



Doctoral Thesis

Structure and dynamics of geometrically confined fluids

Author(s):

Zäch, Michael

Publication Date:

2002

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004395012> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 14560

Structure and Dynamics of Geometrically Confined Fluids

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCES

presented by

MICHAEL ZÄCH

Dipl. Werkstoff-Ing. ETH
born on September 05, 1973
citizen of Oberriet SG

and accepted on the recommendation of

Prof. Dr. N.D. Spencer, examiner
Prof. Dr. H.C. Öttinger, co-examiner
Dr. M. Heuberger, co-examiner

Zurich 2002

Synopsis

The surface forces apparatus was the main experimental technique used in this study to investigate the behaviour of confined fluids. The thickness and the refractive index of, as well as the forces across thin films of both cyclohexane and cyclohexanol were determined.

Considerable instrumental improvements were established, which allowed the dynamic range to be greatly extended and the specifications of our apparatus to be upgraded compared to instruments used hitherto. In particular, a novel method to evaluate multiple beam interference spectra has been developed in our lab; fast spectral correlation interferometry [1] greatly increased the precision of the thickness measurement and allowed for the refractive index of nanometre-thick films to be accurately determined for the first time. Furthermore, we spent a considerable amount of time scrutinising the mechanisms that originally caused drift of our instrument. These efforts resulted in an instrument of unprecedented drift stability.

Two types of substrates were used in this study. By far the most measurements were carried out on muscovite mica surfaces, which were prepared according to a well-established experimental procedure. This standard way of sample preparation includes a hot platinum wire used to cut thin sheets of mica to an appropriate size. Atomic force microscopy revealed the surfaces of such melt-cut samples not to be atomically smooth, but to be covered by numerous small particles of roughly 5-20 nm height and 150-250 nm diameter. Alternatively, a pair of surgical scissors was used to cut the mica sheets, thus obviating the use of the hot platinum wire. Such mechanically-cut samples produced largely featureless AFM images with the observation of some occasional, flake-like structures.

Upon successively reducing the thickness of a cyclohexane film confined between two melt-cut mica surfaces, the occurrence of a repulsive force was observed at a distance around 4 to 20 nm. For smaller surface separations, the film thickness no longer varied continuously but was discretised, the difference between successive thickness values being in the order of 4-6 Å and the transition from one value to the next being fast. The thinner the film, the smaller was its average refractive index, and the larger the refractive index fluctuations that were observed. The maximal magnitude of both the reduction as well as the fluctuations varied from experiment to experiment and correlates with the thickness of the respective mica substrates. The smallest refractive indices encountered were around 1.0, and the largest fluctuations covered a range of 0.5.

A somewhat different picture emerged from experiments carried out on mechanically-cut surfaces. For a given applied load, the film thickness was 3-5 nm larger than on melt-cut surfaces, and neither a reduction nor significant fluctuations of the refractive index were observed.

For cyclohexanol, a behaviour qualitatively similar to that of cyclohexane was found, with the film-thickness discretisation being much less distinct and of shorter range, the film-thickness transitions being more sluggish, and the refractive index fluctuations being smaller.

A mechanical model was developed in order to describe the experimental observations. The particles found with the atomic force microscope constitute a central feature of the model. They are thought to influence both the film thicknesses as well as the forces measured. The anomaly of the refractive index can be interpreted as being determined by the deformation pattern of the mica substrates as induced by the particles.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verhalten von zwischen zwei Platten eingeschlossenen Flüssigkeiten mit Hilfe eines Apparates zur Bestimmung von kleinsten Oberflächenkräften untersucht. Sowohl die Dicke als auch der Brechungsindex von dünnen Filmen aus Cyclohexan und Cyclohexanol wurden gemessen, und die von den Flüssigkeiten ausgeübten Kräfte wurden bestimmt.

Im Vergleich zu herkömmlichen Instrumenten konnten der dynamische Bereich und die Spezifikationen unseres Gerätes stark erweitert und verbessert werden. Insbesondere erlaubte eine neuartige, in unserem Labor entwickelte Methode den Brechungsindex von Filmen, welche nur wenige Nanometer dick sind, zu messen [1]. Dies war bisher nur unter grossen Vorbehalten möglich. Ausserdem konnte die Genauigkeit der Dickenmessung stark verbessert werden. Schliesslich haben wir viel Zeit damit verbracht, die Mechanismen zu verstehen, welche in unserem Gerät anfänglich Drift verursacht hatten. Diese Anstrengungen wurden mit einem Gerät von bisher nie gesehener Stabilität belohnt.

Zwei Arten von Substraten wurden in dieser Arbeit verwendet. Die meisten Messungen wurden auf Glimmeroberflächen durchgeführt, welche einer etablierten Standardprozedur folgend präpariert wurden. Diese Standardprozedur verwendet einen heissen Platindraht, um den Glimmer auf die richtige Grösse zuzuschneiden. Messungen mit einem Rasterkraftmikroskop haben gezeigt, dass derartige Oberflächen nicht atomar flach sind, sondern viele kleine Partikel von etwa 5-20 nm Höhe und 150-250 nm Durchmesser aufweisen. Deshalb wurde zur Glimmerpräparation als Alternative zum Platindraht auch eine chirurgische Schere eingesetzt. Die Oberflächen dieser alternativen Proben erwiesen sich im Rasterkraftmikroskop als weitgehend strukturlos. Nur gelegentlich wurden einige wenige, schuppenähnliche Features beobachtet.

Wenn die Dicke eines Cyclohexanfilms zwischen zwei Standard-Oberflächen kontinuierlich verringert wurde, konnte unterhalb eines bestimmten Abstandes der Platten eine repulsive Kraft detektiert werden, deren Bereich je nach Experiment zwischen 4 und 20 nm lag. In diesem repulsiven Bereich variierte die Filmdicke nicht mehr kontinuierlich sondern war quantisiert. Die Differenz zwischen zwei quantisierten Werten war zirka 4-6 Å und der Übergang von einem Zustand in den Nächsten war schnell. Des weiteren wurden in sehr dünnen Filmen sowohl eine Verringerung des Brechungsindex als auch Fluktuationen desselben beobachtet. Dabei waren die Reduktion und die Fluktuationen je ausgeprägter, je dünner der Film war. Die absoluten Werte waren von Experiment zu Experiment verschieden. Es konnte jedoch eine Korrelation mit der Dicke des jeweiligen Substrates hergestellt werden.

Experimente mit alternativ präparierten Oberflächen ergaben ein etwas abweichendes Bild. Bei einer vergleichbaren Last waren die Filme 3-5 nm dicker als bei Verwendung von entsprechenden Standard-Oberflächen. Des weiteren konnten weder eine Reduktion noch Fluktuationen des Brechungsindex nachgewiesen werden.

Cyclohexanol zeigte qualitativ ein sehr ähnliches Verhalten wie Cyclohexan. Jedoch war die Diskretisierung der Filmdicke viel weniger ausgeprägt und von viel kleinerer Reichweite. Ausserdem waren die Filmdickenübergänge nicht schnell, sondern verschmiert und langsam. Schliesslich waren die Brechungsindexfluktuationen kleiner.

Zur Erklärung der Resultate wurde ein einfaches mechanisches Model entwickelt, welches die im Rasterkraftmikroskop gefunden Teilchen miteinbezieht und die beobachteten Filmdicken und Kräfte teilweise auf deren Wirkung zurückführt. Das anomale Verhalten des Brechungsindex konnte in diesem Model teilcheninduzierten Deformationen der Glimmersubstrate zugeschrieben werden.