

Messung ultrakleiner Kräfte mittels TIRM

Martin Clausen

28. Januar 2003

Zusammenfassung

Dieser Text beschäftigt sich mit der Vermessung von Potential und Diffusionskoeffizienten einzelner Kolloide in der Nähe einer transparenten ebenen Wand. Der Durchmesser der Teilchen liegt dabei zwischen 3 und 30 μm Durchmesser. Es kann der Abstand zur Wand mit einer Genauigkeit von bis zu 1 nm gemessen werden. Beachtenswert ist, daß die Messung nicht invasiv, das bedeutet am ungestörten System durch die Auswertung der Brownschen Bewegung erfolgt. Ein weiterer Vorteil der Methode ist der relativ geringe experimentielle Aufwand im Vergleich zu der erreichten Auflösung.

1 Einführung

In makroskopischen Systemen kann eine Kraft einfach mit einer Feder gemessen werden. Wird nun aber zu immer kleineren Strukturen übergegangen, so steigt der Einfluß der Meßapparatur auf das zu untersuchende Objekt. Unter Umständen werden sogar Effekte verdeckt, so daß die dahinter stehende Physik nicht verstanden werden kann. Für solch kleine Kräfte in kolloidalen Systemen ist zum Beispiel TIRM (total internal reflection microscopy) ein geeignetes Mittel. Es wird nicht nur eine hohe Auflösung erreicht, sondern außerdem nicht in das zu untersuchende System eingegriffen. Dabei wird die FTIR (frustrated total internal reflection) in Verbindung mit der thermischen Bewegung der Partikel ausgenutzt. Verglichen mit anderen Methoden wie AFM und SFA ist die Empfindlichkeit um zwei bis drei Größenordnungen höher. Dies kann für die Untersuchung bis daher nicht direkt meßbarer Effekte genutzt werden. Eingeführt wurde diese Technik von D. C. Prieve et al [1].

2 Evaneszente Lichtstreuung

Mittels der evaneszenten Lichtstreuung, im Englischen als TIRM abgekürzt, kann auf optischem Wege die Distanz und damit die Wechselwirkung zwischen einem einzelnen suspendierten kolloidalen Partikel und einer ebenen transparenten Wand bestimmt werden. Dazu muß man betrachten, wie sich eine elektromagnetische Welle in Gebieten mit unterschiedlichen

Brechzahlen ausbreitet und sich Oberflächen bei Kontakt mit Lösungsmittel verhalten.

2.1 Die evaneszente Welle

Trifft eine ebene Welle in einem Medium mit dem Brechungsindex n_1 unter einem Winkel Θ_i auf die Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium ($n_2 < n_1$), so ist der Winkel Θ_t zwischen der Ausbreitungsrichtung der gebrochenen Welle und der Senkrechten zur Grenzfläche durch das Snellius'sche Brechungsgesetz gegeben:

$$\sin \Theta_t = \frac{n_1}{n_2} \sin \Theta_i \quad (1)$$

Für den Vektor der elektrischen Feldstärke der gebro-

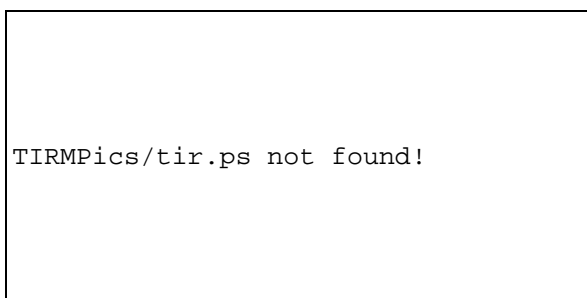


Abbildung 1: Skizze von der Reflexion und Brechung einer ebenen Welle an einer Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Medien, Abb. aus [9]

chenen Welle gilt dann:

$$\vec{E}_t(\vec{r}) = \vec{E}_0 \exp\left(i\vec{k}_t \cdot \vec{r} - i\omega t\right) \quad (2)$$

Wählt man das Koordinatensystem so, daß die Einfallsebene von der x-z Ebene aufgespannt wird, dann folgt für die einzelnen Komponenten des Wellenvektors \vec{k}_t :

$$\begin{aligned} k_{tx} &= k_t \sin \Theta_t, \\ k_{ty} &= 0, \\ k_{tz} &= k_t \cos \Theta_t \end{aligned} \quad (3)$$

Mit Hilfe des Brechungsgesetzes (Gl. 1) lassen sich diese Gleichungen umschreiben:

$$k_{tx} = k_t \frac{n_1}{n_2} \sin \Theta_t, \quad (4)$$

$$k_{tz} = \pm k_t \sqrt{1 - \frac{n_1^2}{n_2^2} \sin^2 \Theta_i} \quad (5)$$

Überschreitet nun der Einfallswinkel Θ_i den kritischen Winkel $\Theta_C = \arcsin(n_2/n_1)$, so wird die ebene Welle total reflektiert. Jetzt wird der Ausdruck unter der Wurzel in Gleichung (5) wird negativ und damit der Ausdruck für k_{tz} rein imaginär. Somit wird kann die Gleichung zur Definition einer reellen Größe umgeschrieben werden:

$$k_{tz} = \pm i k_t \sqrt{\frac{n_1^2}{n_2^2} \sin^2 \Theta_i - 1} \equiv \pm i \frac{\beta}{2} \quad (6)$$

Das elektrische Feld $\vec{E}_t(\vec{r})$ im Medium mit n_2 erhält man unter Verwendung der Gleichungen (4) sowie (6) in (2). Dabei folgt als physikalisch sinnvolle Lösung die Beziehung:

$$\vec{E}_t(\vec{r}) = \vec{E}_0 e^{-\frac{\beta}{2}z} \exp\left(i k_{tx} \frac{n_1}{n_2} \sin \Theta_i - i\omega t\right) \quad (7)$$

Dies stellt eine gedämpfte Welle dar, die sich parallel zur Grenzfläche ausbreitet und entlang der Einfallsebene exponentiell abklingt. Eine solche Welle wird als evaneszent bezeichnet. Die Eindringtiefe

$$\beta^{-1} = \frac{\lambda_0}{4\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \Theta_i - \sin^2 \Theta_C}} \quad (8)$$

gibt an, bei welcher Tiefe die z-Komponente des elektrischen Feldes und damit auch der Intensität auf $1/e$ -ten Teil abgeklungen ist.

TIRMPics/Eindringtiefe.ps not found!

Abbildung 2: Die Eindringtiefe β^{-1} in μm als Funktion des Einfallswinkels Θ_i in Grad, bei $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, $n_1 = 1,515$ (Glas), $n_2 = 1,33$ (Wasser) und $\Theta_C = 61,38^\circ$

In Abb. 2 ist gut zu erkennen, daß sie empfindlich vom Einfallswinkel abhängt. Experimentell wurde dieses Verhalten von Drehhage nachgewiesen [2]. Dazu wurde eine Monolage eines Fluoreszenzfarbstoffes auf das optisch dünnere Medium aufgebracht. In Abhängigkeit von der Dicke des optisch dünneren Mediums wurde dann die Intensität des Fluoreszenzlichtes gemessen.

TIRMPics/ftir.ps not found!

Abbildung 3: Durch drittes Medium hervorgerufene frustrierte totale interne Reflexion, Abb. aus [9]

Senkrecht zur Grenzfläche findet bei der Totalreflektion keine Energieübertragung statt. Befindet sich jedoch im Bereich der evaneszenten Welle ein Medium mit dem Brechungsindex $n_3 \neq n_2$, so können die Photonen mit einer vom Abstand abhängigen Wahrscheinlichkeit durch das Medium n_2 in den Bereich n_3 tunneln. Klassisch kann dies so verstanden werden, daß im Medium n_3 Dipole induziert werden, die dann das gestreute Licht abstrahlen. Somit wird auch ein endlicher Teil der eingestrahnten Energie transmittiert und

die Intensität des reflektierten Strahls verringert sich entsprechend. Dies findet nicht nur bei TIRM Anwendung, sondern zum Beispiel auch bei der Auskoppelung von Lasern. Einen zusammenfassenden Artikel zur FTIR (frustrated total internal reflection) findet man bei [3].

2.2 Kleine Einführung zu Kolloiden

Kolloide treten im täglichen Leben an vielen Stellen auf. Beispiele sind Wandfarbe, Milch und Gelee. Außerdem haben Kolloide als Modell für Festkörper Bedeutung erlangt. Neuer ist die Erzeugung eines Materials mit einer optischen Bandlücke auf Basis eines Kolloidkristalls.

TIRMPics/milch.ps not found!

Abbildung 4: Eine typische kolloidale Emulsion

Ein Versuch den Begriff "Kolloid" strikt zu definieren, erscheint nicht sinnvoll. Leicht würde man viele Systeme, die Eigenschaften dieser Klasse zeigen, ausschließen. Zwischen reinen zusammenhängenden Stoffen und molekular dispergierten Lösungen liegt ein weiterer Bereich von wichtigen Systemen, bei denen eine Phase in einer Zweiten verteilt ist. Wenn die Teilchen sehr viel größer sind als nur ein Molekül oder wenn die Molekülgröße des dispergierten Stoffes sehr viel größer ist als die des Lösungsmittels, werden diese Systeme als kolloidal bezeichnet. Weitere Informationen zu Oberflächen und Kolloiden findet man in [4].

2.2.1 Wechselwirkung zwischen kolloidalen Teilchen

Die Wechselwirkung harter Kugeln Eine Erfahrung des täglichen Lebens ist, daß sich makroskopische Körper nicht durch dringen können. Dies ist im Prinzip eine Auswirkung der elektrostatischen Abstoßung der Elektronenhüllen der Atome. Besitzt diese Wechselwirkung eine im Vergleich mit der Größe der Körper kleine

Reichweite, so läßt sie sich durch ein Modell von harten Kugel mit folgendem Potential beschreiben, eine entsprechende Geometrie des zu modellierenden System vorausgesetzt:

$$V(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r \leq 2a \\ 0 & \text{für } r > 2a \end{cases} \quad (9)$$

Dabei entspricht a dem Teilchenradius und r dem Abstand der Mittelpunkte.

Van-der-Waals Wechselwirkung Für kleine Abstände wird die Gesamtwechselwirkung von dem van-der-Waals Potential dominiert. Diese ist ein quantenmechanischer Effekt, der anschaulich durch die Wechselwirkung zwischen fluktuierenden Dipolen in den Teilchen verstanden werden kann. Für sphärische Teilchen kann die folgende Formel angegeben werden:

$$\Phi_{vdW}(r) = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left(1 - \frac{4a^2}{r^2} \right) \right) \quad (10)$$

Dabei ist A die Hamakerkonstante, die von der elektrischen Suszeptibilität der Partikel und des Lösungsmittels abhängt. Für Polystyrol in Wasser ergibt sich A zu $1,4 \cdot 10^{-20}$ J. Somit ist die Kraft für dieses System attraktiv. Van-der-Waals Energien können einige $100k_B T$ erreichen. Wenn keine weiteren Kräfte vorliegen, führt das zu einer irreversiblen Koagulation.

Elektrostatische Wechselwirkungen und ihre Ursachen Fast alle Oberflächen, die mit Wasser in Kontakt sind, laden sich elektrisch auf. Zum Beispiel befinden sich bei Polystyrol auf der Oberfläche SO_4^- Gruppen. Sie rühren von der Produktion des Kunststoffes her. Dissoziation bei Kontakt mit Wasser führt dazu, daß sich eine negative Ladung auf dem Kolloid ausbildet. Glas enthält SiO_2 Ketten. An der Grenzfläche zu Wasser wird die Bindung in der Kette aufgebrochen und HO^- Ionen angelagert. Auch dies führt zu einer negativen Oberflächenladung.

Durch die Ladungen an der Grenzfläche treten auch elektrostatische Wechselwirkungen auf. Hier sind auch die im Wasser enthaltenen Ionen zu beachten. Sie werden von den entgegengesetzt geladenen Oberflächen angezogen, bzw. von gleichnamig geladenen abgestoßen. Dabei ist ebenso die thermische Energie der Ionen zu berücksichtigen. Die typische Ladungsverteilung wird

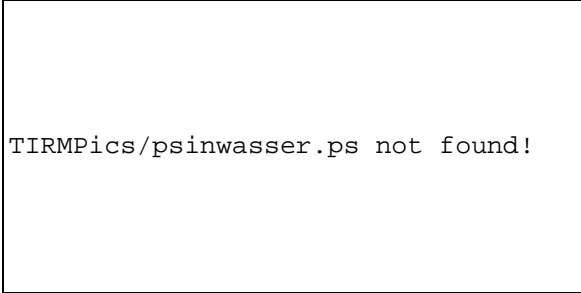


Abbildung 5: Reaktion an der Oberfläche einer in Wasser dispergierten Polystyrolkugel. Die SO_4^- Gruppen rühren von der Polymerisation her, die SO_3^- Gruppen von einer sterischen Stabilisierung mittels SDS (eine Art Seife). Abb. aus [9]

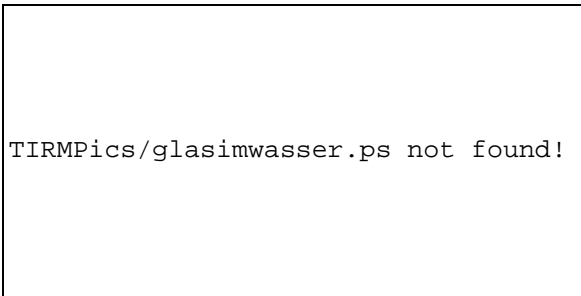


Abbildung 6: Reaktion an der Oberfläche von Glas bei Kontakt mit Wasser, Abb. aus [9]

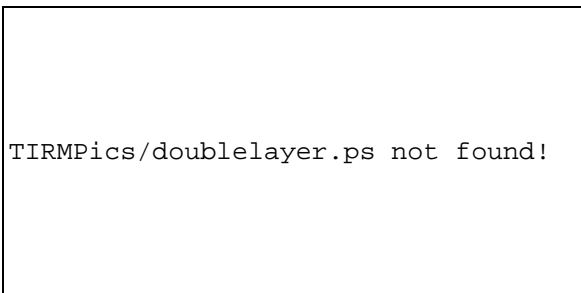


Abbildung 7: Ladungsverteilung an einer Oberfläche, hier PMMA ("Plexiglas"), in einer wässrigen Lösung mit Ionen, Abb. aus [14]

dann double layer genannt. Um sie zu berechnen muß die Poissongleichung gelöst werden:

$$\Delta\Phi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon_0\varepsilon} \quad (11)$$

Dabei beschreibt ρ die freien Ladungen. Nun werden die einzelnen Ionen durch eine Ladungsverteilung approximiert. Wird weiter angenommen, daß sich die Ladungsverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, so wird sich eine Boltzmannverteilung einstellen:

$$n_i(\vec{r}) = n_i^{(0)} e^{\frac{e^- z_i \Phi(\vec{r})}{k_B T}} \quad (12)$$

Dabei beschreibt der Index i die Ionensorte und z_i die entsprechende Anzahl von Elementarladungen. Für ein sphärisches Teilchen ist die Ionendichte $n_i(\vec{r}) = n_i(r)$ isotrop und durch Einsetzen von (12) in (11), ergibt sich die Poisson-Boltzmann-Gleichung:

$$\Delta\Phi(r) = \frac{e^-}{\varepsilon_0\varepsilon} \sum_i z_i z_i^{(0)} e^{\frac{e^- z_i \Phi(r)}{k_B T}} \quad (13)$$

Diese ist im Allgemeinen nicht analytisch lösbar. Für nicht zu große Ionenkonzentrationen kann jedoch durch Entwicklung des Exponentialterms eine Differentialgleichung erhalten werden, die analytisch lösbar ist. Diese Lösung heißt Debye-Hückle Gleichung:

$$\Phi(r) = \Phi_0 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (14)$$

Dabei ist κ die inverse Debyesche Abschirmlänge. Sie ist ein Maß für die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkung und gegeben durch:

$$\kappa = \sqrt{\frac{(e^-)^2}{\varepsilon_0\varepsilon k_B T} \sum_i n_i^{(0)} z_i^2}$$

Der elektrostatische Beitrag zum Potential zwischen zwei geladenen Kolloiden, die in wässriger Lösung von Gegenionen umgeben sind, wird durch (15) beschrieben. Diese Formel ergibt sich als Näherung für schwach wechselwirkende Systeme in der DLVO-Theorie (Dejarguin-Landau-Verwey-Overbeck) [5, 6].

$$\Phi_{DLVO}(r) = \frac{z^2 (e^-)^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \left(\frac{e^{-\kappa a}}{1 + \kappa a} \right)^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (15)$$

mit

$$\kappa = \sqrt{\frac{(e^-)^2 (2n_S + Zn_P)}{\varepsilon_0\varepsilon k_B T}}$$

Die Größen n_S und n_P beschreiben die Anzahldichten der Ionen bzw. Partikel. Bei denen für TIRM verwendeten hochverdünnten Suspensionen kann Zn_P gegenüber n_S vernachlässigt werden.

Gravitationspotential Ebenso muß auch für Kolloide die Gravitation in die Betrachtungen einbezogen werden. Dazu wird das Gewicht des Teilchens in der Flüssigkeit berechnet:

$$G = \frac{4}{3}\pi a^3 g (\rho_P - \rho_W) \quad (16)$$

Damit folgt sofort das zugehörige Potential:

$$\Phi_G = Gh + konst. \quad (17)$$

2.2.2 Wechselwirkung eines Teilchens mit einer ebenen Wand

Die Gleichung zur Beschreibung des van-der-Waals Potentials vereinfacht sich für $h \ll a$ zu:

$$\Phi(h) = -A \frac{a}{h} \quad (18)$$

Die elektostatische Wechselwirkung ergibt sich primär aus der Überlappung der Double Layer von der Kugel und der Ebene. Für kleine Abstände gilt auch hier die Poisson-Boltzmann-Gleichung (13). In Dejurguin-Näherung ($a \gg h \gg \kappa^{-1}$) ergibt sich das Potential¹ zu [1, 6]:

$$\begin{aligned} \Phi(h) &= 64\pi\epsilon_0 a \left(\frac{k_B T}{ze^-}\right)^2 \tanh\left(\frac{ze^- \psi_S}{4k_B T}\right) \\ &\cdot \tanh\left(\frac{ze^- \psi_P}{4k_B T}\right) e^{-\kappa h} \\ &\equiv B e^{-\kappa h} \end{aligned} \quad (19)$$

$$\equiv B e^{-\kappa h} \quad (20)$$

ψ_P steht für das Oberflächenpotential des Partikels und ψ_S für das der Wand. Im Fall von $e^- \psi \ll k_B T$ gilt: $\sigma = \epsilon_0 \epsilon \kappa \psi$ Dabei beschreibt σ die Oberflächenladung. Für den Bereich, in dem TIRM betrieben wird, gilt einerseits, daß die Abstände noch als klein angesehen werden können, andererseits die van-der-Waals Kräfte immernoch vernachlässigt werden können.

2.3 Prinzip der Methode von TIRM

Das Prinzip beruht auf der frustrierten Totalreflektion. Befindet sich das kolloidale Teilchen im Bereich der

¹nach Umrechnung in das SI-Einheitensystem

Eindringtiefe des evaneszenten Feldes, so wird Licht von dem Teilchen gestreut. Aus dem Zusammenhang zwischen Streuintensität und Intensität des evaneszenten Feldes ergibt sich der Abstand des Partikels zur Grenzfläche. Dieses Problem theoretisch zu lösen ist jedoch sehr schwierig, da es sich um die inhomogene Beleuchtung eines sphärischen Teilchens, dessen Durchmesser größer als die Eindringtiefe und Wellenlänge des evaneszenten Feldes ist, handelt. Damit übertrifft es selbst die Komplexität eines Mie-Streuers deutlich. Neben dieser Inhomogenität der Beleuchtung ist zu beachten, daß das gestreute Licht einen komplizierten Weg durch das Kolloid und den Zwischenraum von Kolloid und Wand nehmen kann. Aufgrund der unterschiedlichen Weglängen und der Phasensprünge bei der Totalreflektion, ergibt sich durch Interferenz eine komplizierte Winkelabhängigkeit der Intensität. Der Winkel bezieht sich auf die Normale der Ebene.

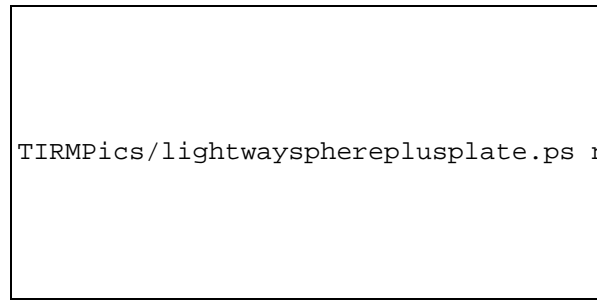


Abbildung 8: Ein typischer Lichtweg durch eine Kugel in der Nähe einer Wand. Die ganzen Zahlen p und w beschreiben die Anzahl der Reflektionen am inneren des Teilchens bzw. der Grenzfläche. Abb. aus [7]

Prieve und Walz konnten numerisch und experimentell zeigen, daß die durch Mehrfachreflektionen hervorgerufenen Effekte erst für Teilchendurchmesser von mehreren hundert Mikrometern von Bedeutung sind [7]. Dagegen ist für kleinere Partikel, das heißt im Bereich von einigen Mikrometern, auch für kleine Abstände zur Platte ein Exponential-Gesetz wie das für die Intensität der evaneszenten Welle gültig:

$$I_{sc}(h) = I_0 e^{-\beta h} \quad (21)$$

Es kann daher direkt aus der Streuintensität auf den Abstand des Teilchens von der Platte geschlossen werden.

Zur Untersuchung dieses Problems mit numerischen Methoden verwendeten Prieve und Walz ein

Modell, welches auf der geometrischen Strahlenoptik basiert. Mittels eines Computers wurde für jeden Streuwinkel die Intensität berechnet. Dazu werden alle zu diesem Winkel gehörigen einfallenden Strahlen gesucht. Dann werden auf diesen Strahlengang die Brechungs- und Reflexionsgesetze angewandt. Nach maximal zehn Reflexionen wird ein Strahl nicht weiter verfolgt. Daraufhin werden alle Strahlen gemäß ihrer Amplitude phasenrichtig aufsummiert. Dies ergibt den Verlauf der Streuintensität, der dann über den durch die numerische Apparatur des Objektivs bestimmten Winkel integriert wird.

Für den experimentiellen Nachweis wurde eine Glasplatte mit einem MgF_2 Film bedampft. Dann wurden Polystyrolteilchen in einer auf den Brechungsindex des MgF_2 abgestimmten Mischung aus Isopropanol und Ethanol dispergiert. Aufgrund der van-der-Waals Wechselwirkung haften die Kolloide fest auf der MgF_2 Schicht. Damit befinden sich die Streuer in einem definierten Abstand von der Grenzfläche. Sie sind umgeben von einem optisch einheitlichen Medium und der experimentelle Nachweis der Gleichung (21) konnte gegeben werden.

2.4 Auswertung der Daten

2.4.1 Erwartete Form des Potentialverlaufs

Nahe zu alle Oberflächen laden sich durch Dissoziation beim Kontakt mit Wasser auf. Dabei entsteht mit Gegenionen aus dem Wasser eine charakteristische Ladungsverteilung der double layer. Überlappen sich diese Ladungsverteilungen von verschiedenen Oberflächen so wird sich eine im Allgemeinen eine Kraft ergeben.

Für den Fall das der Abstand zwischen den Oberflächen mehrere Debyelängen groß ist, können die van-der-Waals Kräfte vernachlässigt werden. Diese Voraussetzung kann bei TIRM Experimenten erreicht werden, wenn die Ionenstärke in der Flüssigkeit nicht zu hoch ist. Bei nicht zu starker Überlappung der double layer kann eine lineare Superposition durchgeführt werden. Für ein 1:1 Elektrolyt folgt mit Gleichung (20) für das Potential des Teilchens über der Oberfläche unter Berücksichtigung der Gravitation (17):

$$\Phi(h) = Be^{-\kappa h} + Gh \quad (22)$$

mit

$$B = 64\pi\epsilon a \left(\frac{k_B T}{e^-} \right)^2 \tanh \left(\frac{e^- \Psi_S}{4k_B T} \right)$$

$$\begin{aligned} & \cdot \tanh \left(\frac{e^- \Psi_P}{4k_B T} \right) \\ \kappa &= \sqrt{\frac{2C(e^-)^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T}} \\ G &= \frac{4}{3} \pi a^3 g (\rho_P - \rho_W) \end{aligned}$$

Die Gleichung (22) hat ein Minimum bei:

$$\kappa h_m = \ln \frac{\kappa B}{G} \quad (23)$$

Damit ist der Parameter B eliminierbar und das Potential kann wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \frac{\Phi(h) - \Phi(h_m)}{k_B T} &= \frac{G}{\kappa k_B T} \left(e^{-\kappa(h-h_m)} - 1 \right) \\ &+ \frac{G}{k_B T} (h - h_m) \end{aligned} \quad (24)$$

Die Gestalt des Potentials ist also unabhängig von dem Parameter B . Für große Abstände ($h - h_m$) verschwindet der Exponential-Term und die Kurve konvergiert gegen das einzig von der Gewichtskraft bestimmte Potential. Damit ist es möglich das Gewicht des Teilchens zu bestimmen. Ein Vergleich mit dem über die Dichte von Polystyrol und Wasser sowie dem Durchmesser der Teilchen berechneten Gewicht gibt eine gute Übereinstimmung [8].

Dispergierte Kolloide führen aufgrund ihrer thermischen Energie Brownsche Bewegungen aus. Diese verursacht im Lösungsmittel Strömungen, die wiederum auf das Teilchen wirken. Bewegt sich ein Kolloid auf eine Wand zu, so kommt es zu einer hydrodynamischen Repulsion. Dies müßte in der obigen Rechnung berücksichtigt werden, wenn sich dieser Effekt nicht im zeitlichen Mittel zu Null kompensieren würde. Die Ursache dafür ist darin zu finden, daß die Messung im thermischen Gleichgewicht durchgeführt wird und daher sich das Teilchen gleich häufig zur Wand als auch von ihr weg bewegt.

2.4.2 Umrechnung des Intensitätsverlaufes in das Potential

Die Meßapparatur nimmt die Intensität als Funktion der Zeit auf. Daraus soll nun der Potentialverlauf bestimmt werden. Um dies zu erreichen, wird die Intensitätsskala in gleiche Abschnitte unterteilt und ermittelt, wie häufig die Intensität in einem Abschnitt gemessen wurde.

Daraus folgt das Histogramm, auf dem die weitere Auswertung aufsetzt. Im thermischen Gleichgewicht ist die Wahrscheinlichkeit $p(h)$ das Teilchen anzutreffen:

$$p(h) = Ae^{-\frac{\Phi(h)}{k_B T}} \quad (25)$$

Wird der Logarithmus gebildet und die Differenz zwischen dem Potential bei h und bei h_{ref} gebildet, so folgt:

$$\frac{\Phi(h) - \Phi(h_{ref})}{k_B T} = \ln \frac{p(h_{ref})}{p(h)} \quad (26)$$

Es gilt $N(I)dI = p(h)dh$ bzw. $p(h) = N(I)\frac{dI}{dh}$. Wird hier die Ableitung von (21) eingesetzt kann $p(h)$ bzw. $p(h_{ref})$ aus (26) eliminiert werden:

$$\frac{\Phi(h) - \Phi(h_{ref})}{k_B T} = \ln \frac{N(I_{ref})I_{ref}}{N(I)} \quad (27)$$

Es ist zweckmäßig h_{ref} zu h_m zu wählen.

Es ist zu beachten, daß die wahrscheinlichste Intensität nicht mit dem wahrscheinlichsten Aufenthaltsort des Teilchens zusammenfällt. Bei der Umwandlung des zeitlichen Verlaufes der Intensität in ein Histogramm erfolgt eine Diskretisierung in äquidistante Intensitätsabschitte. Dies ist exemplarisch in Abb. 11 dargestellt.

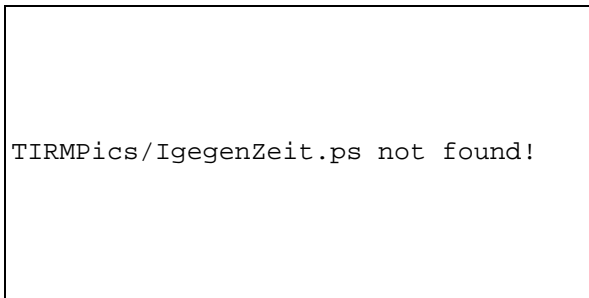


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der Intensität des Streusignals, Abb. aus [8]

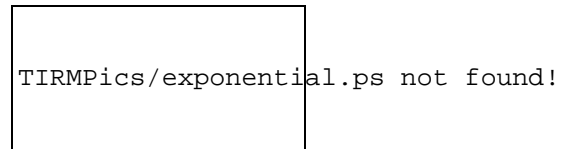


Abbildung 11: Darstellung einer Exponentialfunktion zur Verdeutlichung des Effekts der Diskretisierung auf das Histogramm

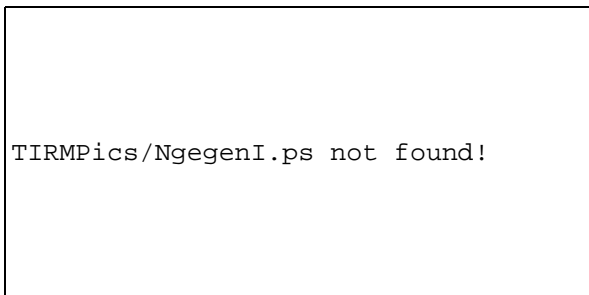


Abbildung 10: Histogramm der Intensität, Abb. aus [8]

Daher muß in Gleichung (27) I_m auftreten, da nicht mit äquidistanten Höhenabschritten sondern äquidistanten Intensitätsschritten gerechnet wird. Abb. 12 zeigt das Potential welches aus dem Histogramm (Abb. 10) mittels Gleichung (27) berechnet wurde. Gut ist zu erkennen, daß es für kurze Abstände von der Repulsion der double layer und für große Abstände von der Gravitation bestimmt wird.

Bestimmung des Absolutwertes des Abstands Mit Gleichung (27) ist zunächst nur die relative Form der Potentialkurve bestimmbar, es bleibt also die Größe h_{ref} unbestimmt. Für eine experimentielle Bestätigung einer Theorie ist es jedoch wünschenswert, alle Fit-Parameter zu eliminieren.

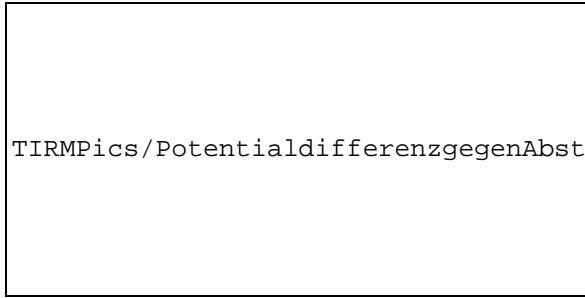


Abbildung 12: Das Potential eines Teilchens gegenüber einer Wand. Es wird für kurze Abstände von der Repulsion der double layer und für große Abstände von der Gravitation bestimmt. Abb. aus [8]

Bestimmung mittels I_0 Die Berechnung von I_0 ist praktisch nicht durchführbar. Weder ist das komplizierte Streuproblem des inhomogen beleuchteten Teilchens vor der Wand exakt lösbar, noch sind die Verluste in der Optik des Aufbaus genau bekannt. Sowohl Haughey [9] als auch andere Autoren berichten von einer Variation der Intensität von Kolloid zu Kolloid bei sonst gleichen Versuchsbedingungen um den Faktor drei. Somit muß I_0 gemessen werden. Dazu wird nach der Messung soviel Salz zugesetzt, daß die elektrostatischen Kräfte weitestgehend abgeschirmt werden und die van-der-Waals Kraft das Teilchen sicher auf der Platte anhaften läßt.

$$I_0 = I(h \equiv 0)$$

Kontrolliert wird dies, in dem auch der zeitliche Verlauf weiterhin gemessen wird. Wenn das Teilchen an der Platte haftet, verringert sich die Variation sehr deutlich.

Bestimmung mittels Diffusionskoeffizienten Eine weitere Methode verwendet die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Form des Potentials. Senkrecht zur Wand kann ein sehr viel kleinerer Wert erwartet werden als parallel dazu. Für ein freies Teilchen gilt nach Einstein: $\bar{x} = \sqrt{2Dt}$ dabei bezeichnet D den Diffusionskoeffizienten und \bar{x} die Verschiebung. Weiterhin gilt $Df = k_B T$. Hier ist f der Reibungskoeffizient in viskosen Medien, für eine Kugel nach Stokes also: $f = 6\pi\eta a$

In der Nähe einer Wand wird senkrecht zu ihr der Diffusionskoeffizient verringert sein. Gilt $h \ll a$ so kann

dies durch

$$D_{Wand} = D \frac{h}{a} \quad (28)$$

beschrieben werden [10]. Die Information über D_{Wand} ist in der Stärke der zeitlichen Variation der Intensität enthalten. Diese kann durch die Intensitätsautokorrelationsfunktion erfaßt werden:

$$R(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle_t \quad (29)$$

Aus der Anfangssteigung der Autokorrelationsfunktion $\dot{R}(0)$ und ihrem Funktionswert $R(0)$ bei $\tau = 0$ folgt für den effektiven Diffusionskoeffizienten:

$$D_{eff} = -\beta^{-2} \frac{\dot{R}(0)}{R(0)} \quad (30)$$

Dies gilt unter der Annahme, daß $\dot{R}(0)$ über einen Zeitbereich bestimmt wird, in dem nur die Diffusion nicht jedoch die Wechselwirkung mit der Wand die Bewegung bestimmt. Da die vertikale Bewegung des Teilchens von dem Wechselwirkungspotential mit der Wand bestimmt wird gilt:

$$D_{eff} = \frac{\int_0^\infty D(h)p(h)e^{-2\beta h} dh}{\int_0^\infty p(h)e^{-2\beta h} dh} \quad (31)$$

Der Mittelwert des mit dem Boltzmannfaktor gewichteten Diffusionskoeffizienten D geht für $p(h) = \delta(h - h_{ref})$ in D_{eff} über.

2.4.3 Auflösung des Verfahrens und Grenzen der Methode

Die große Sensitivität von TIRM liegt im exponentiellen Abfall der evaneszenten Welle begründet. Die Auflösung wird für TIRM sinnvoller Weise als Abstand zwischen zwei Meßpunkten im Potentialdiagramm definiert. Sie wird also indirekt durch die Intervallbreite bei der Diskretisierung der Intensität bestimmt. Die Breite kann nicht beliebig verkleinert werden, da nur eine begrenzte Anzahl von Photonen in der Meßzeit detektiert werden. Rauschen begrenzt also die Auflösung. Bei steigenden Ionenkonzentrationen wird die Potentialkurve immer mehr zu einer Parabel. Der Aufenthaltsort des Teilchens wird im Wesentlichen auf das Potentialminimum reduziert. Die Auflösung ist also im Potentialminimum am größten, abfallend zu beiden Seiten, da das Teilchen sich dort seltener aufhält und somit

auch weniger Intensitätswerte vorliegen. Wenn die Gesamtmeßzeit 15 Minuten bei 50 Messungen pro Sekunde beträgt ergibt sich laut Rundhardt [8] eine Ortsauflösung von 4 bis 8 nm. Von ihm wurde auch die Kraftauflösung genau bestimmt. Dazu wurden verschiedene Mischungen aus H₂O und D₂O hergestellt. Damit kann die Gewichtskraft der Polystyrolteilchen frei eingestellt werden (siehe Tab. 1). Aus den Potentialkurven wurde die Kraftauflösung zu 10 fN bestimmt.

Stoff	Dichte in g/cm ³
H ₂ O	0,998
D ₂ O	1,103
Polystyrol	1,05

Tabelle 1: Dichten von relevanter Stoffen bei 22°C laut [8]

Grenzen für TIRM ergeben sich im Allgemeinen aus der Größe der verwendeten Teilchen. Zu große Teilchen werden sich nur in einem geringen Teil des Potentials um das Minimum aufhalten, während dagegen zu kleine Kolloide sich weitestgehend im von der Gravitation bestimmten Teil aufhalten. Diese Gewichtseffekte können durch Tweezer kompensiert werden. Bei kleinen Teilchen wird die Anwendbarkeit von TIRM im Wesentlichen durch die abnehmende Streuintensität begrenzt.

Wird zur Intensitätsmessung ein Photomultiplier eingesetzt, so kann nicht der Ort des Teilchens in der Ebene parallel zur Grenzfläche sondern nur der Abstand senkrecht zur Fläche aufgelöst werden. Jedoch kann mit zunehmender Verbesserung der CCD-Kameras auch der Ort in der Ebene aufgelöst werden. Eine andere Möglichkeit ist, die Grenzfläche schrittweise abzutasten.

2.4.4 Vergleich mit AFM und SFA

Andere Methoden zur Untersuchung kleiner Kräfte sind SFA (surface force apparatus) und AFM (atomic force microscope). Ein SFA besteht im wesentlichen aus zwei gekreuzten Muskovit Zylindern von ca. 1 cm Durchmesser. Sie sind atomar glatt und lassen sich auf $\pm 0,1$ nm positionieren. Die Kraft zwischen den Zylindern wird dann über die Verbiegung einer Feder bestimmt. Das AFM besteht dagegen aus einem Hebelarm, der genau gegenüber einer Oberfläche positioniert werden kann. Für Experimente, die mit dem Anwendungsbereich von TIRM zusammenfallen, wird dort ein Kolloid als Sonde angeklebt. Die Kraft auf den Arm

wird per Interferometrie über seine Verformung gemessen. Im Gegensatz zu TIRM lassen AFM und SFA keine Brownsche Bewegung zu. Beim SFA sind die Zylinder sogar um ein vielfaches größer als typische Längenskalen in kolloidalen Systemen, so daß sich die Frage stellt, ob hiermit überhaupt alle Effekte in kolloidalen System zu erfassen sind.

Meßgröße	SFA	AFM	TIRM
Abstand (nm)	0,1	1	1
Kraft (N)	10 ⁻⁹	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁴
Energie pro Fläche (J/m ²)	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻⁹

Tabelle 2: Ein Vergleich von drei Techniken zur Untersuchung von kleinen Wechselwirkungsenergien laut [8]

Im Vergleich stechen folgende Merkmale hervor:

- SFA hat die beste örtliche Auflösung.
- TIRM hat die beste Kraftauflösung für kleine Kräfte, für große Kräfte ist AFM besser geeignet, da dann die Potentialkurve zu einer schmalen Parabel wird. Rauschen maskiert bei TIRM dann das Signal.
- TIRM hat einen großen Koeffizienten für die Energie pro Fläche, da hier $k_B T$ statt der Federenergie zum Messen benutzt wird.

Bei anderen Aufbauten zur Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Kolloiden wird die Lichtstreuung der evaneszenten Welle an vielen kleinen Teilchen benutzt. Auch kann ihre Abstoßung bei Annäherung mittel Tweezer oder die hydrodynamische Wechselwirkung verwendet werden.

2.5 Experimenteller Aufbau

Die mit dieser Methode untersuchbaren Kolloide haben einen Durchmesser von ca. 3 bis 30 μ m. Die Salzkonzentration in der Meßzelle muß unter 5 mM gehalten werden, sonst wird die van-der-Waals Kraft die Kolloide auf der Glasfläche festkleben lassen. Zur Stabilisierung können die Oberflächen mit SDS behandelt werden. Dieses heftet sich auf die Oberfläche der Teilchen und der Glasplatte und sorgt so für eine sterische Stabilisierung.

Zur Erzeugung der evaneszenten Welle wird nur ein relativ schwacher Laser mit einigen 10 mW benötigt.

Moderne Dioden-Laser erlauben die Montage auf einem Schwenkarm, bei älteren Aufbauten mußte über Spiegel der Strahl zur Probe umgelenkt werden. Wie oben gesehen, hängt die Eindringtiefe in der Nähe des Grenzwinkels empfindlich vom Einfallswinkel ab, so daß eine exakte Justage erfolgen muß. Der Laser sollte im Gaußmode oszillieren, damit das Maximum und somit der Bereich der geringsten Steigung des Intensitätsverlaufs in die Mitte der Meßfläche gelegt werden kann. So wird eine möglichst gleichmäßige Ausleuchtung erzielt. Dies spielt dann eine Rolle, wenn das Teilchen auf der Grenzfläche frei diffundieren kann oder über eine CCD-Kamera mehrere Teilchen beobachtet werden sollen.

Weiterhin wichtig sind die Eigenschaften des Prismas. Durch dieses wird der Laserstrahl zur Erzeugung der evaneszenten Welle geleitet. Zunächst muß der Brechungsindex von der Glasplatte zu dem des Prismas passen. Beide werden um Reflektionen zu vermindern mittels eines entsprechenden Immersionsöles optisch verbunden. Reflektionen sind jedoch beim Austritt der reflektierten Welle aus dem Prisma unausweichlich. Haughey berechnete die Länge der an der Grenzfläche der Glasplatte zum Wasser entstehenden Interferenzmuster zu 227 nm für seinen Aufbau [9]. Da auch die kleinsten Teilchen jedoch eine Größenordnung größer sind, mittelt sich dieser Effekt weitestgehend heraus. Alternativ kann jedoch das Prisma so geschliffen werden, daß der reflektierte Strahl nicht mehr die Meßfläche trifft und damit jegliche Seiteneffekte ausgeschlossen werden können.

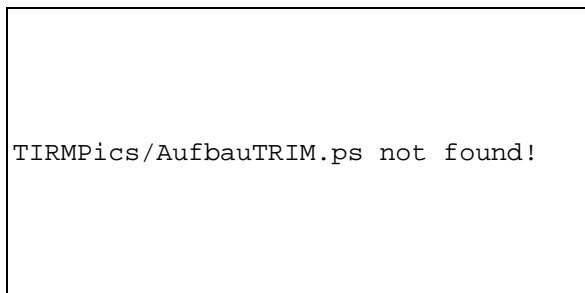


Abbildung 13: Skizze des experimentellen Aufbaus inklusive zusätzlicher unterer und oberer Tweezer sowie einer CCD-Kamera. Abb. aus [15]

Mittels des Grundaufbaus kann nur der Abstand zwischen Teilchen und Glasplatte vermessen werden. Jedoch ist es von Interesse auch z.B. mehrere Teilchen

oder den Diffusionskoeffizienten parallel zur Grenzfläche zu untersuchen. Dazu wird in das Setup eine CCD-Kamera eingebaut. Die Position des Teilchens in der Ebene parallel zur Grenzfläche ergibt sich jetzt direkt aus dem Bild, während die Information über den Abstand zur Platte in der Helligkeit enthalten ist. Dabei muß hingenommen werden, daß die Geschwindigkeit der Kamera nicht die des Photomultipliers erreicht. Daher verlängern sich die Meßzeiten. Alternativ kann auch der Photomultiplier weiter benutzt werden und die Meßfläche abgetastet werden.

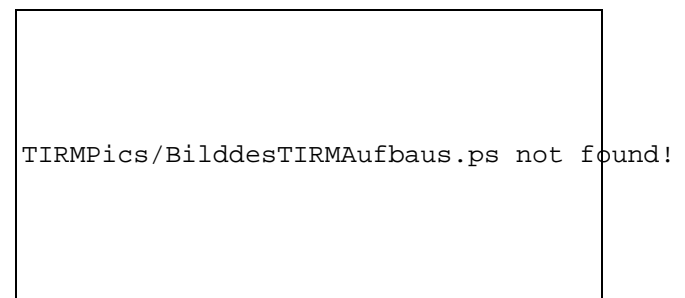


Abbildung 14: Aufbau an der Universität Konstanz, LS Leider

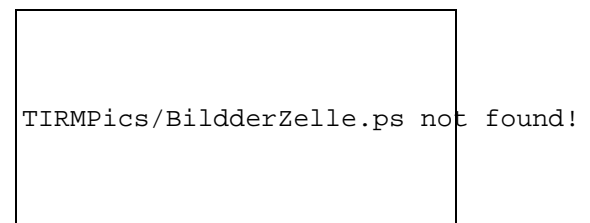


Abbildung 15: Meßzelle des Aufbaus aus Abb. 14

Eine Erweiterung des Aufbaus kann durch zwei zusätzliche Laser erfolgen, die als so genannte Tweezer arbeiten. Dabei werden Lichtkräfte ausgenutzt, um das effektive Gewicht des Kolloids zu variieren und seine Beweglichkeit in der Ebene der Grenzfläche einzuschränken. Im Gegensatz zu den sonst üblichen Lichtfallen, werden hier keine Linsen mit kurzen Brennweiten, sondern welche mit relative langen verwendet. Damit wird eine Art Schlauch geformt, in dem das Teilchen senkrecht zur Grenzfläche nahezu frei beweglich ist. Dies ist besonders nützlich, wenn während des Versuches die Salzkonzentration geändert werden soll, da

dann das Teilchen nicht von der Strömung fortgerissen wird, sondern auch für die folgende Versuchsreihe verwendet werden kann. Insbesondere entfällt damit ein weiter Eichvorgang.

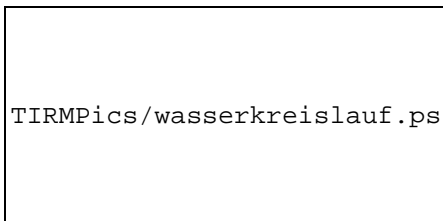


Abbildung 16: Wasserkreislauf für TIRM Experimente bestehend aus: Meßzelle (MZ), Leitfähigkeitsmeßgerät (LM), Vorratsbehälter mit Schutzatmosphäre (V), Schlauchpumpe (P), Ionentauscher (IT) und der Brücke (B), Abb. aus [8]

Es ist auch die genaue Kontrolle der Ionenkonzentration in der Meßzelle nötig (siehe Abb. 16). Zum Entfernen von Salzionen ist der Ionentauscher vorgesehen, während eine Erhöhung der Konzentration einfach durch Zugabe des Salzes in das Vorratsgefäß erfolgt. Über das Leitfähigkeitsmeßgerät erfolgt dann die Überwachung des Vorganges. Ist die gewünschte Konzentration erreicht, so wird die Brücke geöffnet und der Ionentauscher somit überbrückt.

3 Entropische Kräfte

Können harte Kugel kristallisieren? Auf den ersten Blick mag diese Frage gerade zu absurd erscheinen, zeichnen sich doch harte Kugeln dadurch aus, daß ihre einzige Wechselwirkung der Stoß ist. Auch die Entropie scheint dagegen zu sprechen, weil ein Kristall gegenüber einer ungeordneten Menge von Teilchen eine erhöhte Konfigurationsentropie besitzt. Aber gerade aufgrund der Entropie kristallisieren harte Kugeln. Das ist wie folgt zu verstehen: Eine zufällige Verteilung von Kugeln erreicht eine Packungsdichte von rund 64%. Hierbei sind die Kugeln fest eingeklemmt. Dagegen liegt die maximale Raumerfüllung für Kugeln bei ca. 74%. Durch Umordnen kann also Freiraum gewonnen werden, der die Entropie erhöht. Ab einem Volumenanteil der Kugeln von gut 54% überkompensiert dies den Verlust an Konfigurationsentropie.

Doch wie kann dieses Phänomen genauer untersucht werden? Hier bieten sich binäre kolloidale Mischungen

an. Diese bestehen aus zwei verschieden großen Teilchensorten. Für die Mittelpunkte der kleinen Teilchen ergibt sich um jede große Kugel eine "verbotene" Zone, weil sich die Kugeln nicht durchdringen können. Diese Zone umgibt zwar auch die kleinen Teilchen, jedoch kann sie bei nicht zu großen Dichten vernachlässigt werden. Kommen sich nun zwei große Kugeln näher, überlappen sich ihre "verbotenen" Zonen und der Raum, der den kleinen Teilchen zur Verfügung steht, erhöht sich. Damit wächst die Entropie. Doch auch der experimentielle Nachweis des Effekts zwischen zwei Kugeln (z.B. mit AFM) ist schwierig. Man kann jedoch eine der Kugeln durch eine Wand ersetzen. Es ergibt sich nur ein unterschiedlicher Geometriefaktor für die Entropie in den beiden Situationen, die Physik bleibt aber gleich. Rechnerisch können die kleinen har-

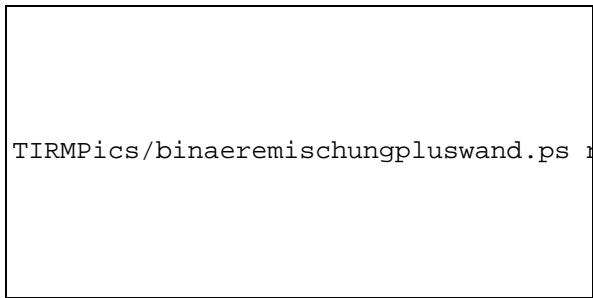


Abbildung 17: Schematische Darstellung eines binären kolloidalen Systems. Die gestrichelten Linien stellen Bereiche dar, in die die Mittelpunkte der kleinen Kugeln nicht eindringen können. Überlappen diese Bereiche (weiß), so nimmt das für die Mittelpunkte der kleinen Kugeln nicht zugängliche Volumen um ΔV ab. Abb. aus [16]

ten Kugeln als ein ideales Gas aufgefaßt werden. Wird das Volumen um ΔV vergrößert, so steigt die Entropie um $\Delta S = k_B N \ln((V + \Delta V)/V)$. Die freie Energie sinkt dann um $\Delta F = -T\Delta S$, was als attraktive Wechselwirkung interpretiert werden kann.

Im Experiment [16] wurde für die kleinen Kugeln ein Polymer verwendet. Dabei werden besondere Anforderungen an diesen Stoff gestellt: Er darf die evaneszente Welle nicht zu stark streuen, damit überhaupt das Streusignal der großen Kugel dedektierbar bleibt und er darf sich nicht beim Kontakt mit Wasser aufladen, da sonst die elektrostatische Wechselwirkung den entropischen Effekt über decken würde. Diese schwierigen Anforderungen erfüllt PEO (Polyethylenoxid). Der die-

sem Molekül zugeordnete Radius beträgt ca. 150 nm. Für die theoretischen Kurven gilt:

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = -n\pi \left(4Rr^2 + \frac{4}{3}r^3 \right) - n\pi \left(\frac{1}{3}z^3 + (R-r)z^2 - 4Rrz \right) \quad (32)$$

Diese Gleichung wurde zuerst von Asakura und Oosawa [11] abgeleitet und geht davon aus, daß die Konzentration der kleinen Kugeln nicht zu hoch und der Abstand von der Wand klein ist.

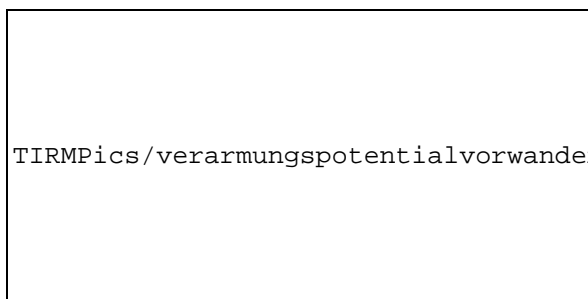


Abbildung 18: Experimentell bestimmte Potentialkurven (Symbole) einer 3 µm großen Polystyrolkugel vor einer Wand für PEO-Konzentrationen von (a) $n = 0$, (b) $7,6 \mu\text{m}^{-3}$, (c) $10,2 \mu\text{m}^{-3}$, (d) $12,7 \mu\text{m}^{-3}$, (e) $25,5 \mu\text{m}^{-3}$. Der lineare Anstieg zu größeren Abständen hin wird durch die Gewichtskraft des Teilchens verursacht, während die Potentiale bei kleinen Abständen durch die elektrostatische Wechselwirkung mit der Wand dominiert werden. Die durchgezogenen Linien wurden theoretisch berechnet. Abb. aus [16]

4 Ausblick

Mit TIRM wurden zum Beispiel das Potential von in Wasser suspendierten Polystyrolteilchen gegenüber einer Glaswand bei verschieben Salzkonzentrationen gemessen. Weiterhin wurde der Diffusionskoeffizient senkrecht zur Grenzfläche untersucht. Auch wurde die Wirkung entropischer Kräfte in der Nähe einer Wand bei binären kolloidalen Suspensionen bestimmt [16]. Zusammenfassende Artikel wurden von Walz 1997 [12] und von Prieve 1999 [13] verfaßt. In diesen finden sich weitere Anwendungen und Literaturzitate.

Literatur

- [1] D.C. Prieve, F.Luo, F. Lanni, *Brownian Motion of a Hydrosol Particle in a Colloidal Force Field*, Faraday Discuss., **83**, 297 (1987)
- [2] K. H. Drexhage, *Monomolecular Layers and Light*, Sci. Am., **222**, 108 (March 1970)
- [3] S. Zhu, A. W. Yu, D. Hawley, and R. Roy, *Frustrated total internal reflection: A demonstration and review*, Am. J. Phys., **54**, 7 (July 1986)
- [4] Drew Myers, *Surfaces, Interfaces and Colloids*, VCH, Weinheim (1991)
- [5] B. V. Derjaguin, L. Landau, Acta Physicochim. U.R.S.S., **14**, 633 (1941)
- [6] E. J. Verwey, J. T. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948)
- [7] D. C. Prieve, J. Y. Walz, *Scattering of an evanescent surface wave by a microscopic dielectric sphere*, Applied Optics, **32**, 1629 (1993)
- [8] Daniel Rudhardt, *Kolloidale Teilchen in der Nähe einer Wand*, Dissertation, Universität Konstanz (1999)
- [9] Daniel A. Haughey, *Studies of Colloidal Interactions*, PhD Thesis, The Queen's University of Belfast (1995)
- [10] Z. Adonczyk, M. Adonczyk and T.G.H. van de Ven, *Resistance Coefficient of a Solid Sphere Approaching Plane and Curved Boundaries*, J. of Colloid and Interface Sci., **96**, 204 (1983)
- [11] S. Asakura und F. Oosawa, *Surface Tension of High-Polymer Solutions*, J. Chem. Phys., **22**, 1255 (1954)
- [12] J. Y. Walz, *Messuring particle interaction with total internal reflection microscopy*, Current Opinion In Colloid & Interface Sci., **2**, 600 (1997)
- [13] D. C. Prieve, *Measurement of colloidal forces with TIRM*, Adv. in Colloid and Interface Sci., **82**, 93 (1999)
- [14] Marc Scherer, *Stabilität und Aggregation*, Seminar Kolloidphysik, Universität Konstanz (WS 1994/95)

[15] H. H. von Grünberg, L. Helden, P. Leiderer, C. Bechinger, *Measurement of surface charge densities on Brownian particles using total internal reflection microscopy*, J. Chem. Phys., **22**, 10094 (2001)

[16] C. Bechinger, H. H. von Grünberg, P. Leiderer, *Entropische Kräfte*, Phys. Blätter, **55**, 53 (Nr.12 1999)

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Evaneszente Lichtstreuung	1
2.1	Die evaneszente Welle	1
2.2	Kleine Einführung zu Kolloiden .	3
2.2.1	Wechselwirkung zwischen kolloidalen Teilchen	3
2.2.2	Wechselwirkung eines Teilchens mit einer ebenen Wand	5
2.3	Prinzip der Methode von TIRM .	5
2.4	Auswertung der Daten	6
2.4.1	Erwartete Form des Potentialverlaufs	6
2.4.2	Umrechnung des Intensitätsverlaufes in das Potential	6
2.4.3	Auflösung des Verfahrens und Grenzen der Methode	8
2.4.4	Vergleich mit AFM und SFA	9
2.5	Experimenteller Aufbau	9
3	Entropische Kräfte	11
4	Ausblick	12