mit  $I(z)$ , entspricht die Position des Maximums im Intensitätsraum der entsprechend mittransformierten Position im Ortsraum, d. h. durch die Transformation findet keine zusätzliche Verschiebung statt<sup>1</sup>. Damit erhält man

$$\Lambda(I(z), \Delta t) = I'(z)M(z)\Delta t = I'(z)\Lambda(z, \Delta t). \quad (4.6)$$

Im nächsten Schritt soll der Zähler des Ausdrucks (4.5) unter Berücksichtigung der Mittelung berechnet werden. Nach Einsetzen der Taylor-Entwicklung (4.3) bis zur zweiten Ordnung erhält man mit der Abkürzung  $\Delta z = z_{t+\Delta t} - z_t$

$$\begin{aligned} & \left\langle (I_{t+\Delta t} - I_t - I'\Lambda(z, \Delta t))^3 \right\rangle_{I_t=I} \\ &= \left\langle \left( I'\Delta z + \frac{I''}{2}(\Delta z)^2 - I'\Lambda(z, \Delta t) \right)^3 \right\rangle_{z_t=z} \\ &= \left\langle \left( I'^3(\Delta z - \Lambda(z, \Delta t))^3 + \frac{3}{2}I'^2I''(\Delta z)^4 + o((\Delta t)^2) \right) \right\rangle_{z_t=z}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Der erste Term verschwindet aufgrund Gleichung (4.2). Nutzt man die allgemeine Eigenschaft der Momente von Gauß-Verteilungen  $\langle (\Delta z)^4 \rangle = 3\langle (\Delta z)^2 \rangle^2$ , kann man im zweiten Term mit Hilfe von Gleichung (4.1) den Diffusionskoeffizienten einführen und erhält für den Zähler der Schiefe den Ausdruck  $18I'(z)^2I''(z)D(z)^2$ , wobei Terme vernachlässigt wurden, die schneller als  $(\Delta t)^2$  abfallen. Zu beachten ist, dass der erste Term in Gleichung (4.7) nur deshalb mit der Schiefe im Ortsraum identifiziert werden kann, weil die Schiefe im Intensitätsraum (4.5) mit der Position des Maximums definiert wurde. Eine klassisch definierte Schiefe würde in Ordnung  $\Delta t$  von  $M(z)$  und damit vom nicht bekannten Potential  $V(z)$

<sup>1</sup>Ist  $G(z)$  eine Gauß-Verteilung mit einem Maximum bei  $z_m$ , so gilt  $G'(z_m) = 0$ . Als Ableitung für die transformierte Verteilung  $G(z(I))$  erhält man  $G'(z) \partial z / \partial I$ , was immer noch null ist für  $z = z_m$ .

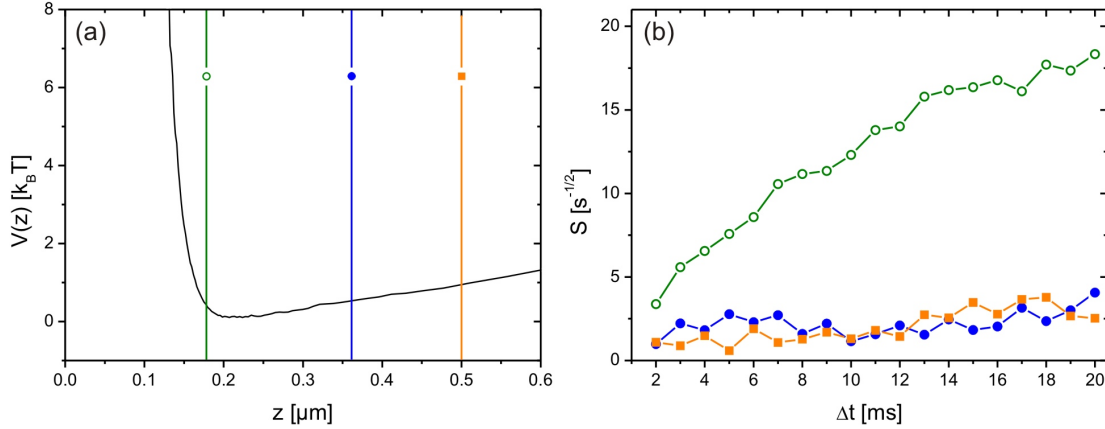
#### 4 Hydrodynamische Bestimmung der $I(z)$ -Beziehung

abhängen. Setzt man das Ergebnis in Gleichung (4.5) ein und berücksichtigt Gleichung (4.4) für den Nenner, erhält man schließlich für die Schiefe

$$S(I(z)) = \frac{9}{2} \frac{I''(z)}{|I'(z)|} \sqrt{2D(z)}. \quad (4.8)$$

#### Überprüfung der Schiefe im Ortsraum für endliche Zeitschritte

Zur Herleitung der Beziehung (4.8) wurde ausgenutzt, dass die Schiefe im Ortsraum  $S(z)$  für  $\Delta t \rightarrow 0$  verschwindet. In einem realen Experiment wird jedoch immer mit endlichem Zeitschritt gearbeitet, so dass das Verhalten der Schiefe in Abhängigkeit zum Zeitschritt untersucht werden muss. Speziell in der Nähe der Wand erwartet man eine mit  $\Delta t$  wachsende Schiefe, da das Potential innerhalb der zum Zeitschritt  $\Delta t$  gehörenden Sprungweite  $\Delta z$  nicht konstant ist. Um dies zu überprüfen, wurde die Trajektorie  $z_t$  eines  $2.9 \mu\text{m}$  PS-

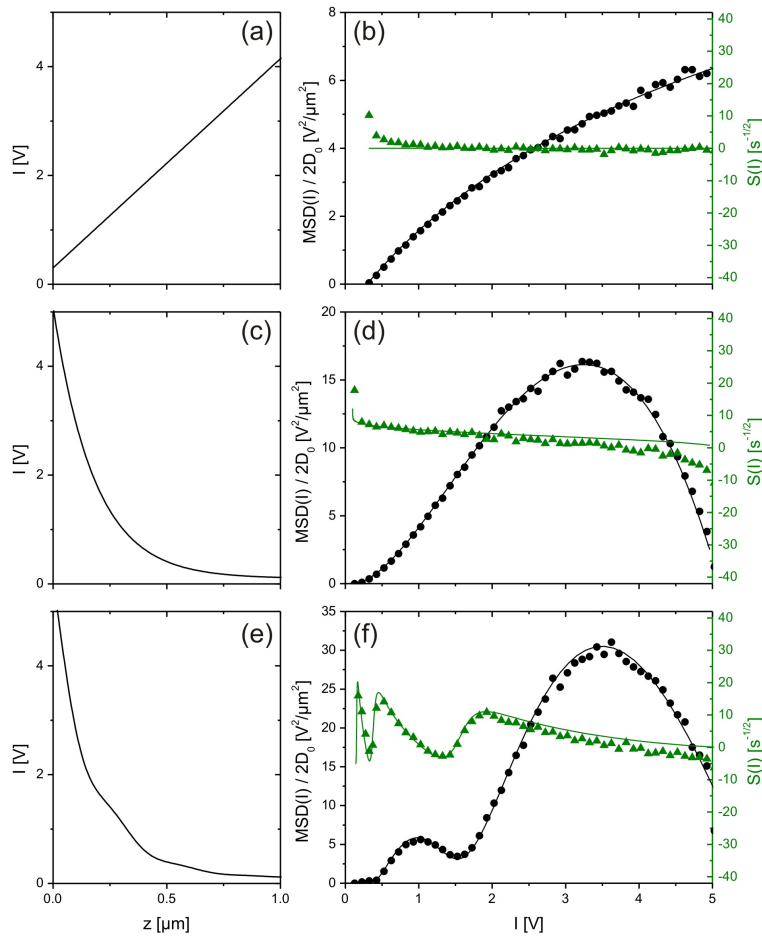


**Abbildung 4.2:** Überprüfung der Schiefe  $S(z)$  in Abhängigkeit von  $\Delta t$ . (a) Klassisch ausgewertetes Potential eines  $2.9 \mu\text{m}$  PS-Partikels mit  $120 \text{ nm}$  Eindringtiefe. Die Abstände  $z = 180 \text{ nm}$ ,  $360 \text{ nm}$  und  $500 \text{ nm}$  sind markiert. (b) Schiefe  $S(z)$  in Abhängigkeit von  $\Delta t$ . Hohe Werte erhält man nur nahe der Wand und für große Zeitschritte  $\Delta t$  (offene Symbole). Bei größerem Abstand von der Wand bleibt die Schiefe konstant auf niedrigem Niveau (Kreise und Quadrate).

Partikels mit kurzer Eindringtiefe  $\beta^{-1} = 120 \text{ nm}$  und exponentiellem  $I(z)$  ausgewertet und die Schiefe nach Gleichung (4.2) in Abhängigkeit des Zeitschritts  $\Delta t$  bestimmt. Abb. 4.2(a) zeigt das zugehörige Potential, wobei die Abstände markiert wurden, bei denen die Schiefe näher untersucht wird. Bei einem Abstand von  $180 \text{ nm}$  findet man wie erwartet eine starke Abhängigkeit vom Zeitschritt  $\Delta t$  (offene Symbole in Abb. 4.2), während die Schiefe bei  $360 \text{ nm}$  (Kreise) und  $500 \text{ nm}$  (Quadrate) beinahe konstant auf niedrigem Niveau verläuft. Für  $\Delta t = 2 \text{ ms}$  ergibt sich weit entfernt von der Wand eine Schiefe von ca.  $1 \text{ s}^{-1/2}$ . Dies ist klein, wenn man die Normierung von  $S(z)$  beachtet. Höhere Werte der Schiefe ergeben sich nur nahe der Wand und für größere Zeitschritte  $\Delta t$ . Damit ist sichergestellt, dass der für diesen Abschnitt gewählte Zeitschritt von  $\Delta t = 2 \text{ ms}$  ausreichend klein ist.

## 4.2 Überprüfung durch Langevin-Simulationen

Zur Überprüfung der Relationen (4.4) und (4.5) wurde die Trajektorie eines PS-Partikels mit einem Radius von  $1.45 \mu\text{m}$  auf Basis der Langevin-Gleichung simuliert und mit verschiedenen  $I(z)$  in ein Intensitätssignal  $I_t$  umgerechnet. Abb. 4.3 zeigt die Resultate nach Anwenden der beiden Gleichungen für drei verschiedene  $I(z)$ -Relationen (4.3(a,c,e)). Die durchgezogenen Linien in Abb. 4.3(b,d,f) zeigen das theoretische  $MSD(I)$  (schwarz) und  $S(I)$  (grün), welche durch Berechnen von  $I'(z)$  und  $I''(z)$  sowie  $D(z)$  nach Gleichung (2.13) bestimmt wurden. Die Punkte wurden durch explizites Berechnen der Varianz und Schiefe



**Abbildung 4.3:** Verschiedene Intensitäts-Abstands-Relationen  $I(z)$  und zugehöriges  $MSD(I)$  (schwarz) und  $S(I)$  (grün). Die durchgezogenen Linien in (b,d,f) wurde mit Hilfe der Relationen 4.4 und 4.8 aus den ersten beiden Ableitungen von  $I(z)$  und dem theoretischen Verlauf von  $D(z)$  berechnet. Die Punkte ergeben sich durch explizites Berechnen der Varianz und Schiefe aus einem simulierten Intensitätssignal  $I_t$  (Radius  $a = 1.45 \mu\text{m}$ , Dichte  $\rho = 1.053 \text{g/cm}^3$  (PS),  $10^6$  Datenpunkte, Frequenz  $f = 100 \text{Hz}$ ). (a,b): lineares  $I(z)$ . (c,d): exponentielles  $I(z)$ . (e,f): exponentielles  $I(z)$  mit sinusförmiger Modulation.

#### 4 Hydrodynamische Bestimmung der $I(z)$ -Beziehung

aus dem simulierten  $I_t$  erhalten. Für ein lineares  $I(z)$  (Abb. 4.3(a)) ist  $MSD(I)$  proportional zu  $D(z)$  und  $S(I)$  null (Abb. 4.3(b)). Der Verlauf von  $MSD(I)$  für ein exponentielles  $I(z)$  sowie bei einer zusätzlichen sinusförmigen Modulation (Abb. 4.3(c,e)) weicht deutlich davon ab (Abb. 4.3(d,f)). Außerdem erhält man große Werte für die Schiefe  $S(I)$ .

Die oben eingeführten Beziehungen gelten streng genommen nur im Grenzfall  $\Delta t \rightarrow 0$ . Da man jedoch im Experiment keine beliebig kleinen Zeitschritte realisieren kann, wurde auch bei der Simulation ein endlicher Zeitschritt von  $\Delta t = 10$  ms gewählt. Als Resultat ergeben sich vor allem in der Schiefe kleinere Abweichungen bei Intensitäten nahe der Wand, da beim gewählten Zeitschritt der Driftterm  $M$  nicht mehr vernachlässigt werden kann. In diesem Beispiel werden die Abweichungen für eine Steigung des Potentials von  $1$  pN/ $\mu$ m relevant, was im oberen Bereich der mit TIRM auflösbaren Kräfte liegt (siehe Abschnitt 3.5.1). Falls nötig, können diese Abweichungen durch das Verwenden von kürzeren Zeitschritten reduziert werden. In den hier vorgestellten experimentellen Ergebnissen wird in der Regel ein Zeitschritt von  $2$  ms verwendet.

### 4.3 Arbeitsablauf zur Bestimmung von $I(z)$

Als Ergebnis des vorangegangenen Abschnitts muss das korrekte  $I(z)$  die Bedingungen

$$MSD(I) \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \left\langle (I_{t+\Delta t} - I_t)^2 \right\rangle_{I_t=I} = I'^2(z) 2D(z), \quad (4.9)$$

$$S(I) \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t^2} \left\langle \left[ \frac{I_{t+\Delta t} - I_t - \Lambda(I, \Delta t)}{\sqrt{MSD(I)}} \right]^3 \right\rangle_{I_t=I} = \frac{9}{2} \frac{I''(z)}{|I'(z)|} \sqrt{2D(z)} \quad (4.10)$$

erfüllen, wobei die linke Seite jeweils aus einem experimentellen Intensitätssignal  $I_t$  berechnet wird. Die Schwierigkeit bei der Bestimmung von  $I(z)$  besteht darin, dass die linke Seite der obigen Gleichungen als Funktion von  $I$  ausgewertet wird, die rechte Seite jedoch zunächst als Funktion von  $z$ . Um linke und rechte Seite zu vergleichen, muss eine von beiden mit  $I(z)$  transformiert werden.  $I(z)$  ist jedoch gerade die gesuchte Funktion und damit nicht bekannt. Die Bestimmung von  $I(z)$  kann damit als allgemeines funktionales Optimierungsproblem angesehen werden, für das es eine Vielzahl an Lösungsverfahren gibt. Während dieser Arbeit wurden verschiedene Ansätze getestet. Im Folgenden soll näher auf den in MATLAB realisierten Arbeitsablauf eingegangen werden, welcher die besten und schnellsten Ergebnisse lieferte.

Der Algorithmus teilt sich in zwei Abschnitte. Im ersten Abschnitt wird zunächst zur Beschreibung des allgemeinen Abklingverhaltens eine exponentielle Intensitäts-Abstands-Funktion  $I_{\text{exp}}(z) = I_0 \exp(-\beta z) + b$  gesucht, welche die Bedingung (4.9) am Besten erfüllt. Hierzu wird  $MSD(I)$  aus dem experimentellen  $I_t$  bestimmt und die rechte Seite der Gleichung für sinnvolle Startwerte des konstanten Hintergrundsignals  $b$ , der Intensität beim Berühren der Wand  $I_0$  und der Eindringtiefe  $\beta^{-1}$  berechnet. Ausgehend vom vorigen Wert wird danach einer der Parameter um einen zufälligen Betrag verändert und die rechte Seite

## 4 Hydrodynamische Bestimmung der $I(z)$ -Beziehung

erneut berechnet. Ist die Bedingung (4.9) besser erfüllt, wird der entsprechende Wert des Parameters beibehalten, ansonsten verworfen. Dieser Ansatz führt innerhalb von ca. 1000 Iterationen und einem Zeitbedarf von ca. 20s auf einem üblichen Bürocomputer zu einem exponentiellen  $I_{\text{exp}}(z)$ , welches als Basis für den zweiten Abschnitt benutzt wird. Die Bedingung (4.10) ist für vernünftige Parameterwerte in der Regel zusammen mit (4.9) erfüllt, sollte jedoch vor dem nächsten Abschnitt kontrolliert werden.

Das experimentelle Intensitätssignal  $I_t$  wird zu Beginn des zweiten Abschnitts mit  $I_{\text{exp}}(z)$  transformiert, wobei  $I_{\text{exp}}(z)$  invertiert werden muss. In der resultierenden Zeitreihe sind noch nicht die Abweichungen vom exponentiellen Verhalten berücksichtigt, weshalb diese zunächst  $\tilde{I}_t$  genannt werden soll. Mit der transformierten Zeitreihe wird anschließend  $MSD(\tilde{I})$  und  $S(\tilde{I})$  berechnet. Um die Abweichungen vom exponentiellen Charakter zu berücksichtigen, wird nun eine zweite Transformation durchgeführt. Für die zugehörige Transformationsformel  $\tilde{I}(z)$  erhält man durch eine Taylor-Entwicklung die Rekursionsbeziehung

$$\begin{aligned}\tilde{I}(z_{i+1}) &= \tilde{I}(z_i) + \tilde{I}'(z_{i+1} - z_i) \\ &= \tilde{I}(z_i) + \sqrt{\frac{MSD(\tilde{I}(z_i))}{2D(z_i)}} (z_{i+1} - z_i),\end{aligned}\tag{4.11}$$

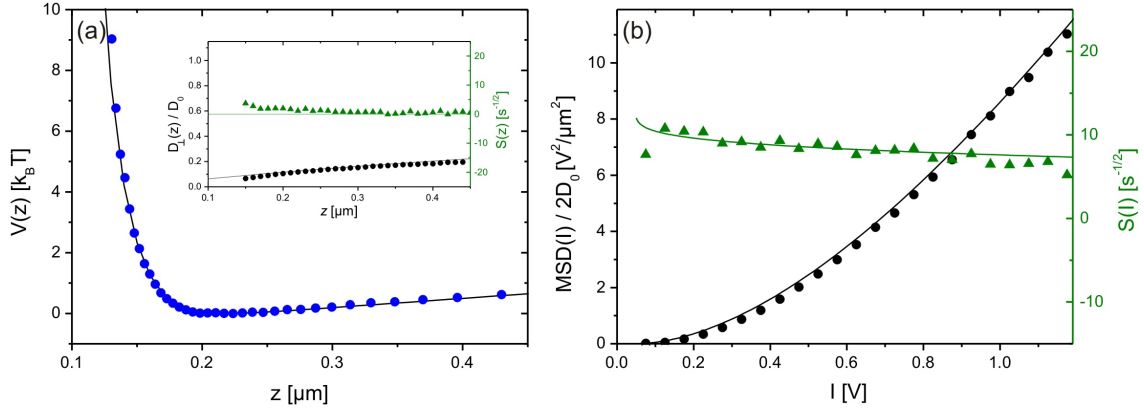
wobei Beziehung (4.9) ausgenutzt wurde. Gibt man ein  $\tilde{I}(z_i)$  vor, lässt sich damit die gesamte Intensitäts-Abstands-Beziehung  $\tilde{I}(z)$  in wenigen Sekunden iterativ aufbauen. Die Wahl von  $\tilde{I}(z_i)$  sollte auf ein Wertepaar fallen, für das Bedingung (4.9) bereits erfüllt ist. Die Bedingung (4.10) kann schließlich zur Kontrolle genutzt werden. Die Berechnung der Trajektorie bzw. des Potentials erfolgt dann wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben mit der Intensitäts-Abstands-Relation  $I(z) = I_{\text{exp}}(\tilde{I}(z))$ .

## 4.4 Experimentelle Beispiele

### 4.4.1 Validierung im sicheren Parameterbereich

Um die Gültigkeit des Ansatzes experimentell zu bestätigen, wurde der Arbeitsablauf 4.3 an einem TIRM-Datensatz im sicheren Parameterbereich überprüft, d. h. ein exponentielles Verhalten von  $I(z)$  kann angenommen werden. Hierzu wurde ein PS-Partikel mit Radius  $a = 1.45 \mu\text{m}$  bei kurzer Eindringtiefe  $\beta^{-1} = 120 \text{ nm}$  untersucht. Für die Bestimmung von  $I(z)$  wurde nur der erste Abschnitt des Arbeitsablaufs ausgeführt, d. h. es wurden die Parameter  $I(0)$  und  $b$  bestimmt, wobei für  $\beta^{-1}$  der feste Wert benutzt wurde, welcher sich aus der Abweichung vom kritischen Winkel nach Formel (3.4) ergibt. Wie in Abb. 4.4(a) ersichtlich, erhält man mit dem resultierenden  $I(z)$  ein Potential (Punkte), das sehr gut mit dem erwarteten theoretischen Verlauf (Linie) nach Gleichung (2.9) übereinstimmt. Auch der gemessene Diffusionskoeffizient (Inset schwarze Punkte) zeigt den erwarteten theoretischen Verlauf (schwarze Linie) und die Schiefe (grün) ist vernachlässigbar. Wie

#### 4 Hydrodynamische Bestimmung der $I(z)$ -Beziehung



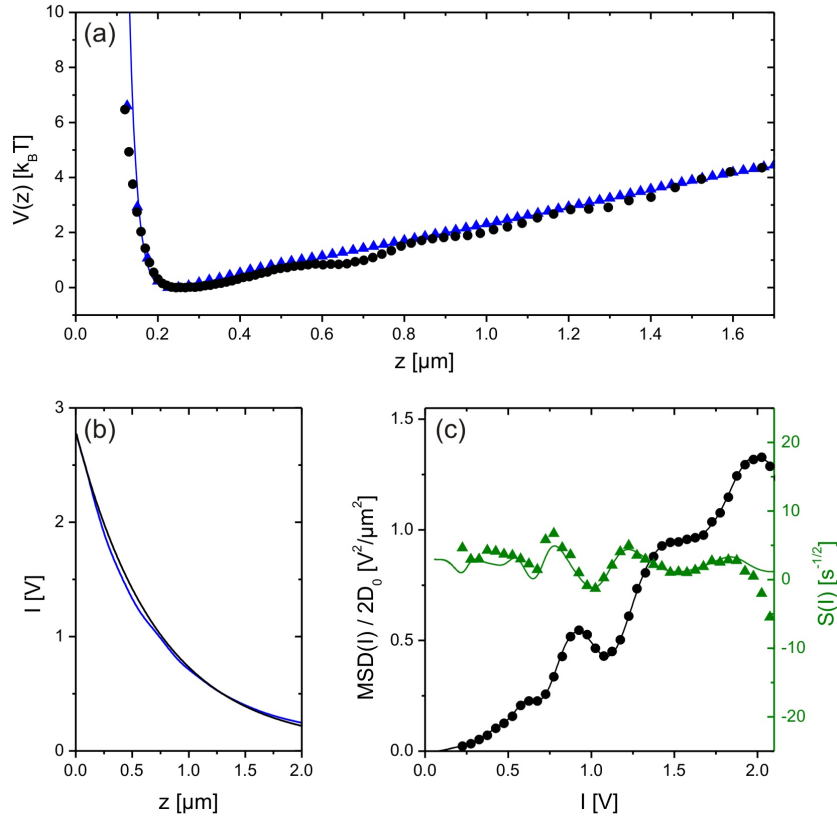
**Abbildung 4.4:** TIRM mit kurzer Eindringtiefe und exponentiellem  $I(z)$ . (a) Experimentelles (Punkte) und theoretisches (Linie) Potential. Inset: Diffusionskoeffizient (schwarz) und Schiefe im Ortsraum (grün) zeigen den erwarteten Verlauf (Linien). (b) Sowohl  $MSD(I)$  (schwarz) als auch  $S(I)$  (grün) stimmen aufgrund der kurzen Eindringtiefe  $\beta^{-1} = 120 \text{ nm}$  mit dem theoretischen Verlauf nach Gleichung (4.10) und (4.9) überein. Daten eines PS-Partikels mit Radius  $a = 1.45 \mu\text{m}$ , Dichte  $\rho = 1.053 \text{ g/cm}^3$ , Brechungsindex  $n = 1.59$ . Messung auf Glas mit  $n_1 = 1.52$  in Wasser ( $n_2 = 1.33$ ).

schon in den Simulationen ergeben sich jedoch nahe der Wand kleinere Abweichungen aufgrund des steilen Potentialverlaufs und dem endlichen Zeitschritt. Abb. 4.4(b) zeigt das experimentelle  $MSD(I)$  (schwarze Punkte) und  $S(I)$  (grüne Punkte), welche gut mit den theoretischen Werten nach Gleichung (4.10) und (4.9) (Linien) übereinstimmen. Zusammen mit den Simulationen aus Abschnitt 4.2 ist damit die Gültigkeit der Relationen (4.9) und (4.10) belegt.

#### 4.4.2 TIRM mit großer Eindringtiefe

In diesem Abschnitt wird der Algorithmus unter Bedingungen angewandt, für die  $I(z)$  nicht exponentiell ist. Hierzu wurde die Messung des letzten Abschnitts mit dem gleichen Partikel, aber einer Eindringtiefe von  $\beta^{-1} = 720 \text{ nm}$ , wiederholt. Da die Veränderungen ausschließlich die Beleuchtung betreffen, sollte sich die gleiche Potentialform wie im letzten Abschnitt ergeben. Stattdessen erhält man bei der Auswertung mit einem exponentiellen  $I(z)$  das schwarze Pseudopotential in Abb. 4.5(a) mit den typischen Deformationen durch Mehrfachreflexionen zwischen Partikel und Wand, wie sie in Abschnitt 3.5.2 diskutiert wurden. Als positiver Effekt der großen Eindringtiefe vergrößert sich der experimentell zugängliche Abstandsbereich von einigen hundert nm bis in den  $\mu\text{m}$ -Bereich. Nach Anwenden der Korrektur erhält man das blaue Potential in Abb. 4.5(a), welches keine Verformungen mehr aufweist und gut mit dem Potential in Abb. 4.4(a) übereinstimmt. Abb. 4.5(c) zeigt, dass die Bedingungen (4.9) und (4.10) hinreichend gut erfüllt sind. Die Intensitäts-Abstands-Funktion  $I(z)$  vor und nach der Korrektur ist in Abb. 4.5(b) verdeutlicht. Für das  $I(z)$  nach der Korrektur (blau) zeigen sich Abweichungen vom exponentiellen Charakter (schwarz),

#### 4 Hydrodynamische Bestimmung der $I(z)$ -Beziehung



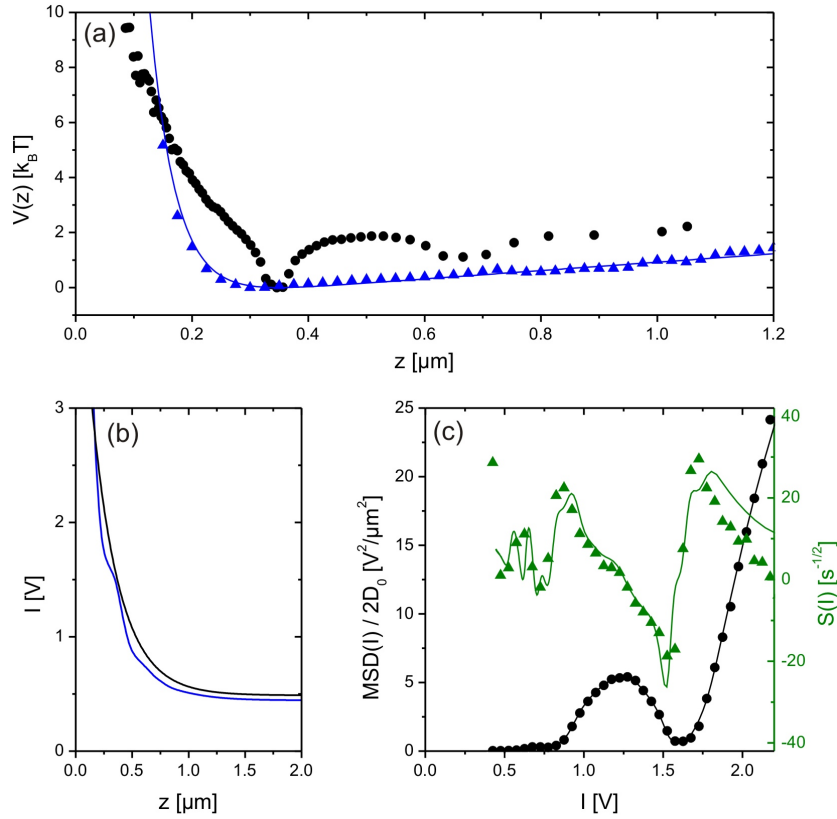
**Abbildung 4.5:** TIRM mit großer Eindringtiefe. (a) Pseudopotential (schwarz) durch Auswerten mit einem exponentiellen  $I(z)$ , Potential nach Korrektur (blau) und theoretischer Verlauf (Linie). (b) Korrigiertes (blau) und exponentielles  $I(z)$  (schwarz) für  $\beta^{-1} = 720$  nm. Wegen der großen Eindringtiefe kommt es zu Abweichungen vom exponentiellen Verlauf. (c) Das  $MSD(I)$  (schwarz) und die Schiefe  $S(I)$  (grün) stimmen gut mit den theoretischen Werten nach Gleichungen (4.9) und (4.10) überein (gleiche Aufnahmeparameter wie in Abb. 4.4).

die zwar klein erscheinen, aber zu deutlichen Verformungen im Potential führen.

#### 4.4.3 TIRM mit goldbeschichtetem Substrat

Um zu zeigen, dass die entwickelte Methode auch schwere Deformationen von  $I(z)$  berücksichtigen kann, wurde das Substrat mit einer 20 nm dicken Goldschicht bedampft. Die damit verbundene Reflektivität von etwa 60 % erhöht den Einfluss der Mehrfachreflexionen beträchtlich. Abb. 4.6 zeigt die Ergebnisse einer Messung mit  $\beta^{-1} = 244$  nm und ansonsten gleichen Parametern wie in den letzten beiden Abschnitten. Es wurde lediglich die Salzkonzentration verringert auf 50  $\mu M$  (Abschirmlänge  $\kappa^{-1} = 42$  nm), um ein Haften des Partikels an der Goldoberfläche aufgrund der starken vdW-Kräfte zu vermeiden. Zusätzlich wurde auf die optische Pinzette während der Messung verzichtet, weshalb die Steigung des Potentials geringer ausfällt. Die Auswertung mit exponentiellem  $I(z)$  liefert das stark

#### 4 Hydrodynamische Bestimmung der $I(z)$ -Beziehung



**Abbildung 4.6:** TIRM mit goldbeschichtetem Substrat. (a) Pseudopotential (schwarz) durch Auswerten mit einem exponentiellen  $I(z)$ , Potential nach Korrektur (blau) und theoretisch erwarteter Verlauf (Linie). (b) Korrigiertes (blau) und exponentielles  $I(z)$  (schwarz) für  $\beta^{-1} = 244 \text{ nm}$ . Es zeigen sich klare Abweichungen durch die hohe Reflektivität ( $\approx 60\%$ ) der 20 nm dicken Goldschicht. (c) Das  $\text{MSD}(I)$  (schwarz) und die Schiefe  $S(I)$  (grün) stimmen mit den theoretischen Werten nach Gleichungen (4.9) und (4.10) überein (gleiches Partikel und Aufnahmeparameter wie in Abb. 4.4 und 4.5), außer verringerte Salzkonzentration von  $50 \mu\text{M}$ .

deformierte schwarze Potential in Abb. 4.6(a) mit tiefen unphysikalischen Minima. Das Potential nach der Korrektur (blau) stimmt sehr gut mit dem theoretisch erwarteten Verlauf (Linie) überein. In Abb. 4.6(b) sind deutliche Abweichungen von  $I(z)$  (blau) vom exponentiellen Verlauf (schwarz) zu sehen. Die Bedingungen (4.9) und (4.10) sind erfüllt (Abb. 4.6(c)).

Messungen auf reflektierenden Oberflächen wie Gold konnten bisher nur mit fluoreszierenden Partikeln durchgeführt werden, wobei das Anregungslicht des evaneszenten Felds herausgefiltert und nur das fluoreszierende Licht mit einer anderen Wellenlänge detektiert wird [Krä02]. Damit gehen zwar die Mehrfachreflexionen weniger in das Signal ein, es treten jedoch andere Probleme auf, wie das Ausbleichen des Fluoreszenzfarbstoffs während der Messung. TIRM-Messungen auf Goldoberflächen sind deshalb besonders interessant, da diese funktionalisiert werden können [Ulm96]. Dabei werden meist organische Mole-

## 4 Hydrodynamische Bestimmung der $I(z)$ -Beziehung

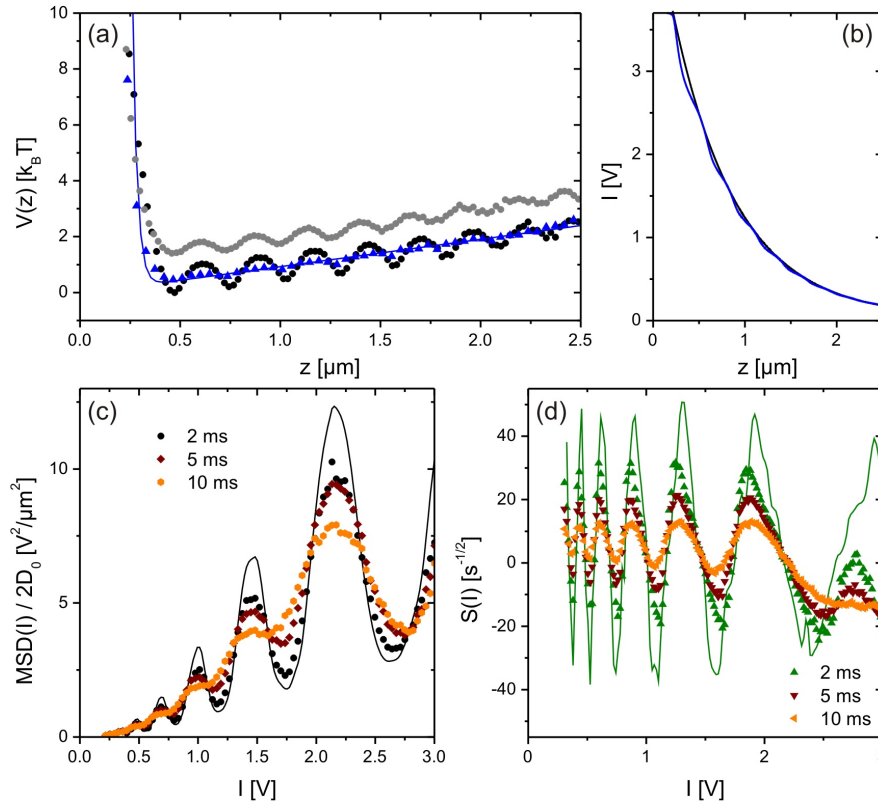
küle in Lösung auf den Film gebracht, die sich selbstständig in Form einer geordneten Monolage an die Goldoberfläche binden („self-assembled monolayers“ SAM). Mit Hilfe der Funktionalisierung lassen sich die Oberflächeneigenschaften über weite Bereiche verändern, was besonders für Anwendungen der Biologie interessant ist. Zusätzlich lassen sich in Goldfilmen in Kontakt mit einem Dielektrikum Oberflächenplasmonen anregend, d. h. Elektronendichteschwankungen, welche entlang der Grenzfläche propagieren. Auch Oberflächenplasmonen besitzen eine exponentiell abklingende Feldkomponente in  $z$ -Richtung. Die resultierende Intensität kann die der Totalreflexion jedoch um das 50-fache übersteigen. Dieser als Feldüberhöhung bezeichnete Effekt macht Oberflächenplasmonen auch für TIRM interessant [Mar93].

### 4.4.4 TIRM mit $\text{TiO}_2$ -Partikeln

Zum Abschluss wird in diesem Abschnitt eine experimentelle Realisierung diskutiert, die höchste Ansprüche an die entwickelte Methode stellt. Neben reflektierenden Oberflächen ist eine Zunahme der Mehrfachreflexionen auch bei reflektierenden Partikeln zu erwarten. Dazu werden reflektierende Metalloxid( $\text{TiO}_2$ )-Partikel mit einem Radius von  $a = 400$  nm untersucht. Bis auf die Salzkonzentration von  $150 \mu\text{M}$  wurden die Parameter der letzten Abschnitte beibehalten. Bei einer sehr großen Eindringtiefe von  $\beta^{-1} = 700$  nm zeigt das Potential nach Auswerten mit exponentiellem  $I(z)$  eine Vielzahl von Oszillationen mit einer Periode von ca. 270 nm, was im Bereich der halben verwendeten Wellenlänge in Wasser ( $\approx 250$  nm) liegt. (schwarzes Potential in Abb. 4.7(a)). Die Korrektur dieses Datensatzes mit der entwickelten Methode erweist sich als aufwendiger, gewährt jedoch zusätzliche Einsichten in die Funktionsweise. So liefert das einmalige Anwenden des Arbeitsablaufs zwar eine hervorragende Übereinstimmung des resultierenden  $I(z)$  mit dem experimentellen  $MSD(I)$  nach Bedingung (4.9), die Oszillationen im Potential werden jedoch nur leicht gedämpft (graues Potential in Abb. 4.7(a)). Transformiert man den Datensatz mit  $I(z)$  und führt den zweiten Abschnitt des Arbeitsablaufs erneut durch, ergibt sich jedoch eine weitere Verbesserung. Nach drei Iterationen erhält man das blaue Potential in Abb. 4.7(a) mit dem zugehörigen  $I(z)$  in Abb. 4.7(b). Interessanterweise erfüllt das finale  $I(z)$  jedoch nicht die Bedingungen (4.9) und (4.10), wie ein Vergleich der durchgezogenen Linien in Abb. 4.7(c) und (d) mit den Symbolen für  $\Delta t = 2$  ms ergibt. Wertet man das experimentelle  $MSD(I)$  und  $S(I)$  mit Zeitschritten von 5 ms und 10 ms aus, ergibt sich eine noch größere Abweichung. Es liegt nahe, die Begründung für die unvollständige Korrektur nach der ersten Iteration im endlichen Zeitschritt zu suchen. So scheinen selbst für  $\Delta t = 2$  ms die Oszillationen in  $MSD(I)$  nicht ausgeprägt genug zu sein. Eine  $I(z)$ -Berechnung auf Basis dieses  $MSD(I)$  führt deshalb zu einer Unterbewertung der Oszillationen und nur zu einer leichten Dämpfung im entsprechend ausgewerteten Potential. Dieser Umstand scheint jedoch durch eine iterative Korrektur kompensiert zu werden, da die Oszillationen in diesem Beispiel nach drei Schritten verschwinden. Es ist zu vermuten, dass eine experimentelle Datenaufnahme und -analyse bei deutlich kleineren Zeitschritten  $MSD(I)$  und  $S(I)$  mit den durchgezogenen Linien in Abb. 4.7(c) und (d) zur Deckung bringt.

Im Unterschied zu den vorigen Beispielen haben die  $\text{TiO}_2$ -Partikel dieses Abschnitts

#### 4 Hydrodynamische Bestimmung der $I(z)$ -Beziehung



**Abbildung 4.7:** TIRM mit  $0.8 \mu\text{m}$   $\text{TiO}_2$ -Partikel. (a) Pseudopotential (schwarz) durch Auswerten mit einem exponentiellen  $I(z)$ , Potential nach der ersten Iteration (grau), Potential nach drei Iterationen (blau) und theoretischer erwarteter Verlauf mit  $\kappa^{-1} = 25 \text{ nm}$  (Linie). (b) Finales (blau) und exponentielles  $I(z)$  (schwarz) für  $\beta^{-1} = 700 \text{ nm}$ . (c) Theoretischer Verlauf von  $MSD(I)$  mit finalem  $I(z)$  (Linie) und experimentelles  $MSD(I)$  für verschiedene Zeitschritte. (d) Theoretischer Verlauf von  $S(I)$  mit finalem  $I(z)$  (Linie) und experimentelles  $S(I)$  für verschiedene Zeitschritte. Für kürzere Zeitschritte ergibt sich eine bessere Übereinstimmung.

einen Radius von lediglich  $400 \text{ nm}$  und eine entsprechend schnellere Dynamik. Erhöht man den Zeitschritt  $\Delta t$ , so wird die abgetastete Distanz  $\Delta z$  größer und die Aussage über die lokalen Eigenschaften an der Startposition verliert an Wert. Es findet auf diese Weise eine Art Mittelung statt, was die Dämpfung der Oszillationen in  $MSD(I)$  und  $S(I)$  erklären kann. Aufgrund des kleineren Diffusionskoeffizienten der  $2.9 \mu\text{m}$  Partikel wird auch klar, warum in den vorigen Beispielen der Zeitschritt von  $2 \text{ ms}$  für eine Iteration genügt.

Ein Fit an das blaue Potential in Abb. 4.7(a) nach Gleichung (2.9) liefert eine Abschirmlänge von  $\kappa^{-1} = 49 \text{ nm}$ , was nicht zum erwarteten Wert der entsprechenden Salzkonzentration passt ( $\kappa^{-1} = 25 \text{ nm}$ ). Dieser Effekt wurde bei  $\text{TiO}_2$ -Partikeln teilweise auch ohne Korrektur bei kurzen Eindringtiefen beobachtet. Erklärbar ist dies durch nicht-ideale Eigenschaften der  $\text{TiO}_2$ -Partikel, die Nahe der Wand relevant werden. Dies kann beispielsweise durch Inhomogenitäten oder Asphärizitäten der Partikel verursacht werden. Da es

#### 4 Hydrodynamische Bestimmung der $I(z)$ -Beziehung

sich bei den verwendeten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln um reine Forschungspartikel handelt [SW06], deren Synthese zum Zeitpunkt der Herstellung noch nicht vollständig optimiert war, sind solche Irregularitäten nicht unwahrscheinlich.

## 5 Einfluss von Rauschen auf die Messung von Kräften

Das Konzept der Kräfte spielt eine zentrale Rolle in unserer Wahrnehmung und Beschreibung der Natur. Die Einführung der Gravitationskraft durch Isaac Newton vereinigte nicht nur die weltliche mit der Himmelsmechanik, sondern ebnete auch den Weg für die wissenschaftlichen und technologischen Durchbrüche des 18. und 19. Jahrhunderts. Der unaufhaltsame Prozess der Miniaturisierung führt heutzutage dazu, dass die Beschreibung von Kräften auf mikroskopischen und nanoskopischen Längenskalen immer größere Bedeutung erlangt. Beispiele reichen von den elastischen Eigenschaften von Biomolekülen [Neu08] oder Kohlenstoff-Nanoröhrchen [Won97] zu elektrodynamischen Casimir-Kräften zwischen mikromechanischen Bauteilen [Cap07]. Unerlässlich zur experimentellen Beschreibung immer kleinerer Systeme war die Entwicklung neuer Methoden zur Messung ultrakleiner Kräfte wie TIRM. Neben dieser technologischen Herausforderung bleibt jedoch zu beachten, dass man gewohnte Methoden zur Kraftmessung in makroskopischen Systemen nicht einfach auf mikroskopische Objekte übertragen kann. Die Ursache hierfür liegt in dem immer vorhandenen thermischen Rauschen, welches die Bewegung kleiner Objekte beeinflusst und sich in einer einfachen Form als Brownsche Bewegung manifestiert. Trotz der unzähligen Experimente zur Kraftmessung in mikroskopischen Systemen wurde der Einfluss des Rauschens noch nicht angemessen berücksichtigt.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass eine für makroskopische Systeme und Nichtgleichgewichtssysteme intuitive Form der Kraftbestimmung im Falle eines positionsabhängigen Diffusionskoeffizienten zu Ergebnissen führt, die leicht falsch interpretiert werden können. Hierzu wird die Situation ausgenutzt, dass sich das System bei TIRM im thermodynamischen Gleichgewicht befindet und über die Bestimmung des Wechselwirkungspotentials eine unabhängige Überprüfung der Kräfte aus der dynamischen Analyse möglich wird. In Abschnitt 5.2 wird, basierend auf der Diskussion der Langevin-Gleichung mit multiplikativem Rauschen (Abschnitt 2.3.2), eine korrigierte Form der Kraftbestimmung eingeführt und der für dieses System korrekte Wert des Parameters  $\alpha$  aus thermodynamischen Grundprinzipien bestimmt. In Abschnitt 5.3 wird die korrigierte Form überprüft. In Abschnitt 5.4 wird schließlich das Verhalten des Korrekturterms für unterschiedliche Partikelradien diskutiert.

## 5.1 Kraftmessung in einem überdämpften System mit thermischem Rauschen

Untersucht man die Bewegung eines in einer Flüssigkeit suspendierten mikroskopischen Objekts, so übersteigen die Reibungskräfte die Trägheitskräfte um mehrere Größenordnungen und die Bewegung ist stark überdämpft (siehe Abschnitt 2.2.1 und 2.3.3). In einem solchen System führt eine konstante externe Kraft  $F$  zu einer konstanten Driftgeschwindigkeit des Partikels  $v_d = F/\gamma$ , wobei  $\gamma$  der Reibungskoeffizient ist. Folglich lässt sich die Kraft  $F$  bestimmen, in dem man die Verschiebung  $\Delta z$  eines Partikels innerhalb des Zeitschritts  $\Delta t$  betrachtet und  $F = \gamma v_d = \gamma \Delta z / \Delta t$  berechnet. Ist die Kraft groß genug, führt dies offensichtlich zu einem eindeutigen Resultat. Sind die externen Kräfte jedoch vergleichbar oder sogar kleiner als die zufällig ausgeübten Kräfte durch die Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen, wird die Kraft  $F$  bei jeder Messung variieren. Diese Streuung der Messergebnisse wird man im einfachsten Fall durch eine Mittelung über eine ausreichende Anzahl von Messungen berücksichtigen. Man berechnet die wirkende Kraft auf das Partikel also mit Hilfe der Vorschrift

$$\bar{F} = \gamma \bar{v}_d, \quad (5.1)$$

wobei  $\bar{v}_d = \frac{1}{\Delta t} \langle \Delta z_j \rangle$  gilt und  $j$  die  $j$ -te Messung beschreibt.

Gleichung (5.1) wird häufig verwendet und bildet die Grundlage zur Messung von Kräften in Nichtgleichgewichtssystemen, beispielsweise wenn eine Bewegung von Kolloiden über eine inhomogene Potentiallandschaft erzwungen wird [Bli07, Sei08] oder Biomoleküle im Nichtgleichgewicht untersucht werden [Neu08]. Gleichung (5.1) gilt jedoch nur, wenn der Diffusionskoeffizient  $D$  des zu untersuchenden Objekts räumlich konstant ist. Ist  $D$  positionsabhängig, wie im Falle eines Kolloids vor einer Wand aufgrund der hydrodynamischen Wechselwirkung, so führt die Anwendung von Gleichung (5.1) zu falschen Ergebnissen. Es ist zu beachten, dass im hier gewählten Experiment  $\gamma$  und  $D$  über die Einstein-Beziehung (2.11) mit  $\gamma = 1/\mu$  direkt miteinander verknüpft sind. Um die Kraft  $\bar{F}$  zu bestimmen, kann man  $\gamma$  also experimentell aus dem mittleren Verschiebungsquadrat (2.10) oder theoretisch über den Partikelradius und die Viskosität des Lösungsmittels bestimmen.

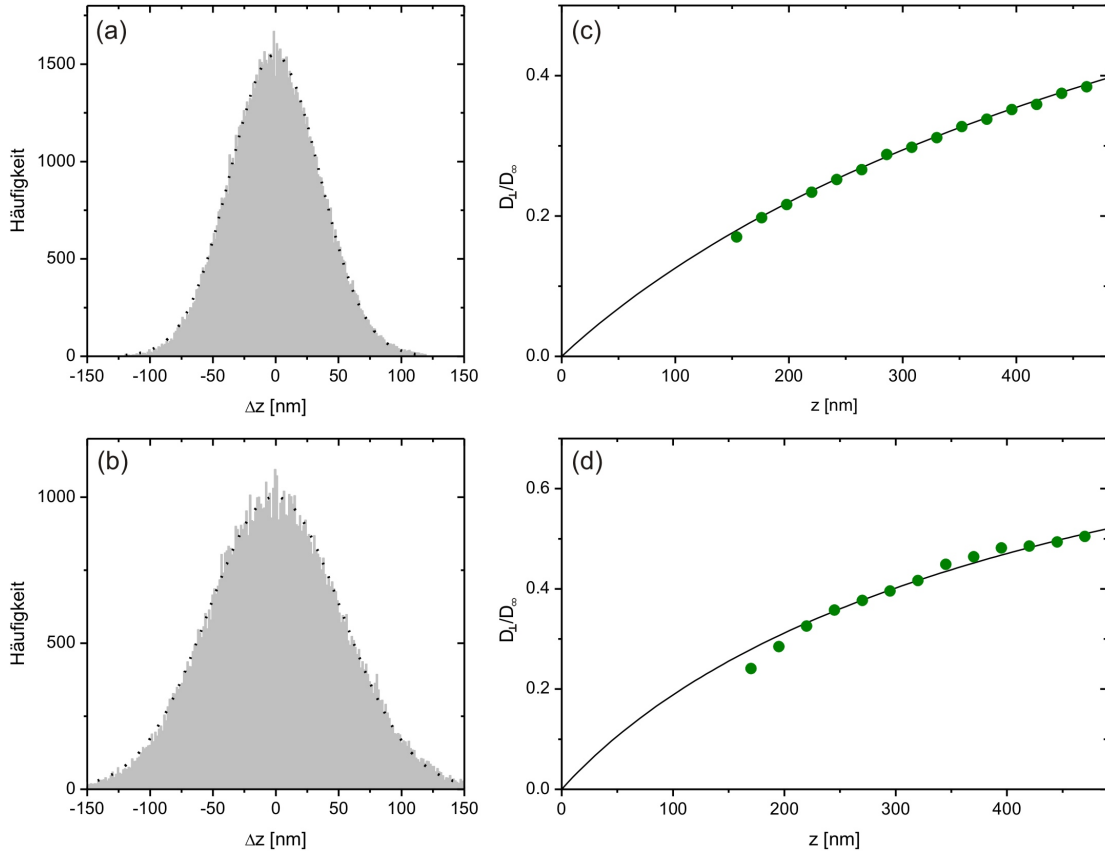
Um zu verdeutlichen, dass Gleichung (5.1) nicht auf ein mikroskopisches System mit positionsabhängigem Diffusionskoeffizienten übertragen werden kann, wird ein  $1.31 \mu\text{m}$  Melamin mit  $\beta^{-1} = 194 \text{ nm}$  und ein  $0.8 \mu\text{m}$   $\text{TiO}_2$  Partikel mit  $\beta^{-1} = 150 \text{ nm}$  vor einer Wand mit TIRM untersucht und die Trajektorie senkrecht zur Wand als Funktion der Zeit bestimmt. In dieser Geometrie ist die Positionsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten sehr einfach realisiert, da diese nicht künstlich erzeugt werden muss, sondern als intrinsische Eigenschaft des Systems angesehen werden kann. Für das Melamin Partikel wurde außerdem eine Korrektur nach der in Kapitel 4 entwickelten Methode vorgenommen.

Die auf das Partikel wirkenden konservativen Kräfte sind theoretisch bekannt und gegeben durch (vgl. Gleichung (2.9))

$$F(z) = \kappa B \exp(-\kappa z) - G_{\text{eff}}, \quad (5.2)$$

## 5 Einfluss von Rauschen auf die Messung von Kräften

d. h. durch die effektive Gewichtskraft  $G_{\text{eff}}$  des Partikels und die elektrostatische Abstoßung von der Wand. Dabei wurde für das Melamin Partikel eine Salzkonzentration von  $300 \mu\text{M}$  gewählt, um eine möglichst kurze Abschirmlänge  $\kappa^{-1} = 18 \text{ nm}$  zu erhalten. Damit ist sichergestellt, dass ab einem Abstand von ca.  $250 \text{ nm}$  nur noch die konstante Gewichtskraft wirkt. Um ein Haften an der Wand zu verhindern, wurde bei der Messung des  $\text{TiO}_2$  Partikels eine geringere Salzkonzentration von  $150 \mu\text{M}$  gewählt. Dies entspricht einer Abschirmlänge von  $\kappa^{-1} = 25 \text{ nm}$ , wodurch die Reichweite der Elektrostatik um ungefähr  $100 \text{ nm}$  vergrößert wird.



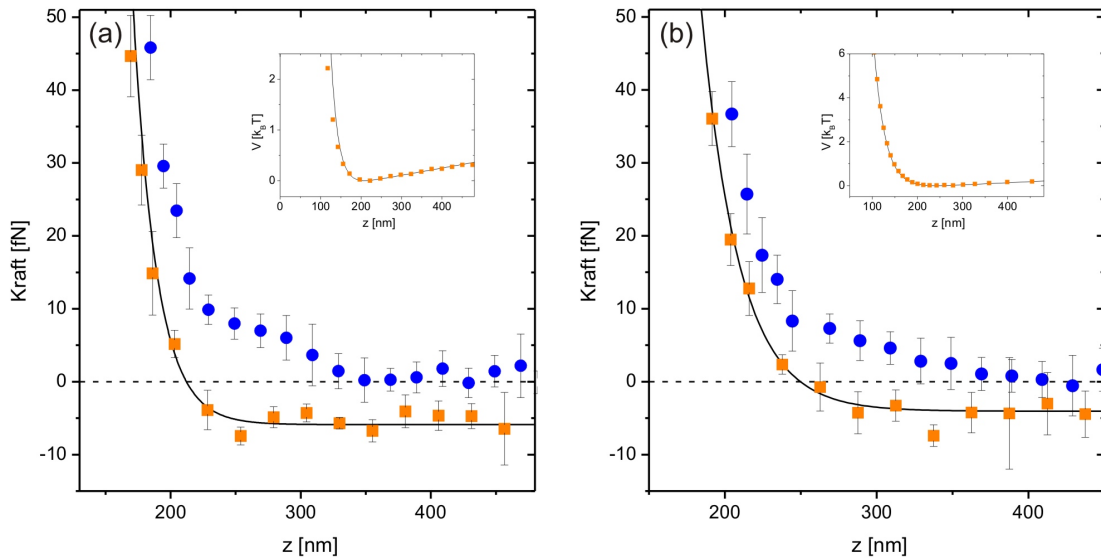
**Abbildung 5.1:** (a,b) Häufigkeitsverteilung der auftretenden  $\Delta z$  für  $\Delta t = 5 \text{ ms}$  bei einem Abstand von  $z = 380 \text{ nm}$  für ein  $1.31 \mu\text{m}$  Melamin (a) und  $0.8 \mu\text{m}$   $\text{TiO}_2$  Partikel (b). Die gepunktete Linie ist eine an die Verteilung angepasste Gauß-Kurve. (c,d) Theoretischer Verlauf (Linie) des Diffusionskoeffizient  $D$  als Funktion der Position  $z$  nach der Brenner-Formel (2.13) (Viskosität von Wasser  $\eta = 0.001 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ) und experimentelle Auswertung (Punkte) mit der bedingten infinitesimalen Varianz (3.13). In beiden Fällen ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Da im hier behandelten Fall mit positionsabhängigen Kräften gearbeitet wird, muss die Mittelung der Driftgeschwindigkeit  $\bar{v}_d$  in Gleichung (5.1) ersetzt werden durch das bedingte Mittel  $\bar{v}_d(z) = \frac{1}{\Delta t} \langle z_{t+\Delta t} - z_t \rangle_{z_t=z}$  ausgehend davon, dass sich das Partikel zur Zeit  $t$  im

## 5 Einfluss von Rauschen auf die Messung von Kräften

Abstand  $z$  befindet (vgl. Abschnitt 3.2.3). Entsprechend muss die bedingte Varianz (3.13) benutzt werden, um den positionsabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D(z)$  zu bestimmen. Dabei muss  $\Delta t$  so klein gewählt werden, dass die Kraft innerhalb des entsprechenden  $\Delta z$  als konstant angenommen werden kann und man eine Gauß-förmige Häufigkeitsverteilung der Verschiebungen  $\Delta z$  erhält. Für die gewählten Systeme ist diese Bedingung für  $\Delta t = 5$  ms erfüllt, wie an Abb. 5.1(a) für Melamin und (b) für  $\text{TiO}_2$  ersichtlich ist. An der Breite der Verteilungen ist außerdem gut zu sehen, dass die Diffusion für das kleinere  $\text{TiO}_2$  Partikel größer ist. Die Auswertung der Trajektorien mit der bedingten Varianz liefert den Verlauf der Diffusionskoeffizienten in Abb. 5.1(b) und (c). Es zeigt sich in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Verlauf nach der Brenner-Formel (2.13) (Linie in Abb. 5.1(b,c)).

Multipliziert man die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}_d(z)$  mit  $\gamma(z) = k_B T / D(z)$ , wobei  $D(z)$  über die Brenner-Formel (2.13) gegeben ist, erhält man die blauen Punkte in Abb. 5.2 ((a) Melamin, (b)  $\text{TiO}_2$ ). Für kurze Abstände ergeben sich große positive Werte für die Kraft  $\bar{F}(z)$  durch die elektrostatische Abstoßung, die aufgrund der kurzen Eindringtiefe  $\kappa^{-1}$  schnell abfällt. Für größere Abstände erhält man einen flachen Verlauf aufgrund der konstanten Gewichtskraft. Diese beträgt für das Melamin-Partikel  $5.9$  fN ( $\rho = 1510$  kg m $^{-3}$ ) bzw.  $4.1$  fN für das  $\text{TiO}_2$ -Partikel ( $\rho = 2540$  kg m $^{-3}$ ).



**Abbildung 5.2:** Kraft  $\bar{F}(z)$  nach Gleichung (5.1) (Punkte) und  $F(z)$  (Quadrate) aus dem Potential im Gleichgewicht (Inset) für (a)  $1.31$   $\mu\text{m}$  Melamin- und (b)  $0.8$   $\mu\text{m}$   $\text{TiO}_2$  Partikel in Wasser. Die Fehlerbalken stehen für  $\pm$  eine Standardabweichung. Die Kraft aus dem Potential stimmt in beiden Fällen gut mit dem erwarteten Verlauf (Linie) überein. Die Auswertung nach Gleichung (5.1) zeigt jedoch eine deutliche Abweichung und liefert ab einem Abstand von  $200$  nm (Melamin) bzw.  $250$  nm ( $\text{TiO}_2$ ) sogar das falsche Vorzeichen der Kraft.

Anders als in den meisten Fällen, in denen Gleichung (5.1) eingesetzt wird, befindet sich das System bei TIRM im thermodynamischen Gleichgewicht. Deshalb ist es möglich, das

Potential  $V(z)$  als Gleichgewichtsgröße unabhängig von der obigen Auswertung zu bestimmen (Inset in Abb. 5.2(a,b)). Berechnet man hieraus die Kraft  $F(z) = -dV(z)/dz$ , ergeben sich die Quadrate in Abb. 5.2(a,b). Basierend auf Grundprinzipien der Thermodynamik im Gleichgewicht, ist dieser Ansatz unabhängig von einer hydrodynamischen Wechselwirkung korrekt, wodurch eine unabhängige Überprüfung der Gültigkeit von Gleichung (5.1) möglich wird. Für das Potential und die Kraft ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten theoretischen Werten (Linien in Abb. 5.2(a,b) und Insets).

Die Kräfte aus der Gleichgewichtsauswertung (Quadrate in Abb. 5.2(a,b)) und der dynamischen Analyse (Punkte) weichen deutlich voneinander ab. Auch wenn die absolute Differenz nur im Bereich von 10 fN liegt, sollte betont werden, dass oberhalb von 200 nm bzw. 250 nm sogar das Vorzeichen der berechneten Kräfte unterschiedlich ist. Wäre das Ergebnis aus der dynamischen Auswertung korrekt, so würde sich in den hier diskutierten Fällen das Partikel überhaupt nicht dauerhaft im messbaren Abstand zur Wand aufhalten, da die Kräfte durchweg positiv sind. Dies ist offensichtlich nicht der Fall und die Anwendung von Gleichung (5.1) führt zu falschen Ergebnissen. Im Folgenden wird die Ursache für diese Abweichungen diskutiert und eine Möglichkeit aufgezeigt, wie Kraftmessungen mit einer dynamischen Analyse interpretiert werden müssen.

## 5.2 Korrektur der Kraftgleichung

Die Abweichungen in Abb. 5.2 können auf das multiplikative Rauschen zurückgeführt werden. Nach der Diskussion der Langevin-Gleichung mit multiplikativem Rauschen (Abschnitt 2.3.2) wird klar, dass bei Gleichung (5.1) zur Berechnung der Kraft der Driftterm  $D'(z)$  als Folge des positionsabhängigen Diffusionskoeffizienten nicht berücksichtigt wird. Mit Gleichung (2.27) und den physikalischen Größen hinter den Abkürzungen  $b(z)$  und  $\sigma(z)$  ((2.31), (2.32)) ergibt sich für die korrekte Driftgeschwindigkeit des Partikels die Form

$$\bar{v}_d(z) \equiv \frac{\bar{F}(z)}{\gamma(z)} = \frac{F(z)}{\gamma(z)} + \alpha \frac{dD(z)}{dz}. \quad (5.3)$$

Von der Kraft  $\bar{F}(z)$  nach Gleichung (5.1) muss also noch der Term  $\alpha\gamma(z)dD(z)/dz$  subtrahiert werden, um die zu den konservativen Wechselwirkungen gehörende Kraft  $F(z)$  zu erhalten. Während sich aus Gleichgewichtsmessungen des Potentials die wirkenden Kräfte eindeutig bestimmen lassen, ist der Wert von  $\alpha$  für die dynamische Analyse nicht *a priori* klar und es gibt mehrere Möglichkeiten, den Korrekturterm zu berücksichtigen. Im Folgenden wird gezeigt, dass speziell für das System eines Brownschen Partikels vor einer Wand im thermodynamischen Gleichgewicht der theoretische Wert von  $\alpha$  bestimmt werden kann, wenn man von der Gültigkeit des Boltzmann-Faktors ausgeht.

### 5.2.1 Fokker-Planck-Gleichung

In vielen Fällen bietet die Langevin-Gleichung nicht den besten Zugang zu einem System, da deren Lösung  $z_t$  nur *eine* beliebige Realisierung der Trajektorie beschreibt. Aussage-

## 5 Einfluss von Rauschen auf die Messung von Kräften

kräftiger ist oft die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(z, t)$ , das Partikel zum Zeitpunkt  $t$  im Abstand  $z$  von der Wand vorzufinden. Die zeitliche Evolution von  $P(z, t)$  wird durch eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung – die sog. Fokker-Planck(FP)-Gleichung – beschrieben. Im Folgenden wird die FP-Gleichung mit Hilfe der Lösung der Langevin-Gleichung hergeleitet und die stationäre Lösung  $P_{\text{stat}}(z)$  bestimmt, welche im nächsten Abschnitt zur Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz benötigt wird.

### Herleitung der Fokker-Planck-Gleichung

Als Ausgangspunkt zur Berechnung der FP-Gleichung für die Wahrscheinlichkeit  $P(z, t)$  dient die sog. Chapman-Kolmogorov-Gleichung

$$P(z, t + dt) = \int dz_0 P(z, t + dt | z_0, t) P(z_0, t). \quad (5.4)$$

Demnach lässt sich  $P(z, t + dt)$  berechnen als Integral über die bedingte Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(z, t + dt | z_0, t)$ , das Partikel zum Zeitpunkt  $t + dt$  am Ort  $z$  zu finden, wenn es zum Zeitpunkt  $t$  am Ort  $z_0$  war, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit  $P(z_0, t)$ , sich gerade bei  $z_0$  aufzuhalten. Die bedingte Wahrscheinlichkeit lässt sich schreiben als [Lau07]

$$P(z, t + dt | z_0, t) = \langle \delta[z - z_{t+dt}] \rangle_{z=z_0}, \quad (5.5)$$

wobei  $\langle \dots \rangle$  eine zeitliche Mittelung darstellt.  $z_{t+dt}$  ist durch die Lösung der Langevin-Gleichung (2.27) gegeben mit  $z_t = z_0$ . Eine Taylor-Entwicklung von Gleichung (5.5) um  $z_0$  liefert

$$P(z, t + dt | z_0, t) = \delta(z - z_0) - \langle dz \rangle_{z=z_0} \frac{\partial}{\partial z} \delta(z - z_0) + \frac{1}{2} \langle (dz)^2 \rangle_{z=z_0} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \delta(z - z_0) + \mathcal{O}((dz)^3). \quad (5.6)$$

Eingesetzt in Gleichung (5.4) und mit den Beziehungen  $\langle dz \rangle_{z=z_0} = [b(z_0) + \alpha \sigma'(z_0) \sigma(z_0)] dt$  bzw.  $\langle (dz)^2 \rangle_{z=z_0} = \sigma(z_0)^2 dt$  (vgl. 2.27) erhält man

$$\begin{aligned} P(z, t + dt) &= \int dz_0 \left[ \delta(z - z_0) - [b(z_0) + \alpha \sigma'(z_0) \sigma(z_0)] dt \frac{\partial}{\partial z} \delta(z - z_0) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sigma(z_0)^2 dt \frac{\partial^2}{\partial z^2} \delta(z - z_0) \right] P(z_0, t) \\ &= P(z, t) - \frac{\partial}{\partial z} [b(z) + \alpha \sigma'(z) \sigma(z)] P(z, t) dt + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \sigma(z)^2 P(z, t) dt \end{aligned}$$

Mit  $[P(z, t + dt) - P(z, t)]/dt = \partial P(z, t)/\partial t$  ergibt dies schließlich die FP-Gleichung

$$\frac{\partial P(z, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\partial}{\partial z} [b(z) + \alpha \sigma'(z) \sigma(z)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \sigma(z)^2 \right] P(z, t). \quad (5.7)$$

## 5 Einfluss von Rauschen auf die Messung von Kräften

Die FP-Gleichung geht für einen verschwindenden Driftterm in die bekannte Diffusionsgleichung über. Die obige Herleitung ist eine spezielle Form der sog. Kramers-Moyal-Entwicklung [Gar04].

### Stationäre Lösung der Fokker-Planck-Gleichung

Da sich das System bei TIRM im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ist vor allem die stationäre Lösung  $P_{\text{stat}}(z)$  der FP-Gleichung von Interesse. Mit der Bedingung  $\partial P(z, t)/\partial t = 0$  erhält man eine Differentialgleichung der Form

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial z} [b(z) + \alpha\sigma'(z)\sigma(z)] P_{\text{stat}}(z) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \sigma(z)^2 P_{\text{stat}}(z) &= 0 \\ -[b(z) + \alpha\sigma'(z)\sigma(z)] P_{\text{stat}}(z) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} \sigma(z)^2 P_{\text{stat}}(z) &= \text{const}, \end{aligned} \quad (5.8)$$

wobei eine Integration über  $z$  ausgeführt wurde. Die linke Seite von Gleichung (5.8) kann als eine Art Wahrscheinlichkeitsstrom interpretiert werden. Da es ein  $z$  geben muss, an dem der Wahrscheinlichkeitsstrom verschwindet, gilt  $\text{const} = 0$  [Ris89]. Mit den Abkürzungen  $\hat{b}(z) = b(z) + \alpha\sigma'(z)\sigma(z)$  und  $q(z) = \frac{1}{2}\sigma(z)^2 P_{\text{stat}}(z)$  ist damit die Differentialgleichung

$$\frac{q'(z)}{q(z)} = \frac{2\hat{b}(z)}{\sigma(z)^2} \quad (5.9)$$

zu lösen. Integration und anschließende Rücksubstitution liefert

$$\begin{aligned} \ln q(z) &= \tilde{N} + \int \frac{2\hat{b}(z)}{\sigma(z)^2} dz \\ q(z) &= N \exp\left(\int \frac{2\hat{b}(z)}{\sigma(z)^2} dz\right) \\ P_{\text{stat}}(z) &= \frac{2N}{\sigma(z)^2} \exp\left(\int \frac{b(z) + \alpha\sigma'(z)\sigma(z)}{\sigma(z)^2} dz\right), \end{aligned} \quad (5.10)$$

wobei  $N$  bzw.  $\tilde{N}$  Integrationskonstanten sind, welche sich aus der Normierung von  $P_{\text{stat}}$  bestimmen lassen. Nun lassen sich die physikalischen Größen für  $b(z)$  und  $\sigma(z)$  einsetzen (Gleichungen (2.31) und (2.32)) und man erhält

$$\begin{aligned}
 P_{\text{stat}}(z) &= \frac{N}{D(z)} \exp \left( \int \frac{-\frac{2D(z)}{k_B T} \frac{\partial V(z)}{\partial z} + 2\alpha D'(z)}{2D(z)} dz \right) \\
 &= \frac{N}{D(z)} \exp \left( -\frac{1}{k_B T} \int \frac{\partial V(z)}{\partial z} dz + \alpha \int \frac{D'(z)}{D(z)} dz \right) \\
 &= \frac{N}{D(z)} \exp \left( -\frac{V(z)}{k_B T} + \alpha \ln D(z) \right) \\
 &= N \exp \left( -\frac{V(z)}{k_B T} + (\alpha - 1) \ln D(z) \right). \tag{5.11}
 \end{aligned}$$

Auch die stationäre Lösung der FP-Gleichung hängt von  $\alpha$  und damit von der gewählten Konvention zur Lösung der Langevin-Gleichung ab.

## 5.2.2 Thermodynamische Konsistenz

Die Tatsache, dass verschiedene gleichberechtigte mathematische Beschreibungen zu unterschiedlichen Lösungen derselben physikalisch relevanten Differentialgleichungen führen, wirft die Frage auf, welche davon die physikalische Realität beschreibt. Dabei erscheint der Parameter  $\alpha$  nicht nur in der Lösung der Langevin-Gleichung als Beschreibung einer einzelnen Trajektorie, sondern auch in der stationären Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_{\text{stat}}(z)$ . Es gibt keinen Grund anzunehmen, dass sich eine der Konventionen für jede Art von System, welches durch stochastische Differentialgleichungen beschrieben wird, als richtig erweist.

Die Thermodynamik im Gleichgewicht erlaubt jedoch eine Bestimmung des korrekten Wertes für  $\alpha$ , denn die stationäre Lösung der FP-Gleichung (5.11) für das klassische System eines Kolloids vor einer Wand muss identisch mit dem Boltzmann-Faktor  $N \exp(-V(z)/k_B T)$  sein. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn der Zusatzterm  $(\alpha - 1) \ln D(z)$  für alle  $D(z)$  verschwindet und die Gleichgewichtsverteilung  $P_{\text{stat}}$  nicht von der dynamischen Größe  $D(z)$  abhängt. Die Gültigkeit der Thermodynamik ist damit nur für die Anti-Itô-Konvention ( $\alpha = 1$ ) gewährleistet.

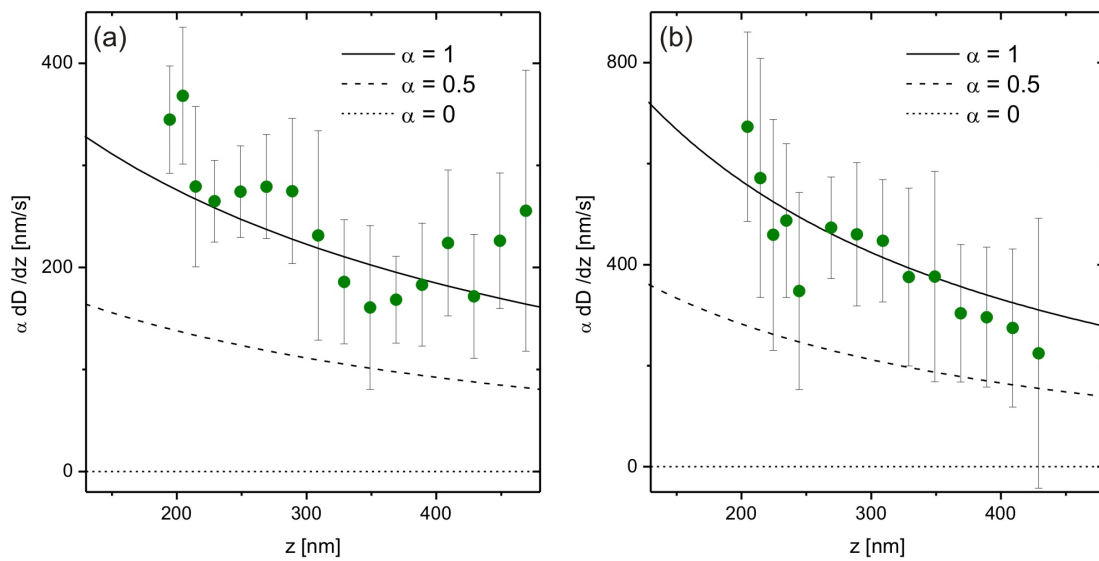
Trotzdem ist es möglich, zur Berechnung die Itô- oder Stratonovich-Konvention zu benutzen, wenn man den Spurious-Drift-Term  $\alpha \sigma'(z) \sigma(z)$  aus der Lösung der Langevin-Gleichung entweder ganz oder zur Hälfte in  $b(z)$  absorbiert (siehe Gleichung (2.27)). Damit erhält man zwar in der physikalischen Langevin-Gleichung (2.30) einen zusätzlichen Driftterm proportional zu  $D'(z)$ , der sich physikalisch nur schwer a priori erklären lässt, jedoch ist damit eine Berechnung mit den etablierten Konventionen  $\alpha = 0$  bzw.  $\alpha = 1/2$  konsistent zur Thermodynamik möglich. Von dieser Möglichkeit wird in dieser Arbeit kein Gebrauch gemacht, in der Fachliteratur ist dies jedoch üblich und kann sich aufgrund der unterschiedlichen mathematischen Eigenschaften der Konventionen als vorteilhaft erweisen (vgl. Abschnitt 2.3.2).

### 5.3 Überprüfung der Anti-Itō-Konvention

Um die korrigierte Form der Kraftgleichung (5.1)

$$F(z) = \gamma(z)\bar{v}_d - \gamma(z)\alpha \frac{dD(z)}{dz} \quad (5.12)$$

mit  $\alpha = 1$  zu überprüfen, wurde die Ableitung des Diffusionskoeffizienten aus der Brenner-Formel (2.13) bestimmt. Die Linien in Abb. 5.3(a) (Melamin) und (b) ( $\text{TiO}_2$ ) zeigen den Verlauf des Korrekturterms für  $\alpha = 0, 0.5$  und 1. Um den Wert von  $\alpha$  für das hier betrach-



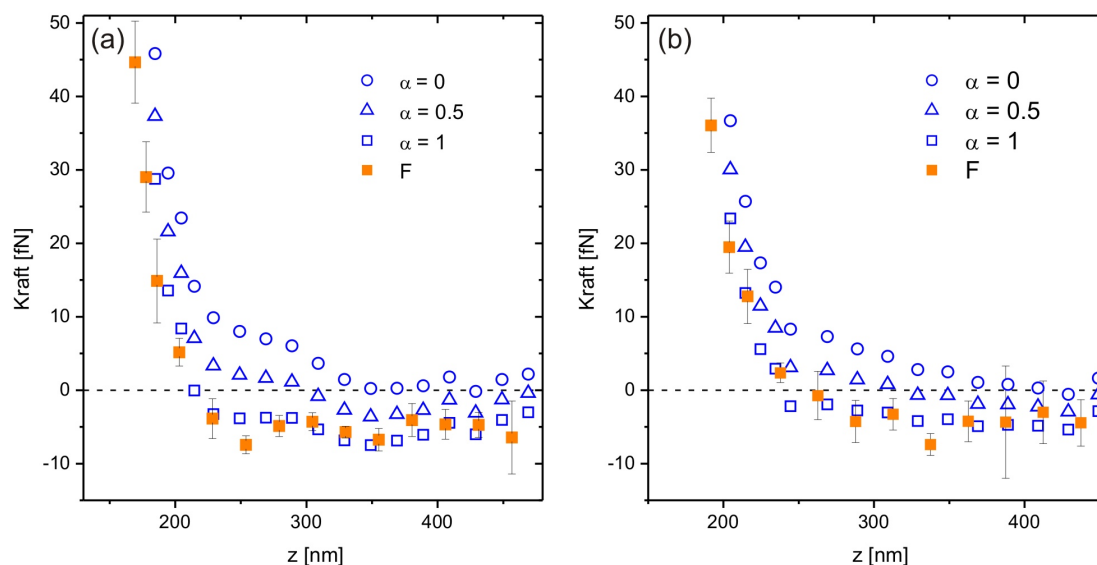
**Abbildung 5.3:** Theoretischer Verlauf des Korrekturterms  $dD(z)/dz$  für verschiedene Werte von  $\alpha$  (Linien) und experimentell bestimmter Verlauf (Punkte) für (a) Melamin und (b)  $\text{TiO}_2$ . Die Fehlerbalken geben  $\pm$  eine Standardabweichung an. Es ergibt sich in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung mit  $\alpha = 1$ .

tete System experimentell zu erhalten, wurde die Differenz gebildet zwischen den Ergebnissen der Gleichgewichtsauswertung und der dynamischen Analyse, d. h.  $(\bar{F}(z) - F(z))/\gamma(z)$  (Punkte in Abb. 5.3(a)). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen des vorigen Abschnitts passen die experimentellen Daten gut zum theoretisch erwarteten Korrekturterm für die Anti-Itō-Konvention  $\alpha = 1$ . Die beiden anderen Konventionen führen zu Abweichungen außerhalb der Fehlerbalken, insbesondere für den Fall, dass der Korrekturterm vernachlässigt wird ( $\alpha = 0$ ). Da die Ortsableitung des Diffusionskoeffizienten weit entfernt von der Wand verschwindet, sind die Unterschiede zwischen den Konventionen nahe der Wand am Größten.

Mit der richtigen Wahl von  $\alpha$  ist es möglich, die Kraft  $\bar{F}(z)$  aus der dynamischen Auswertung zu korrigieren. Abb. 5.4(a) (Melamin) und (b) ( $\text{TiO}_2$ ) zeigt das Ergebnis nach Anwendung von Gleichung (5.12) mit offenen Symbolen für  $\alpha = 0$  (Kreise),  $\alpha = 0.5$

## 5 Einfluss von Rauschen auf die Messung von Kräften

(Dreiecke) und  $\alpha = 1$  (Quadrate). Nur mit der Anti-Itô-Konvention  $\alpha = 1$  erhält man eine Übereinstimmung mit der Kraft  $F(z)$  aus der Gleichgewichtsauswertung (geschlossene Symbole).



**Abbildung 5.4:** Kraft  $\bar{F}(z)$  aus der dynamischen Auswertung, wobei eine Korrektur um den Term  $-\alpha\gamma(z)dD(z)/dz$  für verschiedene Werte für  $\alpha$  berücksichtigt wurde (offene Symbole). Die Anti-Itô-Konvention  $\alpha = 1$  führt zur Übereinstimmung mit der Kraft  $F(z)$  aus der Gleichgewichtsauswertung (geschlossene Symbole). Darstellung für Melamin (a) und  $\text{TiO}_2$  (b).

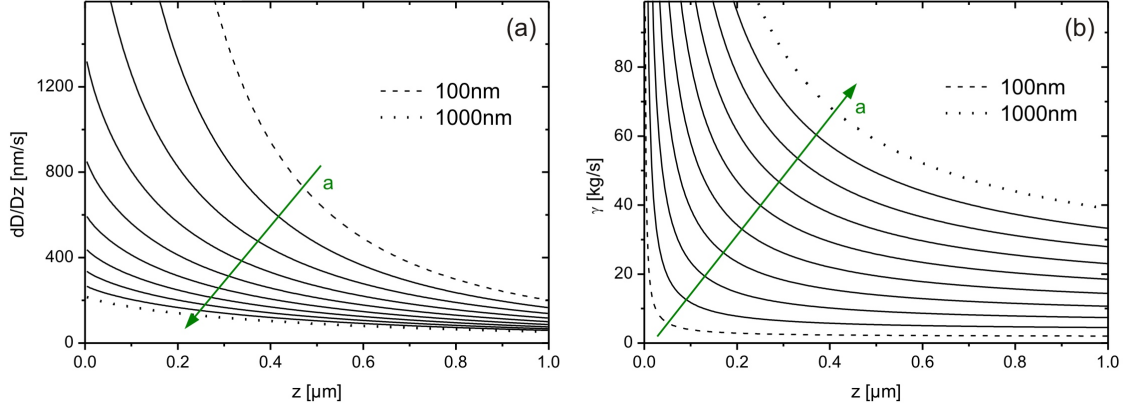
Damit wurde gezeigt, dass der übliche Ansatz zur Messung von Kräften (5.1) für mikroskopische Systeme mit thermischem Rauschen ungültig ist. Existiert ein räumlicher Gradient in der Diffusion, so wird der Einfluss des multiplikativen Rauschens nicht korrekt berücksichtigt und es ergeben sich messbare Unterschiede zum tatsächlichen Verlauf der Kraft, was unabhängig durch die Bestimmung des Potentials als Gleichgewichtsgröße bestätigt werden konnte. Die Berücksichtigung des multiplikativen Rauschens in Form des Korrekturterms in Gleichung 5.12 liefert einen Verlauf der Kraft, der mit dem Resultat aus der Gleichgewichtsauswertung übereinstimmt.

### 5.4 Abhängigkeit des Korrekturterms vom Partikelradius

In diesem Abschnitt wird anhand der Brenner-Formel (2.13) bzw. der Näherungsformel (2.14) abgeschätzt, wie sich der Korrekturterm mit dem Partikelradius verhält. Dabei wird explizit auf die Unterschiede zwischen dem Korrekturterm zur mittleren Driftgeschwindigkeit  $dD/dz$  und der entsprechenden Korrektur zur Kraft  $\gamma dD/dz$  eingegangen. Der Vorteil der Näherungsformel besteht darin, dass sich für alle interessanten Formen des Korrekturterms recht übersichtliche analytische Ausdrücke angeben lassen.

## 5 Einfluss von Rauschen auf die Messung von Kräften

Abb. 5.5(a) zeigt den Verlauf des Korrekturterms zur mittleren Driftgeschwindigkeit  $dD/dz$  für Partikelradien von 100 nm bis 1000 nm in 100 nm Schritten. Der Pfeil deutet die



**Abbildung 5.5:** Verhalten von  $dD/dz$  und  $\gamma(z)$  für verschiedene Partikelradien. (a) Der Korrekturterm  $dD/dz$  wächst für kleinere Partikelradien und erreicht seinen maximalen Wert  $D_0/a$  bei  $z = 0$ . (b) Der Reibungskoeffizient  $\gamma(z)$  wächst mit dem Partikelradius und zeigt damit ein gegensätzliches Verhalten zu  $dD/dz$ .

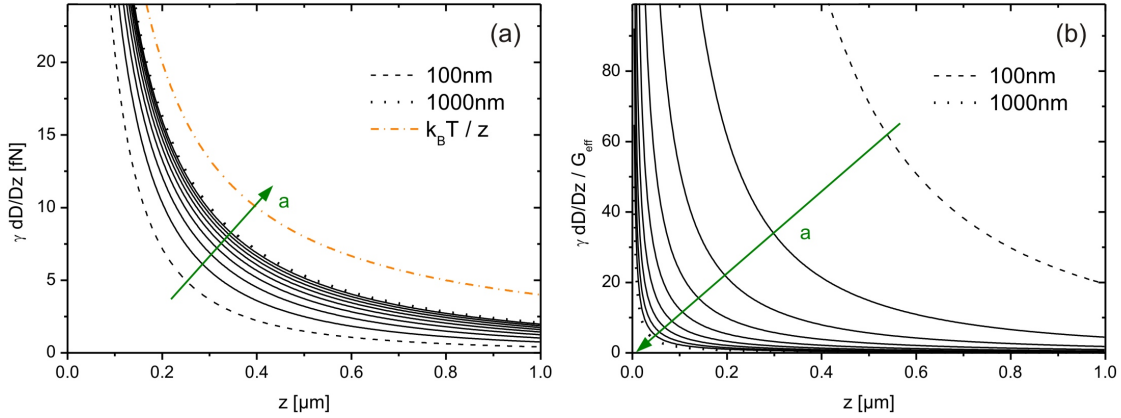
Richtung wachsender Partikelradien an. Hierzu wurde die Summe der exakten Brenner-Formel (2.13) bis zum 10. Glied berücksichtigt und die Ableitung numerisch bestimmt. Es ist offensichtlich, dass der Korrekturterm zur mittleren Driftgeschwindigkeit für kleinere Partikel stark zunimmt. Ein Vernachlässigen des Korrekturterms führt für kleine Partikel mit wenigen hundert nm Radius nahe der Wand leicht zu Fehlern von mehreren  $\mu\text{m/s}$ . Der Wert wächst für  $z \rightarrow 0$  schnell an, bleibt jedoch auch bei  $z = 0$  endlich aufgrund der endlichen Steigung von  $D(z)$  bei verschwindendem Abstand. Mit Hilfe der Näherungsformel (2.14) erhält man für den Wert des Korrekturterms bei  $z = 0$

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{dD(z)}{dz} = \lim_{z \rightarrow 0} \frac{D_0(a z^{-2} + 0.2 z^{-1})}{(a z^{-1} + 0.2 \ln(a z^{-1}) + 0.9712)^2} = \frac{D_0}{a} \quad (5.13)$$

durch Betrachten der führenden Ordnungen in Zähler und Nenner. Der größte Wert des Korrekturterms  $dD/dz$  bei  $z = 0$  wächst also für kleinere Partikelradien  $a$  mit  $D_0/a \propto 1/a^2$ .

Um den Einfluss des Partikelradius auf den Fehler bei der Messung der Kraft zu untersuchen, muss zunächst das Verhalten von  $\gamma(z)$  bekannt sein. Abb. 5.5(b) zeigt den Verlauf des Reibungskoeffizienten  $\gamma(z) = k_B T / D(z)$  für die gleichen Teilchenradien wie in Abb. 5.5(a). Für  $z \rightarrow 0$  divergiert  $\gamma(z)$  unabhängig vom Partikelradius, da die Diffusion des Partikels zum Erliegen kommt. Der Wert für  $z > 0$  wächst jedoch im Gegensatz zum Driftterm  $dD/dz$  mit dem Partikelradius, wie durch die Pfeilrichtung angedeutet wird. Bei der Multiplikation der beiden Terme zur Bestimmung des Korrekturterms der Kraftgleichung verhalten sich die beiden Faktoren demnach konkurrierend. Tatsächlich führt diese Konkurrenz dazu, dass der absolute Wert des Korrekturterms der Kraftgleichung  $\gamma dD/dz$  mit kleinerem Partikelradius fällt, wie in Abb. 5.6(a) gezeigt. Dies bedeutet, dass für kleinere Partikel der

## 5 Einfluss von Rauschen auf die Messung von Kräften



**Abbildung 5.6:** (a) Verhalten des Korrekturterms zur Kraftgleichung. Es ergibt sich eine Divergenz für  $z = 0$  und ein Anwachsen mit dem Partikelradius. Der Korrekturterm sättigt jedoch und erreicht einen maximalen Verlauf  $k_B T / z$  (gestrichelpunktete Linie). (b) Korrekturterm zur Kraftgleichung bezogen auf die Gewichtskraft des Partikels als intrinsische Kraftskala. Der Einfluss des multiplikativen Rauschens wächst stark mit sinkendem Radius und erreicht für kleine Partikel auch weit entfernt von der Wand beträchtliche Werte.

absolute Fehler der Kraftmessung bei Vernachlässigung des Korrekturterms kleiner wird, obwohl der Fehler bei der Ermittlung der mittleren Driftgeschwindigkeit wächst. Allgemein fällt die Abhängigkeit vom Partikelradius für den Korrekturterm der Kraft geringer aus als für den Korrekturterm der Driftgeschwindigkeit. So unterscheiden sich die Werte für  $a = 100\text{ nm}$  und  $a = 1000\text{ nm}$  bei  $dD/dz$  und  $z = 400\text{ nm}$  um einen Faktor 9, während sich für  $\gamma dD/dz$  nur ein Faktor 3 ergibt. Die Korrektur der Kraftgleichung wird jedoch aufgrund der Divergenz für kleine Abstände zur Wand deutlich relevanter als die Korrektur zur Driftgeschwindigkeit.

Der Verlauf der Linien für Partikelradien zwischen  $100\text{ nm}$  und  $1000\text{ nm}$  lässt vermuten, dass es für große Radien zu einer Sättigung der Abhängigkeit kommt. Tatsächlich lässt sich über die Näherungsformel (2.14) der maximale absolute Fehler in der Kraftmessung bestimmen. Man erhält

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \gamma(z) \frac{dD(z)}{dz} = \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{k_B T (a z^{-2} + 0.2 z^{-1})}{a z^{-1} + 0.2 \ln(a z^{-1}) + 0.9712} = \frac{k_B T}{z}. \quad (5.14)$$

Dieser Verlauf ist als gestrichelpunktete Linie in Abb. 5.6(a) eingezeichnet und ist in der gewählten Skala nicht zu unterscheiden vom Verlauf für ein Partikel mit  $a = 50\text{ }\mu\text{m}$ . Oberhalb dieser Partikelgröße wächst der absolute Fehler bei der Kraftmessung nicht mehr an. Es sei angemerkt, dass der Korrekturterm der Kraftgleichung unabhängig von den Eigenschaften des Lösungsmittels ist. Der maximale Fehler ist zudem bis auf die Temperatur unabhängig von den Eigenschaften des gesamten Systems und gilt damit für alle Systeme, die sich durch eine Langevin-Gleichung mit multiplikativem Rauschen beschreiben lassen.

Außer des absoluten Werts des Korrekturterms bietet sich die Untersuchung einer relati-

## 5 Einfluss von Rauschen auf die Messung von Kräften

ven Größe an. Abb. 5.6(b) zeigt den Verlauf des Korrekturterms im Verhältnis zur effektiven Gewichtskraft des Partikels. Diese Größe wächst beträchtlich mit kleinerem Partikelradius. So würde ein Vernachlässigen des Korrekturterms für ein Partikel mit  $a = 100$  nm bei einem Abstand zur Wand von  $z = 400$  nm zu einem Fehler in der Kraftmessung führen, welcher die effektive Gewichtskraft des Partikels um das hundertfache übersteigt.

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind unter anderem für die Biologie interessant. So entspricht Abb. 5.6 beispielsweise dem möglichen Fehler bei der Bestimmung von Kräften auf Lysosomen in eukaryotischen Zellen, die eine Größe zwischen 100 nm und 1000 nm erreichen [Alb02], wobei  $z$  den Abstand zur Zellwand beschreibt. Die im Vergleich zu Wasser um den Faktor 1.5 größere Viskosität<sup>1</sup> des Zytoplasmas spielt aus genannten Gründen keine Rolle für die Korrektur der Kraftgleichung. Die Werte für die Korrektur der mittleren Driftgeschwindigkeit in Abb. 5.5 müssen jedoch mit dem Faktor 2/3 multipliziert werden.

---

<sup>1</sup>Diese ist beispielsweise aus Messungen mit zeitaufgelöster Spektroskopie von fluoreszierenden Proteinen im Zytoplasma bekannt [Swa97].

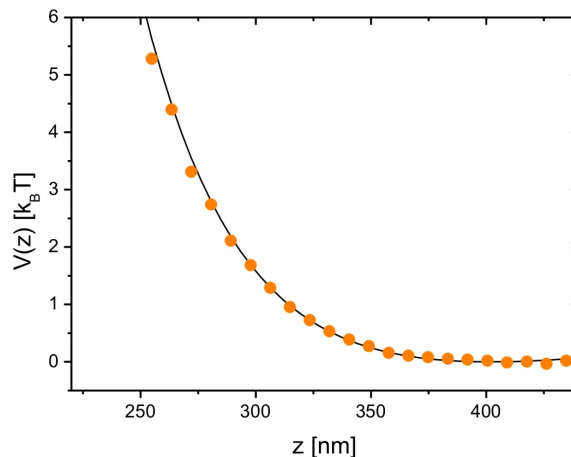
## 6 Zusammenfassung und Ausblick

TIRM ist eine Methode, um das Wechselwirkungspotential zwischen einem einzelnen Partikel und einer Wand mit einer Auflösung im fN-Bereich zu messen. Bis jetzt war die Anwendung dadurch limitiert, dass die Relation zwischen Streuintensität und Abstand des Partikels von der Wand  $I(z)$  *a priori* bekannt sein musste. Der angenommene exponentielle Verlauf kann nur für kurze Eindringtiefen und eine transparente, schwach reflektierende Grenzfläche sichergestellt werden, was den Einsatzbereich von TIRM bisher auf recht spezielle Systeme beschränkt hat. In dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, um  $I(z)$  experimentell zu bestimmen, wobei die Kenntnis über die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Partikel und Wand ausgenutzt wird.  $I(z)$  kann dabei eine beliebige, streng monotone Funktion sein, in die insbesondere keinerlei Annahmen zur Form des Potentials  $V(z)$  eingehen. Die bisher bei TIRM problematische Größe des absoluten Partikel-Wand-Abstands wird unmittelbar ohne zusätzliche Messung und Eingriff in das System erhalten.

Die Methode wurde angewendet auf TIRM-Messungen mit großer Eindringtiefe, wodurch die Lücke zwischen Messungen nahe der Oberfläche und im Volumen geschlossen werden kann. Die neue Methode funktioniert sogar vor einer reflektierenden Gold-Oberfläche bzw. mit reflektierenden  $\text{TiO}_2$ -Partikeln und schafft damit Anwendungen im Bereich der Plasmonik und Biologie. Tatsächlich sollten sich TIRM Messungen unter Ausnutzung von Oberflächenplasmonen auf metallbedampften Substraten durchführen lassen. Die dabei auftretende Feldüberhöhung wird es möglich machen, sehr kleine Laserintensitäten zu verwenden und damit den Wärmeeintrag in den Metallfilm zu minimieren. Der Verlauf von  $I(z)$  ist dabei nicht-trivial, da die Plasmonresonanz durch die Annäherung des Partikels gestört wird. Zum Ende dieser Arbeit war es noch möglich, erste TIRM Messungen unter Anregung von Oberflächenplasmonen auf 50 nm goldbeschichteten LaSF9-Substraten durchzuführen. Abb. 6.1 zeigt das Potential eines 4.3  $\mu\text{m}$  PS-Partikels (Punkte) und den erwarteten theoretischen Verlauf mit einer Abklinglänge von  $\kappa^{-1} = 43$  nm bei einer NaCl-Konzentration von 50  $\mu\text{m}$  (Linie), wobei sich eine gute Übereinstimmung ergibt. Die Eindringtiefe von  $\beta^{-1} \approx 100$  nm liegt in einem Bereich, den man für ein ungestörtes Plasmonfeld erwartet [Rae88]. Aufgrund der kurzen Eindringtiefe ist der gravitative Ast des Potentials bei dieser Messung nicht zugänglich. Typische Abschirmlängen in biologischen Systemen liegen jedoch im Bereich von 1 nm und die elektrostatische Abstoßung klingt entsprechend schnell ab. Unter diesen Bedingungen könnte das System sterisch stabilisiert werden. Durch die kurze Eindringtiefe können vor allem kurzreichweitige Wechselwirkungen mit hoher Ortsauflösung untersucht werden.

Die in dieser Arbeit entwickelte Möglichkeit, mit extrem hoher Kraft- und Ortsauflösung Wechselwirkungen mit goldbeschichteten Oberflächen zu bestimmen, prädestiniert die erweiterte TIRM-Methode für die präzise Untersuchung von repulsiven elektromagne-

## 6 Zusammenfassung und Ausblick



**Abbildung 6.1:** Experimentell bestimmtes Potential eines  $4.3\ \mu\text{m}$  PS-Partikels über einem  $50\ \text{nm}$  Goldfilm auf LaSF9-Substrat unter Plasmon-Resonanz (Punkte) und theoretisch erwarteter Verlauf (Linie) mit  $\kappa^{-1} = 43\ \text{nm}$  ( $50\ \mu\text{M}$  NaCl).

tischen Casimir-Kräften. Diese Kräfte treten nur für spezielle Materialkombinationen auf (z. B. Gold–Brombenzol–Silica [Mun09]) und könnten in Zukunft eingesetzt werden, um das irreversible Haften mikromechanischer Bauteile aneinander zu verhindern.

Als Parameter wird bei dieser neuen Methode ausschließlich der Partikel-Radius benötigt, welcher in der Regel mit hoher Genauigkeit bekannt ist und auch *in situ* gemessen werden kann [Bev00]. Die zweite Bedingung eines monotonen Verlaufs von  $I(z)$  kann beispielsweise für ein reflektierendes Partikel vor einer reflektierenden Wand verletzt sein. Die Methode kann für einen solchen Fall prinzipiell erweitert werden, indem die Information zweier nicht-monotoner Signale verwendet wird, z. B. die Streusignale zweier evaneszenten Felder mit unterschiedlicher Wellenlänge [Her08b]. Es ist zu sagen, dass die Methode an ihre natürlichen Grenzen stößt, wenn die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen Partikel und Wand durch die Brenner-Formel (2.13) nicht korrekt beschrieben wird. Dies kann beispielsweise eintreten, wenn die in Abschnitt (2.2.2) angenommenen Randbedingungen verletzt sind oder bei der Messung von Verarmungskräften, wenn die kleineren Partikel die hydrodynamische Wechselwirkung beeinflussen. Um die Methode in solchen Fällen anzuwenden, muss die Brenner-Formel ersetzt werden durch den korrekten Verlauf von  $D(z)$ .

Da die Bedingungen (4.9) und (4.10) nur durch das korrekte  $I(z)$  erfüllt sind, erlauben sie eine Konsistenzprüfung auch in den Fällen, bei denen ein exponentielles  $I(z)$  angenommen werden kann. Die Kontrolle der beiden Bedingungen auch bei der klassischen Auswertung der TIRM-Daten (siehe 3.2.1) vermeidet Fehler in der Wahl gewisser Parameter, wie die Intensität bei Kontakt mit der Wand  $I_0$  oder der Hintergrundintensität  $b$ . Mit dem vorgeschlagenen Arbeitsablauf zur Bestimmung von  $I(z)$  ist es im Prinzip möglich, die Auswertung von TIRM-Daten komplett zu automatisieren. Dies könnte den Grundstein legen für eine weite Verbreitung von TIRM, beispielsweise im Bereich der Biologie,

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

wo automatisierte Analysetechniken bevorzugt werden.

Die Methode kann immer dann zur Bestimmung der Intensitäts-Abstands-Relation  $I(z)$  eingesetzt werden, wenn verlässliche Informationen über die hydrodynamische Wechselwirkung vorliegen, während die Streueigenschaften nicht genau bekannt sind. In vielen Fällen sind analytische Beziehungen für die hydrodynamische Wechselwirkung eines überdämpften Brownschen Partikels in einfachen Geometrien bekannt, während für die Bestimmung der Streueigenschaften aufwendige numerische Rechnungen durchgeführt werden müssen. Als Grenzfall könnte sich die Methode auch beim Photonic Force Microscope (PFM) als nützlich erweisen. Dieses wird zwar weit entfernt von der Oberfläche verwendet, aber die Methode arbeitet auch unter der Bedingung, dass der Diffusionskoeffizient konstant ist. Unter bestimmten experimentellen Bedingungen – beispielsweise wenn statt dem vorwärts das rückwärts gestreute Licht analysiert wird – kann es notwendig werden, die Intensitäts-Abstands-Relation experimentell zu bestimmen [Vol07a].

Im zweiten Teil der Arbeit wurde gezeigt, dass in Experimenten zur Kraftmessung mit dynamischen Methoden der Einfluss des thermischen Rauschens nicht vernachlässigt werden kann, wenn ein räumlicher Gradient der Diffusion vorliegt. Hierzu wurden Messungen an Partikeln mit unterschiedlichem Material und unterschiedlichem Radius gezeigt. Die TIRM-Messmethode wurde dabei bis an die Grenzen des Auflösungsvermögens ausgereizt, um die verschiedenen Beiträge von konservativen und hydrodynamischen Kräften sowie vom Rauschen identifizieren zu können. Da der Diffusionskoeffizient nur weit entfernt von jeglicher Grenzfläche als konstant angenommen werden kann, sind die vorgelegten Ergebnisse für eine Vielzahl von Experimenten relevant. Das Vernachlässigen des Korrekturterms führt zu messbaren Abweichungen der Kräfte vom erwarteten Wert, wobei sogar ein falsches Vorzeichen erhalten werden kann. Aus der Brenner-Formel für den Verlauf des Diffusionskoeffizienten folgt, dass der absolute Wert des Korrekturterms zur Kraftgleichung mit dem Radius steigt, obwohl der Korrekturterm zur mittleren Driftgeschwindigkeit mit dem Radius fällt. Bezieht man die Korrektur jedoch auf die effektive Gewichtskraft als intrinsische Kraftskala des Systems, ergibt sich ein schnelles Anwachsen des Korrekturterms mit sinkendem Partikelradius.

Auch wenn die intrinsische Ambivalenz eines stochastischen Integrals mathematisch ohne Probleme ist, wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass sich die Unterschiede in den physikalischen Aussagen tatsächlich experimentell messen lassen. Dies könnte Auswirkungen haben für Methoden zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften von DNA, wobei ein DNA-Molekül an einer Wand und einem kolloidalen Partikel befestigt wird [Str96].

Der korrekte Wert des rauschinduzierten Korrekturterms hängt im Allgemeinen vom betrachteten System ab [Kli90]. Es wird deshalb nicht versucht, den „richtigen“ Wert des Korrekturterms für alle Systeme vorherzusagen. Die vorgestellte Zugang könnte jedoch den Weg frei machen für ähnliche Untersuchungen in anderen Bereichen von den Wirtschafts- und Finanzwissenschaften über die Atmosphärenphysik bis hin zur Neurophysiologie, wo ebenfalls stochastische Differentialgleichungen eingesetzt werden, um das Wechselspiel zwischen Determinismus und Zufall zu modellieren.

# Literaturverzeichnis

- [Alb02] B. Alberts, D. Bray und J. Lewis. *Molecular Biology of the Cell*. Taylor & Francis, 2002.
- [Ash70] A. Ashkin. *Acceleration and trapping of particles by radiation pressure*. Phys. Rev. Lett., **24** (1970) 156.
- [Ash86] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm und S. Chu. *Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles*. Opt. Lett., **11** (1986) 288.
- [Bec99] C. Bechinger, D. Rudhardt, P. Leiderer, R. Roth und S. Dietrich. *Understanding depletion forces beyond entropy*. Phys. Rev. Lett., **83** (1999) 3960.
- [Beh03] S. Behrens, J. Plewa und D. Grier. *Measuring a colloidal particle's interaction with a flat surface under nonequilibrium conditions*. The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics, **10** (2003) 115.
- [Bev99] M. A. Bevan und D. C. Prieve. *Direct measurement of retarded van der Waals attraction*. Langmuir, **15** (1999) 7925.
- [Bev00] M. A. Bevan und D. C. Prieve. *Hindered diffusion of colloidal particles very near to a wall: Revisited*. J. Chem. Phys., **113** (2000) 1228.
- [Bev02] M. A. Bevan und P. J. Scales. *Solvent quality dependent interactions and phase behavior of polystyrene particles with physisorbed PEO-PPO-PEO*. Langmuir, **18** (2002) 1474.
- [Bli05] V. Blicke, D. Babić und C. Bechinger. *Evanescent light scattering with magnetic colloids*. Appl. Phys. Lett., **87** (2005) 101102.
- [Bli07] V. Blicke, T. Speck, C. Lutz, U. Seifert und C. Bechinger. *Einstein relation generalized to nonequilibrium*. Phys. Rev. Lett., **98** (2007) 210601.
- [Bre61] H. Brenner. *The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface*. Chemical Engineering Science, **16** (1961) 242.
- [Cap07] F. Capasso, J. Munday, D. Iannuzzi und H. Chan. *Casimir forces and quantum electrodynamic torques: Physics and nanomechanics*. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, **13** (2007) 400.

## Literaturverzeichnis

- [Cas48] H. G. B. Casimir. *On the attraction between two perfectly conducting plates*. Proc. K. Ned. Akad. Wet., **60** (1948) 793.
- [Che79] H. Chew, D.-S. Wang und M. Kerker. *Elastic scattering of evanescent electromagnetic waves*. Appl. Opt., **18** (1979) 2679.
- [Cox67] R. G. Cox und H. Brenner. *The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface—II Small gap widths, including inertial effects*. Chemical Engineering Science, **22** (1967) 1753.
- [CT07] M. D. Carbajal-Tinoco, R. Lopez-Fernandez und J. L. Arauz-Lara. *Asymmetry in colloidal diffusion near a rigid wall*. Phys. Rev. Lett., **99** (2007) 138303.
- [Dag02] R. Dagastine. *Persönliche Mitteilung*. University of Melbourne, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, (2002).
- [Dao99] M. Daoud und C. E. Williams. *Soft Matter Physics*. Springer, 1999.
- [Der41] B. Derjaguin und L. Landau. *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*. Progress in Surface Science, **43** (1941) 30.
- [Dho03] J. Dhont. *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier Science B.V., 2003.
- [Duc92] W. A. Ducker, T. J. Senden und R. M. Pashley. *Measurement of forces in liquids using a force microscope*. Langmuir, **8** (1992) 1831.
- [Ein05] A. Einstein. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Annalen der Physik, **322** (1905) 549.
- [Gam09] A. Gambassi, A. Maciolek, C. Hertlein, U. Nellen, L. Helden, C. Bechinger und S. Dietrich. *Critical casimir effect in classical binary liquid mixtures*. arXiv:0908.1795v1 [cond-mat.soft], (2009).
- [Gar04] C. W. Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods*. Springer, 2004.
- [Ghi93] L. P. Ghislain und W. W. Webb. *Scanning-force microscope based on an optical trap*. Opt. Lett., **18** (1993) 1678.
- [Gol67] A. J. Goldman, R. G. Cox und H. Brenner. *Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall—I motion through a quiescent fluid*. Chemical Engineering Science, **22** (1967) 637.
- [Grü01] H. H. v. Grünberg, L. Helden, P. Leiderer und C. Bechinger. *Measurement of surface charge densities on brownian particles using total internal reflection microscopy*. J. Chem. Phys., **114** (2001) 10094.

## Literaturverzeichnis

- [Hel03a] L. Helden. *Untersuchung von Partikel-Wand-Wechselwirkungen mit evaneszenter Lichtstreuung*. Dissertation, Universität Konstanz, 2003.
- [Hel03b] L. Helden, R. Roth, G. H. Koenderink, P. Leiderer und C. Bechinger. *Direct measurement of entropic forces induced by rigid rods*. Phys. Rev. Lett., **90** (2003) 048301.
- [Hel06] L. Helden, E. Eremina, N. Riefler, C. Hertlein, C. Bechinger, Y. Eremin und T. Wriedt. *Single-particle evanescent light scattering simulations for total internal reflection microscopy*. Appl. Opt., **45** (2006) 7299.
- [Her08a] C. Hertlein, L. Helden, A. Gambassi, S. Dietrich und C. Bechinger. *Direct measurement of critical casimir forces*. Nature, **451** (2008) 172.
- [Her08b] C. Hertlein, N. Riefler, E. Eremina, T. Wriedt, Y. Eremin, L. Helden und C. Bechinger. *Experimental verification of an exact evanescent light scattering model for TIRM*. Langmuir, **24** (2008) 1.
- [Isr78] J. N. Israelachvili und G. E. Adams. *Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0–100 nm*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1, **74** (1978) 975.
- [Isr91] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1991.
- [Itō65] K. Itō und H. P. J. McKean. *Diffusion Processes and their Sample Paths*. Springer, 1965.
- [Jet89] G. Jetschke. *Mathematik der Selbstorganisation*. Friedr. Vieweg & Sohn, 1989.
- [Jin08] F. Jin, X. J. Gong, J. Ye und T. Ngai. *Direct measurement of the nanobubble-induced weak depletion attraction between a spherical particle and a flat surface in an aqueous solution*. Soft Matter, **4** (2008) 968.
- [Kli90] Y. L. Klimontovich. *Ito, Stratonovich and kinetic forms of stochastic equations*. Physica A: Statistical and Theoretical Physics, **163** (1990) 515.
- [Krä02] A. Kränz. *Evaneszente Lichtstreuung mit kolloidalen Suspensionen*. Diplomarbeit, Universität Konstanz, 2002.
- [Lan08] P. Langevin. *Sur la théorie du mouvement brownien*. C. R. Acad. Sci. (Paris), **146** (1908) 530.
- [Lan01] P. Lancon, G. Batrouni, L. Lobry und N. Ostrowsky. *Drift without flux: Brownian walker with a space-dependent diffusion coefficient*. Europhysics Letters, **54** (2001) 28.
- [Lau07] A. W. C. Lau und T. C. Lubensky. *State-dependent diffusion: Thermodynamic consistency and its path integral formulation*. Phys. Rev. E, **76** (2007) 011123.

## Literaturverzeichnis

- [Lif56] E. M. Lifshitz. *The theory of molecular attractive forces between solids*. Soviet Phys. JETP (Engl. Transl.), **2** (1956) 73.
- [Liu95] C. Liu, T. Kaiser, S. Lange und G. Schweiger. *Structural resonances in a dielectric sphere illuminated by an evanescent wave*. Optics Communications, **117** (1995) 521.
- [Mar93] O. Marti, H. Bielefeldt, B. Hecht, S. Herminghaus, P. Leiderer und J. Mlynek. *Near-field optical measurement of the surface plasmon field*. Optics Communications, **96** (1993) 225.
- [Mar08] U. M. B. Marconi, A. Puglisi, L. Rondoni und A. Vulpiani. *Fluctuation-dissipation: Response theory in statistical physics*. Physics Reports, **461** (2008) 111.
- [McK05] C. T. McKee, S. C. Clark, J. Y. Walz und W. A. Ducker. *Relationship between scattered intensity and separation for particles in an evanescent field*. Langmuir, **21** (2005) 5783.
- [Mie08] G. Mie. *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. Annalen der Physik, **330** (1908) 377.
- [Mun09] J. N. Munday, F. Capasso und V. A. Parsegian. *Measured long-range repulsive Casimir-Lifshitz forces*. Nature, **457** (2009) 170.
- [Nel01] E. Nelson. *Dynamical Theories of Brownian Motion*. Princeton University Press, 2001.
- [Neu08] K. C. Neuman und A. Nagy. *Single-molecule force spectroscopy: optical tweezers, magnetic tweezers and atomic force microscopy*. Nature Methods, **5** (2008) 491.
- [Oet05] R. J. Oetama und J. Y. Walz. *A new approach for analyzing particle motion near an interface using total internal reflection microscopy*. Journal of Colloid and Interface Science, **284** (2005) 323.
- [Øks05] B. Øksendal. *Stochastic Differential Equations*. Springer, 2005.
- [Per10] J. Perrin. *Brownian Movement and Molecular Reality*. Taylor & Francis, 1910.
- [Pri87] D. Prieve, F. Luo und F. Lanni. *Brownian motion of a hydrosol particle in a colloidal force field*. Faraday Discussions of the Chemical Society, **83** (1987) 297.
- [Pur77] E. M. Purcell. *Life at low reynolds number*. Am. J. Phys., **45** (1977) 3.
- [Rae88] H. Raether. *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Band 111 von *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer Verlag, 1988.
- [Ren05] J. Renn. *Die atomistische Revolution*. Physik Journal, **4** (2005) 59.

## Literaturverzeichnis

- [Ris89] H. Risken. *The Fokker-Planck Equation*. Springer, 1989.
- [Rob98] S. K. Robertson, A. F. Uhrick und S. G. Bike. *TIRM measurements with cells and liposomes*. Journal of Colloid and Interface Science, **202** (1998) 208.
- [Sal08] B. E. Saleh und M. C. Teich. *Grundlagen der Photonik*. Wiley-VCH, 2008.
- [Sei08] U. Seifert. *Stochastic thermodynamics: principles and perspectives*. The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, **64** (2008) 423.
- [Str66] R. L. Stratonovich. *A new representation for stochastic integrals and equations*. SIAM J. Control, **4** (1966) 362.
- [Str96] T. R. Strick, J.-F. Allemand, D. Bensimon, A. Bensimon und V. Croquette. *The elasticity of a single supercoiled dna molecule*. Science, **271** (1996) 1835.
- [SW06] J. Schütz-Widoniak. *Synthesis and Characterisation of Colloidal Inorganic Oxidic and Metallic Particles for Optical and Other Applications*. Der Andere Verlag, 2006.
- [Swa97] R. Swaminathan, C. Hoang und A. Verkman. *Photobleaching recovery and anisotropy decay of green fluorescent protein GFP-S65T in solution and cells: cytoplasmic viscosity probed by green fluorescent protein translational and rotational diffusion*. Biophysical Journal, **72** (1997) 1900.
- [Tem81] P. A. Temple. *Total internal reflection microscopy: a surface inspection technique*. Appl. Opt., **20** (1981) 2656.
- [Ulm96] A. Ulman. *Formation and structure of self-assembled monolayers*. Chemical Reviews, **96** (1996) 1533.
- [Ver48] E. J. W. Verwey und J. T. G. Overbeek. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, 1948.
- [Vol07a] G. Volpe, G. Kozyreff und D. Petrov. *Backscattering position detection for photonic force microscopy*. J. Appl. Phys., **102** (2007) 084701.
- [Vol07b] G. Volpe, G. Volpe und D. Petrov. *Brownian motion in a nonhomogeneous force field and photonic force microscope*. Phys. Rev. E, **76** (2007) 061118.
- [Wal92] J. Y. Walz und D. C. Prieve. *Prediction and measurement of the optical trapping forces on a microscopic dielectric sphere*. Langmuir, **8** (1992) 3073.
- [Wil00] O. H. Willemsen, L. Kuipers, K. O. van der Werf, B. G. de Groot und J. Greve. *Reconstruction of the tip-surface interaction potential by analysis of the Brownian motion of an atomic force microscope tip*. Langmuir, **16** (2000) 4339.

## Literaturverzeichnis

- [Won65] E. Wong und M. Zakai. *On the convergence of ordinary integrals to stochastic integrals*. The Annals of Mathematical Statistics, **36** (1965) 1560.
- [Won97] E. W. Wong, P. E. Sheehan und C. Lieber. *Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes*. Science, **277** (1997) 1971.
- [Wu05a] H.-J. Wu und M. A. Bevan. *Direct measurement of single and ensemble average particle-surface potential energy profiles*. Langmuir, **21** (2005) 1244.
- [Wu05b] H.-J. Wu, T. O. Pangburn, R. E. Beckham und M. A. Bevan. *Measurement and interpretation of particle-particle and particle-wall interactions in levitated colloidal ensembles*. Langmuir, **21** (2005) 9879.
- [Wu06] H.-J. Wu, W. N. Everett, S. G. Anekal und M. A. Bevan. *Mapping patterned potential energy landscapes with diffusing colloidal probes*. Langmuir, **22** (2006) 6826.

## Ehrenwörtliche Erklärung

Ich versichere hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die genannten Quellen verwendet wurden.

Stuttgart, den 10. Januar 2010

Thomas Brettschneider

# Danksagung

Ich möchte mich auf diesem Wege bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen und mich jederzeit unterstützt haben. Insbesondere bedanke ich mich bei

- **Prof. Dr. Clemens Bechinger** für die freundlichen Aufnahme am Institut und die Fähigkeit, auch in schwierigen Phasen durch vielseitige Denkanstöße immer wieder die Motivation und Freude an der Physik zu wecken;
- **Dr. Laurent Helden** für die erstklassige Betreuung der Diplomarbeit und die Einweihung in die „Geheimnisse“ rund um TIRM. Danke für die viele Zeit im Labor und am Schreibtisch und die vielen Ratschläge zum wissenschaftlichen Arbeiten;
- **Dr. Giovanni Volpe** für die Beantwortung der unzähligen Fragen zur Dynamik kolloidaler Partikel und die fundierte Einführung in MATLAB;
- **Dr. Bernhard Menges** und **Markus Plum** für den Einblick in die Arbeit des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung in Mainz und die vielen Tipps im Zusammenhang mit Oberflächenplasmonen;
- **Uwe Rau** für die Konstruktion und den Bau der verschiedenen Halterungen sowie den vielen Tipps und Tricks zum professionellen handwerklichen Arbeiten;
- **Christa Mayer** für die Übersicht im Chemieraum und die Hilfe beim Verwenden allerlei giftiger Chemikalien;
- **Dr. Hans-Jürgen Kümmerer** für den guten PC-Support und die vielen interessanten Diskussionen rund um Elektronik, PCs und Netzwerke;
- allen Leuten aus dem Diplomanden- und Doktorandenstall für die entspannte Atmosphäre und auflockernden Gespräche im Büro,
- meinen Eltern **Ines Graf** und **Werner Brettschneider** sowie Stiefeltern **Harald Graf** und **Gabriele Brettschneider** für die uneingeschränkte Unterstützung während meines gesamten Studiums;
- meiner Freundin **Annika Maier** für das entgegengebrachte Verständnis und Vertrauen der letzten Monate und die vielen wichtigen Stunden, die mich auf andere Gedanken gebracht haben.