

Universität Leipzig



Diplomarbeit\*

# **Kontaktwinkeldynamik im Dreiphasengebiet eines Langmuirfilmes**

Peter Heinig

1. März 2001

Gutachter: Dr. Th.M. Fischer

und Prof. Dr. F. Kremer

Fakultät für Physik und Geowissenschaften

Linnéstr. 3

04103 Leipzig

\*angefertigt am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, 14476 Golm

## Kurzfassung

Ein Langmuirmonolayer ist ein isoliertes zweidimensionales System an der Wasser/Luft-Grenzfläche. In diesem System treten mehrere Phasen auf, die sich in verschiedenen Ordnungsparametern, wie Positionsordnung oder Tiltwinkel unterscheiden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Kontaktwinkeln im Dreiphasen-Koexistenzgebiet der Phasen flüssig-kondensierte Phase (LC), flüssige Phase (LE) und Gasphase (G) eines Stearinsäuremethylestermonolayers. In diesem Gebiet benetzen LE-Tropfen LC-Grenzlinien partiell, d.h. es treten Kontaktwinkel zwischen  $0$  und  $180^\circ$  auf. Im Gegensatz zu dreidimensionalen Systemen ist der statische Kontaktwinkel (ohne Bewegung des Kontaktpunktes) nicht nur Eigenschaft der verwendeten Materialien, sondern, durch das Wirken langreichweitiger, dipolarer Wechselwirkung, abhängig von der Struktur seiner Umgebung. Dynamische Kontaktwinkel im Monolayer (mit Bewegung des Kontaktpunktes) werden deshalb sowohl von strömungsmechanischen Effekten, als auch von statischen Geometrieeffekten bestimmt. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diese Einflüsse zu studieren. Die Separation statischer und dynamischer Effekte erfordert die Kenntnis der geometriestimmenden spezifischen Wechselwirkungsparameter (Oberflächenpotentiale, nackte Linienspannungen und Cut-off-Länge) des Monolayers. In der vorliegenden Arbeit werden Methoden beschrieben, die eine lokale Messung der Parameter auf  $\mu\text{m}$ -Skalen erlauben. Die Bestimmung der Parameter erfolgt vor allem durch die Anwendung lokaler Gleichgewichtsbedingungen auf Monolayerstrukturen, die mit einem Fluoreszenzmikroskop abgebildet wurden. Weiter werden Experimente zu bewegten Kontaktpunkten vorgestellt und eine mögliche Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse auf die Reaktionskinetik in biologischen Membranen diskutiert.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	System - Stearinsäuremethylester-Langmuir-Monoschicht . . . . .	4
2.2	Methode - Fluoreszenzmikroskopie kombiniert mit optischer Pinzette . . .	7
2.2.1	Filmwaage . . . . .	8
2.2.2	Fluoreszenz-Mikroskop . . . . .	10
2.2.3	Optische Pinzette . . . . .	11
2.3	Kontaktwinkel dreidimensionaler Flüssigkeitstropfen . . . . .	13
2.3.1	Statik benetzender Tropfen auf idealen Oberflächen - Youngbedingung	13
2.3.2	Dynamik auf idealen Oberflächen - fort- und rückschreitende Kon- taktlinien . . . . .	15
2.3.3	Einfluß nichtidealer Oberflächen auf Statik - Kontaktwinkelhysterese	16
2.3.4	Anmerkung zur Gültigkeit . . . . .	17
2.4	Dipolabstoßung gegen Linienspannung - ein Modell der Wechselwirkungen in 2D . . . . .	18
2.4.1	Oberflächenpotentiale . . . . .	19
2.4.2	Cut-off-Länge . . . . .	21
2.4.3	Nackte Linienspannungen . . . . .	22
2.4.4	Schlußfolgerung . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Messung von Dipoldichte, Cut-off-Länge und Linienspannung</b>	<b>23</b>
3.1	Verhältnis der Oberflächenpotentiale . . . . .	23
3.1.1	Konventionelle Methoden der Oberflächenpotentialmessung . . . . .	23
3.1.2	Makroskopische Messungen mit einer Kelvinprobe . . . . .	24
3.1.3	Numerische Integration über Bilder . . . . .	25
3.1.4	Kräftegleichgewicht für spezielle Geometrie . . . . .	27
3.1.5	Ergebnis und Diskussion . . . . .	31
3.2	Linienspannung . . . . .	33
3.2.1	Bisher durchgeführte Experimente . . . . .	33
3.2.2	Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen für hängende Tropfen	35
3.2.3	Lokale Bedingung angewandt auf Bilder . . . . .	36
3.2.4	Minimierung der freien Energie - Vorschläge zu Iterationsverfahren	39
3.2.5	Ergebnis und Ausblick . . . . .	42
3.3	Cut-off-Länge . . . . .	43

---

3.3.1	Abschätzung von McConnell und Moy . . . . .	43
3.3.2	Stabilitätsbedingung . . . . .	43
3.3.3	Ergebnis und Diskussion . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Dynamik von Kontaktwinkeln in der zweidimensionalen Monoschicht</b>	<b>45</b>
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>48</b>
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>50</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>52</b>
7.1	Dipolwechselwirkungsintegrale . . . . .	52
7.2	Young-Laplace-Gleichung mit dipolarer Wechselwirkung . . . . .	53
7.3	Umwandlung der Energiedichteintegrale in Linienintegrale . . . . .	54
7.4	Analytische Integration über kreisförmige Umgebung eines Tropfenrand- punktes . . . . .	56
7.5	Berechnung der Parameter $\beta$ und $\gamma'$ bei vielen Meßpunkten . . . . .	58
7.6	Parametrisierte Tropfendarstellung durch Integration der Krümmung . . .	59
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>61</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>62</b>

# 1 Einleitung

Oberflächenaktive Substanzen spielen in der Biologie eine wichtige Rolle. So ermöglicht eine Monoschicht eines Amphiphils in der Lunge die Atmung. Zellmembranen, Doppelschichten amphiphiler Moleküle, sind Bestandteil jeder lebenden Zelle.

Ein einfaches Modellsystem für Teilaspekte biologischer Membranen ist der Langmuir-Monolayer, eine isolierte Monoschicht an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Er läßt sich einfach herstellen, und ist geeignet, um Ordnungen und thermodynamisches Verhalten wie Phasenübergänge in zwei Dimensionen zu studieren. Zwei thermodynamische Variablen, die Temperatur und der Oberflächendruck (d.h. die Verringerung der Oberflächenspannung gegenüber reinem Wasser) können kontrolliert werden. Der Oberflächendruck wird durch Bewegen einer Barriere, mit der die den Amphiphilen zur Verfügung stehende Fläche geändert werden kann, variiert. Eine mechanische Kompression, analog der Kompression in drei Dimensionen, ist in keinem anderen zweidimensionalen System mit derart geringem Aufwand realisierbar. Außerdem können die Wechselwirkungen innerhalb des Monolayers und des Monolayers mit der Subphase durch Variation der Kopf- und Schwanzgruppen verändert werden. So kann z.B. die Kettenlänge der Schwanzgruppe Schritt für Schritt erhöht werden, oder man ändert den pH-Wert oder Zusammensetzung der Subphase.

Mit Hilfe von Langmuir-Monolayern kann man Langmuir-Blodgett-Schichten herstellen. Das sind Multilayer, die Schicht für Schicht von der Wasseroberfläche auf einen festen Träger übertragen werden. Der Prozeß liefert eine Methode, Moleküle zu manipulieren und künstliche Materialien für optische, elektronische oder sensorische Anwendungen zu konstruieren. Langmuir-Blodgett-Filme können für wohldefinierte Oberflächen bei Untersuchungen zu Reibung, Benetzung und Adsorption verwendet werden.

Obwohl Langmuir-Monolayer bereits hundert Jahre untersucht werden, hat dieses Gebiet im letzten Jahrzehnt eine stürmische Entwicklung erfahren. Hauptsächlich Anteil daran hat die Verwendung neuer experimenteller Techniken oder die Verbesserung traditioneller Technik. Synchrotron-Röntgenstreuungs-Experimente (KJAER et al. 1987; DUTTA et al. 1987) beobachteten Struktur auf Molekularebene und brachten neue Erkenntnisse über Monolayer-Phasen und -Phasenübergänge. Weitere Experimente lieferten den Nachweis für die Existenz sehr vieler verschiedener Phasen, die sich in der translatorischen Ordnung (flüssig-kristallin) sowie im Vorhandensein und in der Größe des Tiltwinkels unterscheiden. Es wurden Diskontinuitäten in der Steigung der Druck - Fläche - Isothermen gefunden. Einführung von Monolayer-empfindlichen Mikroskopietechniken, wie Fluoreszenzmikroskopie (LÖSCHE et al. 1983), polarisierte Fluoreszenzmikroskopie (MOY et al. 1986) und Brewsterwinkelmikroskopie (BAM) (HÉNON und MEUNIER 1991; HÖNIG und MÖBIUS

1991) zeigten den mesoskopischen Charakter in Langmuirfilmen. Anschließend wurde eine Theorie entwickelt, die die meisten Phasen und Phasenübergänge erklärt (KAGANER und LOGINOV 1993; KAGANER und LOGINOV 1995). Benutzt wurde eine Landau-Theorie mit einer begrenzten Anzahl gekoppelter Ordnungsparameter. Gemeinsame Ursachen von verschiedenen scheinenden Phasenübergängen wurden gefunden und die Zusammenhänge zwischen den Strukturen der verschiedenen Phasen wurden erklärt (KAGANER et al. 1999). Offen stehen noch viele Fragen zur Dynamik. Langreichweitige Wechselwirkungen im Monolayer bewirken eine Vielzahl von Effekten, wie Formübergänge (MCCONNELL 1991) und -instabilitäten sowie Entnetzungsübergänge im zweidimensionalen System. Neue Experimente an Langmuir-Monoschichten deuten darauf hin (KHATTARI et al. 2000), daß z.B. in biologischen Membranen Phospholipide durch Be- bzw. Entnetzungsübergänge bei Änderung des Membran-Potentials chemische Reaktionen schalten können. Die Aufklärung dieser Effekte kann die Funktionsweise biologischer Membranen und die Kinetik biochemischer Reaktionen, z.B. in Zellmembranen oder Membranen von Zellorganellen, weiter beleuchten. Dynamische Prozesse in Bi- und Monolayern amphiphiler Moleküle sind also für die Biologie und Biophysik von großem Interesse. Voraussetzung für das Verständnis ist die genaue Kenntnis der Wechselwirkungen in der Monoschicht, also der Wechselwirkungsparameter und rheologischen Eigenschaften.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Dynamik von Kontaktwinkeln in der zweidimensionalen Monoschicht. Da der statische Kontaktwinkel im Langmuir-Monolayer keine Materialeigenschaft ist, wie in dreidimensionalen Systemen vergleichbarer Längenskalen, sondern von der Struktur des Monolayers weitab vom Kontaktpunkt mitbestimmt wird, wird der dynamische Kontaktwinkel sowohl von geometrischen, als auch von hydrodynamischen Effekten beeinflusst. Zielsetzung dieser Arbeit war es deshalb, geometrische und hydrodynamische Einflüsse auf dynamische Kontaktwinkel zu separieren. Hierzu war es notwendig, Wechselwirkungsparameter, wie die Oberflächenpotentiale und Linienspannungen der Phasen, exakt zu bestimmen. Aus dieser Zielsetzung gliedert sich die vorliegende Arbeit wie folgt: Kapitel 2 führt in das System Langmuir-Monolayer ein, stellt die wesentlichen Experimentiertechniken vor und gibt einen kurzen Abriss der statischen und dynamischen Benetzungstheorie bzw. experimentellen Ergebnisse und beschreibt die durch zusätzliche elektrostatische Dipolwechselwirkung entstehenden Effekte im Monolayer. Im Kapitel 3 werden die für Kapitel 4 wichtigen Materialparameter Oberflächenpotentiale, Linienspannungen und Cut-off-Länge bestimmt. In Kapitel 4 werden Messungen zur Kontaktwinkeldynamik vorgestellt und deren Besonderheit im Vergleich zu dreidimensionalen Systemen diskutiert, die Separation dynamischer und statischer Effekte steht

noch aus. In Kapitel 5 werden Implikationen, die sich aus den Experimenten und der Theorie für biologische Membranen ergeben, diskutiert. Kapitel 6 faßt die Ergebnisse der Arbeit noch einmal zusammen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 System - Stearinsäuremethylester-Langmuir-Monoschicht

Monomolekulare, in der Subphase unlösliche Filme an der Oberfläche einer Flüssigkeit werden Langmuir-Monolayer genannt. Gewöhnlich werden sie von Lipiden oder Amphiphilen auf der Oberfläche von Wasser gebildet. Diese Moleküle bestehen aus zwei ungleichen Teilen: Ein Teil ist hydrophil und polar. Er wird 'Kopf' genannt. Der Rest ist hydrophob, z.B. ein oder mehrere Alkylketten. Diesen Teil bezeichnet man als 'Schwanz'. Solche Moleküle, die die Wasseroberfläche bevorzugen, bezeichnet man als Surftantanten. Die Länge des hydrophoben Schwanzes bestimmt die Löslichkeit des Stoffes. Kürzerkettige Amphiphile lösen sich im Wasser und Material in der Subphase befinden sich mit Material an der Grenzfläche im Gleichgewicht. In diesem Fall bezeichnet man die Monoschicht als Gibbs-Monolayer. Monolagen von Surftantanten mit langkettigeren Schwänzen bilden an der Grenzfläche ein isoliertes System, einen Langmuir-Monolayer. Abb. 2.1 zeigt typische, häufig untersuchte Amphiphile. Am genauesten untersucht wurden Monolagen an der

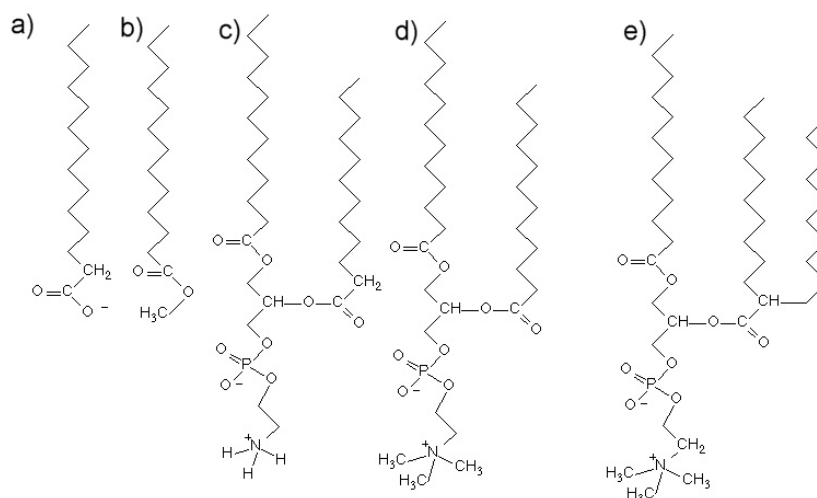


Abb. 2.1: Einige übliche Lipidmoleküle, die Langmuir-Monolayer an der Wasser/Luft-Grenzfläche bilden. (a) Fettsäure, (b) Methylester, (c)-(e) Phospholipide, (c) Diacylphosphatidylethanolamine (e) Diacylphosphatidcholine

Wasser/Luft-Grenzfläche von Amphiphilen mit einer Alkylkette. Die Kopfgruppen können sowohl neutral (Ester), als auch unter bestimmten pH- und ionischen Bedingungen ionisiert sein. Am häufigsten kommen in der Natur Phospholipide (in biologischen Membranen) vor. Das in dieser Arbeit verwandte System ist eine Stearinsäuremethylester(SME)-



Monoschicht, also ein Langmuir-Monolayer eines langkettigen Esters. Die Strukturformel des Moleküls ist in Abb. 2.2 dargestellt.

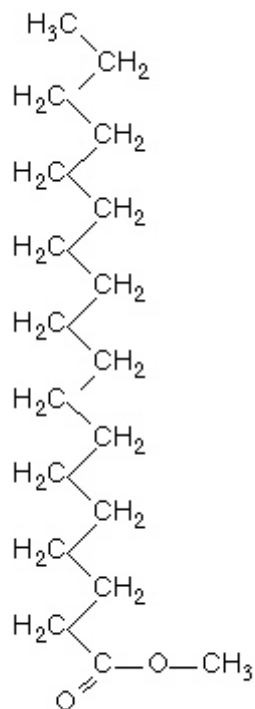


Abb. 2.2: Strukturformel von Stearinsäuremethylester.

Ein langkettiges Molekül hat im Vergleich zum einatomigen Gas ungleich mehr Freiheitsgrade der Orientierung, Rotation und Schwingung. Entsprechend komplizierter ist das Phasenverhalten dieser Systeme. So beobachtet man neben Gas, flüssiger und fester Phase, die sich in der Reichweite der Positionsordnung unterscheiden, noch verschiedene flüssigkristalline Phasen, die z.B. in der Fernordnung des Tiltwinkels variieren. Abb. 2.3 zeigt das Phasendiagramm eines SME-Monolayers. Mit dem Fluoreszenzmikroskop kann man drei Phasen unterscheiden: a) Liquid condensed (LC)<sup>1</sup>, eine hochviskose flüssigkristalline Phase (auf Fluoreszenzbildern grau), b) Liquid expanded (LE), eine zweidimensionale Flüssigkeit (auf Fluoreszenzbildern hell) und c) Gasphase (G), ein zweidimensionales Gas (auf den Fluoreszenzbildern dunkel abgebildet).

Die Messungen zu dieser Arbeit wurden im Dreiphasengebiet von Stearinsäuremethylester-Monolayer durchgeführt, welches experimentell in einem Temperaturbereich  $20^{\circ}\text{C} < T <$

<sup>1</sup>Qualitativ können auch getiltete und ungetiltete LC-Phasen unterschieden werden (siehe Abschnitt 2.2.2). Im Dreiphasengebiet des SME-Monolayers ist die LC-Phase eine getiltete Phase.

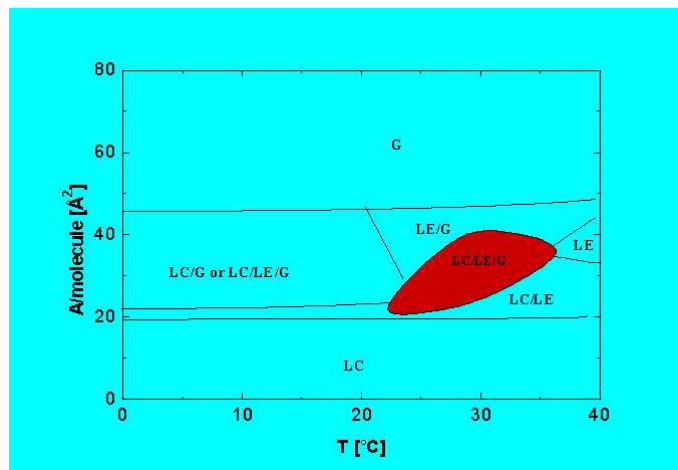


Abb. 2.3: Phasendiagramm von Stearinsäuremethylester. Das Dreiphasengebiet der Phasen Gas (G), Liquid expanded (LE) und Liquid condensed (LC) ist rot markiert.

35 °C beobachtet wird, eine Beobachtung, die gegen die Gibbssche Phasenregel für Einkomponentensysteme verstößt.

## 2.2 Methode - Fluoreszenzmikroskopie kombiniert mit optischer Pinzette

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde eine Filmwaage in Verbindung mit polarisierter Fluoreszenzmikroskopie verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abb. 2.4 gezeigt. Ein Argonlaser strahlt mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 488 \text{ nm}$  auf den Monolayer ein und regt den Label 4-Hexadecylamino-7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol (NBD-HDA) zu Fluoreszenz an. Das anregende Licht wird durch einen Filter geblockt und das Fluoreszenzlicht gelangt über ein Mikroskop in eine SIT-Kamera (secondary ion tube camera). Die Kamera hat eine Lichtempfindlichkeit von  $10^{-7} \text{ lux}$ . Die Bilder werden auf einem Bildschirm ausgegeben und können zur späteren Auswertung auf Videokassetten gespeichert werden. Durch das Objektiv des Mikroskops wird ein IR-Laser eingekoppelt, der es erlaubt, den Monolayer lokal zu manipulieren - entweder durch lokales Heizen oder mechanisch, indem der IR-Laser als optische Pinzette fungiert (siehe Abschnitt 2.2.3).

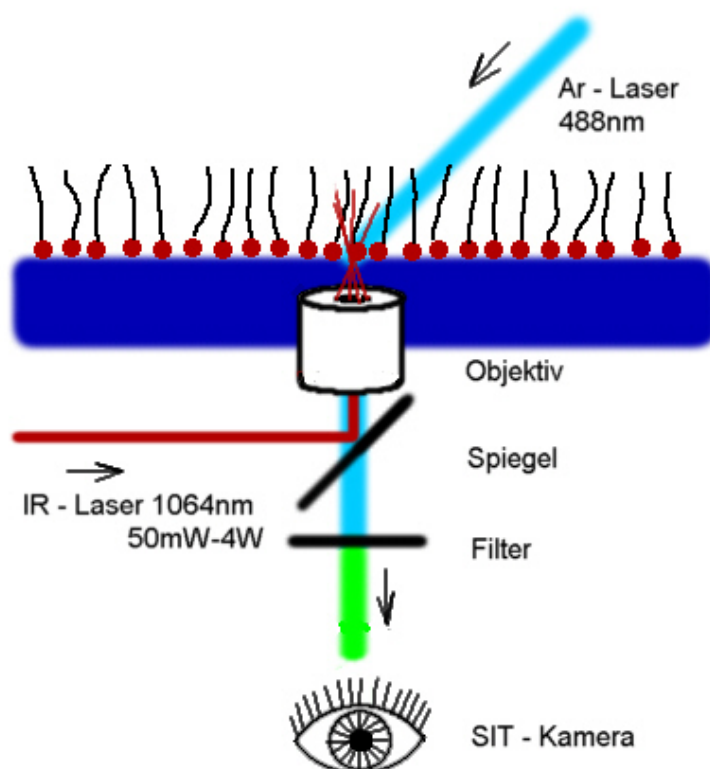


Abb. 2.4: Schematischer Aufbau der Apparatur

### 2.2.1 Filmwaage

Die erste Filmwaage wurde 1917 von I. Langmuir entwickelt. Bis heute ist sie der Hauptteil einer jeden Apparatur, mit der monomolekulare Schichten an der Wasser/Luft-Grenzfläche untersucht werden. Abb. 2.5 zeigt schematisch den Aufbau einer Filmwaage. Der Trog ist hydrophob, der Meniskus des Wassers nach oben gewölbt. Die Barriere ist beweglich. Mit ihr kann die Fläche, auf der der Monolayer gespreitet ist, variiert werden. Zur Messung des Oberflächendrucks

$$\pi = \sigma_W - \sigma \quad (2.1)$$

( $\sigma_W$  und  $\sigma$  ... Oberflächenspannungen von reinem Wasser bzw. Wasser mit Monolayer) dient ein sogenanntes Wilhelmyblättchen. Das Blättchen wird ins Wasser getaucht und wird vom Wasser vollständig benetzt. Durch die Oberflächenspannung gibt es eine Kraft auf das Blättchen in Richtung der Wasseroberfläche, die der Oberflächenspannung  $\sigma$  proportional ist. Die Kraft kann durch eine Waage, daher der Begriff Filmwaage, gemessen werden. Seit etwa 20 Jahren ist es möglich, den Monolayer sichtbar zu machen, z.B. durch Brewsterwinkel- oder Fluoreszenzmikroskopie.

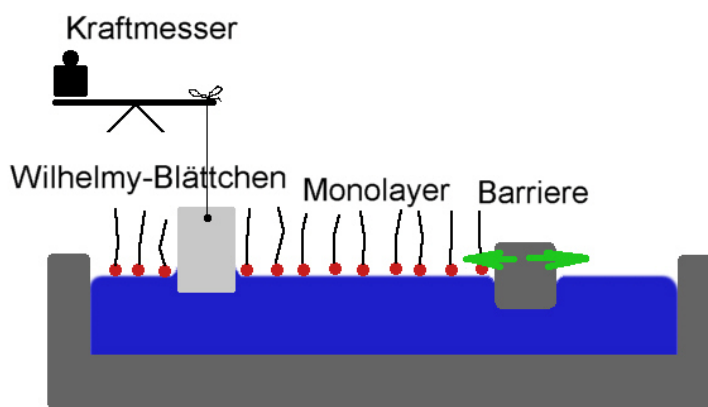


Abb. 2.5: Schematischer Aufbau einer Filmwaage

Die für diese Arbeit verwandte Filmwaage hat die folgenden Eigenschaften: Es gibt zwei bewegliche Barrieren, die unabhängig voneinander mit Hilfe von Gleichstrommotoren bewegt werden können. Diese Motoren werden vom Computer angesteuert. Die maximale Fläche, auf der der Monolayer gespreitet werden kann, beträgt  $25\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ , die minimale Fläche  $4\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ . In der Mitte des teflonbeschichteten Troges befindet sich auf der Unterseite ein Loch für das Objektiv des Mikroskops. Es wird also von unten auf den

Monolayer geschaut. Diese Methode hat Vor- und Nachteile. Nachteilig ist, daß das Objektiv nicht horizontal bewegt werden kann. Beim Beobachten des Monolayers treibt die Oberfläche über das Objektiv und es kann nur begrenzt Einfluß genommen werden auf die Richtung und Geschwindigkeit der Bewegung. Von Vorteil ist, daß Objektive mit höherer Vergrößerung ( $\times 100$ ) und numerischer Appartur (1,0) verwendet werden können. Ein weiterer Vorteil ist, daß das Objektiv nicht beschlägt und deshalb bei höheren Temperaturen gearbeitet werden kann. Außerdem erwärmt sich beim Einkoppeln des IR-Lasers in die Optik des Mikroskops der Boden nicht. Und damit kann durch Konvektion verursachte Bewegung der Subphase weitgehend vermieden werden. Der Wilhelmysensor wandelt den Oberflächendruck in ein elektrisches Signal um. Über einen Analog-Digital-Wandler gelangt es in den Computer und wird dort ausgewertet. In Abb. 2.6 ist die Isotherme von SME bei  $28^\circ\text{C}$  dargestellt.

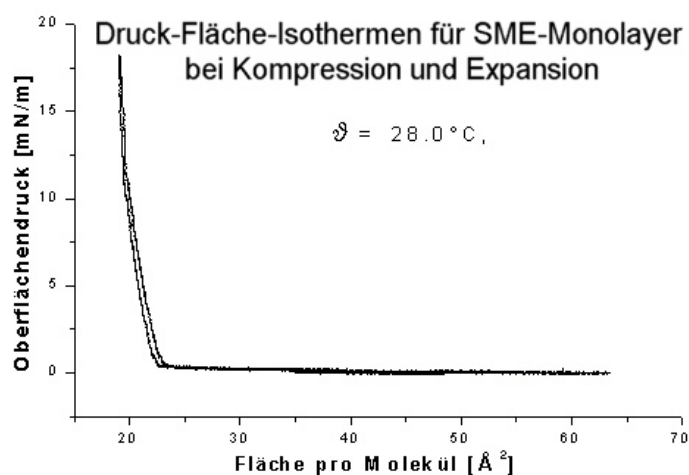


Abb. 2.6: Isothermen von SME-Monolayer bei  $28^\circ\text{C}$  bei Kompression und Expansion.

Zum Heizen und Kühlen sind an der Unterseite der Filmwaage Peltier-Elemente angebracht, deren Wirkungsweise auf dem Peltier-Effekt beruht: Fließt ein Strom durch ein Halbleiterkristall, so entsteht zwischen dessen Enden eine Temperaturdifferenz. Es können Temperaturen zwischen  $7^\circ\text{C}$  und  $35^\circ\text{C}$  eingestellt werden.

Die mechanischen Teile der Filmwaage wurden von C. Lautz konstruiert und zusammengebaut, die Installation der Elektronik und die Programmierung der Steuerung der Barrieren und der Druckmessung erfolgten im Rahmen dieser Diplomarbeit.

### 2.2.2 Fluoreszenz-Mikroskop

Eine monomolekulare Schicht an der Wasser/Luft-Grenzfläche kann von einem Durchlichtmikroskop nicht abgebildet werden. Um die Monoschicht sichtbar zu machen, gibt es neben der Brewsterwinkelmikroskopie und anderen Verfahren, die Methode der Fluoreszenzmikroskopie. Die Fluoreszenzmikroskopie wurde 1983 erstmalig von M. Lösche und H. Möhwald für Langmuir-Monolayer verwendet (LÖSCHE et al. 1983).

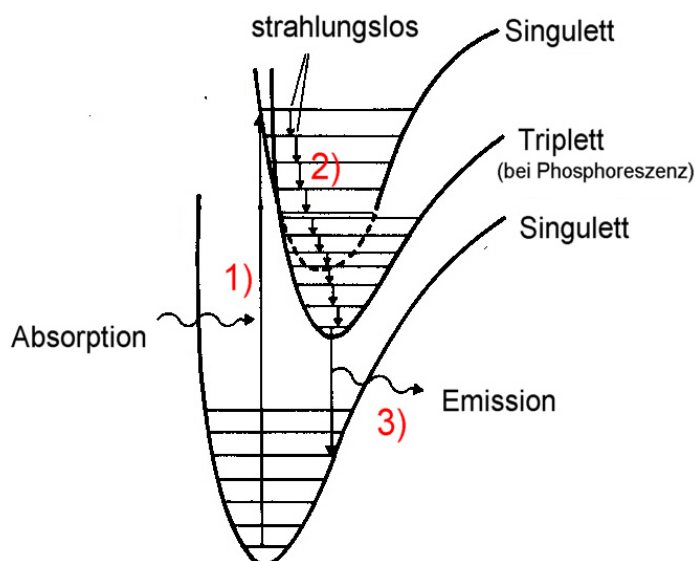


Abb. 2.7: Wirkungsweise der Phosphoreszenz/Fluoreszenz: 1) Anregung 2) strahlungsloser Übergang auf metastabiles Niveau 3) Emission von Fluoreszenz(Phosphoreszenz-)licht

Fluoreszenz ist das Resultat eines drei-Phasen-Prozesses und kommt bei bestimmten Molekülen, in der Regel polyaromatischen Kohlenwasserstoffen, vor. Wie in Abb. 2.7 gezeigt, werden durch Bestrahlen von Licht mit einer bestimmten Wellenlänge Elektronen auf ein höheres Energieniveau

$$\Delta E = h\nu \quad (\nu \dots \text{Lichtfrequenz}; h \dots \text{Planckkonstante}) \quad (2.2)$$

gehoben. Die Lichtquelle kann eine Lampe oder auch ein Laser sein. Durch strahlungslose Übergänge, das heißt durch Veränderung der Molekülform oder durch Stöße, geht das angeregte Elektron auf ein mittleres Energieniveau. Von dort springt es wieder in den Grundzustand, wobei es Licht einer bestimmten Wellenlänge emittiert. Dieses Fluoreszenzlicht ist energieärmer, also langwelliger, als das anregende Licht. Um den Monolayer sichtbar zu machen gibt man ein fluoreszierendes Amphiphil, hier 1% NBD-HDA, zu dem zu untersuchenden Stoff dazu. Dieses Amphiphil wird auch Label genannt. Durch Einstrahlen

von Licht der richtigen Wellenlänge ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ) wird der Label zum fluoreszieren gebracht. Da eine monomolekulare Schicht nur einen geringen Teil des anregenden Lichtes absorbiert, ist die Intensität des Fluoreszenzlichtes um einige Größenordnungen kleiner, als die des anregenden Lichtes. Mit einem Filter kann das anregende Licht blockiert und das Fluoreszenzlicht herausgefiltert werden. Da der Label in den verschiedenen Phasen des Monolayers unterschiedlich mischbar ist, ergeben sich verschiedene Helligkeiten für die Phasen.

Strahlt man mit polarisiertem Licht (z.B. Laserlicht) ein, können die Elektronen nur bei einem bestimmten Winkel des Übergangsdipolmoments des Moleküls zum elektrischen Feldvektor des Lichtes angeregt werden. Mit dieser Technik kann zwischen getilteten und ungetilteten Phasen unterschieden werden. Man spricht bei der Methode von polarisierter Fluoreszenzmikroskopie, sie wurde erstmalig von Moy et. al. (MOY et al. 1986) verwendet.

### 2.2.3 Optische Pinzette

Die Idee, daß Licht Impuls trägt und deshalb Kräfte auf elektrisch neutrale Objekte ausüben kann, geht auf Kepler und Newton zurück. Sie wurde von Maxwell fortgeführt. Maxwell sagte voraus, daß der Lichtimpuls sehr kleine Kräfte hervorruft, wenn Licht aus einer konventionellen Lichtquelle von makroskopischen Objekten absorbiert oder an ihnen reflektiert wird. Kurz nach der Jahrhundertwende, als Hochvakuumpumpen erfunden wurden und störende thermische Einflüsse unterdrückt werden konnten, gelang es, Lichtkräfte nachzuweisen und Maxwells Theorie zu bestätigen. Damals deutete nichts darauf hin, daß diese Kräfte in der Praxis angewandt werden könnten. Erst die Entdeckung des Lasers machte den Strahlungsdruck zum nützlichen Laborwerkzeug. Die optischen Kräfte, verursacht durch den Impuls des Laserlichts, reichen aus, die Dynamik kleiner neutraler Partikel in der Größenordnung Mikrometer bis zu Molekülen oder Atomen zu beeinflussen. Optische Pinzetten gibt es seit 1980 (ASHKIN 1980).

Mit einer optischen Pinzette ist es möglich, kleine ( $\mu\text{m}$ ) durchsichtige Partikel, z.B. Glaskugeln, im Laserfokus einzufangen. Wird der Partikel lateral aus dem Fokus bewegt, so wird das Licht so gebrochen, daß eine rücktreibende Kraft in Richtung Laserfokus wirkt (Impulserhaltung). Auch in axialer Richtung des Lasers kann die Kugel eingefangen werden. Die Energie des elektrischen Feldes des Laserlichtes ist minimal, wenn möglichst viel Licht die Kugel passiert (relative Dielektrizitätskonstante größer eins). Dadurch wirkt auch in axialer Richtung eine Kraft in Richtung des Laserfokus. Die Methode erlaubt es, kleine Partikel zu bewegen, sie zu Paaren zu kombinieren oder als Sonde für die Messung optischer, elektrostatischer, magnetischer u.s.w. Kräfte zu verwenden. Optische Pinzetten

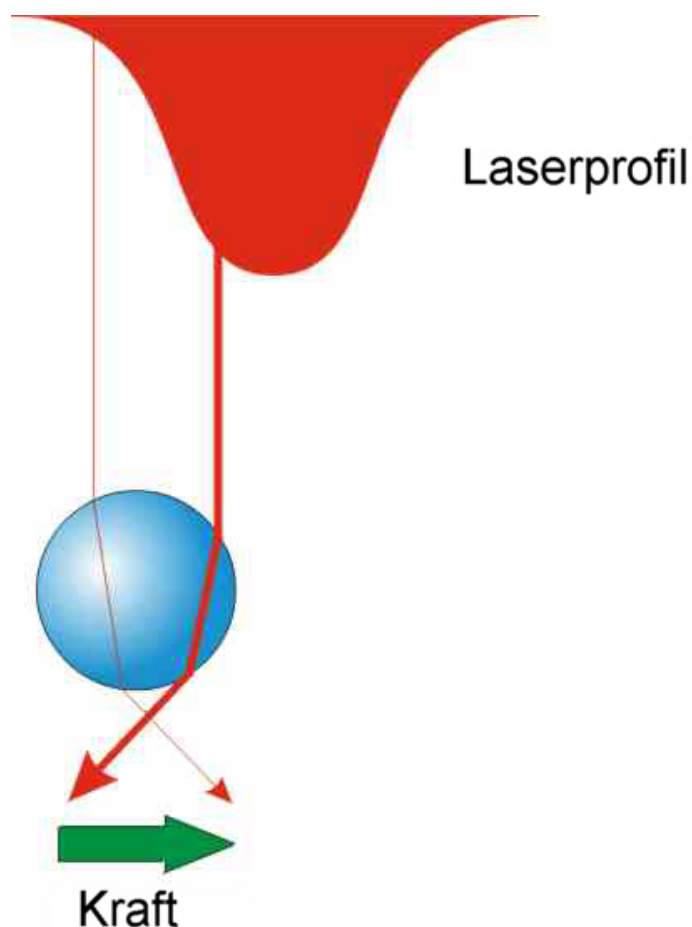


Abb. 2.8: Die Silica-Kugel erfährt immer eine Kraft in Richtung des Laserfokus.

werden auch dazu verwendet, räumlich das Innere von Zellen zu erforschen und spezifische Reaktionen z.B. von Antikörpern zu untersuchen (WEIDEMÜLLER und GRIMM 1999). Um den IR-Laser, beschrieben in dieser Arbeit, als optische Pinzette zu verwenden, werden Silica- oder Glaskugeln (Durchmesser etwa  $5\ \mu\text{m}$ ) zusammen mit dem gelabelten Amphiphil gespreitet. Die Kugeln werden durch Kapillarwechselwirkung ( $\mu\text{N}$ ) an der Oberfläche gehalten. Auftrieb und Gravitation sind vernachlässigbar. Der Laser wird durch das Objektiv des Fluoreszenzmikroskops mit eingekoppelt und die Wasser/Luft-Grenzfläche befindet sich, sofern der Laser gut justiert ist, bei einem scharfen Bild im Fokus des Lasers. Die Kraft der Pinzette ist von der Größenordnung  $50\ \text{pN/W}$ , und damit kleiner als die Kapillarkräfte. Die Pinzette kann dazu genutzt werden, den Monolayer lateral zu deformieren und so mechanische Eigenschaften, z.B. die Linienspannung zwischen zwei Phasen (WURLITZER et al. 2000a; WURLITZER et al. 2000b), zu bestimmen. Für die Experimente der vorliegenden Arbeit wurde der IR-Laser als lokale Heizung ( $\Delta T = 5\ \text{K/W}$ ) verwendet.



## 2.3 Kontaktwinkel dreidimensionaler Flüssigkeitstropfen

Dünne Filme spielen aufgrund ihrer Verwendung als Korrosionsschutz, Farbe und Schmiermittel eine wichtige Rolle. Trotzdem ist der Prozess des Spreitens dünner Filme noch nicht in allen Details verstanden. Das hat folgende Ursachen: (1) Grenzflächeneffekte sind sehr empfindlich gegenüber Verunreinigung oder physikalischer Veränderung der Oberflächen. Gerade grundsätzliche Experimente stellen hohe Anforderung an Reinheit und Struktur der verwendeten Stoffe. (2) Flüssig/fest-Grenzflächen sind viel schwerer zu untersuchen als ihre fest/Vakuum-Entsprechungen, da die üblichen Elektronenstrahlen bei Flüssigkeiten nicht anwendbar sind. Andere sensitive Techniken wie EPR oder Fluoreszenz sind oft auf spezielle Beispiele begrenzt. Der dynamische Prozess des Spreitens wird nicht nur von statischen Eigenschaften, wie Grenzflächenspannungen, sondern auch von hydrodynamischen Eigenschaften des Systems bestimmt.

In jüngerer Zeit werden spezielle Effekte bei dünne Schichten, wie z.B. spinodale Entnetzungsübergänge studiert (JACOBS und HERMINGHAUS 1999). Unter anderem wird auch AFM (atomic force microscopy) verwendet.

### 2.3.1 Statik benetzender Tropfen auf idealen Oberflächen - Youngbedingung

Wenn ein Tropfen Flüssigkeit auf eine feste Oberfläche gebracht wird, gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Gleichgewichtsregime. Erstens, der Tropfen läuft unendlich breit, das heißt, die Flüssigkeit benetzt total (Kontaktwinkel ist gleich null). Zweitens, es stellt sich ein Kontaktwinkel zwischen 0 und 180° ein. Diesen Fall nennt man partielle Benetzung (Abb. 2.9).

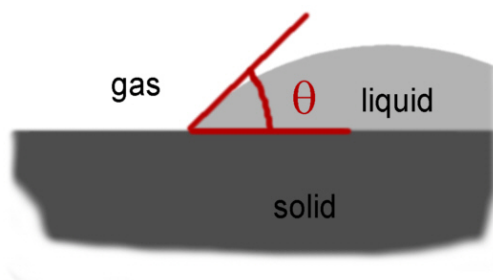


Abb. 2.9: Partiiell benetzender Tropfen. Es gilt die Youngbedingung  $\cos \theta = \frac{\sigma_{gs} - \sigma_{ls}}{\sigma_{lg}}$ .

Experimente von Young (YOUNG 1805), haben gezeigt, daß dieser Kontaktwinkel für dreidimensionale Flüssigkeiten (z.B. Van-der-Waals-Flüssigkeiten) auf sehr glatten und reinen Oberflächen nur eine Eigenschaft der verwendeten Materialien ist. Das heißt, er hängt nicht von der Größe des Tropfens oder dem Wirken von Schwerkraft u.s.w. ab. Für

den Kontaktwinkel gilt die Young-Gleichung:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{gs} - \sigma_{ls}}{\sigma_{lg}} \quad (2.3)$$

( $\sigma \dots$  Grenzflächenspannungen der Grenzflächen Gas-fest (gs), flüssig-fest (ls) und Gas-flüssig (lg), die Grenzflächenspannung ist definiert als die freie Energie, die erbracht werden muß, um die Grenzfläche zwischen zwei Medien um eine Flächeneinheit zu vergrößern) Befindet sich der Tropfen im thermodynamischen Gleichgewicht, so ist seine freie Energie stationär. Das heißt, beim Verschieben der Kontaktlinie um  $\partial x$  ändert sich die freie Energie  $F$  nicht.

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 0 \quad (2.4)$$

Das führt zu einer Kräftegleichgewichtsgleichung in der Kontaktlinie, bei der sich die Lateralkomponenten der einzelnen Grenzflächenspannungen gegenseitig kompensieren (Abb. 2.10).

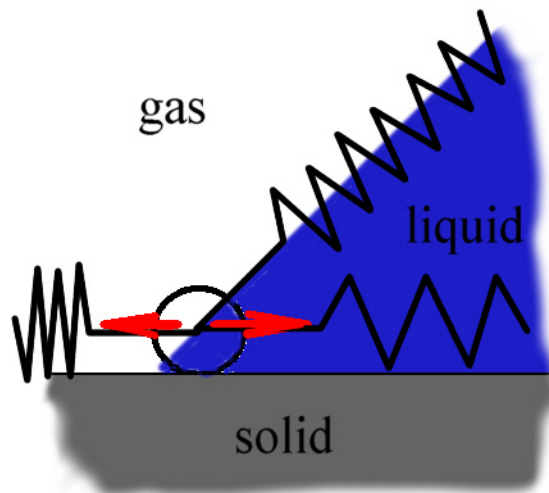


Abb. 2.10: Veranschaulichung der Young-Bedingung: Die Grenzflächenspannungen ziehen wie Federn an der Kontaktlinie. Die Lateralkräfte kompensieren sich, die Überschußkraft in Normalenrichtung wird von der festen Phase aufgenommen.

Nur im Falle partieller Benetzung tritt ein 3-Phasen-Kontaktpunkt auf, eine Bedingung

dafür folgt direkt aus Gleichung (2.3). Diese Bedingung heißt Antonowsche Regel:

$$\sigma_1 < \sigma_2 + \sigma_3 \quad (2.5)$$

$\sigma_1$  bezeichnet die größte Linienspannung. Die Antonowsche Regel ist eine Dreiecksungleichung. Oft findet man eine Formulierung mit dem Spreitkoeffizienten  $S = \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3$ :

$$S < 0. \quad (2.6)$$

Im Fall  $S \geq 0$  tritt unabhängig von  $S$  vollständige (totale) Benetzung mit  $\theta = 0$  auf.

Unter idealen Bedingungen ist der Kontaktwinkel dreidimensionaler Tropfen unabhängig von der Tropfengröße, dem Wirken von Schwerkraft u.s.w. nur eine Eigenschaft der jeweiligen Oberflächenspannungen <sup>2</sup>. Wir werden sehen, daß das im Monolayer nicht der Fall ist.

### 2.3.2 Dynamik auf idealen Oberflächen - fort- und rückschreitende Kontaktlinien

Die Youngbedingung (2.3) gilt nicht für bewegte Tropfen. So ist der Kontaktwinkel ( $\theta_a$ ) einer voranschreitenden Flüssigkeit größer, als der Kontaktwinkel ( $\theta_r$ ) einer zurückschreitenden. Erste Messungen zur Kontaktwinkeldynamik für System mit totaler Benetzung wurden erstmals von von Hoffman (HOFFMAN 1975) veröffentlicht. Er benutzte eine etwa 2 mm dicke Glaskapillare und variierte die reduzierte Geschwindigkeit (Kapillarzahl)  $w = v\eta/\sigma$  (mit Kontaktpunktgeschwindigkeit  $v$ , Oberflächenspannung  $\sigma$  und Viskosität  $\eta$ ) über fünf Größenordnungen. Er fand die universale Beziehung zwischen Kontaktwinkel und Kapillarzahl (Abb. 2.11)

$$w = F(\theta_a). \quad (2.7)$$

Für kleine Geschwindigkeiten wird die Funktion gut durch die Näherung

$$w \propto \theta_a^m, \quad (2.8)$$

mit dem Exponenten  $m = 3 \pm 0,5$  beschrieben. Spätere theoretische Untersuchungen von Cox (COX 1986) und de Gennes (DE GENNES 1985) sagen genau  $m = 3$  voraus. Cox' postuliert für sein Modell Schlupf in der Nähe der Grenzlinie. Der Schlupf verhindert Divergenzen in der mechanischen Spannung nahe der Kontaktlinie. Die Skalen,

<sup>2</sup>Bei einem Entnetzungsübergang wie bei spinodaler Entnetzung ist der Kontaktwinkel nicht konstant.

Doch die Effekte treten erst auf den Längenskalen der attraktiven van-der-Waals-Kräfte, also im nm-Bereich auf.

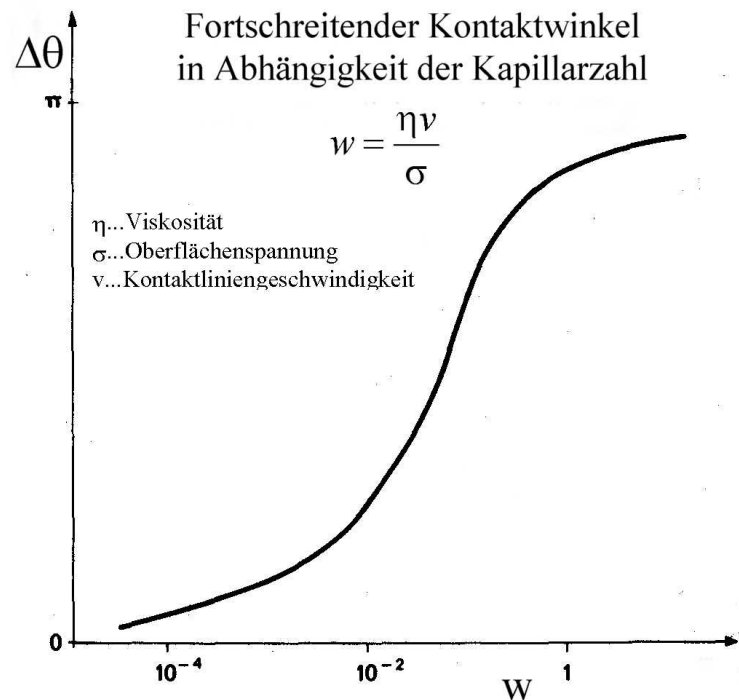


Abb. 2.11: Beziehung zwischen Kontaktwinkel  $\theta_a$  und der reduzierten Geschwindigkeit des Kontaktpunktes (Kapillarzahl)  $w = v\eta/\sigma$  nach (HOFFMAN 1975) für Siliconöl auf Glas. Für kleine  $w$  gilt  $\theta_a \propto w^{1/3}$ .

auf denen Schlupf auftritt, sind klein gegenüber den betrachteten Längenskalen des Kontaktwinkels, und diese wiederum klein verglichen mit den Skalen der Tropfengeometrie. Bei ebenfalls kleiner Kapillarzahl kann nach dieser entwickelt werden. Die von Cox vorhergesagte Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Kapillarzahl stimmt gut mit den Messungen Hoffmans überein.

In einer weiteren Serie von Experimenten zur partiellen Benetzung (statischer Kontaktwinkel  $\theta_s \neq 0$ ), fand Hoffman, daß die gefundenen Daten durch dieselbe Funktion  $F(\theta)$  beschrieben werden können.

$$w = F(\theta_a) - F(\theta_e) \quad (2.9)$$

Nach (DE GENNES 1985) sind jedoch diese Daten weniger dokumentiert als für totale Benetzung und nicht gegen alle Zweifel erhoben.

### 2.3.3 Einfluß nichtidealer Oberflächen auf Statik - Kontaktwinkelhysterese

Die Youngbedingung (2.3) gilt nur im Idealfall einer reinen und glatten Oberfläche. Bei realen Oberflächen ist der Kontaktwinkel oft von seiner Geschichte abhängig. Es tritt ei-

ne Kontaktwinkelhysterese auf. Fortschreitende und rückschreitende Kontaktwinkel  $\theta_a(v)$  bzw.  $\theta_r(v)$  relaxieren nach Beendigung der Bewegung nicht vollständig in den Gleichgewichtszustand zurück (DE GENNES 1985). Auch ohne Bewegung des Kontaktpunktes ist dann  $\theta'_a > \theta'_r$  (der Strich bedeutet nach der Bewegung). Bei den Kontaktwinkeln  $\theta'$  handelt es sich um metastabile Zustände neben dem thermodynamischen Gleichgewicht. Hauptursachen dieser Hysterese sind Rauigkeit und Heterogenität der Oberflächen.

#### 2.3.4 Anmerkung zur Gültigkeit

Die eben gemachten Aussagen über statische und dynamische Kontaktwinkel in drei Dimensionen gelten nur für Systeme ohne langreichweitige Wechselwirkungen, für Systeme also, deren Längenskalen der Wechselwirkungen viel kleiner sind, als die Skalen, auf denen der Kontaktwinkel untersucht wird. Sind Wechselwirkungslängenskalen von der Größenordnung der Tropfengeometrie, kann diese nicht mehr vernachlässigt werden.

## 2.4 Dipolabstoßung gegen Linienspannung - ein Modell der Wechselwirkungen in 2D

In diesem Abschnitt wird diskutiert, inwieweit sich die für dreidimensionale Systeme gefundenen statischen (2.3) und dynamischen Gesetzmäßigkeiten (2.7;2.9) auf zweidimensionale Langmuir-Monoschichten übertragen lassen. Es handelt sich bei einem SME-Monolayer um ein zweidimensionales System, mit einem ausgedehnten Koexistenzgebiet von drei Phasen, nämlich Gasphase, flüssigem LE und hochviskosem flüssigkristallinen LC. Im Dreiphasengebiet beobachtet man, daß LE-Tropfen LC-Wände partiell benetzen (Abb. 2.12), das heißt es treten Kontaktwinkel des LE-Tropfens an der LC/G-Grenzlinie zwischen 0 und 180° auf.

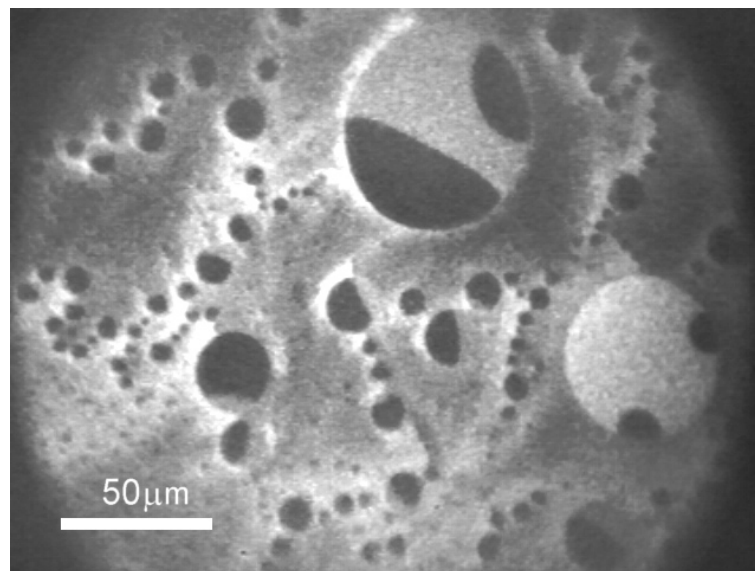


Abb. 2.12: Fluoreszenzbild im Dreiphasengebiet - LE-Phase (hier: homogenes Grau) benetzt partiell LC (in der Regel dunkler als LE, hier: Grau mit Textur). Gasphase wird schwarz abgebildet.

Analog zum dreidimensionalen Fall werden die statischen Kontaktwinkel durch die zweidimensionale Entsprechung der Oberflächenspannung, der effektiven Linienspannung, bestimmt.

$$\gamma_{\text{eff}} = \frac{\Delta W}{\Delta s}, \quad (2.10)$$

Die effektive Linienspannung ist die Arbeit  $\Delta W$ , die geleistet werden muß, um die Grenzlinienlänge zwischen zwei Phasen um  $\Delta s$  zu verlängern. Das Kräftegleichgewicht dieser Linienspannungen am Kontaktpunkt und damit auch die Young-Bedingung sollten, unter Voraussetzung ideal glatter und homogener Grenzlinien, auch im zweidimensionalen

System gelten. Nun tritt im Langmuir-Monolayer zusätzlich zu den kurzreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen, die Linienspannungen verursachen, noch eine langreichweitige dipolare Wechselwirkung auf. Das Wechselspiel zwischen diesen Kräften bestimmt die Struktur des Monolayers. Das führt zu verschiedenen Effekten (Abb. 2.13). So zum Beispiel zu Formübergängen, die von McConnell et. al. (PERKOVIC und MCCONNELL 1997; DE KOKER und MCCONNELL 1993; LEE und MCCONNELL 1993; MCCONNELL und DE KOKER 1992; MCCONNELL 1991; MCCONNELL und MOY 1988), sowie Muller et. al. (MULLER und GALLET 1991b) ausgiebig untersucht wurden. In Abb. 2.13 unten ist ein Übergang von einer kreisförmigen Domäne in eine länglichere Form bis zu einer Knochenform dargestellt. Der Übergang erfolgt nur ab einer bestimmten Größe und wird durch thermisches Rauschen induziert. In Stearinsäuremethylestermonolayer beobachtet man an bestimmten Punkten im Dreiphasengebiet sogenannte Labyrinthinstabilitäten (Abb. 2.13 oben). Die dipolare Wechselwirkungsenergie wird auf Kosten einer längeren Grenzlinie verringert. Außerdem treten Kontaktwinkelinstabilitäten (siehe Kapitel 4 und (KHATTARI et al. 2000)) und Entnetzungsübergänge bei Kompression (WURLITZER 2000) im Dreiphasengebiet auf. Da sich im Dreiphasengebiet bei Kompression nur die Flächenanteile, nicht aber die Eigenschaften der koexistierenden Phasen verändert, kann die effektive Linienspannung nach Definition (2.10) keine Materialeigenschaft sein. Sie hängt von der Struktur des umgebenden Monolayers ab und kann, z.B. bei den Formübergängen in Abb. 2.13, vollständig verschwinden.

Das Wechselwirkungsmodell beschreibt das Wechselspiel zwischen den lang- und kurzreichweitigen Kräften. Es hat folgende freien Parameter: Die langreichweitigen Kräfte werden durch die Dipoldichten (Oberflächenpotentiale) der einzelnen Phasen charakterisiert. Um die kurzreichweitigen attraktiven Kräfte zu repräsentieren, werden nackte Linienspannungen eingeführt. Die nackten Linienspannungen unterscheiden sich prinzipiell von der effektiven Linienspannung nach Definition (2.10). Sie sind die geometrieunabhängigen Anteile der effektiven Linienspannungen (ohne langreichweitige Wechselwirkungsanteile). Die nackten Linienspannungen der einzelnen Grenzlinien sind Eigenschaft der Phasengrenzen und im gesamten Monolayer gleich. Zusätzlich wird ein weiterer Parameter gebraucht, die Cut-off-Länge. Sie verhindert die Divergenz von Selbstwechselwirkungsenergien. Die Parameter sollen im folgenden einzeln vorgestellt werden.

### 2.4.1 Oberflächenpotentiale

Zu einer Ladung  $q$  im Abstand  $d$  über der Wasseroberfläche bildet sich im Wasser durch elektrostatische Kräfte eine Spiegelladung. Sie hat umgekehrtes Vorzeichen und liegt im

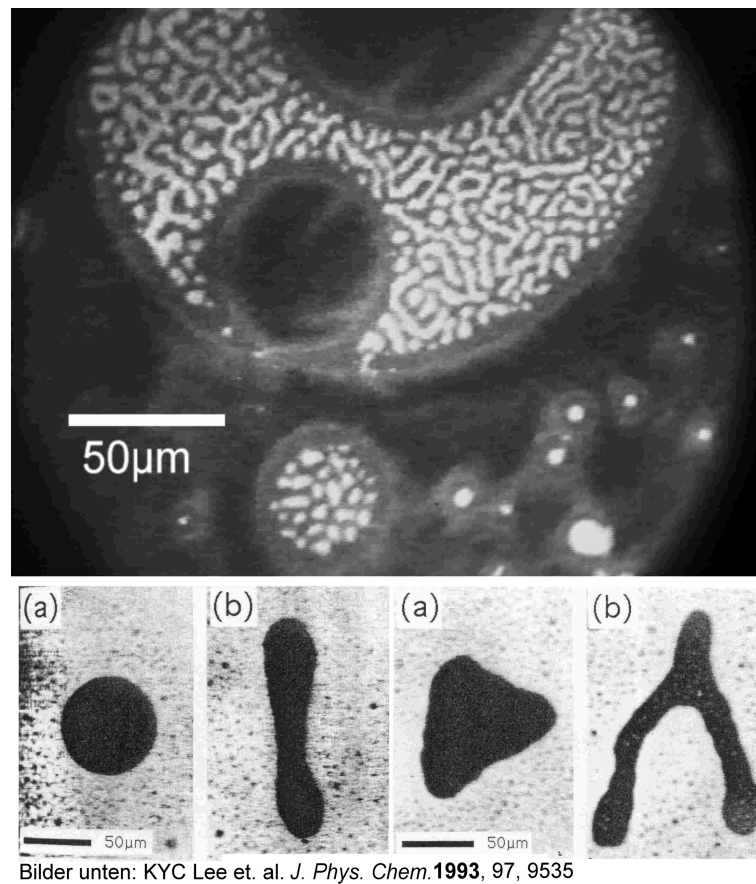


Abb. 2.13: oben: Labyrinthinstabilität im Dreiphasengebiet von Stearinsäuremethylester; unten: Formübergänge vom Kreis zu Knochenform oder Strukturen höherzähliger Symmetrie

Abstand  $d$  unter der Wasseroberfläche. Resultat ist ein Dipol senkrecht zur Wasseroberfläche mit dem Dipolmoment  $\mathbf{p} = 2d\mathbf{q}$ . Stearinsäuremethylestermoleküle haben schon von sich aus ein permanentes Dipolmoment. An der Wasser/Luft-Grenzfläche bilden sich Spiegelladungen zu allen an diesem Dipolmoment beteiligten Ladungen. Jedes einzelne Monolayermolekül besitzt also ein permanentes Dipolmoment senkrecht zur Wasseroberfläche. Für die Dipolkraft bzw. Energie zwischen zwei Domänen erhält man folgende Ausdrücke

$$F_{\text{DD}} = \frac{3\epsilon_0}{2\pi} \int_A \int_{A'} \frac{VV'\mathbf{r}}{r^5} dA'dA, \quad (2.11)$$

$$E_{\text{DD}} = \frac{\epsilon_0}{2\pi} \int_A \int_{A'} \frac{VV'}{r^3} dA'dA, \quad (2.12)$$

mit der Dielektrizitätskonstante im Vakuum  $\epsilon_0$ , den Oberflächenpotentialen der beiden Domänen  $V$  bzw.  $V'$  und dem Abstandsvektor  $\mathbf{r}$ , der vom Flächenelement  $dA'$  der einen Domäne zum Flächenelement  $dA$  der anderen Domäne zeigt. Die Gleichungen, sowie der



Zusammenhang zwischen Dipoldichte und Oberflächenpotential werden ausführlich im Anhang Abschnitt 7.1 hergeleitet. Die Dipolwechselwirkung ist repulsiv.

### 2.4.2 Cut-off-Länge

Es ist nötig, einen weiteren Parameter, die Cut-off-Länge  $\delta$  einzuführen, sonst würde die Selbstwechselwirkungsenergie ((2.12) mit  $A = A'$ ) divergieren. So wird die Integration bei einem bestimmten Radius abgeschnitten (daher Cut-off). Innerhalb dieses Radiuses gibt es a priori keine Dipolwechselwirkung. McConnell und Moy haben in (McCONNELL und MOY 1988) die Dipolwechselwirkung nicht mit einer kontinuierlichen Verteilung der Dipoldichte, sondern als Gitter sich abstoßender Dipole behandelt. Die Abstände zwischen den Dipolen ist in diesem Modell immer größer Null und die Selbstwechselwirkungsenergie divergiert automatisch nicht. Die Interpretation McConnells von  $\delta$  als den mittleren Abstand der Moleküle liegt also nahe. Die Abschätzungen mit Hilfe von Stabilitätsbedingungen hängender Tropfen in Abschnitt 3.3.1 in dieser Arbeit zeigen jedoch, daß  $\delta$  einige Größenordnungen größer sein muß. Eine Interpretation als die Reichweite der kurzreichweitigen anziehenden Wechselwirkungen erscheint sinnvoll. Mit anderen Worten heißt das, innerhalb des Radiuses  $\delta$  überwiegen die kurzreichweitigen Kräfte zwischen zwei Flächenelementen des Monolayers. In Abb. 2.14 ist ein möglicher Verlauf des Gesamtwechselwirkungspotentials dargestellt.

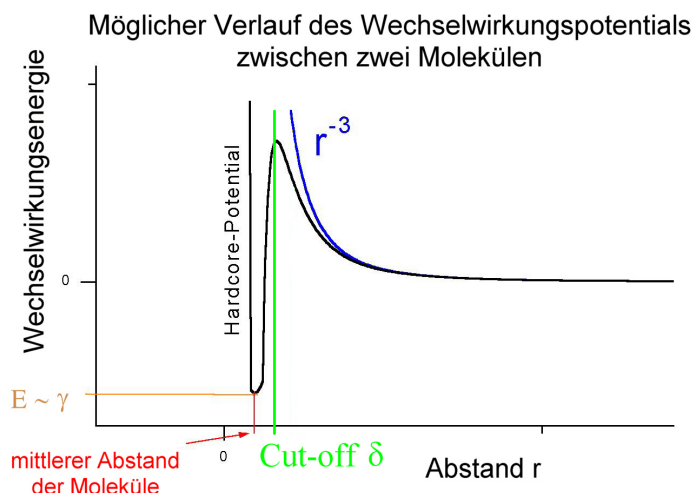


Abb. 2.14: Die Form des Potentials für kleine  $r$  ist unbekannt und wird vereinfacht durch die Cut-off-Länge  $\delta$  und die Linienspannung  $\gamma$  beschrieben.

### 2.4.3 Nackte Linienspannungen

Die nackte Linienspannung beschreibt den Anteil der kurzreichweitigen Kräfte an der effektiven Linienspannung (2.10). Im Gegensatz zur effektiven Linienspannung ist die nackte Linienspannung Materialeigenschaft, also für die entsprechenden Grenzlinien im Monolayer gleich. Kurzreichweitige, attraktive Kräfte, die Linienspannung bewirken, könnten van-der-Waals-Kräfte ( $F \propto r^{-5}$ ), Kapillarkräfte, Wasserstoffbrückenbindungen oder entropische Kräfte sein. Verglichen mit den Skalen der Monolayerstruktur ist die Reichweite dieser Kräfte kurz ( $\ll 0,5 \mu\text{m}$ )<sup>3</sup>.

Die Energie einer Domäne D im Monolayer setzt sich also aus Grenzlinien- und Dipolenergietermen (2.12) zusammen:

$$E_D = \oint_{\partial A_D} \gamma_j ds + \frac{\epsilon_0 V_D}{2\pi} \int_{A_D} dA_D \left( \int_{A_i} \frac{V_i}{r^3} dA_i + \frac{1}{2} \int_{A_D; r > \delta} \frac{V_D}{r^3} dA_D \right). \quad (2.13)$$

Integriert wird über  $A_D$ , die Fläche der Domäne,  $A_i$ , Flächen sämtlicher anderer Domänen im Monolayer und über  $\partial A_D$ , den Rand der Domäne D. Die Energie der Grenzlinie wird durch das Linienintegral (erster Term in 2.13) beschrieben, wobei  $\gamma_j$  die nackten Linienspannungen der entsprechenden Grenzlinienabschnitte sind. Das Doppelintegral beschreibt die dipolare Energie der Domäne mit dem Restmonolayer, sowie die Wechselwirkungsenergie der Domäne mit sich selbst.

### 2.4.4 Schlußfolgerung

Wegen der langreichweitigen Wechselwirkung ist zu erwarten, daß die statischen Kontaktwinkel im Langmuirfilm nicht nur Eigenschaft der Materialien sind, sondern außerdem durch die Struktur der Umgebung bestimmt werden. Deshalb sollten dynamische Kontaktwinkel durch sowohl statische Geometrieeffekte, als auch durch die dynamischen Eigenschaften des System beeinflusst werden. Separation von statischen und dynamischen Einflüssen auf den Kontaktwinkel setzt die Kenntnis der Wechselwirkungsparameter voraus.

<sup>3</sup>Die Interpretation von  $\delta$  (Abschätzung:  $\delta > 0,6 \mu\text{m}$ ; siehe Abschnitt 3.3) als die Reichweite der kurzreichweitigen Wechselwirkungen wirft die Frage einer weiteren Wechselwirkung (Reichweite  $\mu\text{m}$ ) auf.

## 3 Messung von Dipoldichte, Cut-off-Länge und Linienspannung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, geometrische und hydrodynamische Einflüsse auf dynamische Kontaktwinkel in Langmuirmonoschichten voneinander zu trennen. Aus den in Kapitel 2 vorgestellten Betrachtungen folgt, daß für das Verständnis der Spreitvorgänge die Kenntnis der Wechselwirkungsparameter des in Abschnitt 2.4 vorgestellten Modells unerlässlich ist. Im vorliegenden Kapitel werden Messungen der Parameter vorgestellt, die für die statischen Effekte verantwortlich sind, also die Struktur des Monolayers im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmen. Danach erfolgt im Kapitel 4 eine Diskussion der dynamischen Spreitvorgänge im Monolayer.

### 3.1 Verhältnis der Oberflächenpotentiale

#### 3.1.1 Konventionelle Methoden der Oberflächenpotentialmessung

Erste Messungen von Oberflächenpotentialen waren makroskopische Messungen auf cm-Skalen. Man kann das Gesamtoberflächenpotential aller beteiligten Phasen mit Hilfe eines schwingenden Kondensators (z.B. Kelvinprobe) messen. Die Modulation des Abstandes der beiden Kondensatorplatten bewirkt bei konstanter angelegter Spannung einen Modulationsstrom, welcher dem Oberflächenpotential an der Grenzfläche proportional ist. Die vorliegende Arbeit stellt Experimente mit dieser Methode neben anderen Methoden der Oberflächenpotentialmessungen vor. Oliveira et. al. (O.N. OLIVEIRA und BONARDI 1997) hat bereits für SME-Monolayer mit einer Kelvinprobe Oberflächenpotentiale gemessen. Seine Ergebnisse sind konsistent mit den hier vorgestellten. Die Bestimmung spezifischer Oberflächenpotentiale einzelner Phasen im Dreiphasengebiet erfordert jedoch die Kenntnis der Flächenanteile der einzelnen Phasen und damit eine bildgebende Technik, die Oliveira nicht zur Verfügung stand.

Auf kleineren Skalen mit Hilfe bildgebender Techniken wurden Oberflächenpotentiale von McConnell et. al. gemessen (BENVEGNI und MCCONNELL 1993; MCCONNELL et al. 1990). Hier wurden zur Auswertung auch Fluoreszenzbilder verwendet. Man suchte nach einzelnen LE-Domänen, die in einer Gasblase im LC-Gebiet gefangen sind, und Brownsche Bewegung ausführen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der LE-Domäne wird durch eine Boltzmannverteilung charakterisiert. Mit Kenntnis der Temperatur, das heißt der mittleren thermischen Energie, kann die dipolare Wechselwirkungsenergie und die Oberflächenpotentiale berechnet werden. Diese Methode ist sehr elegant, hat jedoch Nachtei-

le. Einerseits sind derartige Ereignisse (einzelne! kleine! LE-Domäne gefangen!) sehr selten. Außerdem ist nur für sehr kleine Domänen die thermische Fluktuationen überhaupt messbar, der gemessene Radius einer kleinen Domäne aber sehr fehlerbehaftet.

### 3.1.2 Makroskopische Messungen mit einer Kelvinprobe

Stearinsäuremethylester wurde auf  $170 \text{ \AA}^2$  pro Molekül gespreitet und mit  $0,01\text{-}0,1 \text{ \AA}^2$  pro Molekül und Sekunde komprimiert. Das Oberflächenpotential wurde mit einer Kelvinprobe (Nima KP1) simultan zum Oberflächendruck in Abhängigkeit von der Fläche pro Molekül gemessen (Abb. 3.1).

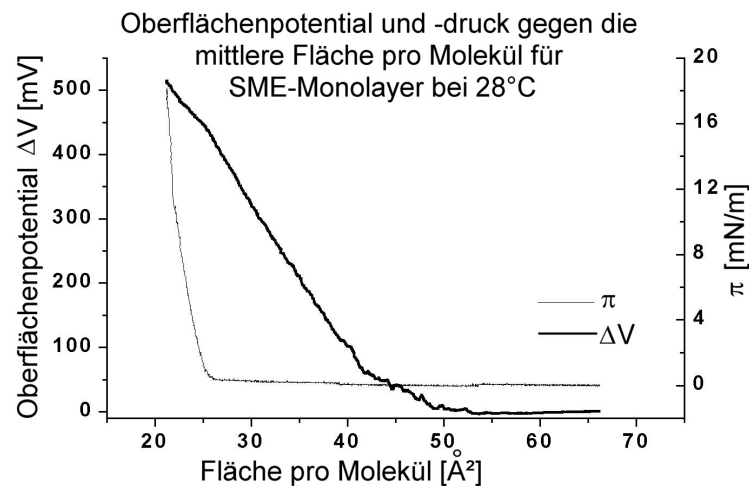


Abb. 3.1: Oberflächenpotential und Oberflächendruck von Stearinsäuremethylestermonolayer an der Wasser/Luft-Grenzfläche gemessen bei Kompression. Im Dreiphasengebiet (zwischen 25 und 39 Quadratångstroem pro Molekül) ist das Potential eine lineare Funktion. Dieser Bereich wurde zur Bestimmung der spezifischen Oberflächenpotentiale der koexistierenden Phasen verwendet.

Das Dreiphasengebiet liegt zwischen  $25$  und  $39 \text{ \AA}^2$  pro Molekül. In diesem Bereich ist die Kurve des Oberflächenpotentials eine Gerade (O.N. OLIVEIRA und BONARDI 1997; RIVIÈRE et al. 1995). Die Dipoldichte der einzelnen Phasen sollte sich im Dreiphasengebiet nicht ändern. Das gemessene Gesamtpotential setzt sich dann wie folgt zusammen:

$$V = \sum_i \phi_i V_i \quad (3.1)$$

Summiert wird über die Phasen  $i = \text{LC}$ ,  $\text{LE}$  und  $\text{Gas}$ . Der Anteil  $\phi_i$  der entsprechenden Phase an der Gesamtfläche wurde an drei Stellen Tab. 3.1 mit Graustufenhistogrammen von jeweils zehn Fluoreszenzbildern bestimmt.

$A[\text{\AA}^2/\text{Molek.}]$	$\phi_{\text{LC}}[\%]$	$\phi_{\text{LE}}[\%]$	$\phi_{\text{G}}[\%]$
23,75	85	11	0
25,1	83	7	10
30,9	49	3	48

Tabelle 3.1: Flächenanteile der Phasen in Abhängigkeit der Fläche pro Molekül im Dreiphasengebiet

Diese Werte für drei verschiedene Flächen pro Molekül in 3.1 eingesetzt, liefert ein lineares Gleichungssystem und dieses kann für die drei Unbekannten  $V_i$  gelöst werden. Man findet  $V_{\text{LC}} = (505 \pm 10) \text{ mV}$ ,  $V_{\text{LE}} = (239 \pm 100) \text{ mV}$  und  $V_{\text{G}} = (95 \pm 50) \text{ mV}$ . Da eine zu (3.1) analoge Gleichung für die Flächen der einzelnen Phasen gilt, kann die Methode auch für die spezifischen Flächen angewendet werden. Man erhält  $A_{\text{LC}} = 23,1 \text{\AA}^2/\text{Molek.}$ ,  $A_{\text{LE}} = 29,1 \text{\AA}^2/\text{Molek.}$  und  $A_{\text{G}} = 39 \text{\AA}^2/\text{Molek.}$ . Die Übereinstimmung der  $A_{\text{LC}}$  bzw.  $A_{\text{G}}$  mit den Knicken in den Kurven für Oberflächenpotentiale bzw. Druck stützen die gefundenen Werte.

Die Experimente mit der Kelvinprobe wurden von Stefan Wurlitzer durchgeführt.

### 3.1.3 Numerische Integration über Bilder

Der Monolayer wurde bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  gespreitet und auf eine Fläche von  $30 \text{\AA}^2$  pro Molekül komprimiert. Unter diesen Bedingungen koexistieren die drei Phasen LC, LE und Gas und wurden mit Hilfe von Fluoreszenzmikroskopie sichtbar gemacht. Abb. 3.2 zeigt ein solches Fluoreszenzbild des Monolayers im Dreiphasengebiet. Gasphase dominiert mit einem Flächenanteil von etwa 50%. Darin eingelagert sind kreisförmige LC-Domänen ( $\phi_{\text{LC}} = 40\%$ ) und ein Netzwerk LE ( $\phi_{\text{LE}} = 10\%$ ). Der Monolayer befindet sich in Ruhe, das heißt, keine der LC-Domänen bewegt sich ( $|v| < 0,4 \mu\text{m/s}$ ). Die hydrodynamische Kraft ist also kleiner als  $F \approx 4 \text{ fN}$  (WURLITZER 2000). Die elektrostatischen Kräfte zwischen den Domänen haben die Größenordnung  $F \approx 1 - 10 \text{ fN}$ . Im thermodynamischen Gleichgewicht fluktuieren die Domänen Brownsch um ihre Gleichgewichtsposition. Im Experiment zu Abb. 3.3 wurde diese Bewegung beobachtet, in Abb. 3.2 sind die Effekte jedoch zu klein<sup>4</sup>. Es ist berechtigt anzunehmen, daß die Gesamtkraft auf eine ruhende, freie LC-Domäne verschwindet. Das heißt, daß sich sämtliche Dipolkräfte auf die Domäne

<sup>4</sup>Die Schwäche dieser Methode ist, daß nicht mit Sicherheit thermodynamisches Gleichgewicht festgestellt werden kann. Bei vielen Messungen sollten sich Fehler jedoch herausmitteln.

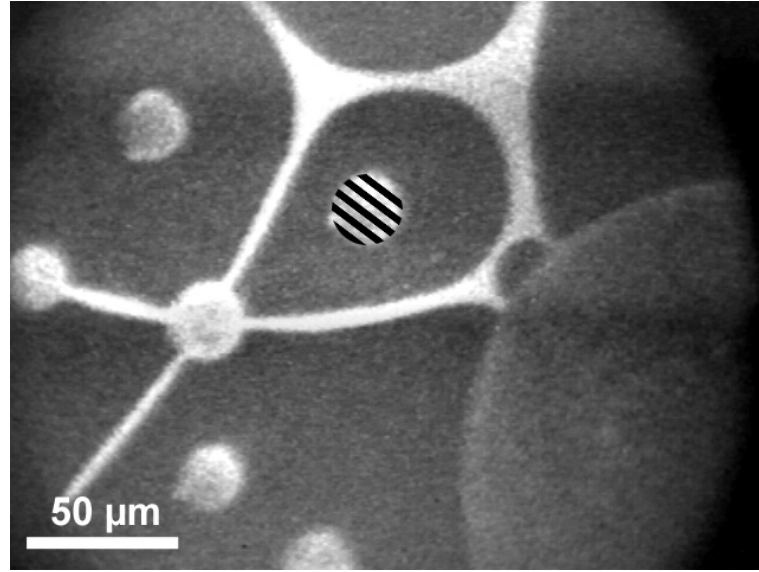


Abb. 3.2: Fluoreszenzbild im Dreiphasengebiet eines Stearinsäuremethylester-Monolayers. Eine LC-Domäne (gestreift) befindet sich im Gleichgewicht der elektrostatischen Abstoßung von anderem LC- (grau), LE- (hell) und Gas-Gebieten (schwarz). Anwendung einer Kräftegleichung liefert für das Verhältnis der Oberflächenpotentiale  $\frac{V_{LE}-V_G}{V_{LC}-V_G} = 0,45 \pm 0,2$ .

im Mittel aufheben (2.11):

$$\mathbf{F}_D = \frac{3\epsilon_0}{2\pi}(V_D - V_G) \left[ (V_{LC} - V_G) \int_D \int_{LC} \frac{\mathbf{r}}{r^5} + (V_{LE} - V_G) \int_D \int_{LE} \frac{\mathbf{r}}{r^5} \right] = 0 \quad (3.2)$$

(hierbei bezeichnet  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $V_D$  das Oberflächenpotential der bestimmten Domäne im Kräftegleichgewicht,  $V_{LC}$ ,  $V_{LE}$  und  $V_G$  die Oberflächenpotentiale von LC-, LE- bzw. Gasphase) Integriert wird über die Fläche der Gleichgewichtsdomäne und die Flächen der umgebenden LC- und LE-Phase. Der Vektor  $\mathbf{r}$  zeigt von einem Punkt der zu untersuchenden Gleichgewichtsdomäne zu einem Punkt im umgebenden LC bzw. LE. Da die Gleichgewichtsdomäne vollständig von Gas umgeben ist, wird  $r$  nie kleiner als  $10 \mu\text{m}$ . Im Integral treten also keine Divergenzen auf. Die x-Komponente von Gleichung 3.2 kann nach dem Verhältnis der Oberflächenpotentiale  $(V_{LE} - V_G)/(V_{LC} - V_G)$  aufgelöst werden:

$$\frac{V_{LE} - V_G}{V_{LC} - V_G} = - \frac{\int_{LC} \int_D \frac{x}{r^5} dAdA'}{\int_{LE} \int_D \frac{x}{r^5} dAdA'} \quad (3.3)$$

Für die y-Komponente gilt eine entsprechende Gleichung. Gleichung 3.3 stellt den Ausgangspunkt für die Bestimmung des lokalen relativen Oberflächenpotentials dar. Am be-

sten funktioniert die Methode natürlich für eine Konstellation, in der LC- und LE-Kräfte genau gegeneinander wirken. Für gleichverteilte Phase um die Gleichgewichtsdomäne werden Fehler groß, die Methode ungeeignet. Gleichung 3.3 wurde auf die markierte Domäne in Abb. 3.2 und auf dreizehn weitere Domänen in ähnlicher Umgebung angewandt (Tab. 3.2). Die Integrale wurden numerisch gelöst, indem über das Fluoreszenzbild direkt integriert wurde. Der Bereich außerhalb des Bildes wurde vernachlässigt.

	1	2	3	4	5	6	7
$\beta_x$	0,19	0,20	0,25	0,29	0,17	0,08	0,18
$\beta_y$	0,38	0,47	0,88	0,98	0,09	0,14	-0,41

	8	9	10	11	12	13	14
$\beta_x$	0,21	0,54	0,89	0,57	0,70	0,57	0,84
$\beta_y$	-0,60	0,57	1,31	1,14	1,08	0,97	0,03

gemittelt:  $\beta = 0,45 \pm 0,2$

**Tabelle 3.2:** Gemessene Werte für das Verhältnis der relativen Oberflächenpotentiale  $\beta_x$  für die x-Komponente der Kraft bzw.  $\beta_y$  für die y-Komponente. Die Werte der y-Komponente (kürzere Bildseite) streuen deutlich mehr, als die der x-Komponente (längere Bildseite) - ein Hinweis auf relevante Information außerhalb des Bildes.

Das gefundene Verhältnis der Oberflächenpotentiale beträgt  $\beta = \frac{V_{LE}-V_G}{V_{LC}-V_G} = 0.45 \pm 0.2$ . Mit  $V_{LC} = (505 \pm 10) \text{ mV}$  und  $V_G = (95 \pm 50) \text{ mV}$  (siehe Abschnitt 3.1.3) findet man  $V_{LE} = (280 \pm 100) \text{ mV}$ .

### 3.1.4 Kräftegleichgewicht für spezielle Geometrie

In Abb. 3.2 waren die Abstände der Domänen relativ groß ( $\approx 50 \mu\text{m}$ ). Die Abstandsmessungen sind sehr genau, doch die wirkenden dipolaren Kräfte sind von der selben Größenordnung wie die hydrodynamischen Kräfte. In Abb. 3.3 ist eine andere Konstellation gezeigt. Die dipolaren Kräfte sind hier eine Größenordnung größer als die hydrodynamischen und die Abstände sind kleiner. Eine Region kleiner, kreisförmiger LE-Domänen steht einem ausgedehnten LC-Gebiet gegenüber. Nahe der LC-Wand gibt es eine Verarmungszone mit  $D \approx 8 \mu\text{m}$ , wo es keine LE-Domänen gibt. Diese Verarmungszone ist ein Ergebnis der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Phasen und wird durch Gleichung (3.2) beschrieben. Die erste Reihe LE-Scheiben spürt eine repulsive Kraft von der

LC-Wand, die durch die Abstoßung von den anderen LE-Domänen genau kompensiert wird. Man beobachtet eine Brownsche Bewegung der LE-Scheiben. Das garantiert, daß sich der Monolayer im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Um 3.3 zu lösen, wurde die kolloidale Struktur des LE-Gebietes durch ein hexagonales Gitter mit der Gitterkonstante  $a$  und dem mittleren Scheibenradius  $R$  angenähert. (Begründung der Näherung: in Abb. 3.3 hat jede Scheibe sechs nächste Nachbarn) Das LC-Gebiet wird als Halbebene

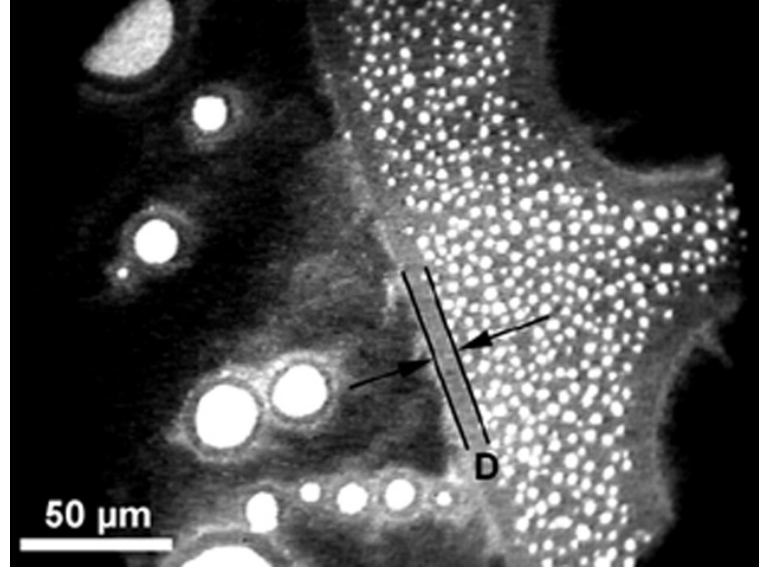


Abb. 3.3: Fluoreszenzbild im Dreiphasengebiet von Stearinsäuremethylester-Monolayer. Im Vergleich zu Abb. 3.2 sind die Domänen kleiner und das Verhältnis dipolarer Kräfte zu hydrodynamischen Kräften größer. Eine kolloidale Region kleiner LE-Scheiben in Gas-Phase befindet sich gegenüber einer LC-Wand. Aus der Breite der Verarmungszone an der Phasengrenze, dem mittleren Radius und Abstand der LE-Scheiben wurde das Verhältnis der Oberflächenpotentiale  $\frac{V_{LE}-V_G}{V_{LC}-V_G} = 0,25 \pm 0,02$  berechnet.

behandelt. Der Nenner von Gleichung 3.3 kann in diesem Modell analytisch berechnet werden:

$$f_{\text{Depl}}\left(\frac{D}{R}\right) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \int_0^{\infty} d\rho \int_{\text{Dom.}} dA \frac{y}{r^5} = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{\frac{R}{D} + 1}{\sqrt{\frac{2R}{D} + 1}} - 1 \right), \quad (3.4)$$

wobei  $R$  der Radius der Scheiben und  $D$  die Breite der Verarmungszone (Abb. 3.4) ist. Das Integral

$$f_{\text{hex}}\left(\frac{d}{R}\right) = \int'_{\text{LE}} \int_{\text{Dom.}} \frac{y}{r^5} dA dA' \quad (3.5)$$



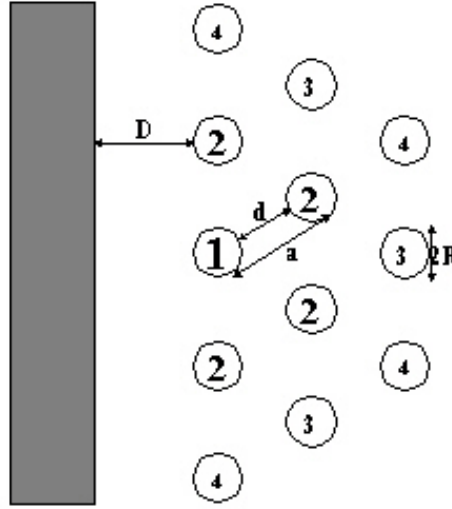


Abb. 3.4: Skizze zur Definition der Größen Verarmungszone  $D$ , Gitterkonstante  $a$ , Radius  $R$  und Abstand  $d$ .

im Nenner von 3.3 ist proportional zu der Kraft der kolloidalen Struktur auf eine einzelne Scheibe in der ersten Reihe des Gitters und hängt von Verhältnis  $d/R = a/R - 2$  ab. Hier ist  $d$  der Abstand der Scheibenwände im hexatischen Gitter. Der Strich an dem Integral weist darauf hin, daß die Fläche Gleichgewichtsdomäne von der Integration ausgeschlossen ist. Man findet folgende asymptotische Beziehungen:

$$f_{\text{hex}}\left(\frac{d}{R}\right) \rightarrow \begin{cases} \frac{4\pi}{3} \sqrt{\frac{R}{d}} & \text{für } d/R \rightarrow 0 \\ \alpha \pi^2 \left(\frac{R}{d}\right)^4 & \text{für } d/R \rightarrow \infty \end{cases} \quad (3.6)$$

, wobei  $\alpha$  eine Madelung-Konstante ist. Sie ist definiert als

$$\alpha = \frac{1}{2} \sqrt{3} \sum_{k \in N, h \in Z} \frac{k}{(h^2 + hk + k^2)^{5/2}} = 2,276. \quad (3.7)$$

Die Funktion  $f_{\text{hex}}(x)$  wurde im Intervall  $0,05 < x < 25$  numerisch berechnet und in Abb. 3.5 doppelt-logarithmisch aufgetragen. Die Asymptoten (3.6) sind als Geraden dargestellt. Außerdem dargestellt ist eine einfache Meanfield-Näherung von  $f_{\text{hex}}$ . Ausgenommen der ersten Reihe, wird das ganze Gitter als eine kontinuierliche Verteilung von LE betrachtet. Das ergibt für das Oberflächenpotential  $\bar{V}_{\text{hex}} = \phi_{\text{LE}}^{\text{hex}} V_{\text{LE}} + (1 - \phi_{\text{LE}}^{\text{hex}}) V_{\text{G}}$ , mit dem Flächenanteil LE  $\phi_{\text{LE}}^{\text{hex}}$  im Gitter. Man findet:

$$\bar{f}_{\text{hex}}(x) = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{1}{(x+2)^2} f_{\text{Depl}}\left(\frac{1}{2} \sqrt{3}x\right). \quad (3.8)$$

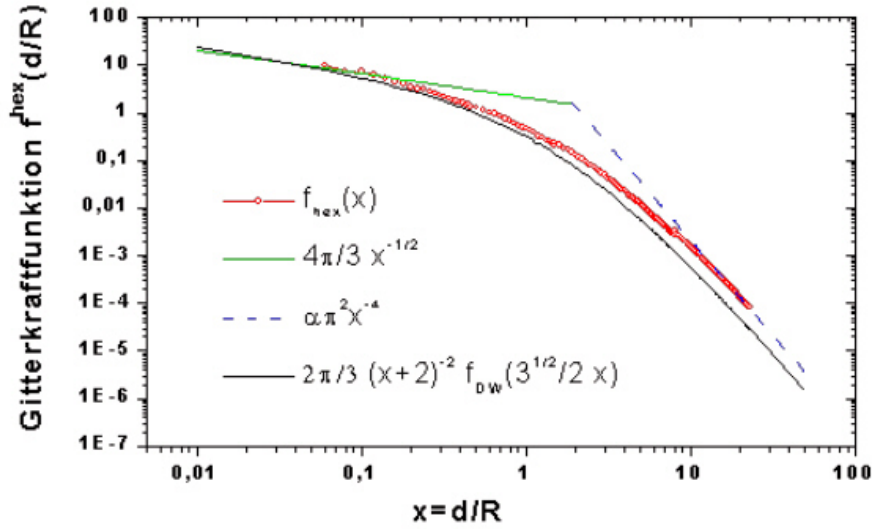


Abb. 3.5: Doppelt logarithmischer Plot der Gitterkraftfunktion  $f_{\text{hex}}(x)$  (3.5) gewonnen durch numerische Integration im Bereich  $0,05 < x < 25$ . Außerdem sind noch die Asymptoten für  $x \rightarrow 0$  und  $x \rightarrow \infty$  (3.6) sowie eine Meanfieldnäherung (3.8) dargestellt.

Ein Vergleich mit den numerischen Ergebnissen zeigt, daß die Näherung für kleine  $R/d$  nicht schlecht ist. Für große  $d/R$  allerdings, ist es um einen Faktor 3 zu klein.

Faßt man (3.4),(3.5) und (3.3) zusammen, erhält man:

$$V_{\text{LE}} = V_{\text{G}} + \frac{f_{\text{Depl}}(\frac{D}{R})}{f_{\text{hex}}(\frac{d}{R})} (V_{\text{LC}} - V_{\text{G}}). \quad (3.9)$$

Im Fluoreszenzbild wurde die LE-Scheibendichte  $n$  durch Abzählen der Domänen in einer bestimmten Fläche und der relative Flächenanteil von LE,  $\phi_{\text{LE}}^{\text{hex}}$ , mit Hilfe eines Graustufenhistogramms im Gittergebiet bestimmt. Folgende Zusammenhänge gelten zwischen diesen Größen und  $R$  bzw.  $a$ .

$$a = \sqrt{\frac{2}{n\sqrt{3}}}, \quad (3.10)$$

und

$$R = \sqrt{\frac{\phi_{\text{LE}}^{\text{hex}}}{\pi n}} \quad (3.11)$$

so daß

$$\frac{d}{R} = \sqrt{\frac{2\pi}{\sqrt{3}\phi_{\text{LE}}^{\text{hex}}}} - 2. \quad (3.12)$$

Die Breite  $D$  der Verarmungszone wurde direkt am Bild gemessen. Sieben verschiedene Bilder wurden zur Auswertung herangezogen. Die Meßwerte sind in Tab. 3.3 aufgelistet. Im Mittel ergibt sich  $V_{LE} = (200 \pm 70)\text{mV}$ . Der Hauptfehler resultiert aus der Ungenauigkeit in  $V_G$  (siehe Abschnitt 3.1.2).

$\phi$	$n \left[ \frac{1}{(\mu\text{m})^2} \right]$	$D [\mu\text{m}]$	$\frac{V_{LE}-V_G}{V_{LC}-V_G}$	$V_{LE} [\text{mV}]$
0.30	0.051	8.7	0.25	198
0.30	0.047	8.0	0.31	222
0.31	0.056	8.5	0.21	181
0.35	0.041	9.1	0.23	189
0.35	0.056	7.2	0.25	198
0.36	0.045	8.1	0.26	202
0.38	0.046	8.8	0.2	177
gemittelt:			$0.25 \pm 0.02$	$200 \pm 70$

Tabelle 3.3: Meßwerte für hexagonales Gitter kreisförmiger LE-Domänen vor ausgedehnter LC-Wand und daraus resultierende Werte für  $(V_{LE} - V_G)/(V_{LC} - V_G)$  sowie für  $V_{LE}$

### 3.1.5 Ergebnis und Diskussion

Die Ergebnisse der drei Methoden sind noch einmal in Tab. 3.4 dargestellt. Die angegebenen Fehler bei den lokalen Methoden sind statistischer Natur und durch die Auswertung mehrerer Bilder gewonnen, bei der Messung mit der Kelvinprobe wurden der Gesamtfehler mit Hilfe der Fehler der einzelnen Oberflächenpotentiale berechnet. Im großen und ganzen sind die Ergebnisse konsistent. Überraschend ist der große Fehler bei der numerischen Integration. Er könnte folgende Ursachen haben: Große Skalen, die gute Meßbarkeit von Abständen bedeuten, haben den Nachteil, daß außerhalb des Bildes noch relevante Information sein kann. Außerdem sind Relaxationsbewegungen langsamer und damit nicht so klar erkennbar, ob sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Systematisch könnten die helleren Bereiche durch spezielle Eigenschaften der Kamera (z.B. Trägheit), größer abgebildet werden, als sie tatsächlich sind. Besonders spielt das eine Rolle bei den sich bewegenden kleinen LE-Domänen in Abb. 3.3. Das echte Oberflächenpotential ist dann eher etwas größer, als das gemessene. Grenzflächeneffekte könnten auch eine Rolle spielen. In der Regel unterscheidet sich das Phasenverhalten in der Nähe von Oberflächen von dem im Bulk. Das könnte sich auch in den Oberflächenpo-

---

	$\frac{V_{LE}-V_G}{V_{LC}-V_G}$
Kelvinprobe	$0,35 \pm 0,26$
numerische Integration	$0,45 \pm 0,20$
für spezielle Geometrie	$0,25 \pm 0,02$

---

Tabelle 3.4: Die Ergebnisse der einzelnen Oberflächenpotentialmessungen im Überblick

tentialen zeigen, wenn die mittlere Größe der Domänen variiert wird. Die verschiedenen gemessenen Werte für das Verfahren der numerischen Integration und hexagonales Gitter vor einer Wand könnten darauf hindeuten, daß eine Vergrößerung der Domänen zu einer Vergrößerung der Oberflächenpotentiale führt. Leider ist der Meßfehler noch zu groß, um in der Richtung eine klare Aussage machen zu können. Es bietet sich an, an dieser Stelle weitere Experimente zu machen, die die Hypothese bestätigen oder widerlegen.

## 3.2 Linienspannung

Weitere Parameter des Wechselwirkungsmodells (Abschnitt 2.4) sind die Linienspannungen. In diesem Abschnitt geht es nur um die Linienspannung der LE-Gas Grenzlinie. Gedanken über die Messung der anderen Linienspannungen werden folgen.

Im vorangegangenen Abschnitt 3.1.1 wurden das Verhältnis der Oberflächenpotentiale durch die numerische Anwendung einer lokalen Gleichgewichtsbedingung auf Fluoreszenzbilder bestimmt. Kann die Linienspannung vielleicht ähnlich direkt aus Bildern gemessen werden? Wenn ja, welche Strukturen enthalten als Information die Linienspannung und welche Gesetze gelten und bestimmen die Form?

Im Dreiphasengebiet sind oft hängende Tropfen, wie in Abb. 3.6., zu beobachten. Sie erinnern an dreidimensionale Tropfen im Schwerfeld. Die Form der 3D-Tropfen wird durch die Young-Laplace-Gleichung beschrieben:

$$\sigma K = \rho g \Delta h = \Delta p, \quad (3.13)$$

mit Oberflächenspannung  $\sigma$ , Krümmung  $K$  ( $= \frac{2}{R}$ ,  $R$ ... Krümmungsradius) und Druck  $p$ . Analog sollte das Fluoreszenzbild eines hängenden Tropfens im Dreiphasengebiet die Information Linienspannung enthalten. Gelingt es, eine lokale Gleichgewichtsbedingung, eine Young-Laplace-Gleichung für unser System zu finden, dann kann die Linienspannung direkt aus Fluoreszenzbildern bestimmt werden.

### 3.2.1 Bisher durchgeführte Experimente

Zunächst ein kurzer Überblick über die bisherige Forschung zu Linienspannungen in Langmuirfilmen: 1991 wurden erstmalig Linienspannungen von Muller et. al. (MULLER und GALLET 1991b) im Langmuir-Monolayer gemessen. Es wurde die Nukleation von, in ihrem System, nadelförmigen Domänen bei vorheriger schneller Kompression beobachtet. Der Oberflächendruck steigt dabei zunächst über den Gleichgewichtswert und nähert sich dann, verbunden mit Nukleation fester Phase, dem Gleichgewichtswert an. Muller et. al. benutzten dabei einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit, mit der neue Domänen erzeugt werden, und der Linienenergie. Die Experimente wurden zunächst mit reinem NBD-Stearinsäure-Monolayer durchgeführt, das heißt purer Label wurde gespreitet. Dann wurden sie mit 2% Stearinsäure wiederholt, um den Einfluß von Verunreinigung zu studieren. Man fand das qualitative Ergebnis, daß Verunreinigung die Linienspannung etwas verringert. Bei der Diskussion der Ergebnisse der Experimente mit Stearinsäuremethylester-Monolayer ist dieser Effekt mit zu berücksichtigen. Die Methode ist nur im Zweiphasengebiet mit einem Phasenübergang erster Ordnung verwendbar.

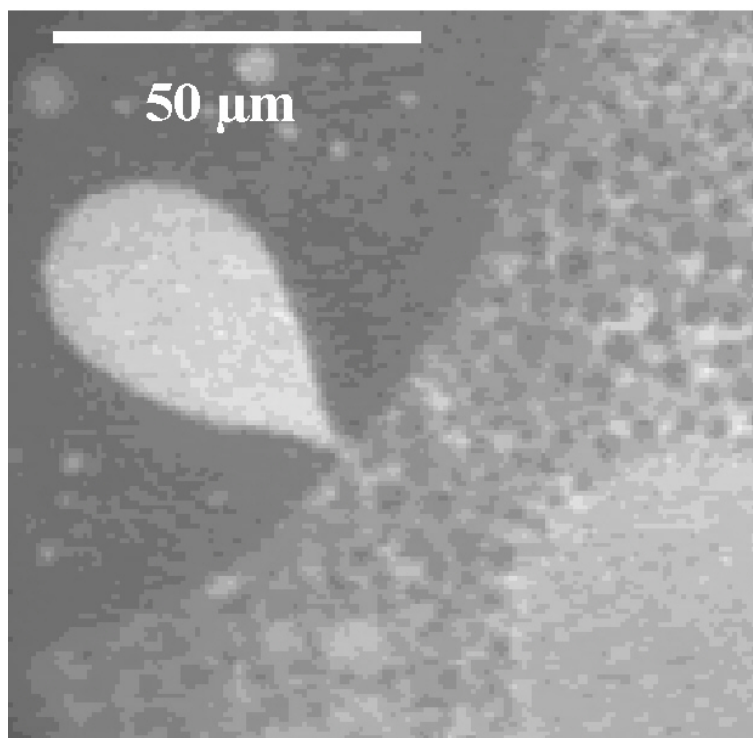


Abb. 3.6: Im Dreiphasengebiet beobachtet man hängende Tropfen wie diesen. Aus der Tropfenform kann die Linienspannung der LE-Gas-Grenzlinie bestimmt werden.

1992 bestimmte Benvegnu et. al. (BENVEGNUM und MCCONNELL 1992) die Linienspannung in einem DMPC-Monolayer nahe dem kritischen Entmischungspunkt. Kreisförmige Domänen wurden einer bekannten Scherspannung ausgesetzt und die Linienspannung anhand der Verformung der Domänen bestimmt. Die Scherspannung wurde mit Hilfe eines rotierenden Langmuir-Troges erzeugt. Man fand eine starke Abhängigkeit der Linienspannung vom Oberflächendruck nahe dem kritischen Punkt. Die späteren Untersuchungen von de Koker et. al. (DE KOKER und MCCONNELL 1993) und Lee et. al. (LEE und MCCONNELL 1993) zu Forminstabilitäten liefern ebenfalls eine Abschätzung der Linienspannung. Schließlich wurde 1995 von S. Rivière eine Methode veröffentlicht, die den Zusammenhang zwischen elektrostatischem Druck und der Krümmung der Domäne (Young-Laplace-Gleichung) ausnutzt, um die Linienspannung zu bestimmen. Die Methode ist ähnlich der in der Arbeit verwendeten. Im Zweiphasengebiet eines Monolayers einer langkettigen Fettsäure wurde an zwei Punkten die Krümmung und der elektrostatische Druck gemessen und daraus die Linienspannung berechnet. S. Wurlitzer et. al. (WURLITZER et al. 2000a; WURLITZER et al. 2000b) stellt zwei weitere Methoden vor, die es ermöglichen mit Hilfe einer optischen Pinzette, die Linienspannung zu messen: Bei der ersten werden mit Hilfe der optischen Pinzette die Phasengrenzen des Monolayers mani-

puliert und anhand der Geschwindigkeit, mit der die Relaxation erfolgt, und mit Kenntnis der rheologischen Eigenschaften wird die Linienspannung berechnet. Im zweiten Fall wird eine kreisförmige Domäne mit der Pinzette durch LE-Phase gezogen. Aus Deformation der Domäne kann mit Kenntnis der Rheologie die Linienspannung der LC-LE-Grenzlinie berechnet werden. Auch diese Experimente wurden in Zweiphasengebieten durchgeführt. Prinzipiell können die Methoden auch im Dreiphasengebiet verwendet werden. Der experimentelle Aufwand ist jedoch höher, als bei der im folgenden vorgestellten Methode.

### 3.2.2 Thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen für hängende Tropfen

Gesucht ist ein Zusammenhang zwischen der Form eines Tropfens und seiner Linienspannung. Ein benetzender Tropfen ist stabil, wenn seine freie Energie  $F$  minimal wird.

$$F = E_{\text{LC}} + E_{\text{LE}} + E_{\text{Linie}} - TS \rightarrow \min \quad (3.14)$$

mit der Nebenbedingung

$$A = \text{const.} \quad (3.15)$$

$E_{\text{LC}}$  ist die Wechselwirkungsenergie mit dem umgebenden LC,  $E_{\text{LE}}$  ist die Selbstwechselwirkungsenergie des Tropfens sowie die Wechselwirkungsenergie mit umgebendem LE und  $E_{\text{Linie}}$  ist die Energie in der Grenzlinie hervorgerufen durch nackte Linienspannungen. Die Fläche  $A$  des Tropfens ist fest und falls die Phasen homogen sind, ist der Entropieterm  $TS$  eine flächenabhängige Konstante. Bei dem Extremwertproblem liefert er keinen Beitrag und kann weggelassen werden.

Ausführlicher ergeben sich für die Energierme folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} E_{\text{LC}} &= \frac{\epsilon_0}{2\pi} (V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})(V_{\text{LC}} - V_{\text{G}}) \int_{\text{Tropfen}, r > \delta} dA \int_{\text{LC}} dA' \frac{1}{r^3}, \\ E_{\text{LE}} &= \frac{\epsilon_0}{2\pi} (V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})^2 \int_{\text{Tropfen}, r > \delta} dA \left( \int_{\text{LE-Umgebung}} dA' \frac{1}{r^3} + \frac{1}{2} \int_{\text{Tropfen}} dA' \frac{1}{r^3} \right) \text{ und} \\ E_{\text{Linie}} &= \gamma_i \int_{\partial \text{Tropfen}} ds. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Die nackten Linienspannungen der entsprechenden Kurvenabschnitte sind mit  $\gamma_i$  bezeichnet, der Vektor  $\mathbf{r}$  zeigt vom Flächenelement  $dA$  nach  $dA'$  und der Cut-off-Parameter  $\delta$  vermeidet Divergenzen im Integral. Im Anhang Abschnitt 7.2 wird das Problem ausführlich mit Hilfe der Euler-Lagrange-Gleichung gelöst. Man erhält die folgende lokale Bedingung:

$$\frac{\epsilon_0}{2\pi} (V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})(V_{\text{LC}} - V_{\text{G}}) \int_{\text{LC}} \frac{1}{r^3} dA + \frac{\epsilon_0}{2\pi} (V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})^2 \int_{\text{LE}; r > \delta} \frac{1}{r^3} dA - \gamma K = \text{const.} \quad (3.17)$$

Die Gleichung (3.17) ist die gesuchte Beziehung zwischen Linienspannung und Tropfengeometrie. (Sind die Punkte weit genug vom Rand weg, braucht das  $\delta$  im LC-Integral nicht berücksichtigt werden.) Die Energiedichteintegrale können wie bei der Messung der Oberflächenpotentiale (Abschnitt 3.1.3) durch numerische Integration über die Bilder berechnet werden und die Krümmung kann auch direkt aus der Tropfengeometrie gewonnen werden. Unangenehm bleibt das kleine  $\delta$  im rechten Integral von (3.17), das bis jetzt noch gar nicht richtig berücksichtigt wurde.

### 3.2.3 Lokale Bedingung angewandt auf Bilder

**Theorie** Die lokale Gleichgewichtsbedingung (3.17) soll so umgeformt werden, daß der Parameter  $\delta$  aus den Integralen verschwindet. Um den Rechenaufwand möglichst klein zu halten, werden zuerst die Energiedichteintegrale in Linienintegrale umgewandelt, siehe dazu Anhang Abschnitt 7.3 und (McCONNELL und MOY 1988). Gleichung (3.17) erhält dann folgende Form:

$$\begin{aligned} & \frac{\epsilon}{4\pi}(V_{LE} - V_G)(V_{LC} - V_G) \oint_{\partial LC} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds' + \\ & \frac{\epsilon}{4\pi}(V_{LE} - V_G)^2 \oint_{\partial LE; r > \delta} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds' - \gamma K = \text{const.} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Probleme mit Divergenzen treten in den Integralen in (3.18) auf, wenn sich die Vektoren  $\mathbf{r}$  und  $\mathbf{r}'$ , die auf die wechselwirkenden Flächenelemente zeigen, sehr nahe kommen. Um den Parameter  $\delta$  aus dem Selbstwechselwirkungsintegral in (3.18) zu entfernen, wird über die nähere Umgebung von  $\mathbf{r}$  analytisch integriert (siehe Anhang Abschnitt 7.4). Die lokale Bedingung (3.18) wird mit

$$\beta = \frac{V_{LE} - V_G}{V_{LC} - V_G} \quad (3.19)$$

und

$$\gamma' = \beta \left(1 + \ln \frac{a}{\delta}\right) + \frac{4\pi}{\epsilon} \frac{\gamma}{(V_{LE} - V_G)(V_{LC} - V_G)} \quad (3.20)$$

zu

$$\oint_{\partial LC} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds' + \beta \oint_{\partial LE; r > a} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds' - \gamma' K = \text{const.} \quad (3.21)$$

In dieser Form kann die lokale Bedingung in ein Computerprogramm implementiert werden. Der Parameter  $a$  in Gleichung (3.21) wird so gewählt, daß das numerische Verfahren



noch genau ist (d.h.  $a > \Delta x$ , wobei  $\Delta x$  den Abstand zwischen benachbarten Pixeln im Fluoreszenzbild bezeichnet) und die Näherung  $a \ll R$  gilt. Es gilt für die nackte Linienspannung:

$$\gamma = \frac{\epsilon}{4\pi}(V_{LE} - V_G)(V_{LC} - V_G)(\gamma' - \beta(1 + \ln \frac{a}{\delta})) \quad (3.22)$$

Im Anhang Abschnitt 7.5 wird eine Bedingung für die Parameter  $\beta$  und  $\gamma'$  hergeleitet, für die, bei vielen Meßpunkten, die Varianz der Konstanten auf der rechten Seite der Gleichung (3.21) minimal ist.

**Experimente** Stearinsäuremethylester wurde bei 25°C auf eine Fläche von 25–30 Å<sup>2</sup>/Molek. gespreitet. Hängende Tropfen wurden gefilmt und digitalisiert. Der Rand des Tropfens wurde durch eine Splinefunktion charakterisiert, und, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, für etwa 20 Punkte auf dem Tropfenrand die Krümmungen und Wechselwirkungsenergiedichten berechnet und daraus gemäß Anhang Abschnitt 7.5 die Parameter  $\beta$  und  $\gamma'$ . Die gefundenen Werte (auf  $a = 1$  Pixel skaliert) sind in Tab. 3.5 dargestellt.

Nr.	$\beta$	$\gamma'$	$\gamma[pN]$
1	0,36	5,28	0,30
2	1,01	4,14	0,24
3	1,89	3,93	0,22
4	2,37	4,57	0,26
5	2,64	3,90	0,22
6	3,71	3,40	0,19
7	3,24	3,94	0,22
gemittelt:		$\gamma' = 4,2 \pm 0,6$	$\gamma = (0,24 \pm 0,04) \text{ pN}$

Tabelle 3.5:  $\gamma$  ist für  $\delta = 0,6 \mu\text{m}$  (siehe Abschnitt 3.3.2) berechnet worden. Die  $\gamma'$  sind auf  $a = 1 \text{ Pixel} = 0,4 \mu\text{m}$  skaliert. Überraschend sind die großen Werte und die große Varianz von  $\beta$ . Für die Berechnung der Linienspannung  $\gamma$  wurden die gemessenen  $\beta = 0,35$  aus dem Abschnitt 3.1.1 verwendet.

Jede Zeile repräsentiert einen Tropfen, für den vier verschiedene Anpassungen vorgenommen wurden. Die Tropfen kommen aus verschiedenen Punkten im Phasendiagramm. Der erste ist bei einer größeren Fläche pro Molekül ( $\approx 30 \text{ Å}^2/\text{Molek.}$ ) aufgenommen worden.

Dort sind die Tropfen relativ selten. Alle weiteren Tropfen (Bsp. Abb. 3.7) wurden im dichteren Monolayer nahe  $25\text{\AA}^2/\text{Molek.}$  gesehen. Tropfen sind dort häufiger, doch deren Krümmung ist in fast allen Punkten gleich und enthält deshalb weniger Information.

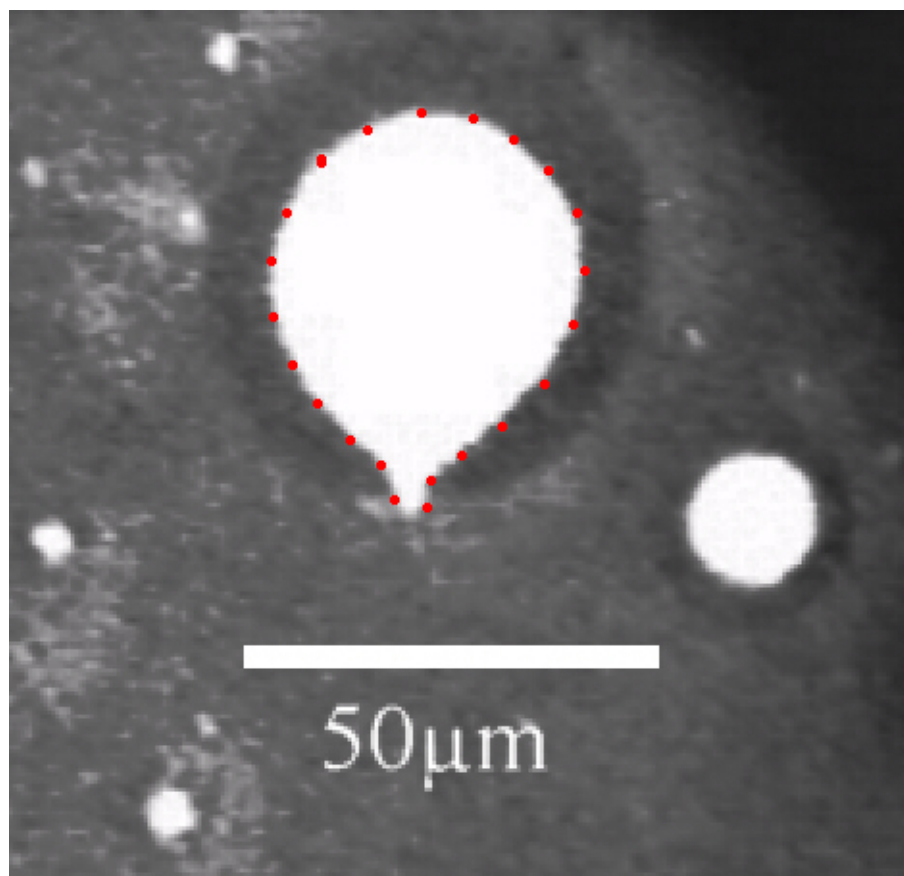


Abb. 3.7: Ein hängender Tropfen im dichteren Teil des Dreiphasengebietes. Der Tropfen befindet sich in einer kreisförmigen Gasblase und seine Krümmung ist, abgesehen nahe dem Rand, fast konstant. An den roten Punkten wurde die linke Seite von Gleichung (3.21) berechnet, wobei  $\beta$  und  $\gamma'$  so bestimmt werden, daß die Schwankungen von Punkt zu Punkt minimal sind.

Die gemessene Linienspannung stimmt für die verschiedenen Tropfen gut überein, doch das Verhältnis der relativen Oberflächenpotentiale  $\beta$  schwankt sehr stark. In LE-Phase erwartet man ein kleineres Oberflächenpotential, als in LC-Phase, denn diese Phase hat eine geringerer Teilchendichte und die Moleküle einen kleineren Neigungswinkel. Es ist sinnvoll, die Schwankungen als statistischen Fehler zu interpretieren, der bei diesem Experiment in Bezug auf  $\beta$  sehr groß ist. Deshalb wurde zur Berechnung der nackten Linienspannung  $\gamma$  der mittlere Wert für  $\beta$  von den Oberflächenpotentialmessungen Abschnitt 3.1.1 verwendet.

### 3.2.4 Minimierung der freien Energie - Vorschläge zu Iterationsverfahren

Ob das Wechselwirkungsmodell tatsächlich die Tropfenformen gut beschreibt, läßt sich am besten überprüfen, indem man Tropfen simuliert und mit realen Tropfen vergleicht. Die Erzeugung hängender Tropfen gibt außerdem Aufschluß über den Einfluß der Parameter und die Stabilität der Lösung bezüglich Schwankung der Parameter. Außerdem können neue physikalische Größen gemessen werden, so zum Beispiel die Differenz der Linienspannungen an denen LC-Phase beteiligt ist:

$$\Delta = \gamma_{LC/LE} - \gamma_{LC/G} = \frac{\partial E}{\partial d}, \quad (3.23)$$

Die Länge  $d$  ist die Länge der LC-LE Grenzlinie am Tropfenrand. Gesucht ist also die Änderung der Tropfenenergie bei Rütteln am Kontaktpunkt. Analytisch läßt sich  $\Delta$  mit sehr vereinfachten Modellen berechnen (KHATTARI et al. 2000). Mit einem Tropfenerzeugerprogramm kann das Problem numerisch gelöst werden, indem an den Kontaktpunkten numerisch gerüttelt wird. Außerdem könnte man metastabile Zustände oder Entnetzungsübergänge simulieren. Es sind Versuche zu mehreren Iterationsansätzen unternommen wurden, die jetzt vorgestellt werden sollen. Leider gibt es noch keine quantitativen Aussagen.

**Runge-Kutta-Verfahren** Das erste Tropfensimulationsprogramm wurde von T. John (Leipzig) geschrieben. Für die Iteration wurde das Runge-Kutta-Verfahren angewendet. Das ist ein Iterationsverfahren zum Lösen von Differentialgleichungen des Typs:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad y(x_0) = y_0 \quad (3.24)$$

Die Tropfengrenzlinie wird durch die Gleichung

$$y = \pm f(x) \quad (3.25)$$

beschrieben. Die Tropfen sind also alle spiegelsymmetrisch. Die Gleichung (3.17) läßt sich einmal integrieren und in die Form (3.24) bringen. Die LC-Wand wird als unendlich ausgedehnt behandelt.

Die Tropfen konvergieren sehr gut und sehen beobachteten Tropfen sehr ähnlich. Das stützt das angenommene Wechselwirkungsmodell. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Divergenzen (kleines  $\delta$ ) nicht richtig behandelt werden und deshalb quantitative Aussagen über die Parameter nicht gewonnen werden können.

**Gewöhnliche Iteration** Im Gegensatz zu dem Verfahren von T. John, wird eine Parameterdarstellung des Tropfens gewählt und die Umgebung des zu erzeugenden Tropfens aus Fluoreszenzbildern gewonnen. Die simulierten Tropfen sind also nicht mehr zwingend spiegelsymmetrisch und können direkt mit gemessenen Tropfen verglichen werden. Als Iterationsverfahren wurde das Verfahren der gewöhnlichen Iteration gewählt.

Dieses soll zunächst an einem einfachen Beispiel erklärt werden. Sei

$$F(x) = f(x) - x = 0 \quad (3.26)$$

die Gleichung, die iterativ gelöst werden soll. Dann kann das Problem in folgender Form formuliert werden:

$$f(x) = x \quad (3.27)$$

Die Gleichung für das nächste  $x$  ist also:

$$x_{n+1} = f(x_n) \quad (3.28)$$

Dieses Verfahren bezeichnet man als gewöhnliche Iteration. Es ist nicht immer konvergent. Ziel der Iteration soll sein, eine Tropfenform  $\mathbf{r}(t)$  (Parameter  $t$ ) zu finden, die der lokalen Bedingung (3.21) genügt. Es handelt sich um eine Integrodifferentialgleichung in zwei Dimensionen, die iterativ gelöst werden soll. Gesucht ist eine Gleichung der Form (3.28). Nun ist ein Tropfen durch seine Krümmung und die Randwerte Kontaktpunkt und -winkel eindeutig bestimmt. Es bietet sich also an, die Krümmung zu iterieren. Die nächste Krümmung für einen der  $N$  Randpunkte ist dann (mit (3.17))

$$K_{n+1}(t) = \frac{1}{\gamma'} \left( \oint_{\partial LC} \frac{\mathbf{n}'_n \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)}{r_n^3} ds' + \beta \oint_{\partial LE; r > a} \frac{\mathbf{n}'_n \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}'_n)}{r_n^3} ds' - C \right). \quad (3.29)$$

Das  $n$  bezeichnet den Iterationsschritt. Die Konstante  $C$  wird durch die Randwerte bestimmt. Für einen Tropfen also, den man so verändern will, daß er einem stabilen Tropfen immer näher kommt, werden für eine Anzahl Randpunkte die Wechselwirkungsenergie-dichteintegrale mit LC und LE berechnet, daraus die nächste Krümmung und mit diesen Krümmungen wird ein neuer Tropfen generiert. Im Anhang Abschnitt 7.6 wird hergeleitet, wie aus der Krümmung  $K(s)$  die Tropfenform  $\mathbf{r}(s)$  berechnet werden kann. Das Ergebnis lautet:

$$\mathbf{r}(s) = \int_{\partial A} ds e^{i \int^s K(s') ds'}. \quad (3.30)$$

Die Gleichungen (3.30) und (3.29) bilden also eine Vorschrift, wie aus einem alten Tropfen ein neuer gewonnen werden kann. Das Verfahren wurde implementiert und einige Tropfen für große  $\gamma'$  wurden erzeugt. Problematisch ist bei diesem Verfahren die Konvergenz.

**Adaptierte Iteration** Wird die Krümmung von Anfang an aufintegriert, schaukeln sich Fehler auf. Kleine Abweichungen von der Lösung der Differentialgleichung bewirken große Abweichungen im nächsten Iterationsschritt, das Verfahren ist divergent. Deshalb wurde ein weiteres Iterationsverfahren angewendet, bei dem der Tropfen nur lokal manipuliert wird. Die durch Iteration gewonnene neue Form liegt in der Nähe der Ausgangsform, kleine Fehler bewirken kleine Änderungen.

Von drei benachbarten Randpunkten wird der mittlere genau so verschoben, daß die Krümmung des durch die drei Punkte verlaufenden Kreises Gleichung (3.21) genügt. Eine Vergrößerung des Krümmungsradius bewirkt eine Verschiebung des Punktes nach innen und Verkleinerung der Krümmung bewirkt Verschiebung nach außen. Der Tropfen reagiert also immer falsch herum. Um ein unendliches Schrumpfen oder Aufblasen des Tropfens zu verhindern, wird nicht die Konstante  $C$  auf der rechten Seite in Gleichung (3.21), sondern die Tropfenfläche  $A$  konstant gehalten. Da kein analytischer Zusammenhang zwischen  $A$  und  $C$  besteht, wird zu dem vorgegebenen  $A$  iterativ ein  $C$  bestimmt. Als Iterationsverfahren wurde Regula Falsi gewählt, das erreicht schon nach drei bis vier Iterationsschritten eine hinreichend hohe Genauigkeit. Um die Rechenzeit zu minimieren wurde auch hier die Fläche mit Hilfe eines Linienintegrals berechnet:

$$\int_A dA = -\frac{1}{2} \oint_{\partial A} \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} ds, \quad (3.31)$$

wobei  $\mathbf{n} = \begin{pmatrix} -y' \\ x' \end{pmatrix}$  mit  $x' = \frac{dx}{ds}$  und  $y' = \frac{dy}{ds}$ .

Für große Linienspannung ( $\gamma' > 10$ ) konvergiert das Verfahren gut, wenn auch langsam. Nach etwa zehn Iterationsschritten ändert sich der erzeugte Tropfen nur noch unwesentlich. Problematisch sind kleinere, realistischere Linienspannungen ( $\gamma' \approx 4$ ). Das hat folgende Ursache: Wie im Abschnitt 2.4 beschrieben wurde, wurden experimentell rauschinduzierte Formübergänge von Domänen im Monolayer beobachtet. Nun stellt jeder Iterationsschritt für die simulierte Domäne eine Fluktuation dar und kann dieselben Effekte wie thermische Fluktuationen im Experiment auslösen. Um zu verhindern, daß sich die Fluktuationen zu Formübergängen aufschaukeln, ist es nötig die Verschiebung der Randpunkte zu dämpfen. Die Dämpfung muß unter Umständen sehr groß sein, nämlich dann, wenn Punktverschiebungen in der Größenordnung thermischer Fluktuationen schon Formübergänge auslösen. Das Verfahren konvergiert unter diesen Bedingungen sehr schlecht ( $\gg$  eintausend Iterationsschritte).

Ein weiteres Problem des Verfahrens ist, daß fortgesetzte Iteration nicht zu einem definierten Endzustand führt, sondern zu mehreren alternierenden Zuständen. Diese Zustände

liegen zwar dicht beieinander, es kann aber nicht mit Sicherheit gesagt werden, daß die gesuchte Lösung der Differentialgleichung tatsächlich in der Mitte der alternierende Zustände liegt.

### 3.2.5 Ergebnis und Ausblick

Es wurde mit Hilfe der Euler-Lagrange-Gleichung eine lokale Bedingung für hängende Tropfen im Dreiphasengebiet, die Young-Laplace-Gleichung für Systeme mit dipolarer Wechselwirkung, hergeleitet und direkt auf Fluoreszenzbilder angewendet. Dabei können die Linienspannung der LE-Gas Grenzlinie, sowie das Verhältnis der relativen Oberflächenpotentiale bestimmt werden. Für die nackte Linienspannung wurde ein Wert von  $\gamma = (0.32 \pm 0.05) \text{ pN}$  gefunden. Der Fehler für das Verhältnis der Oberflächenpotentiale ist verglichen mit dem der anderen Methoden der Oberflächenpotentialmessung, die in der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden, sehr groß. Der Vergleich mit den anderen, bisher bestimmten Linienspannungen an anderen Systemen ((MULLER und GALLET 1991a):5 pN; (BENVEGNI und MCCONNELL 1992):1,5 pN; (RIVIÈRE et al. 1995)):0,7 pN; (WURLITZER et al. 2000a):7,5 pN) zeigt, daß unsere Linienspannung dieselbe Größenordnung wie die bereits gemessenen hat. Der Label könnte die Linienspannung im Vergleich zu reinem SME etwas verringert haben (MULLER und GALLET 1991a). Eine Methode, die Genauigkeit, mit der die Parameter bestimmt werden können, richtig abzuschätzen, wäre, hängende Tropfen zu simulieren. Es wurden einige Vorschläge für Iterationsverfahren gemacht. Mit Hilfe eines solchen Tropfensimulators könnten auch andere physikalische Größen, wie der Spreitkoeffizient und die Linienspannung LC-LE, zugänglich und meßbar werden. Außerdem können Forminstabilitäten und Entnetzungsübergänge simuliert werden.

### 3.3 Cut-off-Länge

#### 3.3.1 Abschätzung von McConnell und Moy

McConnell und Moy führen  $\delta^2$  als die mittlere Fläche pro Molekül ein (McCONNELL und MOY 1988). Das heißt, McConnells  $\delta$  liegt in der Größenordnung einiger  $\text{Å}$ . In unserem System beträgt die mittlere Fläche pro Molekül in LE-Phase  $A_{\text{LE}} = 29,1 \text{ Å}^2/\text{Molek.}$ , also ist  $\delta_{\text{McConnell}} = 5,4 \text{ Å}$ .

#### 3.3.2 Stabilitätsbedingung

Je kleiner der Cut-off-Parameter  $\delta$  ist, desto größer sind die wirkenden dipolaren Kräfte. Sind diese Kräfte größer, als die attraktiven Kräfte, dann zerreißen Strukturen in kleinere Bestandteile. Das heißt, schon allein die Tatsache, daß LE-Domänen einer bestimmten Größe beobachtet werden, begrenzt den Cut-off-Parameter auf eine Mindestlänge. Für hängende Tropfen ergibt sich die folgende Fragestellung: Wie groß darf die dipolare, abstoßende Kraft maximal sein (wie klein  $\delta$  minimal), damit ein hängender Tropfen an einer Wand von den Linienspannungen noch festgehalten werden kann?

Die Grenzlinien LE-Gas, die den Tropfen an der Wand halten, werden als zwei Federn aufgefaßt, die genau mit jeweils der Linienspannung ziehen. Es soll nun berechnet werden, wie groß die dipolare Kraft in der Nähe des Randes ist. Da Punkte weit weg vom Rand wenig Einfluß im Vergleich zu dessen näherer Umgebung haben, wird der Tropfen durch ein an der Wand befestigtes Rechteck angenähert. Ist das Rechteck nicht breiter, als der Tropfen an seiner dünnsten Stelle, dann ist die reale dipolare Kraft, die senkrecht zur Wand wirkt, auf alle Fälle größer als die des Modells. Die Rechnung liefert  $\delta > 0,6 \mu\text{m}$ , also eine Wert, drei Größenordnungen größer als der Wert von McConnell und Moy.

Nun zu den Rechnungen:

Berechnet soll die Kraft eines LE-Rechtecks vor einer unendlich ausgedehnten LC-Wand im Abstand  $\delta$ . Die Kantenlängen des Rechtecks seien die Breite  $b$  (parallel zur LC-Wand) und die Höhe  $h$  (senkrecht zur LC-Wand). Die Wechselwirkungsenergie beträgt:

$$\begin{aligned} E_{\text{dd}} &= \frac{\epsilon_0}{2\pi}(V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})(V_{\text{LC}} - V_{\text{G}}) \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^0 dy \int_0^b dx' \int_{\delta}^{\delta+h} dy' \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2}^3} \\ &= -\frac{\epsilon_0}{\pi}(V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})(V_{\text{LC}} - V_{\text{G}})b \ln \frac{\delta+h}{\delta}, \end{aligned} \quad (3.32)$$

und damit die Kraft

$$F_{\text{dd}} = \frac{\partial E}{\partial \delta} = \frac{\epsilon_0}{\pi}(V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})(V_{\text{LC}} - V_{\text{G}}) \frac{bh}{\delta(\delta+h)}. \quad (3.33)$$

Da der Tropfen groß gegen  $\delta$  ist, ist auch  $h$  groß gegen  $\delta$ . Dann erhält man für die Kraft den einfachen Ausdruck:

$$F_{\text{dd}} = (V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})(V_{\text{LC}} - V_{\text{G}}) \frac{\epsilon_0 b}{\pi \delta} \quad (3.34)$$

Zunächst wird vereinfacht angenommen, daß die Grenzlinie senkrecht zur Wand ist. Ist sie das nicht, so ist die Kraft, die aufgewendet werden muß um den Tropfen zu halten sogar noch größer. Die Stabilitätsbedingung heißt dann:

$$F_{\text{Ls}} = 2\gamma > (V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})(V_{\text{LC}} - V_{\text{G}}) \frac{\epsilon_0 b}{\pi \delta}, \quad (3.35)$$

das heißt, die attraktive Kraft ( $F_{\text{Ls}}$ ) muß größer sein, als die abstoßende Dipolkraft. Für  $\delta$  ergibt sich dann folgende Bedingung:

$$\delta > \frac{\epsilon_0 b}{2\pi\gamma} (V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})(V_{\text{LC}} - V_{\text{G}}) \quad (3.36)$$

Da  $\gamma$  nicht direkt gemessen werden kann, sondern nur  $\gamma'$  (auf Umgebungsradius  $a = 1\text{pixel} = 0,4\mu\text{m}$  skaliert) erhält man mit (3.22) die Iterationsvorschrift:

$$\delta_{n+1}^{\text{min}} = \frac{b}{\gamma' - \beta + \ln \frac{\delta_n^{\text{min}}}{4\mu\text{m}}} \quad (3.37)$$

Für den hängenden Tropfen in Abb. 3.6 ist  $b = 3,2\mu\text{m}$ ,  $\gamma' = 5,28$  und  $\beta = 0,36$ . In (3.3.2) eingesetzt liefert  $\delta > 0,6\mu\text{m}$ .

### 3.3.3 Ergebnis und Diskussion

Es wurde gefunden, daß der hängende Tropfen in Abb. 3.6 nur mit  $\delta > 0,6\mu\text{m}$  stabil ist. Im Abschätzungsmodell wurde die Selbstwechselwirkung nicht berücksichtigt. Neben der Selbstwechselwirkung hat sicher noch Einfluß, daß die Grenzlinien des Tropfens nicht senkrecht zur Wand verlaufen.

Der gefundene Minimalwert für  $\delta$  unterscheidet sich um drei Größenordnungen von dem Parameter, den einst McConnell und Moy eingeführt haben.  $\delta_{\text{McConnell}}$  hat die Bedeutung des mittleren Molekülabstandes. Wegen des großen Wertes erscheint es sinnvoller,  $\delta$  als Reichweite der kurzreichweitigen Wechselwirkungen oder als Grenzlinieneffekt im Monolayer zu interpretieren.



## 4 Dynamik von Kontaktwinkeln in der zweidimensionalen Monoschicht

Mit der Kenntnis der geometriestimmenden Wechselwirkungsparameter (Oberflächenpotentiale, Linienspannung und Cut-off-Länge) können nun prinzipiell Kontaktwinkel bei Bewegung des Kontaktpunktes auf Einflüsse dynamischer Eigenschaften des Monolayers, wie Rheologie oder Kopplung mit der Subphase, untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige dynamische Kontaktwinkel erzeugt und beobachtet. Die Separation statischer und dynamischer Effekte steht noch aus.

Stearinsäuremethylester mit 1% NBD-HDA-Fluoreszenzlabel wurde bei 25°C auf etwa 30  $\text{\AA}^2$  pro Molekül gespreitet und mit der Kamera beobachtet. Unter diesen Bedingungen

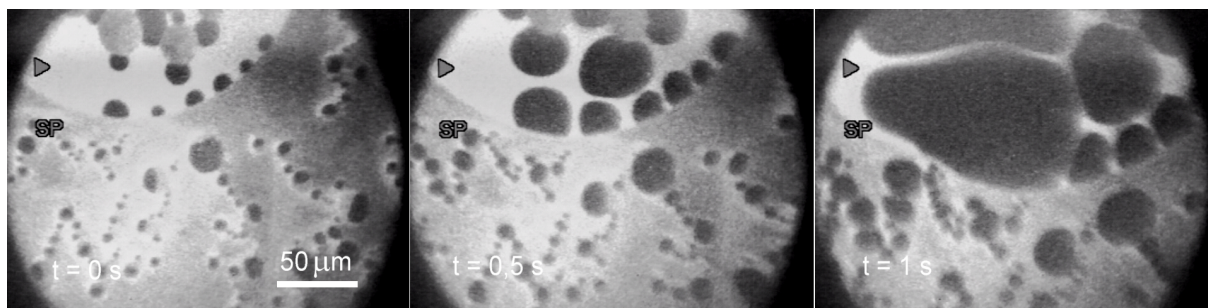


Abb. 4.1: Lokales Heizen mit dem IR-Laser

treten alle drei Phasen (LC, LE und G) auf. Man beobachtet LE-Tropfen, die LC-Wände partiell benetzen. Zur Untersuchung der Dynamik dieser Kontaktwinkel wurde der Monolayer mit Hilfe des IR-Lasers lokal aus dem thermodynamischen Gleichgewicht gebracht und die Relaxation beobachtet. Im Fokus des IR-Lasers schmelzen die Phasen LE und LC und es bildet sich eine Gasblase, diese expandiert und deformiert die Struktur ihrer Umgebung (Abb. 4.1). Nach Abschalten des Lasers verschwindet die Gasblase und es erfolgt eine Relaxation des Monolayers zurück in einen Gleichgewichtszustand. Dabei können dynamische Ereignisse ausgelöst werden, wie z.B. das Verschmelzen zweier LE-Domänen (Abb. 4.2) oder metastabile Zustände mit späterer Relaxation (Abb. 4.3). Abb. 4.2 zeigt einen partiell benetzenden LE-Tropfen, der mit einer angrenzenden, ausgedehnten LE-Domäne fusioniert. Der Kontaktpunkt wandert dabei von rechts nach links. Außerdem dargestellt ist der Kontaktwinkel in seiner zeitlichen Entwicklung. Der Zeitpunkt  $t = 0$  ist willkürlich gewählt, vor Beginn der Fusion und nach der Relaxation des Restmonolayers. Abb. 4.3 zeigt einen LE-Tropfen, der aus einem metastabilen Zustand ('hydrophob') in den stabilen Zustand ('hydrophil') springt. Die Kontaktpunkte bewegen sich dabei nach außen. Der metastabile Zustand entstand beim Durchschneiden eines LE-Stranges. Z. Khattari et.

al. (KHATTARI et al. 2000) entwickelte ein Kreisabschnittmodell, mit dem das Auftreten von solchen metastabilen Zuständen theoretisch beschrieben werden kann. Dabei wurde auch das Ereignis, dargestellt in Abb. 4.3, verwertet. Die dargestellten Winkel sind die Mittelwerte von rechtem und linken Kontaktwinkel des Tropfens. Sie sind deshalb genauer meßbar und schwanken weniger, als die unsymmetrischer Kontaktpunktbewegungen.

Die Kontaktwinkelmessungen zeigen, daß der statische Kontaktwinkel ohne Bewegung des Kontaktpunktes, anders als in 3D-Systemen ohne langreichweitige Wechselwirkungen, nicht nur Eigenschaft der verwendeten Materialien ist. Die Experimente bestätigen, daß die effektiven Linienspannungen, die den Kontaktwinkel bestimmen, von der Struktur der Umgebung des Kontaktpunktes abhängen. Für die dynamischen Kontaktwinkel spielen also sowohl dynamische Effekte, als auch die Geometrie der Umgebung eine Rolle. Mit Kenntnis der Oberflächenspannungen, nackten Linienspannungen und der Cut-off-Länge ist es prinzipiell möglich, statische und dynamische Effekte zu separieren, indem überprüft wird, ob die Struktur der Kontaktpunktumgebung lokal im Gleichgewicht ist und den globalen Veränderungen adiabatisch folgt oder nicht. Mit der vorliegenden Arbeit wurden die Voraussetzungen dafür geschaffen, derartige Fragestellungen gezielt angehen zu können.

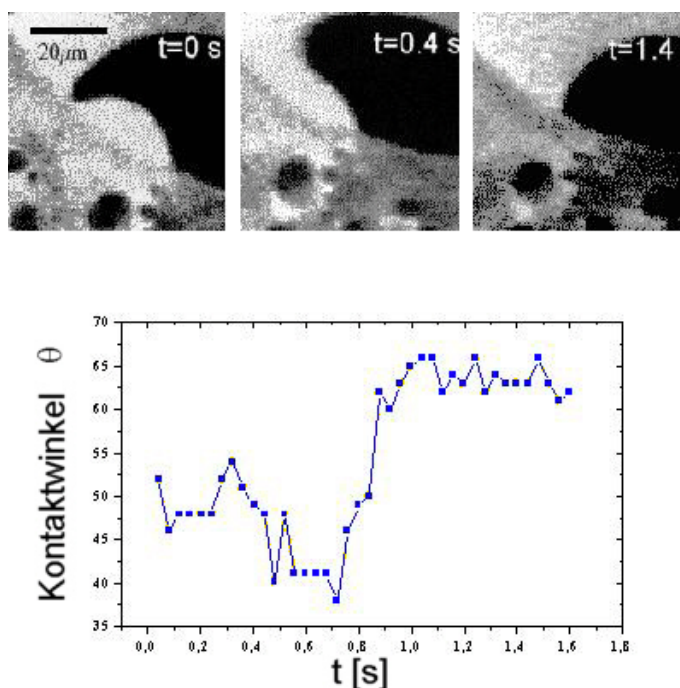


Abb. 4.2: Ein LE-Tropfen verschmilzt mit einer benachbarten ausgedehnten LE-Domäne. Dabei bewegt sich der Kontaktpunkt. Aufgetragen ist der Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Zeit.

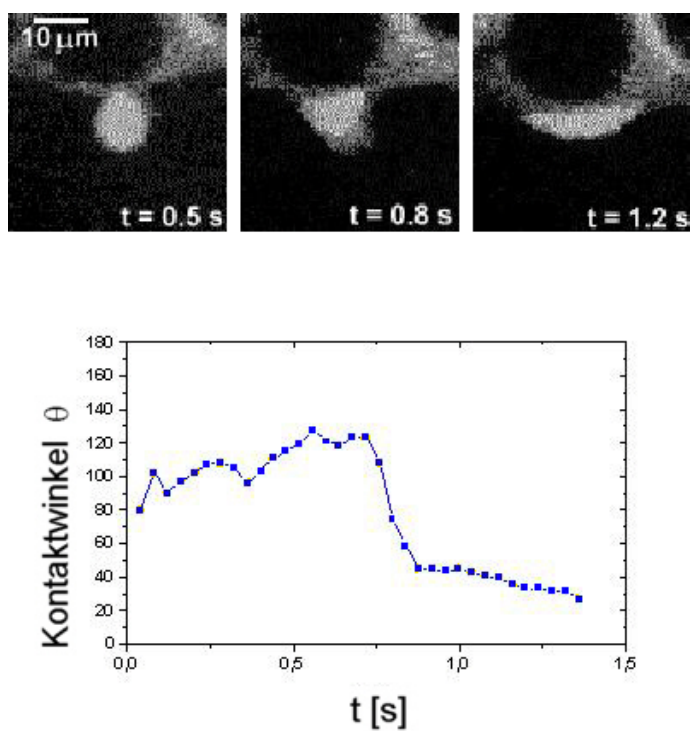


Abb. 4.3: Der abgebildete LE-Tropfen springt von einem metastabilen Zustand in einen stabilen und ändert dabei seinen Kontaktwinkel.

## 5 Diskussion

Die dargestellten Phänomene konnten mit Hilfe eines sehr einfachen Modells (Linien-  
spannung der Phasengrenzlinien, sowie Dipolwechselwirkungen zwischen den Molekülen)  
erklärt werden. Das Modell ist sehr universell. Insbesondere spielt es keine Rolle, welcher  
Natur die einzelnen beteiligten Phasen sind. Das heißt, in anderen Systemen, die mit dem  
selben Wechselwirkungsmodell beschrieben werden können, können die hier experimentell  
beobachteten und teilweise theoretisch beschriebenen Effekte auch auftreten.

Der Langmuir-Monolayer ist ein einfaches Modellsystem der Biomembran. In unsymme-  
trischen Zellen (polarisierte Zellen, z.B. Darmzellen), deren innere Membran (cytosole  
Hälfte des Bilayers) sich in der Lipid-Zusammensetzung von der Außenseite (lumena-  
le Hälfte) unterscheidet, fand man ein durch die Dipolmomente der Lipide hervorgeru-  
fenes Oberflächenpotential der Membran. Das Oberflächenpotential ist von der selben  
Größenordnung wie die Oberflächenpotentiale, die in dieser Arbeit in SME-Monolayer  
gemessen wurden. Auf mesoskopischen Skalen ( $\mu\text{m}$ ) stellt die Membran eine homogene  
zweidimensionale Flüssigkeit dar. Jedoch wurden auf der nm-Skala Heterogenitäten in der  
Lipidzusammensetzung gefunden, die zumindest eine laterale Entmischung in zwei Phasen  
unterschiedlicher Lipidzusammensetzung auf dieser Skala belegen. Angesichts der Viel-  
zahl von Komponenten in der Biomembran erscheint auch die Existenz dreier entmischter  
Lipidphasen auf der nm-Skala wahrscheinlich.

Die um drei Größenordnungen kleineren Domänen in der Biomembran im Vergleich zum  
Langmuirfilm kann durch eine um den Faktor 8 kleinere Linienspannung innerhalb des  
Modells Abschnitt 2.4 erklärt werden. Da Verunreinigungen im System - und eine Zu-  
mischung anderer Lipide kann als Verunreinigung aufgefaßt werden - die Linienspannung  
senken, ist eine um eine Größenordnung kleinere Linienspannung durchaus vorstellbar.

Sollte also das für Langmuirmonolayer hier erfolgreich eingesetzte Modell voll auf die  
Biomembran übertragbar sein, so sollte es auch dort zu Instabilitäten im Benetzungsver-  
halten kommen. Nun ist die Biomembran nicht nur eine Lipid-Doppelschicht, sondern es  
sind eine Vielzahl unterschiedlicher miteinander interagierender Proteine in die Membran  
integriert. Es ist klar, daß die Reaktion zweier, in die Membran integrierter Proteine,  
dann stark vom Benetzungsverhalten der Lipidphasen abhängen, wenn beide eine andere  
Phase bevorzugen. Die Reaktionswahrscheinlichkeit hängt dann davon ab, ob die Phasen  
vollständig benetzen. Befindet sich eine Domäne nahe einer Benetzungsinstabilität, wie  
z.B. der LE-Tropfen in Abb. 4 können kleinste Änderungen des Oberflächenpotentials  
eine Benetzung beider Phasen, und damit die Reaktion der Proteine induzieren.

Es ist vorstellbar, daß die Reaktionskinetik eines solchen Prozesses von der Spreitkinetik

---

der Lipiddomäne während der Instabilität dominiert wird. Insofern sind die hier dargestellten Experimente zur Spreitkinetik nicht nur rein akademischer Natur, sondern könnten in der Biologie, wenn auch auf wesentlich kleineren Längen- und Zeitskalen, ihre über die Grundlagenforschung hinausreichende Bedeutung haben.

## 6 Zusammenfassung

Untersucht wurde eine isolierte Monolage eines langkettigen Esters (Stearinsäuremethylester) an der Wasser/Luft-Grenzfläche. In diesem zweidimensionalen System treten mehrere Phasen auf (LC, LE und Gas), die mit Fluoreszenzmikroskopie unterschieden werden können. Im Koexistenzgebiet benetzen LE-Tropfen LC-Phase. Die Kontaktwinkel wurden untersucht und es wurde festgestellt, daß sie keine Materialeigenschaft sind, wie in dreidimensionalen Systemen vergleichbarer Längenskalen. Vielmehr hängen die Kontaktwinkel zusätzlich von der Struktur ihrer Umgebung ab. Es wurde ein Modell der Wechselwirkungen vorgestellt, das neben kurzreichweitigen Kräften, die durch sogenannte nackte Linienspannung repräsentiert werden, noch eine repulsive dipolare Wechselwirkung, charakterisiert durch die Oberflächenpotentiale und der Cut-off-Länge, betrachtet. Mit diesem Wechselwirkungsmodell können neben der Strukturabhängigkeit des Kontaktwinkels noch weitere Effekte, wie Formübergänge, das Auftreten metastabiler Zustände oder Entnetzungsübergänge, erklärt werden. Hauptteil der vorliegenden Arbeit ist die Messung bzw. Abschätzung der Wechselwirkungsparameter mit dem Ziel, die oben genannten Effekte sowie den Einfluß von Dynamik später studieren zu können.

Die Oberflächenpotentiale wurden makroskopisch mit einer Kelvinprobe und durch die Anwendung einer Kräftegleichgewichtsgleichung auf Fluoreszenzbilder bestimmt. Gemessen wurden die Werte  $V_{LC} = (505 \pm 10) \text{ mV}$  und  $V_G = (95 \pm 50) \text{ mV}$  für LC- und Gasphase und für das Verhältnis der Oberflächenpotentiale gemittelt über alle Methoden  $\frac{V_{LE}-V_G}{V_{LC}-V_G} = 0,32 \pm 0,1$ .

Die Linienspannung, das zweidimensionale Äquivalent der Oberflächenspannung, wurde bestimmt, indem auf die Bilder hängender LE-Tropfen eine Young-Laplace-Gleichung (Beziehung zwischen Linienspannung, Krümmung und Druck) angewendet wurde. Für die Linienspannung der LE-Gas Grenzlinie wurde ein Wert von  $\gamma = (0,24 \pm 0,04) \text{ pN}$  gefunden.

Eine Stabilitätsbedingung für die selben hängenden Tropfen liefert eine Abschätzung für die Cut-off-Länge:  $\delta > 0,6 \mu\text{m}$ . Der Parameter wurde eingeführt, um zu verhindern, daß Selbstwechselwirkungsenergieintegrale divergieren und zunächst als Molekülabstand interpretiert. Die Abschätzung aus der Stabilitätsbedingung legt jedoch die Interpretation der Cut-off-Länge als Reichweite der kurzreichweitigen attraktiven Wechselwirkungen nahe.

Mit den gemessenen Wechselwirkungsparametern kann in Zukunft der Einfluß dynamischer und statischer Effekte auf den Kontaktwinkel bei Bewegung des Kontaktpunktes untersucht werden. Mit einem Tropfensimulationsprogramm könnten weitere Materialeigenschaften des Monolayers zugänglich gemacht werden, z.B. der Spreitkoeffizient, und

Entnetzungsübergänge oder Kontaktwinkelinstabilitäten studiert werden.

Benetzungsinstabilitäten, wie sie in der vorliegenden Arbeit in Langmuirfilmen beobachtet werden, könnten ein Mechanismus sein, der Reaktionen zwischen, in der Zellmembran integrierten, Proteinen auslöst. Dabei könnte die Reaktionskinetik der Proteine von der Spreitkinetik, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht wird, dominiert sein.

## 7 Anhang

### 7.1 Dipolwechselwirkungsintegrale

Die Feldstärke eines Dipols im Vakuum ist

$$\mathbf{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{p}}{r^3} \right). \quad (7.1)$$

Da im Monolayer  $\mathbf{p}$  senkrecht auf  $\mathbf{r}$  steht, verschwindet der linke Summand. Die Dipolenergie  $E = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$  ist dann

$$E = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (7.2)$$

und die Kraft zwischen zwei Dipolen

$$F = -\frac{3p^2\mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0 r^5} \quad (7.3)$$

Beim Übergang von Dipolen zu einer kontinuierlichen Verteilung mit der Dipoldichte  $D = \frac{p}{A}$  (Dipolmoment pro Fläche) werden (7.2) und (7.3) zu:

$$E_{\text{DD}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_A \int_{A'} \frac{DD'}{r^3} dA' dA \quad (7.4)$$

und

$$F_{\text{DD}} = -\frac{3}{4\pi\epsilon_0} \int_A \int_{A'} \frac{DD'\mathbf{r}}{r^5} dA' dA. \quad (7.5)$$

Der Vektor  $\mathbf{r}$  zeigt von  $dA$  nach  $dA'$  und  $r$  ist der Abstand zwischen den Flächenelementen, also

$$r = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2}.$$

Die Dipoldichten  $D$  und  $D'$  der Flächen  $A$  und  $A'$  können durch deren Oberflächenpotentiale  $V$  bzw  $V'$  ersetzt werden. Dafür kann die Wasser/Luft-Grenzfläche als Kondensator mit der Kapazität  $C$  aufgefaßt werden :

$$C = \epsilon \frac{A}{2d} = \frac{q}{V} \quad (7.6)$$

Es gilt also

$$D = 2 \frac{qd}{A} = \epsilon V. \quad (7.7)$$



Die Dielektrizitätskonstante wird berechnet, indem die Wasser/Luft-Grenzfläche als Reihenschaltung von zwei Kondensatoren, einen in der Luft (L) und den anderen im Wasser (W) aufgefaßt wird.

$$C = \frac{1}{\frac{1}{C_W} + \frac{1}{C_L}}$$

$$\epsilon \frac{A}{2d} = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_W \frac{A}{d}} + \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_L \frac{A}{d}}} = \frac{\epsilon_0 A}{d} \frac{\epsilon_W \epsilon_L}{\epsilon_W + \epsilon_L},$$

also

$$\epsilon = 2\epsilon_0 \frac{\epsilon_W \epsilon_L}{\epsilon_W + \epsilon_L} \approx 2\epsilon_0, \quad (7.8)$$

und endlich für dipolare Kraft und Energie

$$F_{DD} = \frac{3\epsilon_0}{2\pi} \int_A \int_{A'} \frac{VV' \mathbf{r}}{r^5} dA' dA, \quad (7.9)$$

$$E_{DD} = \frac{\epsilon_0}{2\pi} \int_A \int_{A'} \frac{VV'}{r^3} dA' dA. \quad (7.10)$$

## 7.2 Young-Laplace-Gleichung mit dipolarer Wechselwirkung

Ausgangspunkt ist das Minimierungsproblem der freien Energie eines Tropfen (3.14) mit (3.16) und konstanter Fläche, also der Nebenbedingung (3.15). Ziel ist es zunächst, die Gleichungen in die Form  $\int_X f(x, y, y') dx \rightarrow \text{extrem}$  mit der Nebenbedingung  $\int_X g(x, y, y') dx = \text{const}$  zu bringen. Dann kann die Euler-Lagrange-Gleichung

$$\frac{\partial(f + \lambda g)}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial(f + \lambda g)}{\partial y'} = 0 \quad (7.11)$$

mit dem Lagrangemultiplikator  $\lambda$  formuliert werden. Vereinfacht wird ein spiegelsymmetrischer Tropfen angenommen und das Koordinatensystem so gewählt, daß der Tropfen symmetrisch bezüglich der  $x$ -Achse ist und die Begrenzung des Tropfens durch die Gleichung

$$y = \pm y(x) \quad (7.12)$$

beschrieben wird. Die Energieterme (3.16) werden dann zu:

$$\begin{aligned}
E_{\text{LC}} &= \frac{\epsilon}{4\pi}(V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})(V_{\text{LC}} - V_{\text{G}}) \int_{x_0}^{x_1} d\xi \int_0^{y(x)} d\rho \int_{\text{LC}, r>\delta} dA' \frac{1}{r^3}, \\
E_{\text{LE}} &= \frac{\epsilon}{4\pi}(V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})^2 \int_{x_0}^{x_1} d\xi \int_0^{y(x)} d\rho \left( \int_{\text{Umgebung}} dA' \frac{1}{r^3} + \frac{1}{2} \int_{x_0}^{x_1} d\xi \int_{0; r>\delta} d\rho \frac{1}{r^3} \right), \\
E_{\text{Linie}} &= \Delta l_{\text{LC-LE}} + \gamma \int_{x_0}^{x_1} d\xi \sqrt{1 + y'^2} \tag{7.13}
\end{aligned}$$

mit den nackten Linienspannungen  $\gamma$  für die Grenzlinie LE-Gas und  $\Delta$ , der Differenz der nackten Linienspannungen LE-LC und LC-Gas und der Grenzlinienlänge  $l_{\text{LC-LE}}$  der Grenzlinie LC-LE. Die Nebenbedingung 3.15 wird zu

$$2 \int_{x_0}^{x_1} d\xi y = A = \text{const.} \tag{7.14}$$

Es ergebene sich folgende partielle Ableitungen der Funktionen  $f$  und  $g$  (innerhalb des Integrals  $\int_{x_0}^{x_1} d\xi$ )

$$\frac{\partial(f + \lambda g)}{\partial y} = \frac{2\epsilon}{4\pi}(V_{\text{LE}} - V_{\text{G}}) \left( (V_{\text{LC}} - V_{\text{G}}) \int_{\text{LC}} dA \frac{1}{r^3} + (V_{\text{LE}} - V_{\text{G}}) \int_{\text{LE}; r>\delta} dA \frac{1}{r^3} \right) + \lambda,$$

$$\frac{\partial(f + \lambda g)}{\partial y'} = \frac{2\gamma y'}{\sqrt{1 + y'^2}} \text{ und} \tag{7.15}$$

$$\frac{d}{dx} \frac{\partial(f + \lambda g)}{\partial y'} = \frac{2\gamma y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} \tag{7.16}$$

und die Euler-Lagrange-Gleichung mit Krümmung  $K = \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}}$  der Kurve:

$$\frac{\epsilon}{4\pi}(V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})(V_{\text{LC}} - V_{\text{G}}) \int_{\text{LC}} \frac{1}{r^3} dA + \frac{\epsilon}{4\pi}(V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})^2 \int_{\text{LE}; r>\delta} \frac{1}{r^3} dA - \gamma K = \text{const.} \tag{7.17}$$

Diese Gleichung ist eine Young-Laplace-Gleichung und stellt einen Zusammenhang zwischen den Energiedichten (Druck) und der Krümmung im Randpunkt eines Tropfens mit der Linienspannung her.

### 7.3 Umwandlung der Energiedichteintegrale in Linienintegrale

Umgewandelt werden soll ein Integral dieser Form:

$$I = \int_A \int_{A'} \frac{1}{\sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2}^3} dA' dA, \tag{7.18}$$

die Vektoren  $\mathbf{r} = (x, y)$  und  $\mathbf{r}' = (x', y')$  dürfen sich nicht zu nahe kommen, das heißt die beiden Flächen  $A$  und  $A'$  sind weit genug von einander entfernt, das erspart den Cut-off-Parameter  $\delta$ . Sei

$$r = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2}, \quad (7.19)$$

dann ist

$$I = \int_A \int_{A'} \frac{1}{r^3} dA' dA. \quad (7.20)$$

Es gilt

$$\nabla \frac{1}{r} = -\frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{r^3} \quad (7.21)$$

und

$$\nabla' \nabla \frac{1}{r} = -\frac{1}{r^3}. \quad (7.22)$$

In (7.20) eingesetzt erhält man

$$I = - \int_A \int_{A'} \nabla' \nabla \frac{1}{r} dA' dA. \quad (7.23)$$

Nun kann man diesen Greenschen Satz (mit Potential  $\Phi$ , Normalenvektor  $\mathbf{n}(s)$  von  $\partial A$ ) anwenden:

$$\int_A \nabla \Phi dA = \oint_{\partial A} \mathbf{n} \Phi ds \quad (7.24)$$

und erhält

$$I = - \oint_{\partial A} \mathbf{n} \left( \oint_{\partial A'} \mathbf{n}' \frac{1}{r} ds' \right) ds. \quad (7.25)$$

Oder wenn nur ein Integral umgewandelt werden soll, wie es in (3.17) der Fall ist, wird (7.23) (mit (7.21)) zunächst so geschrieben:

$$I = - \int_A \int_{A'} \nabla' \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{r^3} dA' dA, \quad (7.26)$$

und die Anwendung des Greenschen Satzes (7.24) liefert dann

$$I = \int_A \oint_{\partial A'} \left( \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds' \right) dA. \quad (7.27)$$

Die lokale Bedingung (3.17) sieht mit Linienenergiedichteintegralen so aus:

$$\begin{aligned} & \frac{\epsilon}{4\pi}(V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})(V_{\text{LC}} - V_{\text{G}}) \oint_{\partial\text{LC}} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds' + \\ & \frac{\epsilon}{4\pi}(V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})^2 \oint_{\partial\text{LE}; r > \delta} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds' - \gamma K = \text{const.} \end{aligned}$$

## 7.4 Analytische Integration über kreisförmige Umgebung eines Tropfenrandpunktes

Sei die nähere Umgebung eines Tropfenrandpunktes ein Kreis mit Radius  $a$ , mit näherungsweise konstanter Krümmung der Kurve in seinem Innern. Das Selbstwechselwirkungsintegral ist dann

$$I_{\text{SWW}} = I + \int_{\text{ohne Umgebung von } \mathbf{r}} \frac{1}{r^3} dA', \quad (7.28)$$

mit

$$I = \int_{\text{Umgebung von } \mathbf{r}} \frac{1}{r^3} dA. \quad (7.29)$$

Integriert wird über der grauen Fläche dargestellt in Abb. 7.1. Koordinatentransformation in Polarkoordinaten führt zu

$$\begin{aligned} I &= \int_{\delta}^a r dr \left( \int_{-\phi}^{\phi} \frac{1}{r^3} d\psi \right) \\ &= \int_{\delta}^a r dr \left( \int_{-\arccos \frac{r}{2R}}^{\arccos \frac{r}{2R}} \frac{1}{r^3} d\psi \right) \\ &= \int_{\delta}^a 2 \arccos \frac{r}{2R} \frac{1}{r^2} dr. \end{aligned}$$

Der Radius  $a$  und  $\delta$  sollen klein sein gegen den Krümmungsradius  $R$ . Dann kann der  $\arccos$  nach dem Argument entwickelt werden:

$$\arccos \frac{r}{2R} \approx \frac{\pi}{2} - \frac{r}{2R}. \quad (7.30)$$

Dann wird  $I$  zu

$$I = \int_{\delta}^a 2 \left( \frac{\pi}{2} - \frac{r}{2R} \right) \frac{1}{r^2} dr = \pi \left( \frac{1}{\delta} - \frac{1}{a} \right) - \frac{1}{R} \ln \frac{a}{\delta}. \quad (7.31)$$

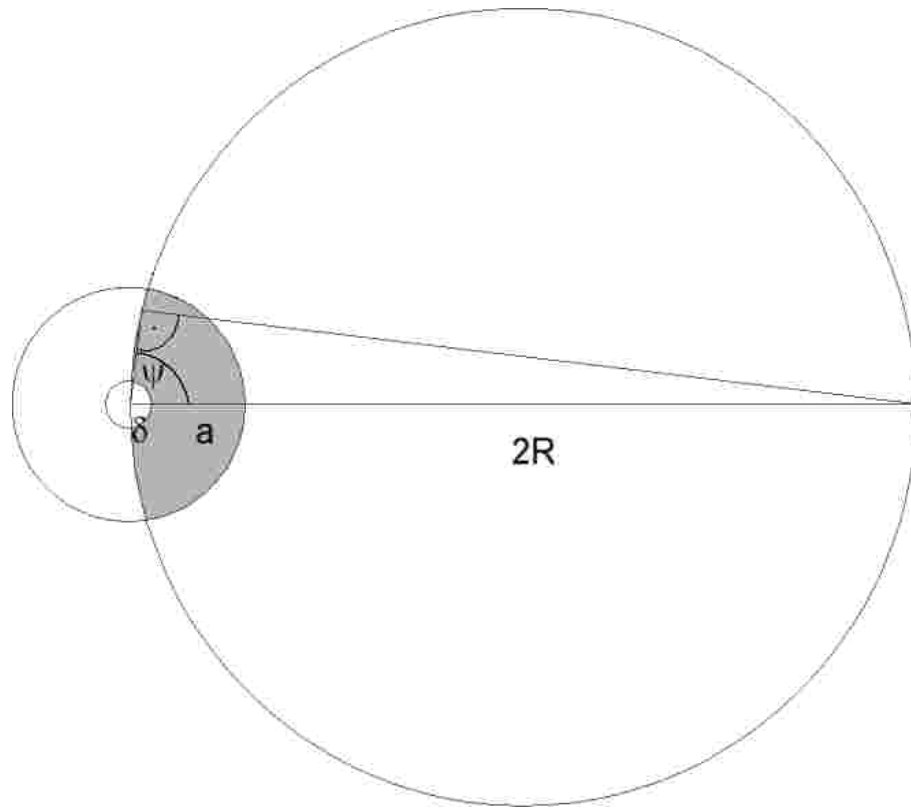


Abb. 7.1:  $a$  ist der Radius der näheren Umgebung,  $\delta$  die Cut-off-Länge,  $R$  der Krümmungsradius und  $\phi$  die Integrationsgrenze des Winkels  $\psi$ . Integriert wird über die graue Fläche.

Ist das Selbstwechselwirkungsintegral als Linienintegral geschrieben, dann zeigt im Bereich des Kreischnittes der Normalenvektor genau in Richtung  $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$  und  $\rho$  ist gerade  $a$ . Durch den Kreischnitt entsteht dann folgender Beitrag:

$$\oint_{\partial\text{Kreischnitt}} \frac{1}{a} ds = \frac{\pi}{a} - \frac{1}{R} \quad (7.32)$$

Und es ergibt sich für das gesamte Selbstwechselwirkungsintegral

$$I_{\text{SWW}} = \frac{\pi}{\delta} - \frac{1}{R} \left(1 + \ln \frac{a}{\delta}\right) + \oint_{\partial\text{Dom.}; r>a} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds', \quad (7.33)$$

und damit für (3.18)

$$\frac{\epsilon}{4\pi} (V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})(V_{\text{LC}} - V_{\text{G}}) \oint_{\partial\text{LC}} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds' + \frac{\epsilon}{4\pi} (V_{\text{LE}} - V_{\text{G}})^2 \left( \oint_{\partial\text{LE}; r>a} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds' + \frac{\pi}{\delta} - \frac{1}{R} \left(1 + \ln \frac{a}{\delta}\right) \right) - \gamma K = \text{const} \quad (7.34)$$

oder, wenn  $\frac{\pi}{\delta}$  mit auf die rechte Seite geschafft ergibt sich schließlich ( $K = \frac{1}{R}$ )

$$\oint_{\partial LC} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds' + \beta \oint_{\partial LE; r > a} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds' - \gamma' K = \text{const}, \quad (7.35)$$

mit

$$\beta = \frac{V_{LE} - V_G}{V_{LC} - V_G} \quad (7.36)$$

und

$$\gamma' = \beta \left(1 + \ln \frac{a}{\delta}\right) + \frac{4\pi}{\epsilon} \frac{\gamma}{(V_{LE} - V_G)(V_{LC} - V_G)}. \quad (7.37)$$

Das kleine  $\delta$  im Integral (7.35) wurde durch den einfacher handhabbaren Parameter  $a$  ersetzt.

## 7.5 Berechnung der Parameter $\beta$ und $\gamma'$ bei vielen Meßpunkten

Zu einer Anzahl  $N$  von Randpunkten eines hängenden Tropfens wird die Krümmung und die Energiedichteintegrale für LE und LC berechnet. Die Parameter  $\gamma'$  und  $\beta$  sollen daraus so bestimmt werden, daß die Varianz der Summe in (3.21) möglichst klein ist. Das geschieht wie folgt:

Der Index  $i$  bedeutet, daß es sich um den Punkt Nummer  $i$  handelt. Zur Vereinfachung wird eine neue Bezeichnung eingeführt und die Konstante auf der rechten Seite von (3.21) Null gesetzt.

$$\sum_{i=1}^N (\delta_{LCi} + \beta \delta_{LEi} - \gamma' \delta_{Ki}) = 0 \quad (7.38)$$

Die neuen Variablen sind

$$\begin{aligned} \delta_{LCi} &= \oint_{\partial LCi} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds' - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \oint_{\partial LCi} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds', \\ \delta_{LEi} &= \oint_{\partial LEi} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds' - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \oint_{\partial LEi} \frac{\mathbf{n}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{r^3} ds', \\ \delta_{Ki} &= K_i - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N K_i. \end{aligned}$$

Die quadratische Abweichung  $\sigma$  soll minimiert werden.

$$\sigma = \sum_{i=1}^N (\delta_{LCi} + \beta \delta_{LEi} - \gamma' \delta_{Ki})^2 \rightarrow \min \quad (7.39)$$

Notwendige Bedingung dafür ist, daß die erste Ableitung von  $\sigma$  verschwindet.

$$0 = d\sigma = 2 \sum_{i=1}^N (\delta_{LCi} + \beta \delta_{LEi} - \gamma' \delta_{Ki}) (\delta_{LEi} d\beta - \delta_{Ki} d\gamma') \quad (7.40)$$

Das führt zu einem linearen Gleichungssystem

$$\mathbf{M} \cdot \mathbf{P} = \mathbf{V}$$

mit  $\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N \delta_{LEi}^2 & \sum_{i=1}^N \delta_{Ki} \delta_{LEi} \\ \sum_{i=1}^N \delta_{Ki} \delta_{LEi} & \sum_{i=1}^N \delta_{Ki} \end{pmatrix}$ ,  $\mathbf{P} = \begin{pmatrix} -\beta \\ \gamma' \end{pmatrix}$  und  $\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N \delta_{LCi} \delta_{LEi} \\ \sum_{i=1}^N \delta_{LCi} \delta_{Ki} \end{pmatrix}$  und für die gesuchten Parameter ergibt sich

$$\mathbf{P} = \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{V}. \quad (7.41)$$

Die nackte Linienspannung  $\gamma$  kann nach (3.22) berechnet werden.

## 7.6 Parametrisierte Tropfendarstellung durch Integration der Krümmung

Gesucht ist die parametrisierte Tropfenform  $\mathbf{r}(t)$  (Parameter  $t$ ) bei gegebener Krümmung  $K(t)$ . Die Krümmung sieht in Parameterdarstellung so aus:

$$K = \frac{x'y'' - x''y'}{(x'^2 + y'^2)^{3/2}}. \quad (7.42)$$

(Der Strich bedeutet: Ableitung nach dem Parameter) Als Parameter wird die Bogenlänge  $s$  gewählt, mit der Bedingung:

$$ds = \sqrt{dx^2 + dy^2}$$

oder

$$x'^2 + y'^2 = 1.$$

Eingesetzt in (7.42) gibt

$$K = x'y'' - x''y'.$$

Sei  $\mathbf{t} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}$  und  $\mathbf{n} = \begin{pmatrix} -y' \\ x' \end{pmatrix}$  der Normalenvektor auf  $\mathbf{t}$ . Es gilt

$$K = \mathbf{n} \frac{d\mathbf{t}}{ds}. \quad (7.43)$$

Der Ansatz für  $\mathbf{t}$  in komplexer Schreibweise

$$t = e^{i\psi(s)} \quad (7.44)$$

ergibt abgeleitet

$$\frac{dt}{ds} = i \frac{d\psi}{ds} e^{i\psi(s)} \quad (7.45)$$

und für (7.43):

$$K(s) = \frac{d\psi}{ds}. \quad (7.46)$$

Da

$$\mathbf{r}(s) = \int_{\partial A} \mathbf{t}(s) ds, \text{ und} \quad (7.47)$$

$$\psi(s) = \int_{\partial A} K(s) ds, \quad (7.48)$$

erhält man die gesuchte Beziehung

$$\mathbf{r}(s) = \int_{\partial A} ds e^{i \int_{\partial A} K(s') ds'}. \quad (7.49)$$



## Abbildungsverzeichnis

2.1	Typische Amphiphile: Fettsäure, Methylester, Phospholipide . . . . .	4
2.2	Strukturformel von Stearinsäuremethylester. . . . .	5
2.3	Phasendiagramm von Stearinsäuremethylester . . . . .	6
2.4	Schematischer Aufbau der Apparatur . . . . .	7
2.5	Schematischer Aufbau einer Filmwaage . . . . .	8
2.6	Isothermen von SME-Monolayer bei 28°C bei Kompression und Expansion. . . . .	9
2.7	Wirkungsweise der Fluoreszenz/Phosphoreszenz . . . . .	10
2.8	Optische Pinzette . . . . .	12
2.9	Partiell benetzender Tropfen . . . . .	13
2.10	Veranschaulichung der Young-Bedingung . . . . .	14
2.11	Kontaktwinkeldynamik in 3D . . . . .	16
2.12	Partielle Benetzung im Monolayer . . . . .	18
2.13	Labyrinthinstabilität und Formübergänge . . . . .	20
2.14	Wechselwirkungspotential im Monolayer . . . . .	21
3.1	Oberflächenpotential und -druck eines SME-Monolayers . . . . .	24
3.2	Fluoreszenzbild einer LC-Domäne im Kräftegleichgewicht . . . . .	26
3.3	Hexagonales Gitter vor ausgedehnter Wand - ein Fluoreszenzbild . . . . .	28
3.4	Hexagonales Gitter vor ausgedehnter Wand - Skizze . . . . .	29
3.5	Gitterkraftfunktion für hexagonales Gitter . . . . .	30
3.6	Hängender Tropfen im Dreiphasengebiet . . . . .	34
3.7	Hängender Tropfen im dichteren Monolayer . . . . .	38
4.1	Lokales Heizen mit dem IR-Laser . . . . .	45
4.2	Kontaktwinkeldynamik im Monolayer - Verschmelzen von Domänen . . . . .	46
4.3	Kontaktwinkeldynamik im Monolayer - metastabile Zustände . . . . .	47
7.1	Analytische Integration über nähere Umgebung - Skizze . . . . .	57

## Tabellenverzeichnis

3.1	Flächenanteile der Phasen in Abhängigkeit der Fläche pro Molekül im Dreiphasengebiet . . . . .	25
3.2	Verhältnis der Oberflächenpotentiale gemessen für 14 Domänen . . . . .	27
3.3	Meßwerte für hexagonales LE-Gitter vor LC-Wand . . . . .	31
3.4	Ergebnisse der Oberflächenpotentialmessungen im Überblick . . . . .	32
3.5	Linienspannung gemessen an 7 hängenden Tropfen . . . . .	37

## Literaturverzeichnis

- ASHKIN, A. (1980). *Applications of Lasers - Radiation Pressure*. Science, 210:1081–1087.
- BENVEGNO, D.J. und H. MCCONNELL (1992). *Line Tension between Liquid Domains in Lipid Monolayers*. J. Phys. Chem., 96:6820–6824.
- BENVEGNO, D.J. und H. MCCONNELL (1993). *Surface Dipole Densities in Lipid Monolayers*. J. Phys. Chem., 97:6686–6691.
- COX, R.G. (1986). *The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow*. J. Fluid. Mech., 168:169–194.
- DUTTA, P., J. PENG, B. LIN, J. KETTERSON, M. PRAKASH, P. GEORGOPOULOS und S. EHRLICH (1987). *Phys. Rev. Lett.*, 58:2228.
- GENNES, P.G. DE (1985). *Wetting: statics and dynamics*. Rev. Mod. Phys., 57:827–863.
- HÖNIG, D. und D. MÖBIUS (1991). *J. Phys. Chem.*, 95:4590.
- HÉNON, S. und J. MEUNIER (1991). *Rev. Sci. Instrum.*, 62:936.
- HOFFMAN, R. (1975). *Study of advancing interface .1. interface shape in liquid-gas systems*. Fluid-Dynamics-New York, 50:228.
- JACOBS, K. und S. HERMINGHAUS (1999). *Strukturbildung an dünnen Filmen*. Physikalische Blätter, 12:41–47.
- KAGANER, V.M. und E. LOGINOV (1993). *Crystallization Phase Transitions and Phase Diagram of Langmuir Monolayer*. Phys. Rev. Lett., 71:2599–2602.
- KAGANER, V.M. und E. LOGINOV (1995). *Symmetry and phase transition in Langmuir monolayers: The Landau theory*. Phys. Rev. E, 51:2237–2249.
- KAGANER, V.M., H. MÖHWALD und P. DUTTA (1999). *Structure and phase transitions in Langmuir monolayers*. Rev. of modern Phys., 71:779–819.
- KHATTARI, Z., P. STEFFEN, P. HEINIG und T. FISCHER (2000). *Contact angle instability of dipolar droplets wetting a solid phase in a two dimensional system*.
- KJAER, K., J. ALS-NIELSEN, C. HELM, L. LAXHUBER und H. MÖHWALD (1987). *Phys. Rev. Lett.*, 58:2224.

- KOKER, R. DE und H. MCCONNELL (1993). *Circle to Dogbone: Shapes and Shape-Transition of Lipid Monolayer Domains*. J. Phys. Chem., 97:13419–13424.
- LEE, K.Y.C. und H. MCCONNELL (1993). *Quantized Symmetry of Liquid Monolayer Domains*. J. Phys. Chem., 97:9532–9539.
- LÖSCHE, M., E. SACKMANN und H. MÖHWALD (1983). *A Fluorescence Microscopic Study Concerning the Phase Diagram of Phospholipids*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 87:848–852.
- MCCONNELL, H.M. (1991). *Structures and transitions in lipid monolayers at the air-water interface*. Annu. Rev. Phys. Chem., 42:171–95.
- MCCONNELL, H.M. und R. DE KOKER (1992). *Note on the Theory of the Sizes and the Shapes of Lipid Monolayers*. J. Phys. Chem., 96:7101–7103.
- MCCONNELL, H.M. und V. MOY (1988). *Shapes of Finite Two-Dimensional Lipid Domains*. J. Phys. Chem., 92:4520–4525.
- MCCONNELL, H.M., P. RICE und D. BENVENEGNU (1990). *Brownian Motion of Lipid Domains in Electrostatic Traps in Monolayers*. J. Phys. Chem., 94:8965–8968.
- MOY, V.T., D. KELLER, H. GAUB und H. MCCONNELL (1986). *J. Phys. Chem.*, 90:3198.
- MULLER, P. und F. GALLET (1991a). *First Measurement of the Liquid-Solid Line Energy in a Langmuir Monolayer*. Phys. Rev. Lett., 67:1106–1109.
- MULLER, P. und F. GALLET (1991b). *Shape Anisotropy of Ferroelectric Domains in a Langmuir Monolayer*. J. Phys. Chem., 95:3257–3261.
- O.N. OLIVEIRA, JR. und C. BONARDI (1997). *The surface Potential of Langmuir Monolayers Revisited*. Langmuir, 13:5920–5924.
- PERKOVIC, S. und H. MCCONNELL (1997). *Cloverleaf Monolayer Domains*. J. Phys. Chem B, 101:381–388.
- RIVIÈRE, S., S. HENON und J. MEUNIER (1995). *Electrostatic Pressure and Line Tension in a Langmuir Monolayer*. Phys. Rev. Lett., 75:2506–2509.
- WEIDEMÜLLER, M.W. und R. GRIMM (1999). *Optische Dipolfallen*. Physikalische Blätter, 12:41–47.

WURLITZER, S. (2000). *persönliche Mitteilung*.

WURLITZER, S., P. STEFFEN und T. FISCHER (2000a). *Line tension of Langmuir monolayer phase boundaries determined with optical tweezers*. J. Chem. Phys., 112:5915–5918.

WURLITZER, S., P. STEFFEN, M. WURLITZER, Z. KHATTARI und T. FISCHER (2000b). *Line tensions in Langmuir monolayers probed by point forces*. J. Chem. Phys., 113:3822–3828.

YOUNG, T. (1805). *An Essay on the Cohesion of Fluids*. Phil. Trans. Royal soc. London, 95:65–87.

## **Publikationen und Präsentationen auf Kongressen im Rahmen dieser Arbeit**

- Publikation

*P. Heinig, S. Wurlitzer, P. Steffen, F. Kremer and Th.M. Fischer*

Local surface potentials in the three-phase coexistence region of a Langmuir Monolayer

in press (*Langmuir*)

- Posterpräsentationen

*P. Heinig, P. Steffen, S. Wurlitzer, F. Kremer and Th.M. Fischer*

Contact angle dynamics in a methyl octadecanoate monolayer  
präsentiert auf:

- DPG-Frühjahrstagung in Potsdam
- Workshop des Schwerpunktprogrammes Benetzung der DFG in Günzburg
- Gordon Research Conference - Complex Fluids in Salve Regina (Massachusetts)
- LB9-Konferenz in Potsdam

## **Danksagung**

Ich danke allen Personen, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich Prof. Dr. Friedrich Kremer für externe Betreuung der Arbeit aus Leipzig, Dr. Thomas M. Fischer und den anderen Gruppenmitgliedern Dr. Ziad Khattari und Paul Steffen für die ausgezeichnete Betreuung vor Ort. Mein besonderer Dank gilt Stefan Wurlitzer für seine fruchtbaren Vorschläge und die Ergebnisse in Abschnitt 3.1.2. Außerdem danke ich H.B. Kalbsbry für die Hilfe beim Satz in  $\text{\LaTeX}$  und nicht zuletzt meinen Eltern für die Finanzierung meines Studiums.

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, daß die vorliegende Arbeit von mir selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde.

Leipzig, 1. März 2001



Hiermit erkläre ich mich damit einverstanden, daß der Universtitätsbibliothek Zweigstelle Physik ein Exemplar der vorliegenden Diplomarbeit zur Verfügung gestellt wird.

Leipzig, 1. März 2001