

Laserinduzierte Bläschen in einem Langmuir-Monolayer

Jürgen Gewinner

12. Juli 2013

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	4
2. Grundlagen	4
2.1. Erklärung der Fachbegriffe:	4
2.2. Versuchsaufbau und Messvorgehen	9
2.2.1. Aufbau	9
2.2.2. Messvorgehen	11
3. Problemstellung	12
4. Messungen	12
4.1. Wie wird das Objekt erzeugt?	12
4.2. Untersuchung des Leuchtprofils	14
4.3. Betrachtung der Fusionsprozesse	15
4.4. Zerstören der Struktur durch Abschalten des Laser	18
4.5. Flussprofil	20
5. Diskussion der gesammelten Ergebnisse	22
5.1. Laserschwelle und Fläche pro Molekül	22
5.2. Form des Objekt	22
5.3. Charakterisierung der Fusionsprozesse	26
5.4. Abschalten des Laser	29
5.4.1. Schichtabnahme	29
5.4.2. Laserdruckbestimmung durch Radiusänderung	30
5.5. Fluss um das Bläschen	31
6. Zusammenfassung	33
7. Fazit	33
8. Danksagungen	34
A. Anhang	35

1. Einleitung

In einer Schicht amphiphiler Moleküle an der Wasser-Luft Grenzfläche können verschiedene Effekte beobachtet werden. Das Auftreten dieser Effekte hängt stark von der Temperatur und der Moleküldichte ab. So können zu Beispiel Dendriten erzeugt werden[6] oder durch starkes punktuellies Heizen mit einem Laser Löcher in Monolayer erzeugt werden die sich unter bestimmten Voraussetzungen[4] nicht mehr schließen. Ein weiteres Interessantes Phänomen wurde entdeckt, als Methyl Octadecanoat- Monolayer mit einem Laser bestrahlt wurde, sodass sich kreisrunde, bisher nicht weiter charakterisierte, Strukturen, bildeten.

Diese Arbeit widmet sich der Erzeugung dieser Objekte sowie deren dynamischen Verhalten.

2. Grundlagen

2.1. Erklärung der Fachbegriffe:

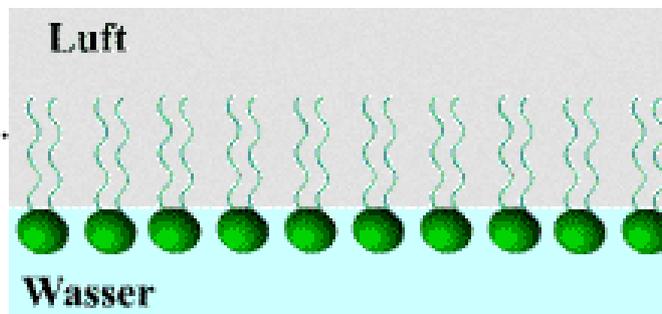
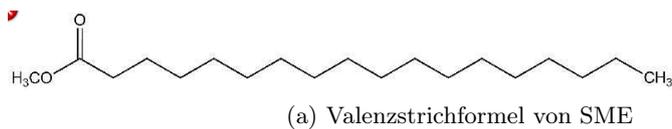


Abbildung 2.1: Abb. (a) zeigt die Valenzstrichformel von Methyl Octadecanoat. Die Methylgruppe ist hydrophil, wohingegen der C-H-Rest hydrophob ist. In (b) sieht man, wie sich ein solch amphiphiles Molekül auf einer Wasser-Luft-Grenzfläche orientiert.

- Tensid/Surfaktant: Es handelt sich um amphiphile Moleküle, welche die Oberflächenspannung herabsetzen. Es sind polare Moleküle, deren eine Seite (z.B. die

Estergruppe mit dem Methylrest) wasserlöslich ist, während die lange CH-Kette hydrophob ist (siehe Abb. 2.1). Der amphiphile Charakter sorgt dafür, dass sich Tenside besonders gut eignet eine Einzelschicht auf Wasser zu bilden, denn alle Moleküle ordnen sich so an, dass der hydrophile Rest von der Wasseroberfläche weg zeigt.

Im Folgenden wird Stearinsäuremethylester verwendet, den von Sigma Aldrich bezogen wurde. Synonyme sind Methyl Octadecanoat oder Methylstearad. Die Summenformel lautet: $C_{19}H_{38}O_2$ mit der sich ein Molekulargewicht von 298.51g/mol ergibt.

- Fluoreszenz: Fluoreszenzfähige Moleküle zeigen ein charakteristisches Verhalten bei Bestrahlung von Licht einer bestimmten Wellenlänge. Zuerst erfolgt die elektronische Anregung aus dem Grundzustand. Danach erfolgt ein strahlungsloser Übergang in einer tieferen elektronischen Zustand. Nach kurzer Verweildauer ($\approx 10^{-6}s$) findet die Emission des Fluoreszenzlichtes, welches eine längere Wellenlänge hat, statt.

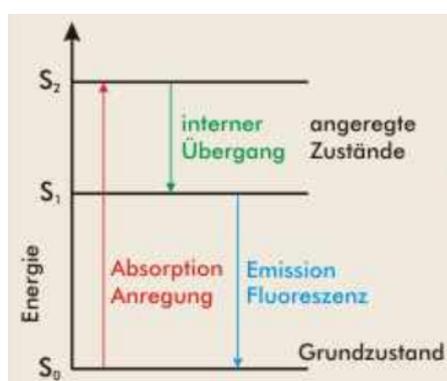
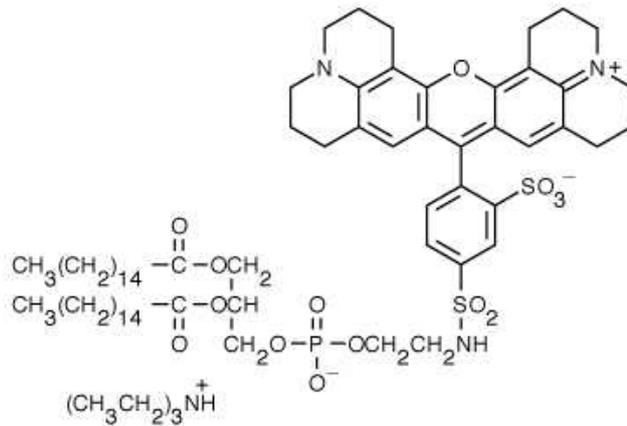


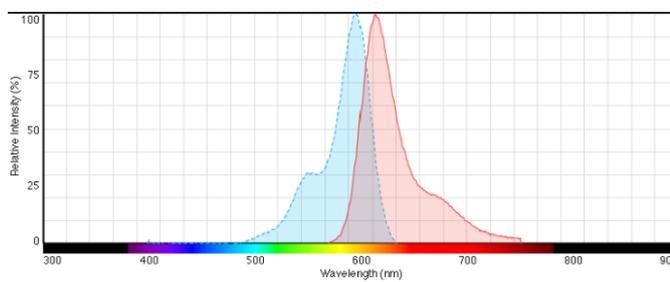
Abbildung 2.2: Die Abbildung zeigt die bei Fluoreszenz beteiligten elektronischen Niveaus. Photonen aus dem Fluoreszenzlasers werden im Farbstoff absorbiert und regen diesen an ($S_0 \rightarrow S_2$). Der der interne Übergang ($S_2 \rightarrow S_1$) erfolgt strahlungslos. Das emittierte Fluoreszenzlicht ($S_1 \rightarrow S_0$) wird zu Detektion verwendet. Außerdem unterscheidet sich das emittierte Licht durch eine größere Wellenlänge vom absorbierten Licht, sodass das Anregungslicht weggefiltert werden kann.

In folgender Arbeit wurde TexasRed DHPE verwendet, das von „Molecular Probes“ (Eugene, Oregon USA) bezogen wurde. Sein Absorptions- und Emissionsverhalten ist in Abb. 2.3 zu sehen. Das Absorptionsmaximum liegt bei $\sim 595\text{nm}$ und das Emissionsmaximum bei $\sim 615\text{nm}$. Seine Summenformel lautet $C_{74}H_{117}N_4O_{14}P$ S_2 , was ein Molmasse von 1381.85046g/mol¹ ergibt.

¹aus.: <http://products.invitrogen.com/ivgn/product/T1395MP>



(a) Valenzstrichformel TexasRed



(b) Absorptions- und Emissionsspektrum von TexasRed

Abbildung 2.3: Abbildung (a) zeigt die Valenzstrichformel von TexasRed und (b) sein Absorptions- und Emissionsverhalten. Für das Fluoreszenzverhalten ist die Gruppe mit den delokalisierten Elektronen verantwortlich.

- Langmuir-Monolayer: Bei einem Langmuir-Monolayer handelt es sich um eine Oberflächenschicht aus Molekülen auf einer Flüssigkeit, wobei die Moleküle unlöslich in der Flüssigkeit sind. Bei der verwendeten Flüssigkeit in der Bachelorarbeit handelt es sich um Reinstwasser (Millipore Milli-Q18MΩcm), der Monolayer besteht aus Methyl Octadecanoat und einem Fluoreszenzfarbstoff, der ebenfalls ein Lipid ist. Monolayer lassen sich durch Spreitung mit geeigneten Molekülen herstellen, indem die Moleküle in einem Lösungsmittel verdünnt und langsam auf die Wasseroberfläche aufgetragen werden. Die Moleküle verteilen sich durch das Lösungsmittel gleichmäßig auf der Oberfläche und das Lösungsmittel verdampft anschließend, sodass nur die Moleküle aus denen die Monoschicht bestehen soll übrig bleiben [2].
In Abb.2.4 ist zu sehen, dass ein Monolayer unterschiedliche Phasen haben kann,

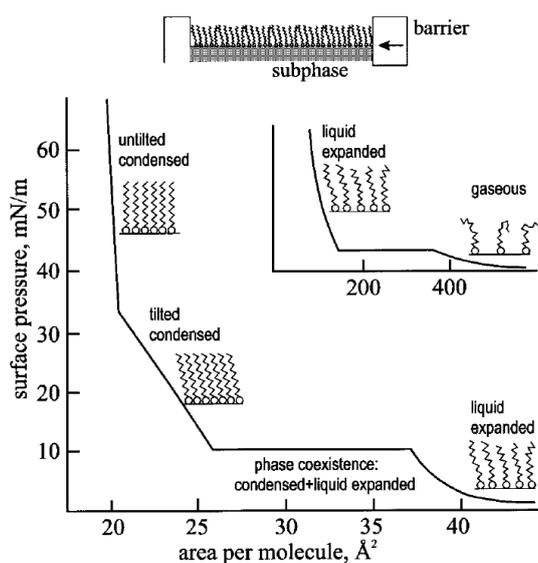


Abbildung 2.4: Zu sehen sind die unterschiedlichen Phasen die ein Monolayer haben kann. Abhängig von der Fläche pro Molekül kann der Monolayer entweder gasförmig, flüssig oder kristallin mit gekippten und kristallin mit senkrecht orientierten hydrophilen Gruppen, sein.

welche für das Verständnis im Folgenden wichtig sein werden. Von einer gasförmigen Phase in zwei Dimensionen spricht man, wenn ein Molekül mehrere 100Å^2 Fläche zur Verfügung steht. Wird die Fläche verringert, so bildet sich die eine 2-dimensionale flüssige Phase aus, die durch Unordnung der hydrophoben Schwänze ausgezeichnet ist. Bei weiterer Kompression kondensieren die Moleküle zu einem Flüssigkristall bei dem die Schwänze alle parallel zueinander sind. Flüssigkristalle lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: ist der Monolayer gekippt (tilted condensed) so stehen die Schwänze nicht senkrecht zur Wasseroberfläche, während sie in der nicht-gekippten (untilted) Phase alle senkrecht stehen. Bei weiterer Kompression (etwa $a_{\text{Molekül}} < 20\text{Å}^2$) wird der Monolayer kollabieren, d.h. die Moleküle

stapeln sich übereinander ähnlich zu Packeis, oder bilden Falten in das Wasser hinein[1].[3].

Die, in der Bachelorarbeit verwendete, Lösung besteht aus Methyl Octadecanoat ($m = 298.51\text{g/mol}$) und ca. 10% Fluoreszenzlabel ($m = 1381.85046\text{g/mol}$). In der Gas- und Flüssigphase lassen sich die beiden Molekülsorten mischen. Liegt ein Mehrphasengebiet vor, so wird das Fluoreszenzlabel aus dem Kristall in die Flüssigkeit gedrängt, da es im Kristall wegen seiner anderen Molekülstruktur eine geringe Löslichkeit besitzt.

- Vesikel: Ein Vesikel ist eine kugelförmige Anordnung aus polaren Molekülen. Die Kugelwand besteht mindestens aus zwei Moleküllagen, deren Orientierung so ist, dass immer polare an polare Enden knüpfen und unpolare an unpolare. Abb.2.5 zeigt ein bilaminare Vesikel. Ein Stoffaustausch zwischen außen und innen ist nicht möglich.

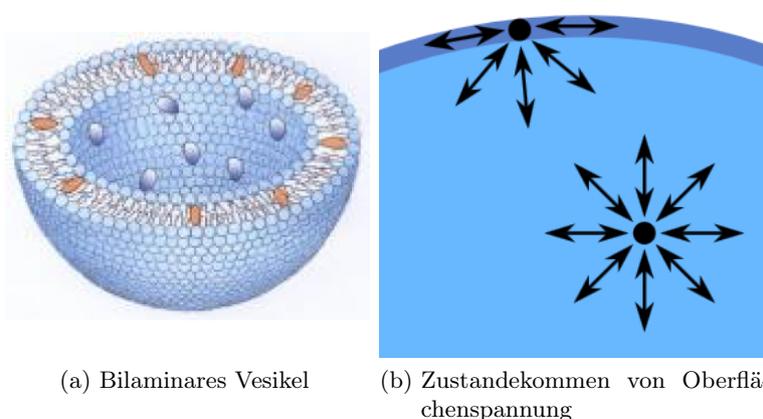


Abbildung 2.5: In Abbildung (a) ist ein bilaminare Vesikel im Schnitt zu sehen. Es ist kein Stoffaustausch zwischen Innen und Außen möglich. Die Moleküle in der Haut sind so orientiert, dass sich immer jeweils hydrophile an hydrophile und hydrophobe an hydrophobe Enden koppeln.

Abbildung 2.2 (b) visualisiert das Zustandekommen von Oberflächenspannung. Das Teilchen im Bulk ist stark gebunden. Das System ist bestrebt seinen freien Energie zu minimieren, und versucht deshalb auch Oberflächenmoleküle in den Bulk zu bekommen, da dann die Bindungsenergie größer wird.

- Oberflächenspannung / Oberflächendruck²: Die Oberflächenspannung σ ist in der Literatur auch als Grenzflächenspannung zu finden und sorgt dafür, dass Flüssigkeiten eine Form möglichst kleiner Oberfläche deformiert werden. Soll nun die Oberfläche vergrößert werden ist Arbeit nötig, die folgendermaßen definiert ist: $\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A}$,

²vgl.: <http://www.uni-protokolle.de/Lexikon/Oberfl%E4chenspannung.html>

also der Quotient aus der Arbeit die aufgewendet wird und der Vergrößerung der Oberfläche. Zur Erklärung ihrer Entstehung ist Abbildung 2.5 hilfreich. Moleküle im Bulk sind stark gebunden, denn sie sind rundum von Nachbarn umgeben. Ein Teilchen an der Oberfläche hat hingegen nur auf einer Seite Nachbarn zum wechselwirken und auf der anderen Seite findet es Teilchen, deren Entropie in der Gasphase viel höher ist als seine eigene. Es setzt also ein Wechselspiel von Bindungsenergie und Entropie ein. Das Gesamtsystem hat das Bestreben seine freie Energie zu minimieren, was am besten durch die Vergrößerung seiner Bindungsenergie machbar ist. Die Bindungsenergie nimmt zu, indem möglichst viele Teilchen im Bulk sind und die Oberfläche minimiert wird. Die Größenordnung der Oberflächenspannung liegt im Bereich bis $\sim 10 < 72 \text{mN/m}$ mit Ausnahme von Quecksilber das etwa 470mN/m erreicht. Mit zunehmender Temperatur wird ihr Wert kleiner.

Bei Anwesenheit eines Tensids auf der Oberfläche wird die Oberflächenspannung herabgesetzt und zwar um den Oberflächendruck Π , der allerdings nicht die Einheit eines Drucks sondern die einer Oberflächenspannung hat ($\Pi = \sigma_{ohne} - \sigma_{mit}$).

- Gasblase: Ein für jedermann vorstellbarer Vertreter von Gasblasen ist die Seifenblase. Der einzige Unterschied zu Blasen aus einem Langmuir-Monolayer ist, dass Seifenmoleküle wasserlöslich sind. Somit sind bei Gasblasen mit einem Langmuir-Monolayer alle Surfactanten auf der Oberfläche wohingegen sie bei einer Seifenblase auch im Wasser gelöst sein können. Ihr Innendruck ist um den Laplace-Druck ($p_{Laplace}$) höher als der Außendruck. Erklärbar ist dieses Verhalten über die Oberflächenspannung, welche die Oberfläche solange verkleinert, bis sich ein Gleichgewicht mit dem Gasdruck in der Blase eingestellt hat. Es ergibt sich die Young-Laplace-Gleichung:

$$p_{Laplace} = 2 \cdot \frac{2 \cdot \sigma}{r} \quad (2.1)$$

wobei ein Faktor zwei durch die Anwesenheit von einer Oberfläche außen und einer Inneren kommt. Der Formel sieht man an, dass der Druck mit kleineren Radien wächst und somit vor allem bei kleinen Objekten wichtig wird.

2.2. Versuchsaufbau und Messvorgehen

2.2.1. Aufbau

Der Langmuirtrog wird mit Reinstwasser (blau) gefüllt und anschließend wird der Monolayer aufgebracht (gelbgrün). Die Dichte des Monolayer ist über Barrieren im Trog (nicht in der Skizze abgebildet) einstellbar. Der Monolayer wird durch ein Zeiss Mikroskop (Zeiss-Axiovert 135) mit einem Wasserimmersionsobjektiv ($N_a = 1.0$) von unten durch eine Aussparung im Trog beobachtet (grüner Strahlengang). Der Fokus des Mikroskops wird durch einen Argonlaser ($\lambda = 488 \text{nm}$)(türkiser Strahl) beleuchtet. Der Laserstrahl regt den, im Monolayer enthaltenen, Farbstoff zur Fluoreszenz an. Ein zwischen Objektiv und Okular angebrachter Farbfilter blockt das Laserlicht ab, sodass nur

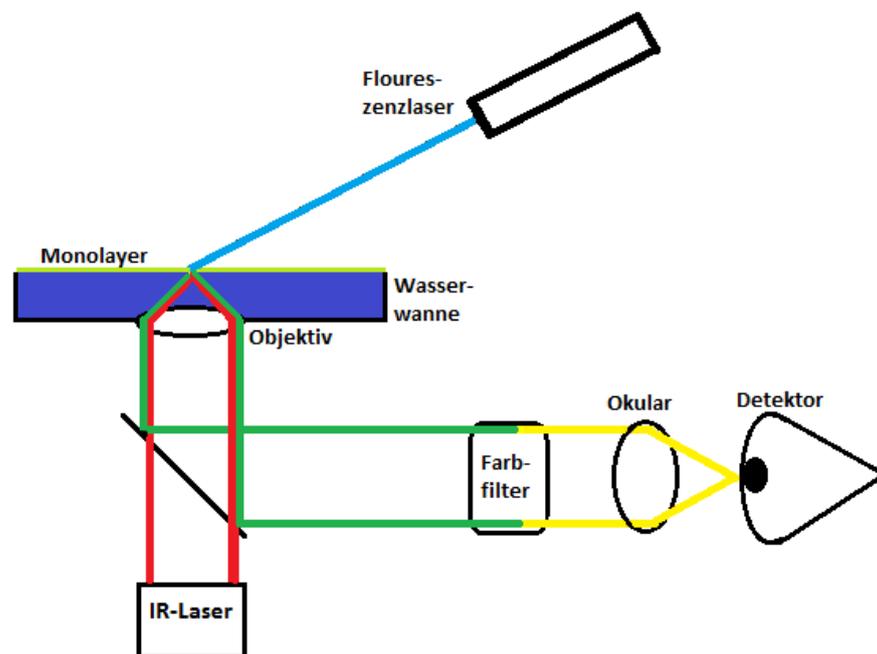


Abbildung 2.6: Schematisch werden die essentiellen Bauteile des Experiments dargestellt. Der Monolayer (gelbgrün) auf dem Wasser (blau) wird durch den Argonstrahl (türkis) zur Fluoreszenz angeregt. Die Beobachtung erfolgt durch ein Wasserimmersionsobjektiv mit dem grünen Strahlengang, in dem ein Farbfilter eingebaut ist, der das Laserlicht blockt und nur das Fluoreszenzlicht (gelb) zum Detektor lässt. Der Infrarotlaserstrahl (rot) erwärmt den Monolayer punktuell.

nur Fluoreszenzlicht (gelb) detektiert wird.

Gleichzeitig kann durch das Objektiv ein weiterer Laserstrahl eines Infrarot-Lasers

($\lambda = 1064\text{nm}$, $P = 2\text{mW} - 10\text{W}$) (roter Strahl) auf den Monolayer gestrahlt werden. Durch die Wechselwirkung des IR-Licht mit dem Wasser wird dieses punktuell erwärmt. Die Lichtabsorption im Monolayer spielt eine untergeordnete Rolle[6].

2.2.2. Messvorgehen

Nachdem der ganze Aufbau gründlich mit Reinstwasser und Chloroform gereinigt ist kann der Langmuirtrog gefüllt und stabil auf 28.5°C Temperatur gehalten werden. Auf die Wasseroberfläche wird eine geeignete Menge Lösung (etwa $150 - 200\mu\text{l}$) gespreitet. Nun kann der Fluoreszenzlaser angeschaltet werden. Um Schäden an der CCD-Kamera zu vermeiden muss vor dem Einschalten derselben das Licht im Labor ausgeschaltet werden. Mittels eines Umlenkspiegel muss der Fluoreszenzstrahl genau in den Fokus des Mikroskops geleitet werden und das Objektiv wird solange in der Höhe verstellt, bis auf dem Bildschirm eine scharfe Textur (Abb. 2.7) zu sehen ist. Allerdings sind die Texturen sehr

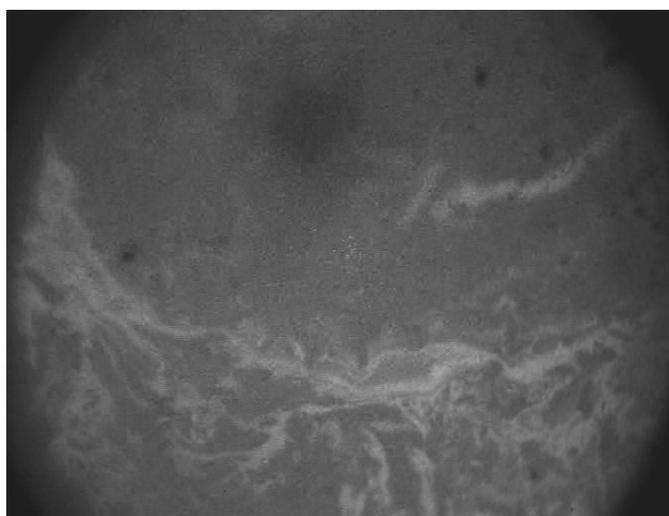


Abbildung 2.7: Ist der Mikroskopfokus richtig justiert, so ist abhängig von der Dichte in etwa ein solches Bild sichtbar

unterschiedlich und hängen stark von der Fläche pro Molekül ab. Nun kann der IR-Laser angeschaltet werden, wobei wegen seiner enormen Leistung, stets eine Laserschutzbrille getragen werden muss. Abhängig von der Laserleistung und der Filmdichte ist ein sehr dynamisches Verhalten des Films zu beobachten.

Letztlich stellt sich nun die Frage wie das Bild überhaupt zu interpretieren ist. In Abschnitt 2.1 wurde erklärt, dass nur in der Gas- und Flüssigphase fluoreszierende Moleküle enthalten sind. Da helle Stellen stärker fluoreszieren, muss hier eine erhöhte Konzentration des Fluoreszenzlabel vorliegen. Schließlich muss noch hinzugefügt werden, dass in der Gasphase nur so wenig Moleküle vorhanden sein können, dass die Leuchtintensität um

ein Vielfaches niedriger ist als der Flüssigphase. Eine solch geringe Intensität kann nicht mehr detektiert werden.

3. Problemstellung

Das Ziel der Bachelorarbeit ist die Charakterisierung der Kollapsstrukturen im Laserfokus, die bei vorherigen Experimenten entdeckt wurden (Abb. 3.1). Es gibt mehrere

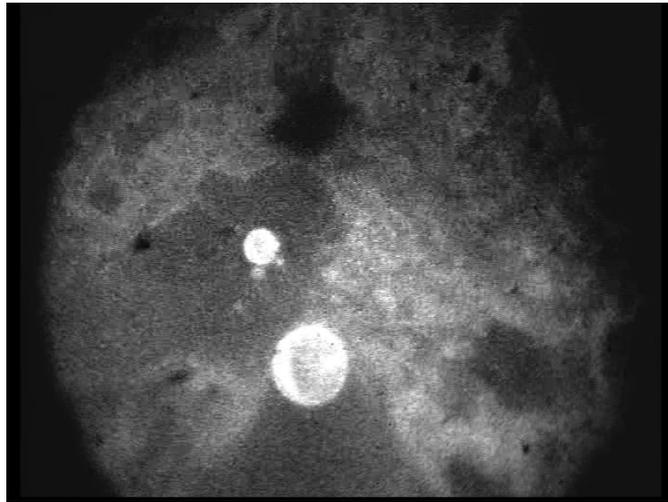


Abbildung 3.1: Bei vorherigen Experimenten wurden solche Strukturen entdeckt, denen Charakterisierung Ziel dieser Arbeit ist.

Möglichkeiten um was es sich handeln könnte, denn es ist im Lichtmikroskop, nicht trivial zu erkennen, ob es sich um 2- oder 3-dimensionale Objekte handelt ob sie mit Wasser gefüllt sind oder wie dick ihre Haut ist. Durch die Leuchtintensität der Objekte können jedoch genauso Rückschlüsse auf ihre Struktur gezogen werden, wie durch ihr Verhalten bei Fusion oder Zerfallen.

Messergebnisse sind im nächsten Kapitel zu finden, derer Auswertung und Interpretation in Kapitel 5.

4. Messungen

4.1. Wie wird das Objekt erzeugt?

Es wurde eine Mischung hergestellt, die aus folgenden Komponenten besteht:

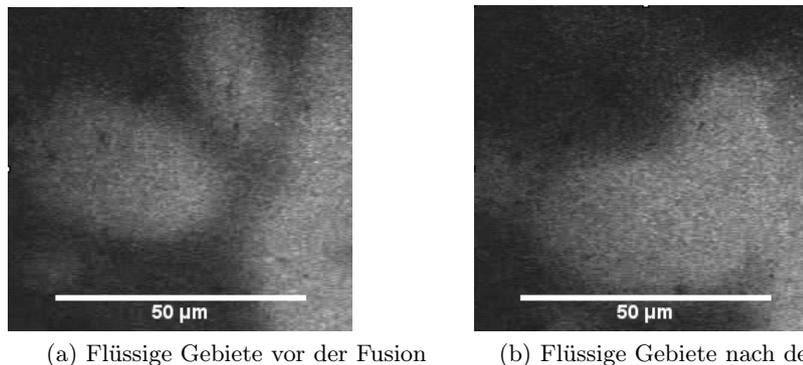
- TexasRed DHPE 1.0mg: Hierbei handelt es sich um das sog. Fluoreszenzlabel (Erklärung unter 2.1)
- Chloroform 20.525ml: Chloroform dient lediglich als Lösungsmittel und ist so schnell flüchtig, dass Spreitung auf Wasser gut möglich ist. Es hat sonst keinen Einfluss auf das Experiment

- Methyl Octadecanoat 10.810mg : Methyl Octadecanoat ist der Surftaktant, der auf der Wasseroberfläche so orientiert, dass die hydrophile Seite stets in Richtung Wasser zeigt.

Physikalisch sinnvoll ist eine Charakterisierung des Monolayer über die Fläche die einem Molekül zur Verfügung steht. Aus der Konzentration von Methyl Octadecanoat und dem Label in der Lösung, sowie der gespreiteten Menge ($V_{gespreitet}$) und der Trogfläche (A_{Trog}) kann die Fläche für ein Molekül (a) errechnet werden. Diese Berechnung ist im Anhang zu finden.

$$a(V_{gespreitet}, A_{Trog}) = 9.716417126 \cdot 10^{-20} \text{Teilchen/l} \cdot \frac{A_{Trog} [\text{cm}^2]}{V_{gespreitet} [\mu\text{l}]}$$

Ist der Surftaktant gespreitet, so können durch die Bestrahlung mit dem IR-Laser kreisförmige Objekte erzeugt werden, die alle gemeinsame Eigenschaften haben. Um hier zu erkennen ob die gewünschten Strukturen vorliegen, wird mittels eines Kriteriums entschieden: Bildet sich eine kreisrunde Kollapsstruktur, so wird dies notiert und anschließend die Laserleistung so lange erhöht bis mehrere dieser Strukturen verschmelzen. Geht das Verschmelzen schneller von statten als die Bildrate der Kamera und sind die Objekte vor und nach der Fusion kreisrund, so liegt die zu untersuchende Kollapsstruktur vor.



(a) Flüssige Gebiete vor der Fusion

(b) Flüssige Gebiete nach der Fusion

Abbildung 4.1: Verschmelzen von flüssigen Gebieten in Monolayer. Dieser Prozess findet derart langsam statt, dass die Kamera den Prozess zeit-auflösen kann. Außerdem werden sind die flüssigen Gebiete im Allgemeinen nicht kreisrund. Es handelt sich schließlich nicht um die gesuchten Objekte.

Wann bilden sich die Strukturen?

Um diese Frage zu beantworten wurde bei verschiedenen Filmdichten die Laserleistung so lange erhöht, bis sich die besagten Strukturen bilden. Nun wird die Laserswellenleistung gegen in Abb.4.2 die Filmdichte aufgetragen .

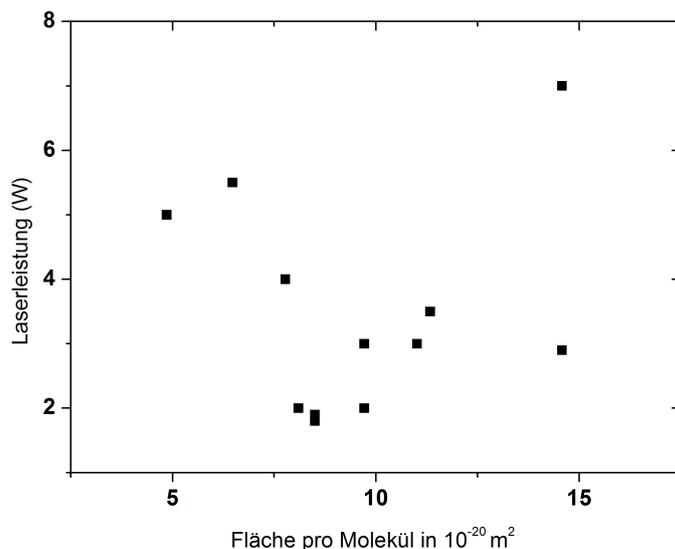


Abbildung 4.2: Die Laserleistung die nötig um die gewünschten Kollapsstrukturen zu erzeugen aufgetragen gegen die Fläche die einem Molekül im Monolayer zur Verfügung steht. Auffällig ist, dass sich die Strukturen erst unterhalb einer Fläche von 19 \AA^2 erzeugen lassen.

Auffällig ist die Tatsache, dass die Kollapsstrukturen erst unterhalb von 19 \AA^2 , der Kollapddichte auftreten.

4.2. Untersuchung des Leuchtprofils

Nachdem die Erzeugung der Objekte vollzogen ist, wird ihre Helligkeit genauer betrachtet. Hierzu müssen aus den Videos zuerst Bilder ausgeschnitten werden. Anschließend wird mittels ImageJ der interessante Teil, also das Objekt, aus dem Video ausgeschnitten. ImageJ besitzt die Fähigkeit einen „interactive 3D Surface Plot“ zu generieren (siehe Abb.4.3). Im Oberflächenplot wird bestätigt, was sich auf dem Bild erahnen lässt. So fällt auf, dass die Helligkeit am Rand maximal ist, während sie zum Zentrum hin wieder etwas abnimmt.

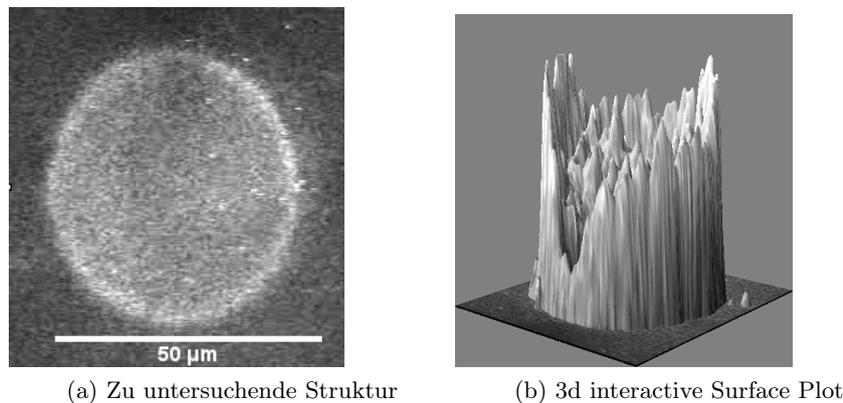


Abbildung 4.3: In Abbildung (a) ist eine Kollapsstruktur zu sehen, während in (b) ihr Intensitätsprofil geplottet ist. Es fällt sofort auf, dass der Rand heller ist als das Zentrum.

4.3. Betrachtung der Fusionsprozesse

Um zu weiteren Erkenntnissen zu gelangen wird nun die Fusion jeweils zweier Strukturen zu einer untersucht. Bei ausreichend hohen Laserleistungen von etwa 4Ws sind meist genug Objekte vorhanden, die in Fokussnähe von selbst verschmelzen. Da die Fusionsprozesse schneller ablaufen als die Bildfrequenz der Kamera (25Hz) kann die Vermessung nur vor und nach dem Verschmelzen erfolgen, Zwischenschritte gibt es deswegen nicht. Abb. 4.4 zeigt das Verschmelzen zweier Strukturen. Bei $t = 0s$ liegen zwei Objekte vor, die bereits 5 Bilder später bei 0.2s zu einem verschmolzen sind. Die 4 Bilder zwischen den hier abgebildeten ergeben keinen besseren Eindruck einer Fusion.

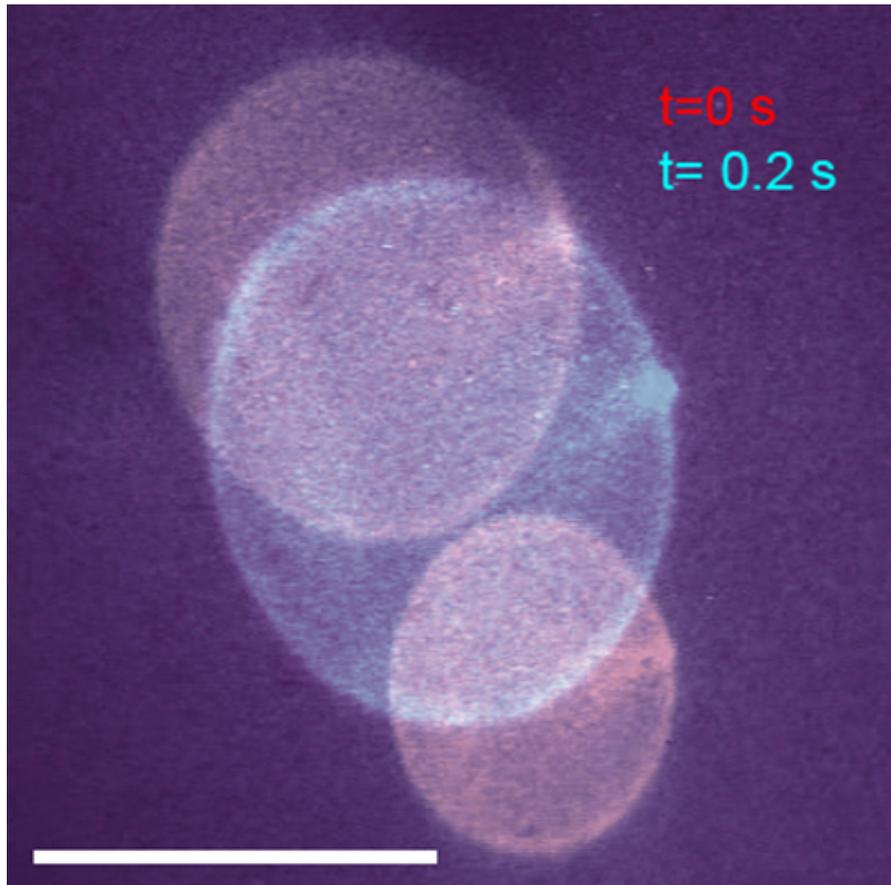


Abbildung 4.4: Zu sehen sind die Objekte vor und nach dem Verschmelzen. Eine genauere Zeitauflösung ist mit der vorhandene Kamera nicht möglich. Es kann aber gesagt werden, dass die Teilchen in weniger als $\frac{1}{25}$ s verschmelzen.

Für die Auswertung werden die Größen der Partikel benötigt. Deswegen werden die, nicht ganz kreisförmigen, Teilchen in ImageJ mit Ellipsen umrandet und dann vermessen. Dabei gibt das Programm die Längen der beiden Hauptachsen sowie die, durch die Ellipse umrandete Fläche aus. Die Teilchen sind nicht ganz kreisförmig und besitzen kleine Exzentrizitäten $\epsilon = \sqrt{1 - \frac{l}{L}}$ (L = große Hauptachse, l = kleine Hauptachse) . Ein Plot der Exzentrizitäten vor und nach den Fusionen Abb. 4.5 zeigt, dass keine Veränderung der Werteverteilung durch die Fusionen erfolgt.

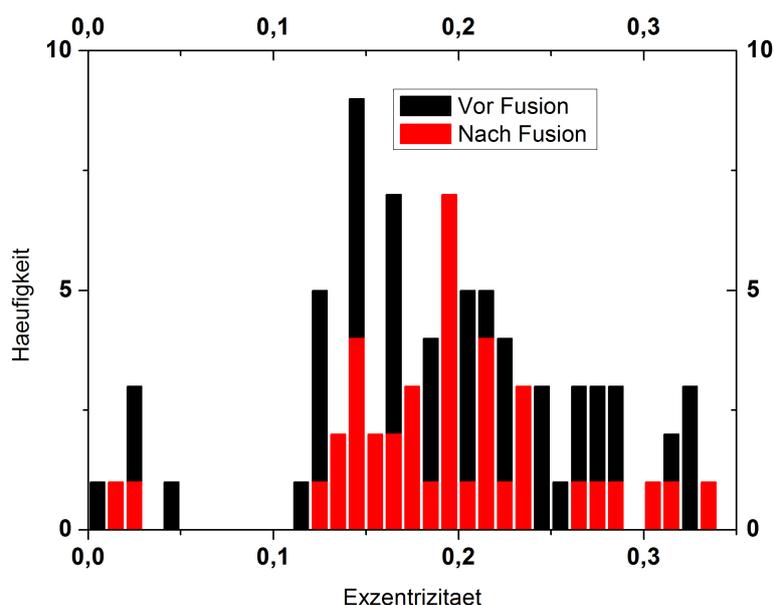


Abbildung 4.5: Das Histogramm der Exzentrizitäten zeigt, dass sich das Längenverhältnis der großen zur kleinen Hauptachse bei der Fusion nicht signifikant ändert. Zu beachten ist, dass vor der Fusion (schwarz) doppelt so viele Messwerte existieren als nachher (rot).

Es ist wichtig zu beachten, dass es doppelt so viele Werte für die Exzentrizität vorher gibt, da aus zwei Objekten immer eines wird. Es fällt auf, dass sich die Werteverteilung nicht signifikant unterscheidet. Die Mittelwerte liegen jeweils bei 0.19 und die Standardabweichung beträgt 0.07 bzw. 0.06.

Nachdem die Hauptachsen bekannt sind, können die Oberflächen sowie die Volumina der einzelnen Objekte berechnet werden. Um einen Vergleich zwischen verschiedenen großen Strukturen ziehen zu können, wird die relative Änderung der Oberflächen $\frac{A_{final} - \sum A_{vorher}}{A_{final}}$ und der Volumina $\frac{V_{final} - \sum V_{vorher}}{V_{final}}$ für alle Fusionen betrachtet. Wegen der durchaus kleinen Exzentrizitäten erfolgt die Volumen- und Oberflächenberechnung mit der Formel für eine Kugel ($V = \frac{4}{3} \cdot r^3 \cdot \pi$ und $A = 4 \cdot r^2 \cdot \pi$). Da hier möglichst genaue Messungen nötig sind werden nur Fusionen verwendet, die gut erkenn- und auswertbar sind.

Aus dem Histogrammen der relativen Oberflächen- und der der relativen Volumenänderung ist erkennbar dass die Werte in beiden Fällen weit streuen. Allerdings ist erkennbar, dass alle Volumenänderungen stets positiv und die Oberflächenänderungen immer negativ sind.

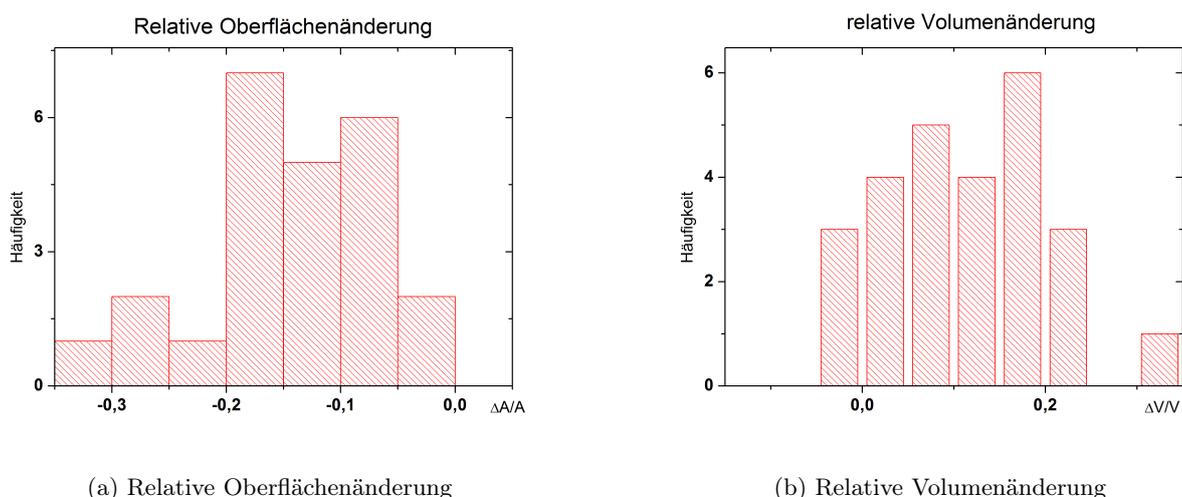


Abbildung 4.6: Links ist die, immer negative, relative Veränderung der Oberfläche der Objekte bei der Fusion und rechts die Veränderung des Volumens, welche bis auf eine Ausnahme positiv ist.

4.4. Zerstören der Struktur durch Abschalten des Laser

Wird der Laser abgeschaltet bzw. seine Leistung weit genug gedrosselt, so sind die Strukturen im Allgemeinen nicht mehr stabil und zerlaufen. Sind die Strukturen erzeugt, so ist aufgefallen, dass, beim abrupten Ausschalten des Infrarotlasers, die selben sehr schnell vom Monolayer aus dem Sichtfeld weggeschoben werden. Während dieser kurzen Zeit ist das Zerfallen der Strukturen nur mäßig zu beobachten. Wird hingegen die Leistung langsam in kleinen Intervallen von etwa 3 auf 1.5W reduziert, so bleiben die Objekte relativ lange im Sichtfeld und beginnen irgendwann zu zerlaufen (siehe Abb. 4.7). Die ausgelaufene Fläche wird bestimmt, allerdings ist eine genaue Flächenbestimmung nur bedingt möglich, da sich der auslaufende Monolayer so großflächig verteilt, dass dieser schnell aus dem Mikroskopfokus heraus fließt. Außerdem ist die Messung des auslaufenden Teppichs schwer, da dieser unförmig ist und darüber hinaus manchmal Lücken aufweist. Schließlich sind manche Flächenmessungen wegen des schwarzen Flecks auf dem Bildschirm, welcher von einer kaputten Stelle auf dem CCD-Chip kommt, nur schlecht durchführbar. Letztlich ist noch die Kenntnis der Radien vor und nach der Zerstörung nötig. In Abb.4.7 wird der Zerfall einer Struktur gezeigt, wobei durch die Bildrate eine Zeitbestimmung möglich ist.

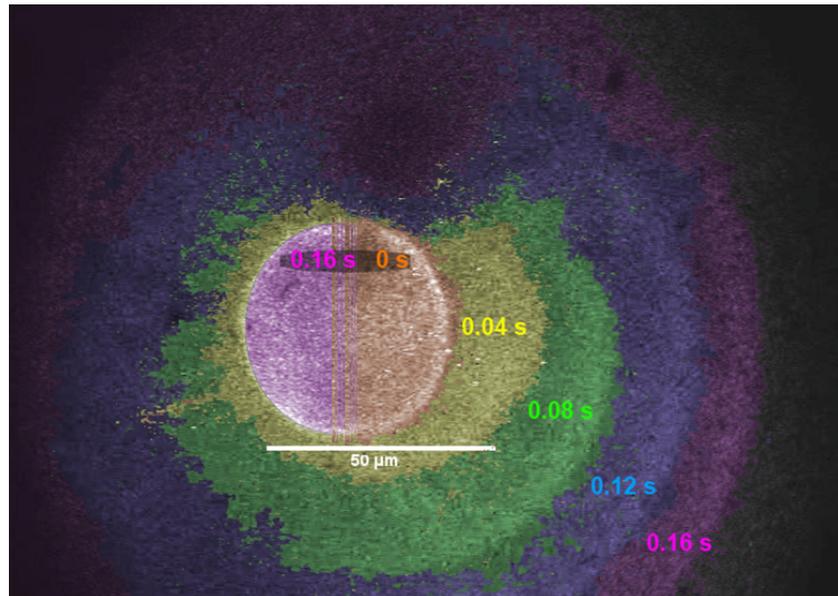


Abbildung 4.7: Zeitaufgelöstes Zerlaufen einer Kollapsstruktur. Man erkennt, dass sich der auslaufende Monolayer schnell über den gesamten sichtbaren Ausschnitt verteilt. Der Radius des Kreises in der Mitte nimmt nur sehr wenig ab.

Ein Vergleich der Radien vor und nachher zeigt (Abb.4.8), dass die Radiusabnahme sehr gering ausfällt.

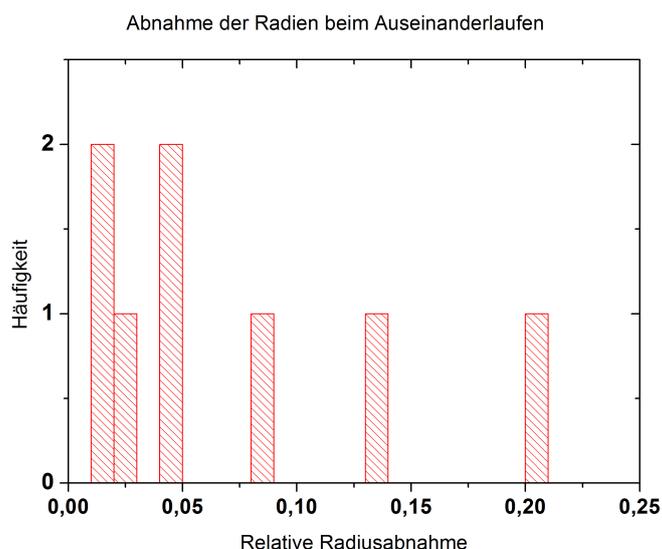


Abbildung 4.8: Aufgetragen sind die Häufigkeiten der, in Klassen eingeteilten relativen Radiusabnahme. Wobei gilt: $\Delta r_{relativ} = \frac{r_{vorher} - r_{nachher}}{r_{vorher}}$

Ein weiteres Problem für die Bestimmung der Radien ist, dass während des Auslaufens die Helligkeit der Strukturen zunehmen kann (Abb.4.9).

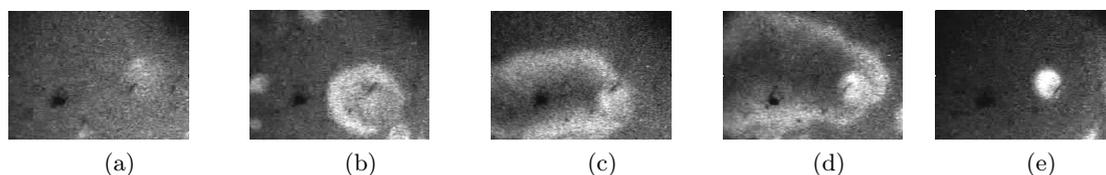


Abbildung 4.9: Trotz Zerlaufen des Objektes nimmt die Intensität von (a) nach (e) immer weiter zu. Ein Vergleich vor r_{vorher} zu $r_{nachher}$ ist nicht machbar.

4.5. Flussprofil

Als der Langmuirtrog nicht durch eine Abdeckung vom Luftzug im Labor abgeschirmt wurde, begann der Monolayer zu fließen. Auffällig ist, dass sich das Helligkeitsprofil ändert. Außerdem sieht man, dass die dem Fluss abgewandte Seite (Leeseite) heller leuchtet als die Luv-Seite (Abb. 4.10). Weil ausgeschlossen werden sollte, dass es sich bei unterschiedlichen Helligkeiten um einen Effekt der Beleuchtung handelt, ist die Richtung, aus der der Monolayer mit den Argonlaser bestrahlt geändert worden, was keine Änderung mit sich gebracht hat.

Um den Fluss genauer zu quantifizieren gibt es die Möglichkeit des Tracken der sich

bewegenden Partikel. Aus den Koordinaten und ihrer zeitlichen Änderung kann ein Geschwindigkeitsfeld geplottet werden (Abb. 4.11).

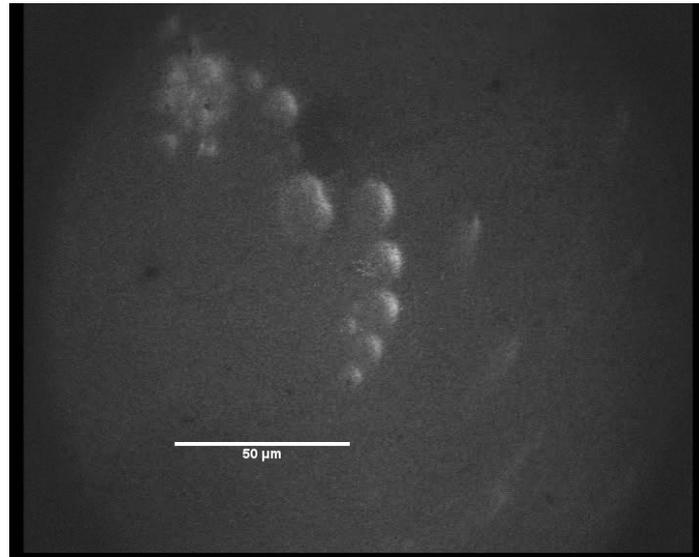


Abbildung 4.10: Teilchen wenn ein Luftzug über der Wasserwanne weht

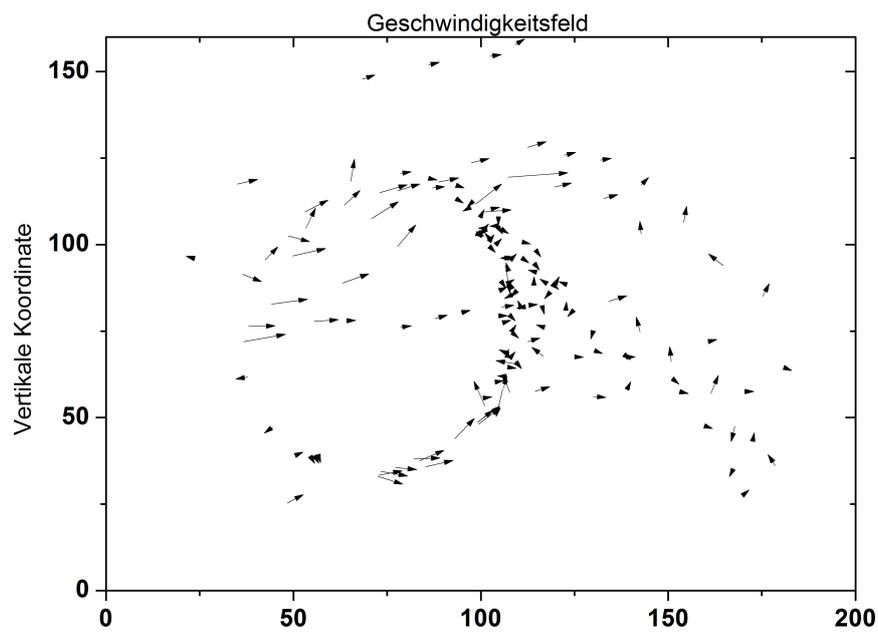


Abbildung 4.11: Bewegung von Kollapsstrukturen und Inhomogenitäten um den Laserfokus. Es tritt kaum etwas in den Fokus ein. Auffallend ist die chaotische Bewegung und das Ansammeln des getrackten Teilchen nach dem Passieren des Fokus. Die Durchschnitt der Geschwindigkeitsbeiträge aller Teilchen ist etwa $40\mu\text{m}/\text{s}$.

Der Betrag der Geschwindigkeiten ist:

$$|\mathbf{v}| = \frac{|x_{final} - x_{start}| + |y_{final} - y_{start}|}{t_{final} - t_{start}} \quad (4.1)$$

Durch die Anfangs- und Endkoordinaten ist die Richtung eines jeden Vektors bestimmt. Der Aufpunkt des Vektors ist schließlich: (x_{start}, y_{start})

Man erkennt, dass sich die Teilchen um den Laserfokus herum bewegen und sich hinter ihm ansammeln, bzw. dort etwas verweilen, bis sie von neu hinzukommenden Partikeln weggespült werden.

5. Diskussion der gesammelten Ergebnisse

Im Folgenden sollen nun anhand der gesammelten Beobachtungen, Kenngrößen und Ergebnisse sowie eine Interpretation über die Objekte gegeben werden.

5.1. Laserschwelle und Fläche pro Molekül

In Abb.4.2 ist der Verlauf der Kurve entgegen meiner Erwartung. Man sollte annehmen können, dass für das Auftreten von Kollapsstrukturen bei einer geringeren Fläche pro Molekül weniger Laserleistung nötig ist.

Ein Vergleich mit Abb.2.4 zeigt, dass der Monolayer bei allen Flächen pro Molekül im Plot bereits kollabiert ist und weiteres Komprimieren keinen Einfluss auf die tatsächlich Fläche, die einem Molekül zur Verfügung steht, hat.

Die Laserleistung wurde mit einem Power Meter nachgemessen, und ihr Fehler ist so klein, dass die Leistung als fehlerfrei angenommen werden kann. Jedoch könnte die a -Achse stark fehlerbehaftet sein, denn es ist durchaus denkbar, dass durch zu schnelles Spreiten oder durch eine zu große Fallhöhe des Tropfens auf die Wasseroberfläche, Moleküle die Oberflächenspannung überwunden haben und nach unten gesunken sind. Somit wären weniger Teilchen im Monolayer, was einen systematischen Fehler, zu einer verkleinerten Fläche pro Molekül, zur Folge hätte.

Fazit:

Für die Herstellung der Objekte ist es wichtig, dass eine genügend hohe Dichte im Monolayer vorherrscht. Die Laserleistung hat für die Erzeugung einen weniger großen Einfluss.

5.2. Form des Objekt

Die Form eines Strahlungsquelle und die Herkunft der Strahlung hat einen bedeutenden Einfluss auf das Strahlungsprofil eines Körpers. So ist die Helligkeit einer Scheibe (2 – dimensional) überall gleich, während sich eine 3–dimensionale Strahlungsquelle folgendermaßen verhält. Eine Vollkugel leuchtet entlang in der Mitte am hellsten und mit zunehmenden Abstand von der Mitte nimmt die Intensität ab. Unter Punkt 4.2 wird beobachtet, dass die Helligkeit am Rand maximal ist, weswegen es sich weder um eine Scheibe noch eine Vollkugel handeln kann. Somit liegt die Vermutung nahe dass, es sich

um Hohlkugeln handeln könnte. Hier würde die Helligkeit nur aus der Kugelschale kommen, da hier die fluoreszierenden Moleküle eingelagert sind.

Herleitung des Helligkeitsprofil einer Hohlkugel:

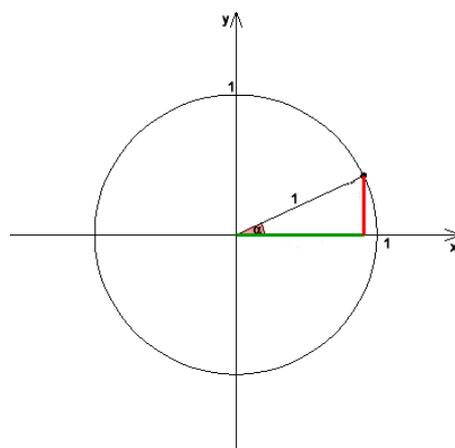


Abbildung 5.1: Einheitskreis zur Herleitung der Formel für die Radiusabhängigkeit der Strahlung

$$\alpha = \arccos \frac{x}{R}$$

$$I(\alpha) = \frac{I_{total}}{2 \cdot \pi}$$

$$I(x) \propto \sum_{\pm} I(\alpha) \left| \frac{\partial \alpha}{\partial x} \right| = \frac{I_{total}}{2 \cdot \pi} \cdot 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{R^2 - x^2}} = \frac{I_{total}}{\pi \cdot \sqrt{R^2 - x^2}} \quad (5.1)$$

Dies ist die Formel für die Intensität entlang der x -Achse.

Allerdings würden Messdaten verloren gehen, wenn nur die Werte entlang einer Linie durch den Kreismittelpunkt für die Überprüfung der Formel verwendet werden würden. Statt dessen wird die Gesamtheit aller Punkte im Bild verwendet, indem x als Abstand vom Ursprung interpretiert wird:

$$x^2 \rightarrow (x - x_m)^2 + (y - y_m)^2 := \rho^2 \quad (5.2)$$

Wobei x_m bzw. y_m die Koordinaten des Kreismittelpunkts sind. Nun kann ein Plot mit den Messwerten und der dazugehörigen theoretischen Kurve angefertigt werden. Vorher müssen die Bilder aber noch bearbeitet werden: Zuerst wird der Teil der das Objekt enthält aus den gesamten Bild ausgeschnitten. Danach muss seine Auflösung so weit verringert werden, dass weniger als $40 \cdot 10^3$ Pixel vorhanden sind, da sonst Origin8 keinen Plot mehr anfertigen kann. Mit ImageJ können man die Koordinaten sowie die Graustufe eines jeden Pixel des Bildes in eine Textdatei übertragen. Außerdem werden die zu untersuchenden Objekte vermessen. Dazu wird, das im Bildausschnitt enthaltene, Objekt

mit einer Ellipse angenähert. Die Ellipse wird eingezeichnet, um die Auswahl auch später überprüfen zu können und dann vermessen, sodass die Hauptachsenlängen und der Mittelpunkt bekannt sind. Da nach die Exzentrizitäten klein sind (Abb.4.5), wird die obige Formel, die streng genommen nur für Kreise gilt, nicht abgeändert.

Formel (5.1) kann man entnehmen, dass an Rand die Intensität divergiert und außerhalb der Kugel nicht definiert ist, was bedeutet, dass von dort keine Strahlung kommt.

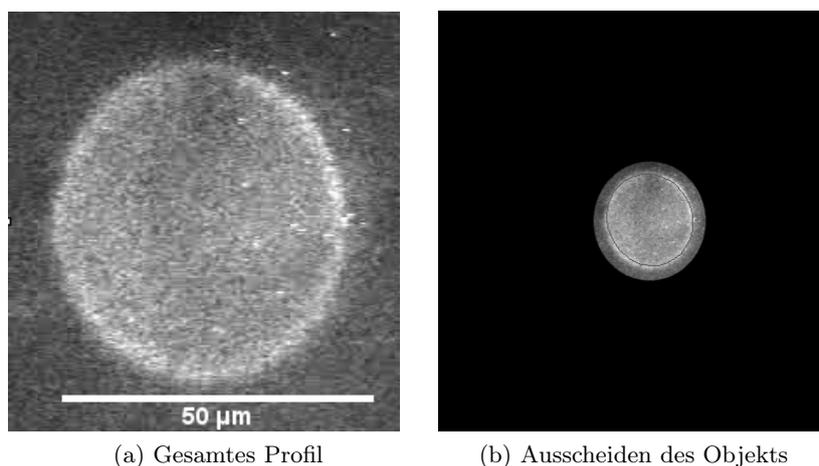


Abbildung 5.2: In (a) ist das ganze Profil zu sehen, aus dem nur der Teil mit der Blase (b) ausgeschnitten wird

Durch die Koordinatentransformation (5.2) wird Formel (5.1) umgewandelt. Außerdem muss die Proportionalitätskonstante von (5.1) bestimmt werden. Sie wird mit A_1 bezeichnet.

$$I_{\text{experimentell}} = \frac{A_1}{\sqrt{R^2 - (x - x_m)^2 - (y - y_m)^2}} + A_2 \quad (5.3)$$

Die Konstante A_2 in (5.3) ist nötig, da die Kamera einen Offset misst, um den die theoretische Kurve einfach nach oben verschoben wird.

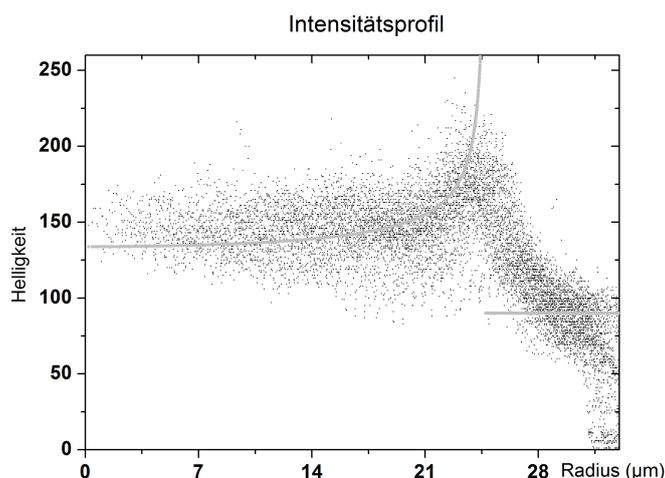


Abbildung 5.3: Die gemessenen Werte für die Helligkeit genau wie die Theorie gegen den Abstand von Kreismittelpunkt geplottent. Die Theorie passt ausgesprochen gut zu den Messwerten, sodass die Hypothese einer Hohlkugel bekräftigt wird.

In Abb. 5.3 sind sowohl die theoretische Kurve nach Formel (5.3) als auch die Messwerte gegen den Radius ρ aus (5.2) aufgetragen. Die Parameter für der Fit lauten.

$$\begin{aligned}
 R &= (24.8 \pm 1) \mu\text{m} \\
 x_m &= (95.8 \pm 1) \mu\text{m} \\
 y_m &= (76.7 \pm 1) \mu\text{m} \\
 A_1 &= 1000 \\
 A_2 &= 110
 \end{aligned}$$

Außerhalb des Kreises ist auf Grund von nichtlinearen Verstärkung der Kamera eine Konstante A_2^* statt A_2 nötig, die in Abbildung 5.3 den Wert 90 hat. Die Unsicherheit des Fit ergibt sich aus den Fehlern für den Kreismittelpunkt sowie, durch die Bestimmung des Radius, welche mit $\pm 1 \mu\text{m}$ angenommen werden: Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich somit eine Abweichung von $\pm 1 \mu\text{m}$ für die Lage des Abstandes vom Kreismittelpunkt, also kann die Fitkurve um $\pm 1 \mu\text{m}$ auf der x-Achse verschoben werden, sodass die Kurven von Theorie und Experiment gut zusammen passen.

Fazit: Die Theorie, dass die beobachteten Objekte Hohlkugeln sind, ist wegen der hervorragenden Übereinstimmung von theoretischer Vorhersage und den Messwerten, sehr wahrscheinlich.

5.3. Charakterisierung der Fusionsprozesse

Als erstes wird vermutet, dass es sich um Vesikel (Abb. 2.5) handelt, deren Inneres wassergefüllt ist. Da Wasser inkompressibel ist und kein Grund für das Einströmen von Wasser in das Vesikel während der Fusion erkenntlich ist, müsste das Gesamtvolumen vor und nach der Fusion gleich sein. Beobachtet wird jedoch eine relative Volumenzunahme um bis zu 20% (siehe Abb.4.6). Was gegen die Annahme spricht, dass Wassergefüllte kugelartige Objekte beobachtet werden. Der Fehler für $\frac{\Delta V}{V}$ ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz und einer Unsicherheit der Radien von $s_{Radius} = \pm 1\mu\text{m}$ zu:

$$S_{\frac{\Delta V}{V}} = s_{Radius} \cdot \sqrt{\frac{9}{r_{final}^2} \cdot (r_1^4 + r_2^4) + \left(\frac{3}{r_{final}} \cdot \left(1 - \frac{\Delta V}{V}\right)\right)^2} \approx_{r_1=r_2=0.7 \cdot r_{final}} s \cdot \frac{1.8}{r_1} = 0.18$$

Auch nachdem der Fehler sehr großzügig abgeschätzt wurde, bleibt die Volumenvergrößerung signifikant, sodass die Hypothese, dass Vesikel vorliegen, verworfen wird.

Andererseits könnte sich auch Luft in den Blasen befinden, die sich bei der Verschmelzung ausdehnt. Die Expansion der Luft in den Blasen könnte durch die Vergrößerung des Radius und der daraus resultierenden Absenkung des Laplacedruck erklärt werden.

Es gilt nach der Young-Laplace-Gleichung:

$$p_{laplace} = 2 \cdot \sigma \left(\frac{1}{r_{kl}} + \frac{1}{r_{gr}} \right)$$

wobei r_{kl} und r_{gr} die Radien der kleinen und großen Hauptachsen des elliptisch angenäherten Objekts sind. Der Faktor 2 ist einzuführen, da das Innere von zwei Luft-Surfaktant Schichten von außen getrennt ist.

Der Gesamtdruck in den Blasen ergibt sich aus der Summe aus Laplacedruck und Atmosphärendruck zu

$$p_i = p_{lap} + p_{atm}$$

Des Weiteren soll die Teilchenzahl der Luft beim gesamten Prozess erhalten sein, da ebenfalls kein Grund für ein Ein- oder Ausströmen Gas erkennbar ist. Somit muss gelten:

$$N_1 + N_2 = N_{fusion}$$

Aus dem allgemeinen Gasgesetz folgt:

$$p \cdot V = n \cdot k_b \cdot T$$

also ergibt sich für den Fusionsprozess folgendes:

$$p_1 V_1 + p_2 V_2 = p_{fusion} V_{fusion} \quad (5.4)$$

$$\sum_{i=1}^2 \left[p_{atm} + 2\sigma \left(\frac{1}{r_{ikl}} + \frac{1}{r_{igr}} \right) \right] \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot r_{ikl} r_{ikl} \left(\frac{r_{ikl} + r_{ikl}}{2} \right) = \left[p_{atm} + 2\sigma \left(\frac{1}{r_{fgr}} + \frac{1}{r_{fkl}} \right) \right] \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot r_{fkl} r_{fgr} \left(\frac{r_{fkl} + r_{fgr}}{2} \right)$$

Auflösen und die Näherung kleiner Exzentrizitäten ($r_{ikl} = r_{igr}$) liefert für σ :

$$\sigma = -\frac{p_{atm} \cdot r_f \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_f}\right)}{2 \cdot \left(\frac{\Delta A}{A_f}\right)} \quad (5.5)$$

Eine Abschätzung der Größenordnung von (5.5) liefert :

$$\sigma \approx -\frac{10^5 \text{N/m}^2 \cdot 10^{-5} \text{m} \cdot 0.2}{2 \cdot (-0.2)} = 500 \text{mN/m}$$

Dieser Wert ist physikalisch nicht realistisch, denn Wasser besitzt bei Raumtemperatur eine Oberflächenspannung von ca. 70mN/m und der Surftant setzt diesen Wert zusätzlich herab. Bei solch einer großen Abweichung kann auf eine Fehlerabschätzung verzichtet werden, denn offensichtlich kann die zu Grunde gelegte Theorie nicht stimmen.

Um die Theorie mit gasgefüllten Blasen noch nicht aufgeben zu müssen, wird folgendes überlegt: Der Laser muss den Druck in der Blase erhöhen, da die Blasen bei abgeschalteten Laser kleiner werden. Außerdem ist die Laserstrahlung nötig um überhaupt Luftbläschen zu erzeugen. Die Auswirkungen des Laserstrahl werden in einem heuristisch eingeführten Laserdruck p_{Laser} verarbeitet.

Im Inneren der Blase ergibt sich der Druck aus der Summe von Gasdruck p_{gas}^{innen} und Laserdruck p_{Laser}^{innen} , der im Gleichgewicht genauso groß sein muss wie die Summe aus Laplacedruck und Atmosphärendruck.

$$\Rightarrow p_{gas}^{innen} + p_{Laser}^{innen} = p_{innen} = p_{atm} + \underbrace{\frac{4 \cdot \sigma}{R}}_{\text{Laplacedruck}} > p_{atm}$$

Man erkennt, dass der Laserdruck mit kleiner werdenden Radius steigt. Den Minimalwert für den Laserdruck kann man also über das kleinste erzeugte Bläschen abschätzen. Für R_{min} wird im Folgenden 1µm verwendet.

$$p_{laser} \approx \frac{4 \cdot \sigma}{R_{min}} \approx 1 \text{atm} \quad (5.6)$$

Aufgrund der Erhaltung der Gasmenge in den Blasen wird mit dem Gasgesetz angesetzt:

$$p_1^{gas} V_1 + p_2^{gas} V_2 = p_{Fusion}^{gas} V_{Fusion} \quad (5.7)$$

$$\sum_{i=1}^2 \left(p_0 + \frac{4 \cdot \sigma}{r_i} - \frac{4 \cdot \sigma}{R_{min}} \right) \cdot V_i = \left(p_0 + \frac{4 \cdot \sigma}{R_f} - \frac{4 \cdot \sigma}{R} \right) \cdot V_{Fusion} \quad (5.8)$$

Zu beachten ist die Annahme, dass das Gasgesetz nicht für den Laserdruck gilt, weswegen in (5.7) und (5.8) nur der Gasdruck herangezogen wird.

Nun kann nach der Oberflächenspannung σ aufgelöst werden:

$$\sigma = -\frac{3 \cdot p_0 \cdot \Delta V \cdot R_{min}}{4 \cdot (\Delta A \cdot R_{min} - 3 \cdot \Delta V)} = \frac{p_0 \cdot R_{min}}{4} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{R_{min} \cdot \Delta A}{3 \cdot \Delta V}\right)} \quad (5.9)$$

Sämtliche Fusionen die auswertbar sind werden in Abb. 5.4 geplottet. Außerdem ist der Mittelwert (blau) aller berechneten Werte sowie die Oberflächenspannung von Wasser bei Raumtemperatur (rot) eingezeichnet.

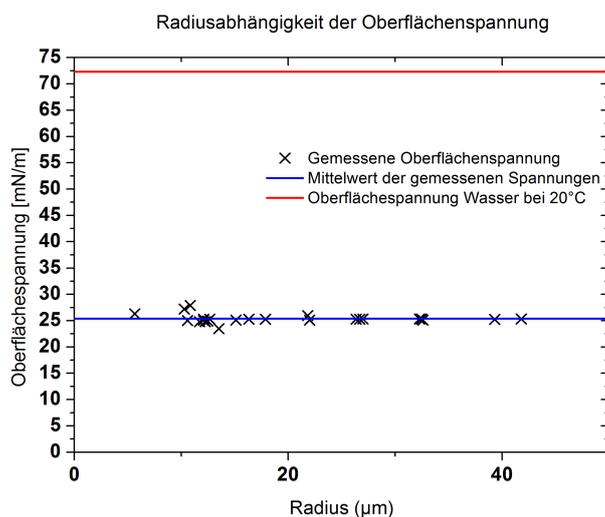


Abbildung 5.4: Es sind die nach Formel (5.9) berechneten Oberflächenspannungen gegen den Radius aufgetragen. Außerdem ist der Mittelwert der Spannungen (blau) eingetragen. Zum Vergleich ist noch die Oberflächenspannung von Wasser bei Raumtemperatur (rot) eingezeichnet.

Auffällig ist, dass die Werte unabhängig von Radius sind. Es liegt nur eine kleine Standardabweichung von 0.83 vor. Die Tatsache, dass die Werte so wenig streuen, gibt Anlass, den Korrekturfaktor $\epsilon = \left(1 - \frac{R_{min} \cdot \Delta A}{3 \cdot \Delta V}\right)^{-1}$ zu berechnen, der etwa $\left[1 - \left(10^{-6} \cdot \frac{100 \cdot 10^{-12}}{1000 \cdot 10^{-18}}\right)\right]^{-1} \approx 1.1$ beträgt. Den hauptsächlichsten Einfluss hat folglich der Term $\frac{p_0 \cdot R_{min}}{4}$ welcher unabhängig von den Messwerten ΔV und ΔA ist. Die Einführung eines Laserdrucks führt zwar zu plausiblen Werten für die Oberflächenspannung, aber es liegt kein Verständnis desselben vor.

Abschätzung des Laserdrucks Nach Formel (5.6) beträgt $p_{laser} \approx 1 \text{ atm}$. Andererseits kann mit dem Strahlungsdruck $p_{Strahlung}$, der sich aus dem Verhältnis von Strahlungsintensität zur Lichtgeschwindigkeit ergibt, abgeschätzt werden:

$$p_{Laser} = \frac{dp^{impuls}}{dt} = \frac{h}{\lambda} \cdot \frac{dN}{dt}$$

umformen führt zu

$$p_{Strahlung} \approx \frac{P_{Laser}}{c_0 \cdot a_{Fokus}} \approx 0.1 \text{ atm}$$

Wobei P_{Laser} die eingestellte Laserleistung (1 – 10W), c_0 die Lichtgeschwindigkeit und a_{Fokus} die Fläche des Laserfokus ($\approx 1 \mu\text{m}^2$) ist. Dieser Wert liegt eine Größenordnung unter den in Formel (5.6) errechneten und mindestens vorhandenen Druck für die Erzeugung der kleinsten beobachteten Blasen.

5.4. Abschalten des Laser

5.4.1. Schichtabnahme

Durch das Abschalten des Lasers und den folglich fehlenden Laserdruck, beginnen die Bläschen zu zerlaufen (vergleiche Abb.4.7). Ausgehend von der Annahme, dass die Packungsdichten in Blase und Monolayer gleich sind, sollte die Gesamtfläche erhalten bleiben die sich wie folgt ergibt:

$$A_{vorher} = A_{nachher}$$

$$4 \cdot \pi \cdot R_{vorher}^2 \cdot (2 \cdot N) = 4 \cdot \pi \cdot r_{nachher}^2 \cdot (2 \cdot (N - n)) + A_{ausgelaufen}$$

Das ist eine Gleichung mit zwei unbekanntem n , N . N ist Anzahl die Einzelschichten in der Ausgangsblase und $N - n$ ist die verbleibende Anzahl Einzelschichten in der übrig bleibenden Blase. Allerdings fiel in Abb. 4.8 auf, dass die Radien nur sehr wenig abnehmen. Also kann in erster Näherung $R_{vorher} \approx r_{nachher}$ angenommen werden, wodurch sich die Gleichung vereinfacht zu:

$$n = \frac{A_{ausgelaufen}}{8 \cdot \pi \cdot R_{vorher}^2} \quad (5.10)$$

Wird die Anzahl der Schichten so bestimmt, so wird sieht man in Abb. 5.5, dass die Werte im Intervall [1, 21] liegen und keine allgemeingültige Aussage darüber gemacht werden kann, um wie viele Schichten die Filmdicke abgenommen hat.

Fehlerrechnung: Für die Bestimmung von Δn werden nun die Fehler der einzelnen Variablen ermittelt. Der Fehler des Radius ist wie in den vorherigen Teilen $\pm 1 \mu\text{m}$. Der Fehler für die Bestimmung der ausgelaufenen Fläche muss mit etwa 20% geschätzt werden (siehe Abschnitt 4.4). Mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich also:

$$s_n = n \cdot \sqrt{0.2^2 + \frac{2 \cdot 1 \mu\text{m}}{R_{vorher}}}$$

Die Radien vor der Fusion haben Werte von etwa $20 \mu\text{m}$, wodurch sich ein Fehler $s_n \approx \frac{1}{5} \cdot n$ ergibt.

Folglich nimmt beim Zerfallen der begrenzen Film um mehr als eine Doppelschicht ab. Schließlich kann daraus, und mit der Tatsache, dass auch nach dem Auslaufen noch eine

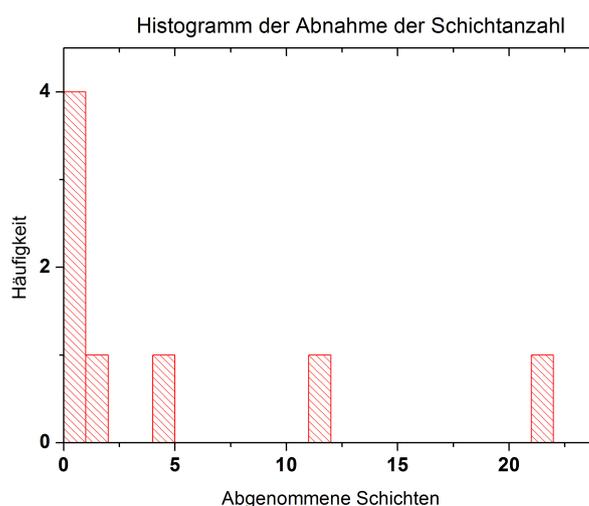


Abbildung 5.5: Verteilung der Schichtenzahlabnahme beim Ausschalten des Lasers. Die Anzahl n der abgenommenen Schichten wird nach Formel (5.10) bestimmt.

Blase vorhanden ist, gefolgert werden: Der Film der Blasen besteht aus mindestens einer Doppelschicht.

5.4.2. Laserdruckbestimmung durch Radiusänderung

Nun sollen die Diskrepanzen die der Laserdruck in 5.3 verursacht hat weiter diskutiert werden und mit einem Zahlenwert verglichen werden, der durch kommenden Sachverhalt bestimmbar ist.

Wird der Radius vor und nach dem Zerlaufen einer Blase genauer betrachtet als in 5.4.1, so fällt eine kleine Verringerung um bis maximal 20% des selben auf (Abb. 4.8).

Angenommen der Laserdruck verhält sich linear zur Laserleistung. Also muss sich in den Messungen der Wert des Laserdruck beim Zerlaufen etwa halbiert haben, da die Leistung von ca. 3 auf ca. 1.5W gedrosselt wurde ($1 \rightarrow 0.5\text{atm}$ vgl. Formel (5.6)). In den gleichen Experimenten hat sich der Blasenradius um 20% verkleinert. Schließlich sollte der Laplacedruck den fehlenden Laserdruck von etwa 0.5atm kompensieren, denn nach dem Abnehmen des Radius wirkt das Bläschen stabil.

Abschätzung der Zunahme von p_{lap} :

$$\Delta p_{lap} = \frac{4 \cdot \sigma}{R_{vorher}} \cdot \left(\frac{1}{0.8} - 1 \right) \approx 2500\text{N/m}^2 = 0.025\text{atm} \ll 0.5\text{atm}$$

Die Größenordnung des Laserdruck ist um etwa eine Zehnerpotenz zu groß angenommen, wenn nur der Laplacedruck für eine Kompensation zuständig ist. Also werden durch die Rechnung die Zweifel aus 5.3 nicht widerlegt, sondern weiter bekräftigt.

Andererseits könnten einige Annahmen falsch sein:

- Die Laserdruck könnte in Abhängigkeit von der Leistung einen stark nichtlinearen Verlauf haben
- Eine etwaige Temperaturerhöhung des Gases in den Blasen durch den Laser wurde außer Acht gelassen
- Die Blase könnte nach der Reduzierung der Laserleistung metastabil oder gar instabil sein, sodass die Gleichgewichtsbedingung nicht gilt

5.5. Fluss um das Bläschen

In Abb.4.10 wurde gezeigt, dass das Leuchtprofil fließender Blasen signifikant anders ist als das ruhender. Außerdem wird der Eindruck erweckt, als wären die Gasblasen im Laserfokus eingeschlossen.

Das Umfließen eines Laserfokus wurde im Paper „Nonequilibrium Bubbles in a Flowing Langmuir Monolayer“ [5] genauer untersucht. Dabei wurde ein Langmuir-Monolayer ebenfalls mit einem IR-Laser geheizt und im Fokus entstand eine zweidimensionale Gasblase. Die Gasblase wurde vom Monolayer umflossen. Die Stromlinien Ψ des Flusses liegen nach deren Überlegungen an den Stellen an denen $\Psi = const$ gilt :

$$\Psi \propto \sin\theta \cdot \left\{ r - \frac{r_{min}}{2} \cdot \left[K\left(\frac{r_{min}}{R_{max}}\right) + \frac{\left(K\left(\frac{r_{min}}{R_{max}}\right) - E\left(\frac{r_{min}}{R_{max}}\right)\right)^2}{\left(\frac{r_{min}}{R_{max}}\right)^2} - E\left(\frac{r_{min}}{R_{max}}\right) \right] \right\} \quad (5.11)$$

Dabei ist $K(x)$ das komplette elliptische Integral erster Art $\left(K(x) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\phi}{\sqrt{1-(x \cdot \sin\phi)^2}} \right)$

$E(x)$ das komplette elliptische Integral zweiter Art $\left(E(x) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1-x^2(\sin\phi)^2} d\phi \right)$,

r_{min} ist das Minimum von Radius der Gasblase und den Abstand von Blasenmittelpunkt $r_{min} = \min(\text{Blasenradius; Abstand vom Ursprung})$, R_{max} dementsprechend das Maximum der beiden Größen. Eine gewisse Ähnlichkeit der Ergebnisse lässt sich erkennen. Ausgehend von der existierenden Erklärung [5] lässt sich das Flussprofil in Abb. begründen:

Der Monolayer wird im Laserfokus so stark erhitzt, sodass er dort als 2-dimensionales Gas vorliegt, während außerhalb des Fokus der Monolayer flüssig ist. Bei den getrackten Partikel handelt sich um Domänen, die in der sonst homogenen fließenden Flüssigphase sichtbar sind. Die Linienspannung zwischen Gas- und Flüssigphase verhindert weitestgehend, dass etwas in den Fokus eindringen oder austreten kann. Die Geschwindigkeitsdifferenz von äußeren und inneren Fluss muss an der Grenzlinie verschwinden. Das fließende Gas im Inneren ist jedoch nicht sichtbar (siehe 2.1).

Schließlich lassen die genannten Überlegungen folgenden Schluss zu: Wenn, die sich im Laserfokus befindliche zweidimensionale Gasblase, die an der Wasseroberfläche sein muss (2-dimensional), und sie den Fluss der 3-d Gasblasen beeinflussen, so müssen auch die 3-d Gasbläschen auf der Wasseroberfläche sein und nicht ins Wasser abtauchen.

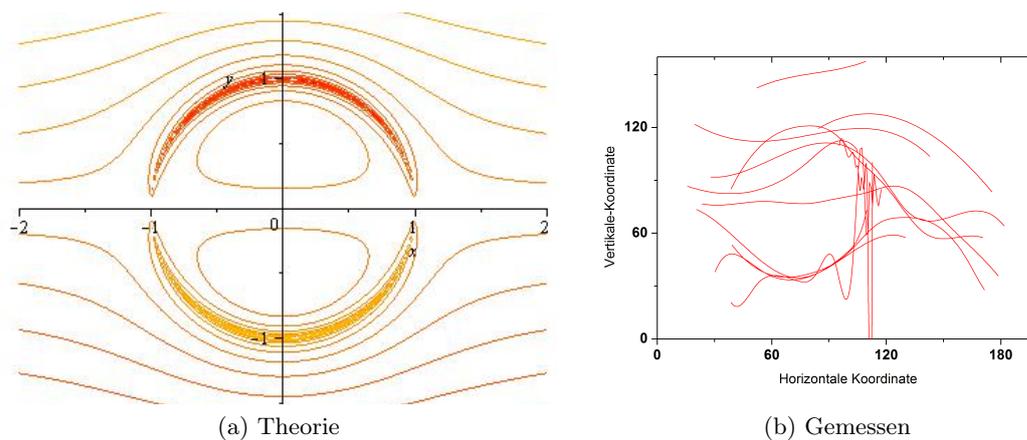


Abbildung 5.6: Abbildung (a) zeigt Stromlinien um eine 2-dimensionale Gasblase geplotet nach (5.11). Im Inneren ist der Fluss so gerichtet, dass die Relativgeschwindigkeit zwischen außen und innen $v(r = R) = 0$ ist. Also fließt das Gas in der oberen Hälfte anders herum als unten. (a) Experimentell bestimmte Stromlinien aus dem Geschwindigkeitsfeld aus Abb. 4.11. Zu beachten ist, dass der Fluss des Gases, bzw. des Wassers nicht sichtbar ist (siehe 2.2.2). Außerdem gibt es sehr wenige Teilchen, die in das Innere eindringen können. Ansonsten ist klar erkennbar, dass die Stromlinien ähnlich zu denen in (a) sind.

Aus der Beobachtung, der sich mit den Fluss veränderten Leuchtkraft der Oberfläche kann ein weiteres Ergebnis abgeleitet werden: Da es sich zweifelsohne um die 3-d Bläschen handelt, ist nun untermauert, dass ihre Haut aus mehreren Filmen aufgebaut sind denn es sind offensichtlich mehr Filmschichten an der heller leuchtenden Seite als an der dunklen Seite. Die Tatsache, dass eine Umordnung der Moleküle auf der im Film möglich ist, zeigt, dass sich die einzelnen Schichten des Film zueinander verschieben lassen.

6. Zusammenfassung

- Die Erzeugung der Bläschen ist bisher nur möglich, wenn eine Lösung aus Methyl Octadecanoat mit etwa 10% TexasRed DHPE auf eine Wasseroberfläche gespreitet wird und anschließend so weit komprimiert wird, dass die Fläche pro Molekül weniger als ca. 20\AA^2 beträgt.
- Durch die Untersuchung des Leuchtprofil konnte gezeigt werden, dass es sich um kugelförmig Strukturen handeln muss bei denen kein Fluoreszenzfarbstoff im Inneren ist.
- Die Zunahme des Volumen bei der Verschmelzung der Partikel lässt sich nur erklären, wenn angenommen wird, dass die Kugeln mit Luft gefüllt sind, also Gasblasen vorliegen.
- Der Laplacedruck genügt für die Expansion des Gases beim Fusionieren nicht, sodass ein heuristischer Laserdruck eingeführt wurde. Das Vorhandensein des Laserdrucks erklärt zwar die Entstehung der Blasen, jedoch wirft die Wechselwirkung des Laser mit dem Monolayer noch viele Fragen auf. Außerdem führt eine Abschätzung der Größenordnung des Laserdrucks zu sich widersprechenden Werten.
- Wird die Laserleistung gedrosselt, so setzt zumeist ein Zerfallen der Bläschen ein. Dabei nimmt der Blasenradius kaum ab, aber es läuft sehr viel, aus dem Film stammender, Monolayer aus. Anhand der Fläche des ausgelaufenen Monolayer konnte gezeigt werden, dass die Blasenhaut aus mehr als einer Doppelschicht Surfactanten bestehen muss.
- Beginnt der Monolayer, aufgrund eines Luftzuges im Labor, zu fließen, ändert sich das Leuchtverhalten der Blasen im Vergleich zum ruhenden Monolayer. Erklärbar ist dies dadurch, dass der Film nicht an allen Stellen gleich viele Schichten hat.
- Durch das Umfließen einer 2-dimensioalen Gasblase wurde gezeigt, dass sich die Bläschen an der Wasseroberfläche befinden müssen und nicht im Wasser sind.

7. Fazit

Die Experimente und deren Auswertung haben zu vielen Ergebnissen und Erkenntnissen geführt. Es konnte gezeigt werden, dass die ursprünglich völlig unbekannt Strukturen

gasgefüllte Hohlkugeln sind, welche auf der Wasseroberfläche schwimmen. Andererseits ergaben sich während der Arbeit viele neue Fragen. So herrscht Unklarheit über das Verhalten der Bläschen außerhalb des Sichtfeldes oder über die genaue Wechselwirkung des Lasers mit den Blasen zur Erzeugung des Mindestdrucks in der Blase. Ferner gibt es bisher noch keine Antwort auf die Frage wie die Surfactanten im Film angeordnet sind und wie viele Schichten tatsächlich den Film bilden. Ebenso konnte die Frage nach der Oberflächenspannung der Blase nur unzureichend beantwortet werden.

8. Danksagungen

Zuerst möchte ich mich bei meiner Freundin Claudia für die moralische Unterstützung während der, nicht immer leichten 6 Semester und abschließenden Phase des Bachelorstudiums danken. Außerdem danke ich meiner Familie, die immer ein offenes Ohr für meine Bedürfnisse hatte sowie deren finanzielle Unterstützung meines Studiums. Des Weiteren bedanke ich mich bei Studenten, die mit mir das Büro teilten. So vergingen die Stunden nicht nur durch den ein oder anderen lustigen Videoclip auf Youtube, sondern auch durch zahlreiche physikalische Diskussionen und gemeinsamen bearbeitete Übungsblätter. Bei Sergej Morokin bedanke ich mich für die unzähligen Tipps und Hilfestellungen bei Computerprogrammen. Ganz besonderen Dank gebührt meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Thomas Fischer. Einerseits für die Stellung eines wirklich interessanten Themas, andererseits aber auch für die schnelle Hilfe bei Problemen mit dem Experiment, der Auswertung oder der Theorie. Ging etwas schief oder war etwas unklar, so war Thomas innerhalb kürzester Zeit zur Stelle und brachte stets genug Geduld mit um für Erleuchtung zu sorgen. Schließlich soll noch hinzugefügt werden, dass Thomas stets Diskussionen auf Augenhöhe zugelassen hat was mir das Gefühl gab ein echter Physiker zu sein.

Literatur

- [1] Haim Diamant and Thomas Witten. Shape and symmetry of a fluid-supported elastic sheet. *Physical Review*, 2013.
- [2] H.D. Dörfler. *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. New York, 1994.
- [3] Kaganer, Möhwald, and Dutta. Structure and phase transitions in langmuir monolayers.
- [4] Khattari, Hatta, Heining, Steffen, Fischer, and Bruinsma. Cavitation of langmuir monolayers. *Physical Review E*, 65, 2002.
- [5] Muruganathan, Khattari, and Fischer. Nonequilibrium bubbles in a flowing langmuir monolayer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 2005.
- [6] Wurlitzer, Lautz, Duschl, and Fischer. Micromanipulation of langmuir-monolayers with optical tweezers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105:182–187, 2001.

A. Anhang

Berechnung des Fläche pro Molekül:

Herstellung der ersten Lösung:

Es werden 10.5 mg SME in 20 ml Chloroform und 1 mg TexasRed in 1ml Chloroform gelöst. Dann werden 0.525 ml der TexasRed (also 0.525 mg)Lösung zu dem SME gegeben: Daraus ergibt sich folgendes:

$$n = \frac{N_{TexasRed} + N_{SME}}{V_{Chloroform}} = \frac{\left(\frac{10.5 \text{ mg}}{298.51 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} + \frac{0.525 \text{ mg}}{1381,85046 \text{ g/mol}} \right) \cdot N_A}{(20 + 0.525) \text{ ml}} = 1.04319127 \cdot 10^{21} \text{ Teilchen/l}$$

nun wurden für Probemessungen 400µl entnommen. Da die Sichtbarkeit des des Monolayer und seiner Stukturen zu schlecht für eine gute Auswertung waren wurde das restliche TexasRed hinzugeben, also 0.475ml bzw. 0.475mg. Wodurch sich die Konzentration wie folgt ändert:

$$n_{final} = \frac{1.04319127 \cdot 10^{21} \text{ Teilchen/l} \cdot (20 + 0.525 - 0.4) \text{ ml} + \frac{0.475 \text{ mg}}{1381.85049 \text{ g/mol}} \cdot N_A}{(20 + 0.525 - 0.4 + 0.475) \text{ ml}} = 1.029185951 \cdot 10^{21} \text{ Teilchen/l}$$

$$a(V_{gespreitet}, A_{Trog}) = \frac{A_{Trog}}{V_{gespreitet} \cdot n} = 9.716417126 \cdot 10^{-22} \text{ l/Teilchen} \cdot \frac{A_{Trog}}{V_{gespreitet}} = 9.716417126 \cdot 10^{-20} \text{ l/Teilchen} \cdot \frac{A_{Trog} [\text{cm}^2]}{V_{gespreitet} [\mu\text{l}]}$$