

AKTIVE SCHER-MIKRORHEOLOGIE AN
UNLÖSLICHEN KOHLENWASSERSTOFF- UND
FLUORKOHLENSTOFF-SURFAKTANTEN AN
DER WASSER-LUFT-GRENZFLÄCHE

Diplomarbeit

am

Lehrstuhl für Experimentalphysik V
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Uli Langer

am

18. Februar 2010

1. Gutachter:

Prof. Dr. Thomas Fischer

2. Gutachter:

Prof. Dr. Werner Köhler

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Theorie	5
2.1	Charakteristika mit Surfactanten belegter Grenzflächen	5
2.2	Hydrodynamische Gleichungen des Magnetnadelrheometers . . .	18
3	Versuchsaufbau	22
4	Messung der Oberflächenscherviskosität	25
4.1	Präparation der Magnetnadeln	25
4.2	Messung an Dipalmitoylphosphatidylcholin	27
4.2.1	Durchführung	27
4.2.2	Auswertung	28
4.3	Messung der Oberflächenscherviskosität von 1H,1H,-perfluoro-1-tetradecanol	32
4.3.1	Motivation	32
4.3.2	Theoretische Grundlagen	33
4.3.3	Durchführung	34
4.3.4	Auswertung	35
5	Ergebnisse	37
5.1	Dipalmitoylphosphatidylcholin	37
5.2	1H,1H,-perfluoro-1-tetradecanol	38
6	Diskussion	41
6.1	Dipalmitoylphosphatidylcholin	41

6.2	1H,1H,-perfluoro-1-tetradecanol	45
7	Zusammenfassung	47
A	Herstellung der Nickelnanodrähte	49
B	Magnetisches Moment	52

Abbildungsverzeichnis

1.1	(a) Zu Beginn einer Messung ist Magnet 2 eingeschaltet und Magnet 1 ausgeschaltet, um die Magnetnadel auf der Grenzfläche zu orientieren. (b) Während der Messung ist Magnet 2 ausgeschaltet und Magnet 1 eingeschaltet, die Magnetnadel richtet sich im Magnetfeld aus. (c) Am Ende der Messung ist Magnet 2 ausgeschaltet und Magnet 1 eingeschaltet, die Magnetnadel hat sich vollständig im Magnetfeld ausgerichtet.	3
2.1	Beispiel eines löslichen anionischen Surfactanten: Adsorbierte Natriumdodecylsulfatmoleküle (chemische Formel: $C_{12}H_{25}NaO_4S$) an einer Wasser-Luft-Grenzfläche. Ihre hydrophilen Kopfgruppen befinden sich im Wasser und die hydrophoben Kohlenwasserstoffschwänze in der Luft	6
2.2	Schema der Koexistenz einer Gibbs-Monolage mit einer mizellaren Lösung oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration. Jede Mizelle besteht aus einzelnen ionischen Surfactanten, die sich so anordnen, das ihre hydrophoben Enden von der wässrigen Umgebung abgeschirmt werden.	7
2.3	Darstellung des sich aufgrund einer Scherspannung einstellenden Geschwindigkeitsprofils: Die obere Platte wird mit der Geschwindigkeit v verschoben. Aufgrund der Viskosität bewegen sich die darunter liegenden Schichten ebenfalls, allerdings nimmt die Geschwindigkeit mit dem Abstand von der Platte ab.	8
2.4	(a) Grenzflächenscherfeld das an eine planare, fluide Grenzfläche durch die Bewegung der linken Wand angelegt wird. (b) Kräfte die auf ein differentielles Oberflächenelement $\Delta x \Delta y$ einwirken . .	9

2.5	Schematische Darstellung einer Monolage aus Surfactanten, mit einem hydrophilen Kopf und einem hydrophoben Schwanz, an einer Phasengrenzfläche, auf die ein Oberflächenscherfeld einwirkt. Eine zusätzliche viskose Scherspannung tritt in der Umgebung der Grenzfläche auf, da dort die Surfactanten geschert werden. Sie ist abhängig von den Konzentrationen der Moleküle in den beiden Phasen.	11
2.6	Schematische Darstellung zum Vergleich zwischen Oberflächenspannung und hydrostatischem Druck: (a) Die Zugkraft dF^s wirkt auf das differentielle Linienelement dC innerhalb einer flüssigen Grenzschicht. Diese zweidimensionale Kraft resultiert aus der Oberflächenspannung σ . (b) Das dreidimensionale Analogon zur Oberflächenspannung ist der hydrostatische Druck p , der, als dreidimensionaler Komprimierungsdruck (Kraft pro Einheitsfläche), durch die komprimierende Kraft dF auf ein differentielles Flächenelement dA , innerhalb der Flüssigkeit, wirkt.	12
2.7	Die Abbildung zeigt eine idealisierte π -A-Isotherme einer Langmuir-Monolage an der Wasser-Luft-Grenzfläche bei konstanter Temperatur. In der Abbildung sind die verschiedenen zweidimensionalen Phasen 2d Gas, flüssig expandiert, flüssig komprimiert und fest, sowie die entsprechenden Phasenübergänge, eingezeichnet.	18
2.8	Schematische Darstellung des gekoppelten Systems bestehend aus dem Wasservolumen, der Wasser-Luft-Grenzschicht bei $z = 0$ und dem Luftvolumen. Die Magnetnadel und das an der Nadel vorliegende Geschwindigkeitsprofil $v_y(x) = \omega x$ sind ebenfalls eingezeichnet.	19
3.1	Konstruktionszeichnung der wassergekühlten Spule inklusive Seitenansicht und Draufsicht	23
3.2	Schematische Darstellung des Mikromagnetnadelrheometers: (a) Seitenansicht (b) Draufsicht Die messtechnisch relevanten Details sind auf einer Fotografie nicht erkennbar, deshalb habe ich diese bewusst nicht eingefügt.	24

4.1	Um die Nickelnanodrähte während des Austausches der Lösung nicht zu verlieren, halte ich sie mit einem Permanentmagneten im Glasfläschchen fest.	26
4.2	Strukturformel von Dipalmitoylphosphatidylcholin	27
4.3	Einzelbildaufnahmen während der Reorientierung des Nickelnanodrahtes im externen Magnetfeld. Die Pfeile zeigen in Richtung des angelegten Magnetfeldes. Der gezeigte Nickelnanodraht hat eine Länge von $11,7\ \mu\text{m}$	28
4.4	Definition des Winkels $\varphi(t)$ zwischen der Längsachse des Nanodrahts und der x-Achse des Laborsystems	31
4.5	$\tan(0,5\varphi) - tH$ -Plot der Reorientierung des Nickelnanodrahtes im Magnetfeld für zwei verschiedene Oberflächendrücke $\pi_1 = 14,3\ \text{mN m}^{-1}$ und $\pi_2 = 38,8\ \text{mN m}^{-1}$ der Dipalmitoylphosphatidylcholinmonolage. Aus dem exponentiellen Fit erhält man die Relaxationskonstante τ . Da ich die beiden Messungen mit unterschiedlich starken Magnetfeldern durchgeführt habe, habe ich die x-Achse mit der Magnetfeldstärke in mT multipliziert, damit man die beiden Relaxationszeiten vergleichen kann.	32
4.6	Durch die numerische Lösung der Integralgleichung gewonnener Zusammenhang zwischen dem dimensionslosen Oberflächenreibungskoeffizienten $f^s(B)$ und der Boussinesqzahl B	33
4.7	Strukturformel von 1H,1H,-Perfluoro-1-tetradecanol	35
4.8	Einzelbildanalyse der Reorientierung des Nickelnanodrahtes in der 1H,1H,-Perfluoro-1-tetradecanol-Monolage in der flüssig expandierten Phase. Der Pfeil zeigt jeweils entlang der Hauptachse des Nickelnanodrahtes. Das Magnetfeld wurde entlang der x-Achse angelegt.	36
5.1	Halblogarithmischer Plot der Oberflächenscherviskosität der DPPC-Monolagen in Abhängigkeit des Oberflächendruckes	39

5.2	In der Abbildung ist der Grenzflächendruck π gegen die Fläche pro Molekül A , also die Druck-Flächen-Isotherme, von 1H,1H-perfluoro-1-tetradecanol bei einer Temperatur von 26 °C gezeigt. Der Grenzflächendruck ist für große Flächen pro Molekül ($A > 50 \text{ \AA}^2$) annähernd Null. In dieser Region koexistieren die flüssig expandierte und die Gasphase in der Monolage. Ab einer Fläche von $A = 50 \text{ \AA}^2$ pro Molekül steigt der Grenzflächendruck allmählich mit der weiteren Kompression der Monolage an und nimmt kontinuierlich weiter zu, bis die Monolage bei einer Fläche von $A = 28 \text{ \AA}^2$ kollabiert. Der Pfeil zeigt den Punkt in der Druck-Flächen-Isotherme, an dem ich die Viskositätsmessung durchgeführt habe ($A_M = 42 \text{ \AA}^2 (\text{Molekül})^{-1}$).	40
6.1	3 Beispiele für Nickelnanodrähte mit unregelmäßiger Form. Während des Herstellungsprozesses kommt es zur Ausbildung von unregelmäßig geformten Nickelnanodrähten, deren Form die Messgenauigkeit negativ beeinflusst.	42
6.2	Strukturformel von Hexadekan $C_{16}H_{34}$	43
A.1	Schemazeichnung von (a) der mit Gallium-Indium-Eutektikum beschichteten Rückseite der Aluminiummembran und (b) der Vorderseite der Aluminiummembran	49
A.2	Schematische Ansicht der mit Isolierband umwickelten Kupferelektrode auf der die Aluminiummembran befestigt ist.	50
A.3	Schematische Ansicht des Versuchsaufbaus zur Erzeugung der Nickelnanodrähte. Die Anode einer 1,5 V-Batterie ist mit der Kupferelektrode verbunden. An der Kathode hängt ein Nickeldraht. Die beiden Elektroden sind durch den Nickel-Elektrolyten im Becherglas verbunden. Durch Elektrodeposition wachsen die Nickelnanodrähte auf der Aluminiummembran.	51

Tabellenverzeichnis

5.1	Oberflächendrucke und Scherviskositäten der gemessenen DPPC-Monolagen	38
-----	---	----

Kapitel 1

Motivation

Führt man Experimente im Rahmen der Grenzflächenrheologie durch, dann untersucht man die Antwort von beweglichen Grenzflächen auf Deformationen. Im Rahmen dieser Experimente will man unter anderem die Form der Grenzfläche und die Art der Antwort der Grenzfläche auf Deformationen bestimmen. Zudem versucht man den quantitativen Einfluss, den die Grenzflächenspannung auf die hydrodynamische Beweglichkeit, in den angrenzenden flüssigen Phasen, hat, zu bestimmen. In Gegenwart von molekularen oder makromolekularen Surfactanten an der fluiden Grenzfläche wird meist nicht nur die Grenzfläche in einem dispersen Zustand stabilisiert, sondern es treten auch zusätzliche Grenzflächenspannungen auf.

Oberflächenaktive Stoffe sind allgemein unter verschiedenen Bezeichnungen bekannt, die von ihrer Funktion abhängen, wie z.B. Reiniger, Benetzungsmittel, Emulgator, Demulgator oder Dispergiermittel.

Anhand der vielfachen Bezeichnungen ist sofort ersichtlich, wie weit verbreitet die Nutzung von Surfactanten sowohl in unserem alltäglichen Leben als auch in der Industrie ist. Sie spielen ebenfalls eine entscheidende Rolle in vielen dynamischen Prozessen in der Nahrungsmittelindustrie, der Pharmaindustrie und der Biomedizin ([EBW91], [SKB94], [BFFR99], [BvV01], [DWZ02], [BS03], [Fis04a], [ALR06], [PKW06], [DCK⁺07], [DFW⁺06] und [AWZ05]). Die Hersteller wollen ihre vorhandenen Produkte immer weiter verbessern und auch neue Produkte für mögliche neue Anwendungen entwickeln. Um dieses Ziel zu erreichen, ist es unabdingbar, den Einfluss von grenzflächenaktiven Stoffen auf die Eigenschaf-

ten der Grenzflächen zu untersuchen. Um diese Ziele zu realisieren, benötigt man Experimente, mit deren Hilfe man die Grenzflächeneigenschaften schnell und zuverlässig bestimmen kann.

Eine der Grenzflächeneigenschaften, die zu ermitteln ist, ist die Oberflächenscherviskosität. Um sie quantitativ zu bestimmen, gibt es grundsätzlich zwei unterschiedliche Wege: die passive und die aktive Mikrorheologie.

In der passiven Mikrorheologie beobachtet man die Bewegung eines Nanodrahtes aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung und schließt daraus auf die Oberflächenscherviskosität. Mit dieser passiven Methode kann man auch sehr kleine Oberflächenscherviskositäten messen, jedoch skaliert die Sensitivität mit der Zeit. So erreicht man für Antwortzeiten in der Größenordnung von 10^3 s nur eine Sensitivität von ungefähr 10^{-6} N s m⁻¹ ([PKW06], [DFW⁺06], [DWZ02], [AWZ05] und [AAY⁺04]).

Im Gegensatz dazu steht die aktive Mikrorheologie, bei der man eine externe Kraft an das System anlegt. Durch Veränderung der externen Kraft, ändert man auch die Empfindlichkeit des Aufbaus, ohne dadurch die Messdauer groß zu ändern. Für Antwortzeiten in der Größenordnung von einigen Sekunden erreicht man bereits eine Empfindlichkeit von circa 10^{-9} N s m⁻¹ [DCFZ10].

Durch dieses einfache Argument ist bereits ersichtlich, dass man, um in endlicher Zeit Messergebnisse zu erhalten, die eine ausreichend hohe Empfindlichkeit (Sensitivität) aufweisen, auf die aktive Mikrorheologie zurückgreifen sollte. Aus diesem Grund habe ich im Rahmen meiner Diplomarbeit einen Versuchsaufbau entworfen, um mit Hilfe der aktiven Mikrorheologie die Oberflächenscherviskosität von Monolagen an flüssig-gas-, beziehungsweise flüssig-flüssig-Grenzschichten zu messen.

In dieser Arbeit wurde ein Oberflächenrheometer zur Bestimmung der Oberflächenscherviskosität wie im folgenden beschrieben realisiert. Die in dieser Arbeit verfolgte Grundidee zur Messung der Oberflächenscherviskosität, ist denkbar einfach. Man bringt eine Magnetnadel zusammen mit den Surftaktanten, deren Oberflächenscherviskosität man bestimmen will, auf die Oberfläche auf, und beobachtet die Ausrichtung der Magnetnadel in einem externen Magnetfeld (Abbildung: 1.1). Durch das Messen des zeitabhängigen Reorientierungswinkels der Magnetnadel erhält man den Rotationsreibungskoeffizienten f^r . Dieser Reibungskoeffizient kann durch Lösen der hydrodynamischen Gleichungen für die Geometrie

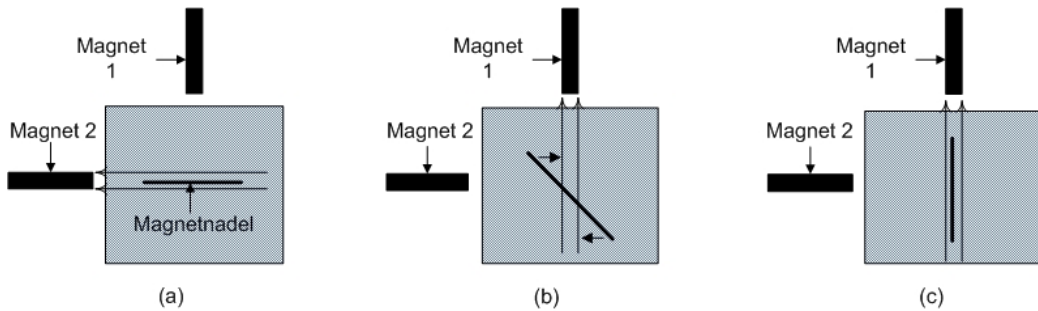


Abbildung 1.1: (a) Zu Beginn einer Messung ist Magnet 2 eingeschaltet und Magnet 1 ausgeschaltet, um die Magnetnadel auf der Grenzfläche zu orientieren. (b) Während der Messung ist Magnet 2 ausgeschaltet und Magnet 1 eingeschaltet, die Magnetnadel richtet sich im Magnetfeld aus. (c) Am Ende der Messung ist Magnet 2 ausgeschaltet und Magnet 1 eingeschaltet, die Magnetnadel hat sich vollständig im Magnetfeld ausgerichtet.

der Nadel in einen direkten Zusammenhang mit der Oberflächenscherviskosität gebracht werden, so dass sich diese unter Zuhilfenahme der hydrodynamischen Modellgleichungen bestimmen lässt.

Es ist jedoch nicht möglich die Scherviskosität einer Oberfläche für sich allein zu messen. Die Eigenschaften der beiden angrenzenden Phasen spielen in der Messung ebenfalls eine Rolle und können, wegen des nur in zwei Dimensionen bestehenden Stokes-Paradoxons (siehe Kapitel 2.2), nicht vollständig eliminiert werden. Für meinen Aufbau ist der entscheidende Parameter die Boussinesqzahl B . Sie gibt das Verhältnis zwischen den viskosen Effekten an der Oberfläche und im Volumen an:

$$B = \frac{\text{Oberflächenviskosität}}{\text{Volumenviskosität} \times \text{charakteristische Länge}} = \frac{\eta^s}{\eta^b \times l} \quad (1.1)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Boussinesqzahl groß sein muss, damit die Oberflächeneffekte dominieren. Der einzig im Experiment frei wählbare Parameter in Gleichung 1.1 ist die charakteristische Länge. Je kleiner sie gewählt wird, desto größer ist der Einfluss der Oberfläche in der Messung.

Eine einfache Abschätzung zeigt die anzustrebende charakteristische Länge auf: Die Viskosität η^b von Wasser liegt für eine Temperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ bei $\eta^b = 1 \text{ mN s m}^{-2}$ und man möchte Oberflächenviskositäten von bis zu $\eta^s = 1 \text{ nN s m}^{-1}$

messen können. Aus Gleichung 1.1 ergibt sich damit eine charakteristische Länge von $1\ \mu\text{m}$ für die Magnetnadel.

Will man Größen im Mikrometerbereich schnell und zuverlässig messen, kann man sich nicht mehr auf das menschliche Auge als Detektor verlassen, da es in diesem Bereich keine Messgrößen mehr auflösen kann. Deshalb muss man es durch ein objektiveres System ersetzen. Eine Möglichkeit ist eine CCD-Kamera (Leica DFC295), deren Signale am Computer in ein Bild umgewandelt werden. Auch eine gewisse Vergrößerung ist wünschenswert, weshalb ich ein Mikroskop (Leica DM5000B) benutze.

Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Oberflächenrheometer wird dazu benutzt, die Oberflächenscherviskosität von Dipalmitoylphosphatidylcholin (DPPC) und von 1H,-1H,-Perfluoro-1-tetradecanol (PFTeD) zu messen.

Ziel der Arbeit war es deshalb, ein entsprechendes Rheometer aufzubauen und durch Messung an verschiedenen Kohlenwasserstoff- und Fluorkohlenstoff- basierten, unlöslichen Surfactanten zu erproben und zu kalibrieren.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Charakteristika mit Surfactanten belegter Grenzflächen

Zu Beginn dieser Arbeit möchte ich zunächst einige grundlegende Begriffe erläutern, die auch in den bekannten technischen Informationsquellen beschrieben werden:

Surfactant Allgemein sind Surfactanten große Moleküle (mit einem Molekulargewicht zwischen 200 Da und 2000 Da) die eine amphiphile Struktur besitzen. Das heißt sie bestehen aus hydrophoben und hydrophilen Segmenten. Solche Moleküle werden von Grenzflächen, die wasserhaltige und nicht wasserhaltige Phasen trennen, angezogen.

Fettsäuren und Alkohole sind typische Beispiele für grenzflächenaktive Materialien, die in vielen kommerziellen Produkten, wie Seifen, Korrosions- und Rostschutzmitteln, Desinfektionsmitteln und Schimmelbekämpfungsmitteln, als aktive Bestandteile Verwendung finden.

Der Kohlenwasserstoffschwanz der Fettsäure, beziehungsweise des Alkohols, ist der hydrophobe Teil des Surfactanten und der polare -COOH oder -OH Kopf der hydrophile Teil. Kurzkettige Fettsäuren und Alkohole sind im Allgemeinen in wasserhaltigen Phasen löslich.

Wenn man jedoch die Kohlenwasserstoffkette verlängert, oder alternativ die Polarität der Kopfgruppen (zum Beispiel durch Zugabe von Elektrolyten in die wasserhaltige Phase) verringert, werden diese Surfactanten letztendlich

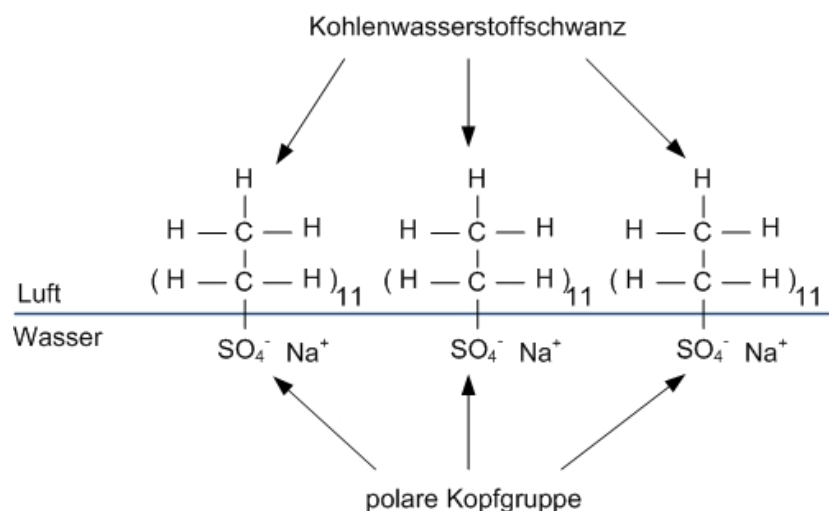


Abbildung 2.1: Beispiel eines löslichen anionischen Surfactanten: Adsorbierte Natriumdodecylsulfatmoleküle (chemische Formel: $C_{12}H_{25}NaO_4S$) an einer Wasser-Luft-Grenzfläche. Ihre hydrophilen Kopfgruppen befinden sich im Wasser und die hydrophoben Kohlenwasserstoffschwänze in der Luft

unlöslich und können so an der Grenzfläche eine monomolekulare Schicht bilden (Abbildung: 2.1).

Auch synthetische und natürliche Polymere zeigen oft eine starke Tendenz sich an der Grenzfläche aufzuhalten. Dies gilt insbesondere wenn die hydrophoben und hydrophilen Segmente des Moleküls räumlich getrennt sind, wie zum Beispiel in Blockcopolymeren.

Die Einteilung von Surfactanten geschieht normalerweise nach der Polarität ihres hydrophilen Kopfes, also in anionisch, nichtionisch und kationisch. Es existieren jedoch auch zwitterionische Moleküle wie zum Beispiel Dipalmitoylphosphatidylcholin. Heutzutage werden in der Industrie hauptsächlich anionische Surfactanten benutzt.

Bei sehr niedrigen Konzentrationen verhalten sich molekulare Surfactanten wie normale (elektrolytische) gelöste Stoffe. Ab einer gewissen Volumenkonzentration bilden sich jedoch häufig Aggregate aus. Solche Agglomerate nennt man Mizellen. Die Mizellenbildung im Flüssigkeitsvolumen kann einen signifikanten Effekt auf die chemischen und rheologischen Ei-

enschaften von Flüssigkeitsvolumen und Grenzfläche haben.

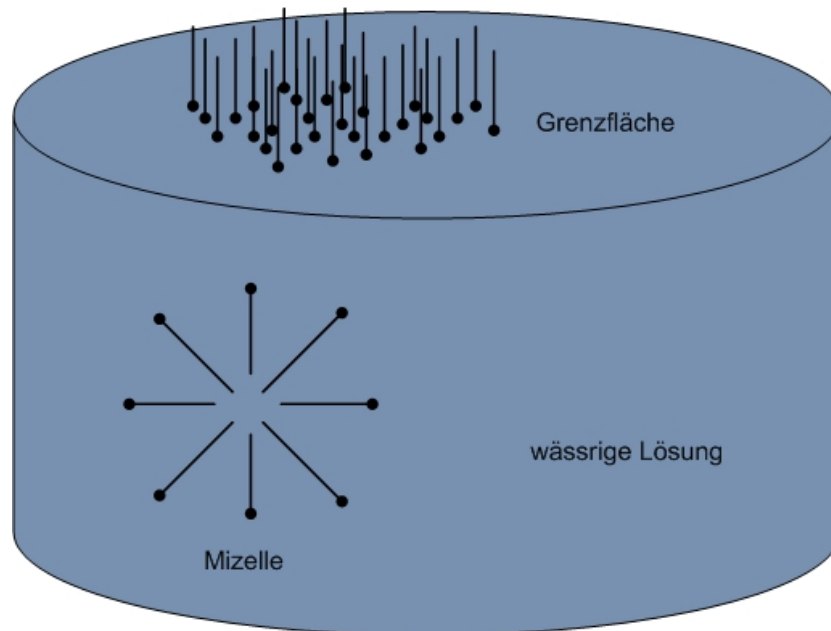


Abbildung 2.2: Schema der Koexistenz einer Gibbs-Monolage mit einer mizellaren Lösung oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration. Jede Mizelle besteht aus einzelnen ionischen Surfactanten, die sich so anordnen, dass ihre hydrophoben Enden von der wässrigen Umgebung abgeschirmt werden.

kritische Mizellenkonzentration Die kritische Mizellenkonzentration (cmc) definiert diejenige Konzentration von löslichen Surfactanten, bei der die Grenzfläche gesättigt ist. Ab dieser Konzentration werden keine weiteren Surfactanten mehr an der Grenzfläche adsorbiert, statt dessen bilden die Surfactanten kugelförmige Gebilde, sogenannte Mizellen, im Flüssigkeitsvolumen um die Energie zu minimieren (Abbildung: 2.2).

Viskosität Man betrachte zwei Platten mit der Fläche A , die im Abstand x zueinander angeordnet sind. Zwischen ihnen befindet sich eine Flüssigkeit, die an beiden Platten haftet. Nun stellt man sich vor, dass die Flüssigkeit in Schichten parallel zu den Platten unterteilt ist. Bewegt man Platte 2 mit der Geschwindigkeit v parallel zu Platte 1, dann bewegt sich die unmittel-

bar benachbarte Schicht, aufgrund der Haftreibung ebenfalls mit der Geschwindigkeit v . Da Platte 1 nicht bewegt wird, ruht auch die ihr direkt benachbarte Schicht. Offensichtlich gibt es in der Flüssigkeit einen Geschwindigkeitsgradienten $\frac{dv}{dz}$, den man folgendermaßen erklären kann: Die oberste Schicht, die an Platte 2 haftet, übt eine Tangentialkraft auf die darunterliegende Schicht aus, die sich daraufhin mit der Geschwindigkeit $v_1 < v$ bewegt. Diese Schicht übt wiederum eine Tangentialkraft auf die unter ihr liegende Schicht aus, die sich daraufhin mit der Geschwindigkeit $v_2 < v_1$ bewegt. Experimentell kann man zeigen, dass für die Kraft F , die benötigt

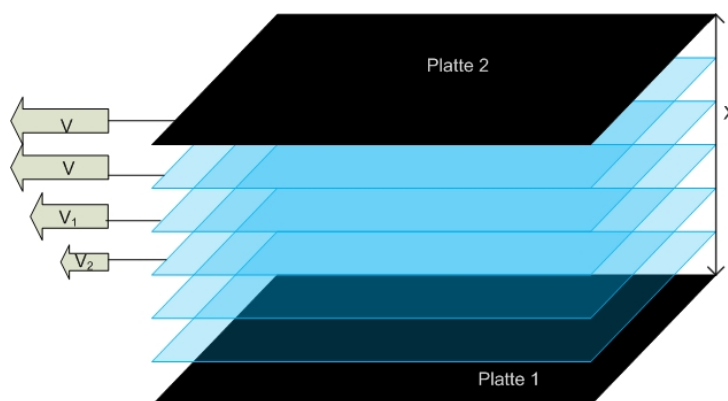


Abbildung 2.3: Darstellung des sich aufgrund einer Scherspannung einstellenden Geschwindigkeitsprofils: Die obere Platte wird mit der Geschwindigkeit v verschoben. Aufgrund der Viskosität bewegen sich die darunter liegenden Schichten ebenfalls, allerdings nimmt die Geschwindigkeit mit dem Abstand von der Platte ab.

wird um Platte 2 zu bewegen, gilt:

$$F \sim \frac{Av}{x} \quad (2.1)$$

Hieraus erhält man die Bestimmungsgleichung für die dynamische Viskosität η als Proportionalitätskonstante:

$$\eta = \frac{F x}{A v} \quad ; \quad [\eta] = 1 \text{ N s m}^{-2} \quad (2.2)$$

Ein Stoff hat also die Viskosität 1 N s m^{-2} , wenn bei einer Größe der Platten von 1 m^2 und einem Plattenabstand von 1 m eine Kraft von 1 N benötigt

wird, um die Platten mit einer Geschwindigkeit von 1 m s^{-1} gegeneinander zu verschieben.

Ist die Viskosität η unabhängig von der Geschwindigkeit v , so wird die Flüssigkeit als Newtonsche Flüssigkeit bezeichnet. Für diese Flüssigkeiten stellt sich ein lineares Geschwindigkeitsprofil ein. Ist η abhängig von v , so bezeichnet man die Flüssigkeit als nicht-newtonsch.

Oberflächenscherviskosität Man betrachte ein einfaches Scherfeld, das an eine planare fluide Grenzschicht angelegt wird. Entlang der linearen Grenzen des Oberflächenelementes wirkt eine Nettokraft durch die Oberflächendruckkomponente P_{xy}^s (Abbildung: 2.4).

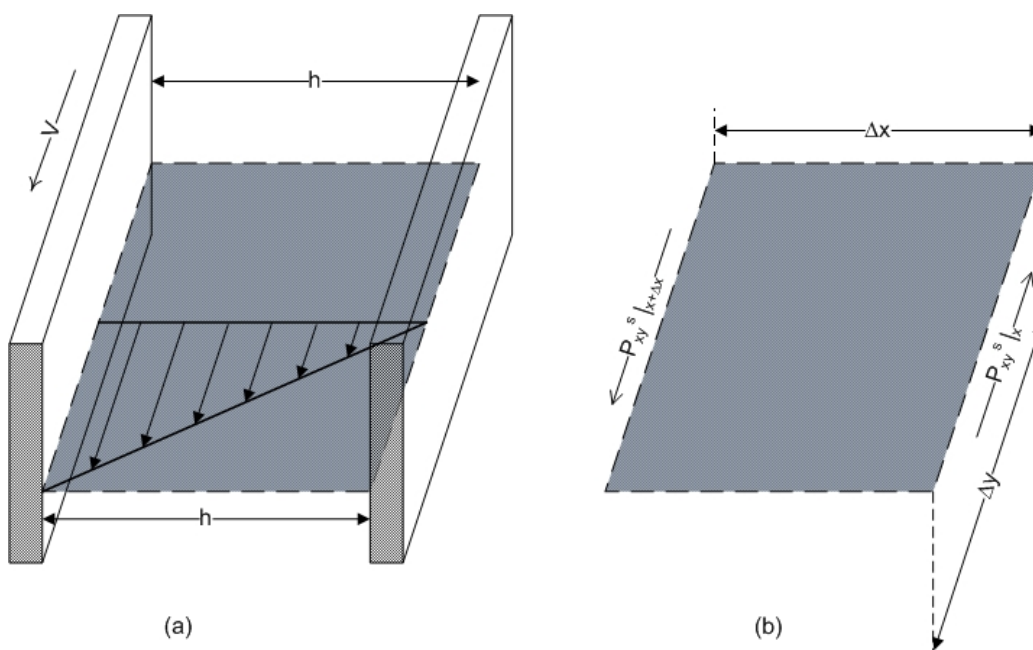


Abbildung 2.4: (a) Grenzflächenscherfeld das an eine planare, fluide Grenzfläche durch die Bewegung der linken Wand angelegt wird. (b) Kräfte die auf ein differentielles Oberflächenelement $\Delta x \Delta y$ einwirken

In Abwesenheit von externen Kräften kann man die wirkende Kraft schreiben als:

$$(P_{xy}^s|_{x+\Delta x} - P_{xy}^s|_x) \Delta y = 0 \quad (2.3)$$

Die Einheit von P_{xy}^s ist hier Kraft pro Länge (N m^{-1}). Nun teilt man Gleichung 2.3 durch das Flächenelement $\Delta x \Delta y$ und lässt dieses immer kleiner werden, analog zum dreidimensionalen Kontinuumsansatz. Man erhält die Differentialgleichung

$$\frac{\partial P_{xy}^s}{\partial x} = 0 \quad (2.4)$$

die das Gleichgewicht der linearen Grenzflächenmomente eines hochviskosen, unlöslichen Monolayers unter einer einfachen Scherbewegung beschreibt.

Man möchte ausserdem eine konstitutive Beziehung zwischen dem Grenzflächendrucktensor P_{ij}^s und der Rate der Oberflächenscherrung S_{ij}^0 , hier gegeben durch:

$$S_{xy}^0 = \frac{\partial v_y^0}{\partial x} \quad (2.5)$$

erhalten. In den meisten Fällen besteht diese konstitutive Beziehung aus einer einfachen Proportionalität zwischen Grenzflächenscherspannung und Grenzflächenscherrate:

$$P_{xy}^s = \eta^s \frac{\partial v_y^0}{\partial x} \quad (2.6)$$

Damit ist η^s , die Oberflächenscherviskosität, ebenfalls als Proportionalitätskonstante definiert.

Die Oberflächenscherviskosität ist die am ausführlichsten untersuchte rheologische Eigenschaft von Grenzflächen mit adsorbierten Surfactanten. Sie beeinflusst nicht nur das Fließverhalten der Grenzschicht, sondern auch das der sie umgebenden Volumina.

Für eine reine Grenzschicht ist die Oberflächenscherviskosität zu vernachlässigen. Sie nimmt mit steigender Konzentration von adsorbierten Molekülen monoton zu, bis die kritische Mizellenkonzentration (cmc) erreicht ist (Abbildung: 2.5).

Oberflächenspannung Die Oberflächen- oder Grenzflächenspannung ist die Ursache für viele verschiedene physikalische Effekte. Sie ist verantwortlich dafür, dass Tropfen, ohne das Wirken äußerer Kräfte, die Form einer Kugel annehmen oder auch dafür, dass Flüssigkeiten in engen Kapillaren nach

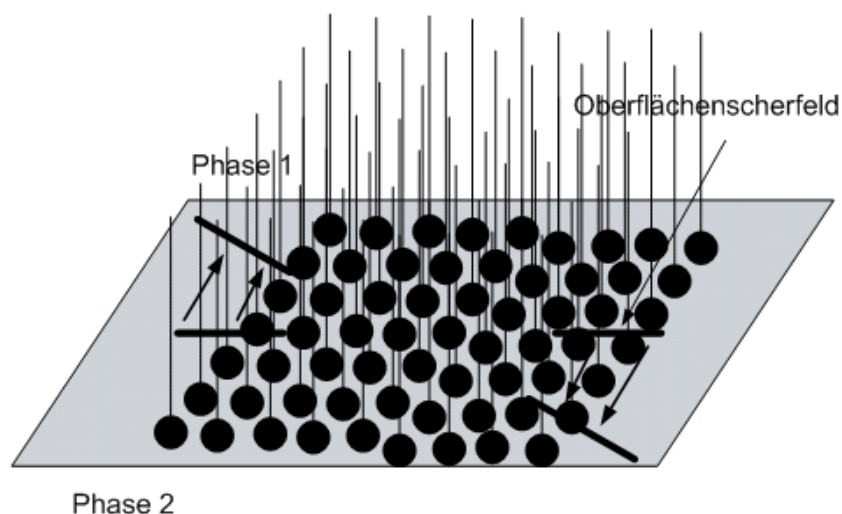


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung einer Monolage aus Surfactanten, mit einem hydrophilen Kopf und einem hydrophoben Schwanz, an einer Phasengrenzfläche, auf die ein Oberflächenscherfeld einwirkt. Eine zusätzliche viskose Scherspannung tritt in der Umgebung der Grenzfläche auf, da dort die Surfactanten gesichert werden. Sie ist abhängig von den Konzentrationen der Moleküle in den beiden Phasen.

oben steigen. Auch die Grenzflächenturbulenz, Rayleighinstabilitäten und das Verschmelzen von Flüssigkeitstropfen werden von der Grenzflächenspannung beeinflusst.

Zur Definition der Grenzflächenspannung stellt man sich eine Scheibe vor mit Umfang C und zu vernachlässigender Dicke in einer planaren flüssigen Grenzschicht. Entlang eines differentiellen Linienelementes dC des Umfangs wirkt eine Kraft dF^s in der Ebene der Grenzfläche nach außen, die von der umgebenden Flüssigkeitsschicht verursacht wird (Abbildung: 2.6(a)). Diese Kontaktkraft kann man durch folgende Formel beschreiben:

$$dF^s = \sigma dC \quad (2.7)$$

wobei σ die Grenzflächenspannung ist.

Die physikalischen Einheiten von Gleichung 2.7 zeigen, dass man die Grenzflächenspannung als Kraft pro Länge (N m^{-1}) definieren kann, die innerhalb

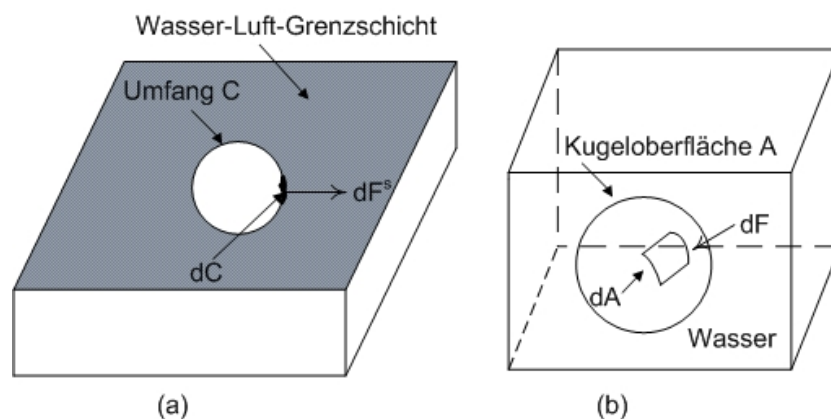


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung zum Vergleich zwischen Oberflächenspannung und hydrostatischem Druck: (a) Die Zugkraft dF^s wirkt auf das differentielle Linienelement dC innerhalb einer flüssigen Grenzschicht. Diese zweidimensionale Kraft resultiert aus der Oberflächenspannung σ . (b) Das dreidimensionale Analogon zur Oberflächenspannung ist der hydrostatische Druck p , der, als dreidimensionaler Komprimierungsdruck (Kraft pro Einheitsfläche), durch die komprimierende Kraft dF auf ein differentielles Flächenelement dA , innerhalb der Flüssigkeit, wirkt.

einer (makroskaligen) Grenzschicht wirkt.

Somit ist die Grenzflächenspannung das zweidimensionale Analogon des dreidimensionalen hydrostatischen Druckes p mit:

$$dF = p dA \quad (2.8)$$

(Abbildung: 2.6(b)).

Interessanterweise nimmt die Oberflächenspannung durch Zugabe von grenzflächenaktiven Substanzen im Normalfall ab. Diese Absenkung der Oberflächenspannung kann man als das Grenzflächenanalogon des osmotischen Druckes betrachten, der durch die Gegenwart eines gelösten Stoffes in einem Flüssigkeitsvolumen verursacht wird.

Nach der Gleichung von van't Hoff muss eine verdünnte Lösung im Gleichgewicht mit dem reinen Lösungsmittel, die durch eine semipermeable Wand

getrennt sind, eine Nettokraft auf Seiten der Lösung aufrechterhalten:

$$\Pi = p - p_0 = k_B T x \quad (2.9)$$

Π ist der osmotische Druck, p_0 der hydrostatische Druck des reinen Lösungsmittels, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur in Kelvin und x die Anzahldichte pro Volumen der Moleküle des gelösten Stoffes.

Dieser osmotische Druck hält die Lösungsmittelmoleküle davon ab, die semipermeable Membran zu durchqueren und dadurch die Lösung zu verdünnen.

Analog dazu verursacht eine verdünnte Schicht von adsorbierten Surfactanten an einer Grenzfläche eine Absenkung der Grenzflächenspannung:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = k_B T x^s \quad (2.10)$$

π ist der sogenannte Oberflächendruck, σ_0 die Grenzflächenspannung ohne Surfactanten und x^s die Anzahldichte pro Fläche der Moleküle des gelösten Stoffes.

Gleichung 2.10 gilt exakt nur für den Limes $x^s \rightarrow 0$.

Monolage Der Begriff Monolage (engl.: monolayer) bezeichnet, abhängig vom Fachgebiet, eine Schicht von Atomen, Molekülen oder Zellen auf einer Oberfläche, wobei die Schichthöhe nur ein Atom, ein Molekül oder eine Zelle beträgt. Es liegen in der Monolage demnach keine gleichen Atome oder Moleküle übereinander. In dieser Diplomarbeit wird mit dem Begriff Monolage immer eine Schicht von Molekülen auf einer wässrigen Subphase bezeichnet.

Man unterscheidet grundsätzlich zwischen zwei verschiedenen Arten von Monolagen:

Eine Langmuirmonolage besteht aus einer Molekülschicht unlöslichen organischen Materials, das auf eine wässrige Subphase aufgebracht wird.

Herkömmlicherweise benutzt man für die Herstellung von Langmuirmonolagen amphiphile Materialien, die eine hydrophile Kopfgruppe und einen hydrophoben Schwanz besitzen. Seit den 1980ern wird aber auch eine große Anzahl von anderen Materialien eingesetzt, um Langmuirmonolagen herzustellen, wie z.B. Makromoleküle und Polymere.

Eine Gibbsmonolage besteht aus einem Material, das in einer der Phasen löslich ist, die durch die Grenzschicht, auf der die Monolage sich formt, getrennt werden.

Phasen von Monolagen Eine Langmuirmonolage kann komprimiert oder expandiert werden, in dem man die ihr zur Verfügung stehende Fläche, mit einer beweglichen Barriere in einer Langmuirfilmwaage, verändert. Misst man die Oberflächenspannung während der Komprimierung, erhält man eine Komprimierungsisotherme. Diese Isotherme zeigt die Veränderung des Oberflächendruckes

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (2.11)$$

wobei σ_0 die Oberflächenspannung der Grenzfläche ist, bevor sich die Monolage formt, mit der Fläche (dem Inversen der Oberflächenkonzentration Γ^{-1}).

Das dreidimensionale Analogon ist die Druck-Volumen-Isotherme.

Es können verschiedene zweidimensionale Phasen identifiziert werden, die jeweils durch einen Phasenübergang getrennt sind. Während des Phasenüberganges ändert sich der Grenzflächendruck nicht, die Fläche ändert sich jedoch, so wie sich während eines dreidimensionalen Phasenüberganges das Volumen ändert und der Druck konstant bleibt.

Die zweidimensionalen Phasen, die mit zunehmendem Druck auftreten, sind:

- Zweidimensionales Gas: Es gibt nur einige wenige Moleküle pro Einheitsfläche, die kaum interagieren, deshalb kann eine analoge Zustandsgleichung wie im dreidimensionalen Fall (Gesetz des idealen Gases) verwendet werden:

$$\pi F = RT \quad (2.12)$$

wobei F die Fläche pro Molekül ist. Mit zunehmendem Oberflächendruck werden kompliziertere Gleichungen benötigt (van-der-Waals-Gleichung, Virial-Entwicklung ...)

- flüssig expandiert
- flüssig komprimiert

- fest

Wenn die Fläche nach Erreichen der festen Phase weiter komprimiert wird, bricht die Monolage. Es bilden sich lösliche Aggregate und Multilagen. Gibbsmonolagen folgen ebenfalls Zustandsgleichungen, die man aus Gibbsisothermen ableiten kann.

Für stark verdünnte Lösungen erhält man wiederum eine Gleichung analog zur Gleichung für das ideale Gas $\pi = \Gamma R T$

Boussinesqzahl Die Boussinesqzahl B ist eine dimensionslose Zahl, die das Verhältnis zwischen Oberflächenviskosität und Volumenviskosität, multipliziert mit der charakteristischen Länge, angibt. Je größer B ist, desto mehr dominieren die Oberflächeneffekte.

$$B = \frac{\eta^s}{\eta^b \times l} \quad (2.13)$$

Reynoldszahl Die Reynoldszahl ist eine dimensionslose Kennzahl, die das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften darstellt. Für eine ideale Flüssigkeit ohne Viskosität ist das Verhältnis unendlich.

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta^b} \quad (2.14)$$

ρ ist die Dichte der Flüssigkeit, v die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit gegenüber dem Körper, d der Strömungsdurchmesser des Gegenstandes. Bei Strömungskörpern ist die Bezugslänge die Länge des Körpers in Strömungsrichtung. Bei Widerstandskörpern die Breite oder Höhe quer zur Strömungsrichtung. η^b bezeichnet die dynamische Viskosität der Flüssigkeit.

Newtonsche Flüssigkeit In newtonschen Flüssigkeiten ist die Scherspannung τ proportional zur Schergeschwindigkeit:

$$\tau = \eta^b \frac{du}{dy} \quad (2.15)$$

u ist die Strömungsgeschwindigkeit parallel zur Wand und y die Ortskoordinate normal zur Wand. η^b ist die dynamische Viskosität.

Langmuirtrog Um die Oberflächenkonzentration einer Monolage von Surfactanten zu verändern, hat man zwei Möglichkeiten:

Entweder verändert man die Anzahl der Moleküle auf der Oberfläche c^s , oder man ändert die der Monolage zur Verfügung stehende Fläche A .

Die Änderung der Oberfläche kann viel einfacher mit einer konstanten Änderungsrate durchgeführt werden, als dies bei der Änderung der Anzahl der Moleküle möglich wäre. Im Experiment nutzt man dazu einen flachen, temperierbaren Teflontrog, der mit Wasser gefüllt ist, mit einer beweglichen Barriere auf Höhe der Flüssigkeitsoberfläche. Nach seinem Erfinder wird diese Art von Trog oft als Langmuirtrog bezeichnet. Durch verschieben der beweglichen Barriere wird die den Molekülen zur Verfügung stehende Fläche verändert. Normalerweise beginnt man seine Messungen mit einer niedrigen Oberflächenkonzentration und verkleinert dann die Fläche des Films, so dass die Moleküle zusammengeschoben werden.

Druck-Flächen-Isotherme Der Oberflächendruck π hängt von der Oberflächenkonzentration der Surfactanten, der Temperatur und den intrinsischen Eigenschaften der filmbildenden Moleküle ab. Indem man die Fläche pro Molekül A_M durch Kompression der Grenzschicht bei konstanter Temperatur kontinuierlich verringert und dabei den Oberflächendruck misst, erhält man die Druck-Flächen-Isotherme (π -A-Isotherme). Das dreidimensionale Analogon zur π -A-Isotherme ist die p-V-Isotherme. Die x-Achse wird zweckmäßigerweise in Einheiten der pro Molekül zur Verfügung stehenden Fläche A_M angegeben. Die Fläche A_M berechnet man, indem man die der Langmuir-Monolage zur Verfügung stehende Fläche A durch die Anzahl der aufgetragenen Moleküle teilt.

$$A_M = \frac{A}{N} = \frac{A M}{N_A c V} \quad (2.16)$$

Hier ist M die molare Masse der filmbildenden Moleküle, N_A die Avogadrokonstante, c die Konzentration der aufgetragenen Moleküle und V das Volumen der Lösung.

Die Druck-Flächen-Isothermen können sehr unterschiedliche Formen haben. Neben den Unterschieden, die zwischen verschiedenen Substanzen auftreten, können die Isothermen verschiedene Kurvenäste mit unterschied-

lichen Steigungen und Krümmungen aufweisen. Die auftretenden charakteristischen Änderungen in der Steigung der π -A-Isotherme zeigen die auftretenden Phasenübergänge auf, die den unterschiedlichen morphologischen Strukturen in der Langmuir-Monolage zugeordnet sind.

Durch die Messung der π -A-Isotherme können die folgenden Parameter bestimmt werden:

- Die Lage der Phasenübergänge der Langmuir-Monolage.
- Die Fläche pro Molekül innerhalb einer Phase. Abhängig von ihrer tertiären (dreidimensionalen) Struktur beanspruchen verschiedene Moleküle unterschiedlich viel Platz. Kettenförmige, unverzweigte Moleküle beanspruchen weniger Platz auf der Grenzfläche als kugelförmige Moleküle. Die Fläche pro Molekül wird durch Extrapolation des Stückes der π -A-Isothermen mit der höchsten Steigung auf die x-Achse bestimmt. Mit diesem Wissen kann man Rückschlüsse auf die molekulare Anordnung der Moleküle innerhalb der Langmuir-Monolage ziehen.
- Die Höhe des Kollapsdruckes π_c . Der Kollapsdruck ist der höchste erreichbare Oberflächendruck für die jeweilige Monolage. Wird die Monolage über den Kollapsdruck hinaus komprimiert, so zerbricht sie und die Moleküle schieben sich übereinander. Dadurch entsteht eine Multilage (siehe Abbildung: 2.7).

Nicht alle Langmuirmonolagen weisen auch alle Phasen der idealisierten π -A-Isotherme aus Abbildung 2.7 auf. Besonders die feste/kondensierte Phase ist nur selten zu beobachten. Meist liegt der Kollapsdruck π_c im Bereich der flüssig kondensierten Phase.

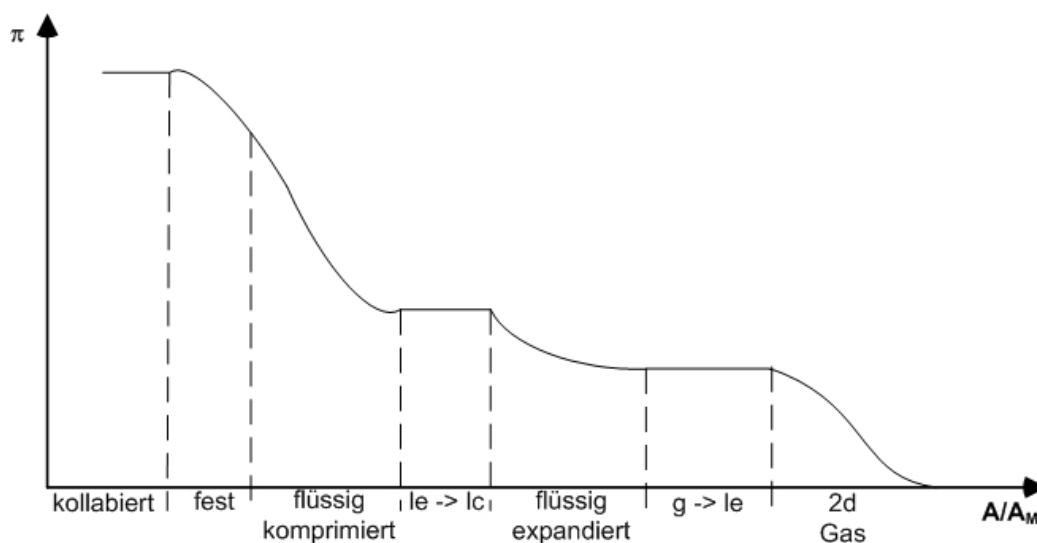


Abbildung 2.7: Die Abbildung zeigt eine idealisierte π - A -Isotherme einer Langmuir-Monolage an der Wasser-Luft-Grenzfläche bei konstanter Temperatur. In der Abbildung sind die verschiedenen zweidimensionalen Phasen 2d Gas, flüssig expandiert, flüssig komprimiert und fest, sowie die entsprechenden Phasenübergänge, eingezeichnet.

2.2 Hydrodynamische Gleichungen des Magnetna-delrheometers

Die Theorie für die Messung der Scherviskosität ist der Hydrodynamik zuzuordnen. Deshalb benutzt man die Navier-Stokes-Gleichungen als Startpunkt für alle weiteren Überlegungen.

Im betrachteten System treten nur Drücke in der Größenordnung des Normaldruckes auf, deshalb kann man hier von den inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichungen ausgehen. Da die Reynoldszahl hier sehr viel kleiner als eins ist, kann als eine weitere Vereinfachung der Trägheitsterm in den inkompressiblen Navier-Stokes-Gleichungen weggelassen werden. Diese Näherung ist in der Literatur unter dem Namen Stokes-Gleichungen bekannt:

$$\vec{0} = -\nabla p + \eta^b \nabla^2 \vec{v} + \vec{f}_{\text{ext}} \quad (2.17)$$

$$0 = \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \tag{2.18}$$

In Gleichung 2.17 steht p für den hydrodynamischen Druck, η^b ist die Scher-
viskosität, \vec{v} die Geschwindigkeit und \vec{f}_{ext} die an dem System anliegende externe
Kraftdichte.

Die Kontinuitätsgleichung vereinfacht sich für den hier geltenden Spezialfall einer
isotropen, inkompressiblen Newtonschen Flüssigkeit zur Divergenzfreiheit des
Systems, beschrieben in Gleichung 2.18.

Unter Annahme einer externen Punktkraft $\vec{f}_{\text{ext}} = \vec{F} \delta^d(\vec{x})$ ist die Lösung dieses partiellen
Differentialgleichungssystems in d Dimensionen ($d > 2$) gegeben durch:

$$\vec{v}(\vec{x}) = \frac{x^{2-d} \Gamma(\frac{d}{2})}{4 \pi^{\frac{d}{2}} (d-2) \eta} \left[\mathbb{1} + (d-2) \frac{\vec{x} \vec{x}}{x^2} \right] \cdot \vec{F} \tag{2.19}$$

Anhand von Gleichung 2.19 erkennt man, dass die Geschwindigkeit v mit der
Entfernung von der Punktkraft wie x^{2-d} abfällt. Im dreidimensionalen Fall fällt
die Geschwindigkeit also wie x^{-1} mit der Entfernung ab.

Betrachtet man allerdings ein zweidimensionales System, so fällt die Geschwin-
digkeit überhaupt nicht ab! Dieses Problem in der Stokesgleichung, das in der
Navier-Stokes-Gleichung nicht auftritt, nennt man Stokes-Paradoxon.

In dem von mir betrachteten System tritt dieses Problem nicht auf, da es sich hier
um ein gekoppeltes System aus den beiden dreidimensionalen Phasen und der
zweidimensionalen Grenzschicht handelt (Abbildung 2.8). Außerdem betrachtet
man hier eine Rotationsbewegung, keine Translationsbewegung. Im Einzelnen hat

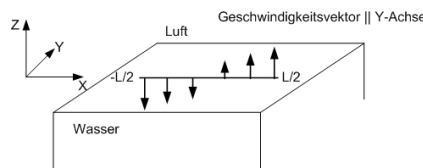


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des gekoppelten Systems bestehend
aus dem Wasservolumen, der Wasser-Luft-Grenzschicht bei $z = 0$
und dem Luftvolumen. Die Magnetnadel und das an der Nadel
vorliegende Geschwindigkeitsprofil $v_y(x) = \omega x$ sind ebenfalls
eingezeichnet.

man also die Stokesgleichungen in drei Dimensionen:

$$0 = \nabla \cdot \vec{v} \tag{2.20}$$

$$\vec{0} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{v} + \vec{f}_{\text{ext}}^{3d} \quad (2.21)$$

und in zwei Dimensionen:

$$0 = \nabla_s \cdot \vec{v}_s \quad (2.22)$$

$$\vec{0} = -\nabla_s \sigma + \eta_s \nabla_s^2 \vec{v}_s + \vec{f}_{\text{ext}}^{2d} \quad (2.23)$$

$$\vec{f}_{\text{ext}}^{2d} = \overleftrightarrow{\sigma}_{\text{Wasser}}^{3d} \cdot \vec{n}_{\text{Wasser}} + \overleftrightarrow{\sigma}_{\text{Luft}}^{3d} \cdot \vec{n}_{\text{Luft}} + \vec{f}_{\text{ext}}^{2d, \text{andere}} \quad (2.24)$$

Hier ist $\overleftrightarrow{\sigma}^{3d}$ der dynamische Spannungstensor des Wassers bzw. der Luft in drei Dimensionen und ist gegeben durch

$$\overleftrightarrow{\sigma}^{3d} = \eta [\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^t] \quad (2.25)$$

Damit erhält man:

$$\overleftrightarrow{\sigma}_{\text{Wasser}}^{3d} \cdot \vec{n}_{\text{Wasser}} = -\eta \frac{\partial}{\partial z} \vec{v}_{\text{Wasser}} \quad \text{und} \quad \overleftrightarrow{\sigma}_{\text{Luft}}^{3d} \cdot \vec{n}_{\text{Luft}} = \eta \frac{\partial}{\partial z} \vec{v}_{\text{Luft}} \quad (2.26)$$

Da die Scherviskosität der Luft um Größenordnungen kleiner ist als diejenige des Wassers kann man sie in den folgenden Rechnungen vernachlässigen. Das zu lösende Gleichungssystem lautet also:

$$0 = \nabla \cdot \vec{v} \quad ; \quad \vec{0} = -\nabla \vec{p} + \eta \nabla^2 \vec{v} + \vec{f}_{\text{ext}}^{3d} \quad (2.27)$$

$$0 = \nabla_s \cdot \vec{v}_s \quad ; \quad \vec{0} = -\nabla_s \sigma + \eta_s \nabla_s^2 \vec{v}_s - \eta \frac{\partial}{\partial z} \vec{v}_{\text{Wasser}} + \vec{f}_{\text{ext}}^{2d} \quad (2.28)$$

Der Term $-\eta \frac{\partial}{\partial z} \vec{v}_{\text{Wasser}}$ beschreibt den Einfluß des Wassers auf die Grenzschicht. Unter der Annahme eines eindimensionalen scherenen Objektes (Nanodraht) kann man diese Gleichungen lösen. Um eine eindeutige Lösung zu erhalten, benötigt man außerdem noch Randbedingungen. Für das betrachtete System sind sie denkbar einfach: Entlang des Randes des Nanodrahtes ist die Geschwindigkeit proportional zum Abstand vom Rotationszentrum:

$$\vec{v} \propto \vec{\omega} \times \vec{r} \quad \text{für} \quad z = 0 \quad \text{und} \quad -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2} \quad (2.29)$$

und im Unendlichen fällt die Geschwindigkeit auf Null ab:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \vec{v} = \vec{0} \quad (2.30)$$

Die Lösung des Systems für die rotierende, unendlich dünne Magnetnadel führt auf die Integralgleichung

$$\omega x = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} d x' O(x - x') \tau(x') \quad \forall -\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2} \quad (2.31)$$

mit dem Oseentensor

$$O(x - x') = \frac{d}{d|x - x'|} \left[H_1 \left(\frac{|x - x'|}{BL} \right) - N_1 \left(\frac{|x - x'|}{BL} \right) - \frac{2BL}{\pi} \right] \frac{|x - x'|}{4(\eta_1^b + \eta_2^b)} \quad (2.32)$$

In dieser Gleichung bezeichnen $H_1(z)$ und $N_1(z)$ die Struvefunktion beziehungsweise die Neumannsche Funktion erster Ordnung. $\tau(x)$ bezeichnet die eindimensionale Kraftdichte, die an der Magnetnadel angreift, um sie mit der Frequenz ω zu drehen. Das an der Magnetnadel angreifende Drehmoment erhält man durch Integration der Drehmomentdichte $x' \tau(x')$ über die Länge der Nadel.

$$T = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} d x' \tau(x') \quad (2.33)$$

Das Drehmoment kann geschrieben werden als

$$T = (\eta_1 + \eta_2) l^3 \omega f^s(B) \quad (2.34)$$

wobei $f^s(B)$ den dimensionslosen Rotationsreibungskoeffizienten der Nadel bezeichnet. Die funktionelle Abhängigkeit des Rotationsreibungskoeffizienten von der Boussinesqzahl B wird in Kapitel 4 besprochen.

Kapitel 3

Versuchsaufbau

Um den in Kapitel 1, Abbildung: 1.1 schematisch dargestellten Aufbau zur Messung der Oberflächenscherviskosität zu realisieren, beziehe ich verschiedene Überlegungen mit ein:

- Die Stärke des Magnetfeldes ist proportional zur Größe der Spulen, die durch den zur Verfügung stehenden Platz begrenzt ist. Mit zunehmender Stromstärke wird das Magnetfeld ebenfalls verstärkt, man produziert damit allerdings auch mehr Abwärme. Deshalb verwende ich in diesem Aufbau selbstentworfene, wassergekühlte Spulen, die in der universitätseigenen Werkstatt hergestellt wurden (Abbildung: 3.1): Wasser mit einer Temperatur von 12 °C wird mit einem Druck von 1 bar durch die Spulen gepumpt. Diese Wasserkühlung ist für die verwendeten Feldstärken ausreichend um die Temperatur über einen Zeitraum von Stunden konstant zu halten. Der Abstand zwischen Spule und Probe spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle für den Aufbau, da die magnetische Feldstärke proportional zur Distanz zwischen Spule und Probe abfällt.

$$H \propto \frac{1}{r} \quad (3.1)$$

Der Abstand ist deshalb so klein wie möglich zu wählen.

- Die Größe des Langmuirtroges und damit der zu betrachtenden Oberfläche ist im Hinblick auf mehrere Faktoren zu wählen: Zum einen muss der Langmuirtrog groß genug sein, um dem Objektiv ausreichend Bewegungsspiel-

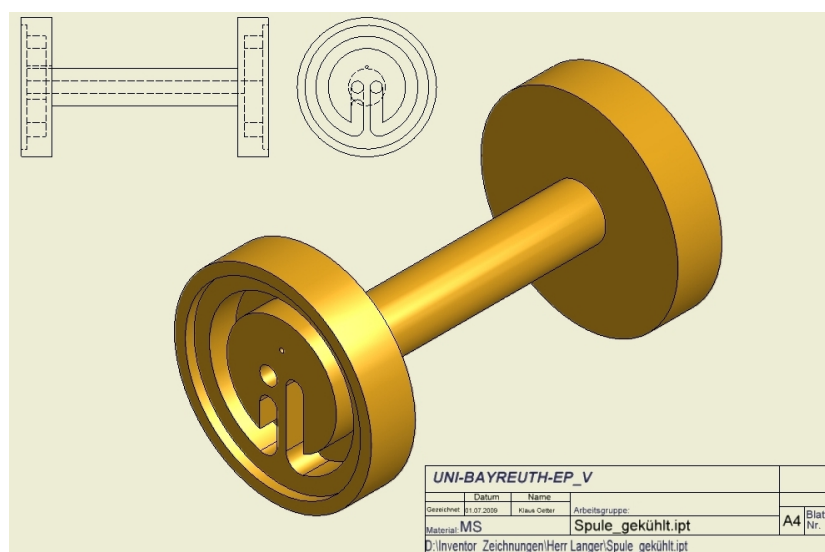


Abbildung 3.1: Konstruktionszeichnung der wassergekühlten Spule inklusive Seitenansicht und Draufsicht

raum zu geben, damit man mehrere Teilausschnitte der Oberfläche betrachten kann, da man nicht vorhersagen kann, an welchem Ort auf der Oberfläche sich der Nickelnanodraht befindet. Andererseits sollte das Probenvolumen möglichst klein sein, so dass die auftretende Drift minimiert wird. Da die Drift auch sehr stark von der vertikalen Ausdehnung des Probenvolumens abhängt, achte ich beim Befüllen des Troges darauf, diesen nur so weit mit Wasser zu Befüllen, dass gerade der Boden bedeckt ist. So stelle ich sicher, dass die Oberfläche bei minimaler Drift möglichst groß ist.

- Das Material für den Trog, sollte möglichst inert sein, damit kein Partikel-austausch zwischen Trog und zu messendem System stattfindet. Für meinen Aufbau habe ich mich deshalb für einen Teflontrog entschieden. Da ich ein Mikroskop im Durchlichtmodus benutze, muss die Bodenplatte meines Troges für optische Wellenlängen durchsichtig sein, weshalb ich eine Glasplatte als Bodenplatte benutze.

Abbildung: 3.2 zeigt schematisch die Seitenansicht und die Draufsicht meines Messaufbaus.

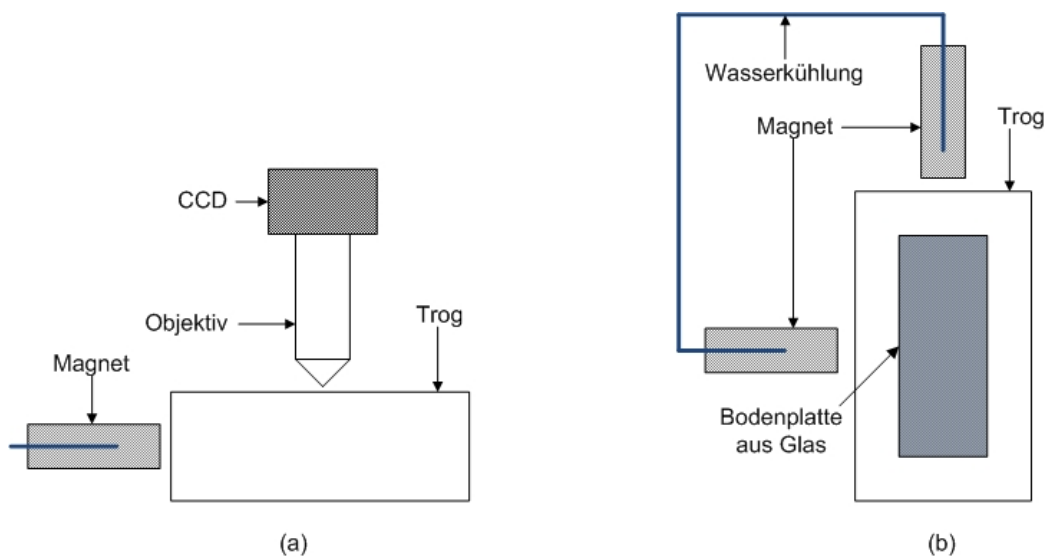


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Mikromagnetnadelrheometers: (a) Seitenansicht (b) Draufsicht

Die messtechnisch relevanten Details sind auf einer Fotografie nicht erkennbar, deshalb habe ich diese bewusst nicht eingefügt.

Kapitel 4

Messung der Oberflächenscherviskosität mit dem Magnetnadelrheometer

4.1 Präparation der Magnetnadeln

Für das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute Oberflächenscherviskositätsrheometer verwende ich Nickelnanodrähte als Magnetnadeln. Ihre Präparation wird in diesem Unterkapitel beschrieben. Wie man Nickelnanodrähte selbst herstellt und für die Messung präpariert, beschreibe ich in Anhang A.

Damit ich die Nickelnanodrähte auf die Wasser-Luft-Grenzschicht aufbringen kann, dürfen sie nicht in Wasser gelöst sein, da sie sonst sofort von der Oberfläche in die Subphase absinken. Deshalb halte ich die Nickelnanodrähte mit einem Magneten in dem Glasfläschchen fest in dem ich sie aufbewahre und entferne das überstehende Wasser mit einer Pipette (Abbildung 4.1). Das Glasfläschchen fülle ich anschließend mit Chloroform auf. Um eine möglichst reine Chloroformlösung zu erhalten und eventuell vorhandene Verschmutzungen zu entfernen, wiederhole ich den letzten Schritt zehn- bis zwanzigmal, indem ich zuerst den Magneten entferne und das Glasfläschchen für fünf Minuten in ein Ultraschallbad (Fisher Scientific FS20H) gebe, damit sich die Nanodrähte homogen verteilen. Danach sammle ich die Nanodrähte wieder mit dem Permanentmagneten am Boden des Glasfläschchens und entferne mit einer Pipette das überstehende Chloroform-

Wasser-Gemisch. Anschließend befülle ich das Fläschen wieder mit Chlorofom.

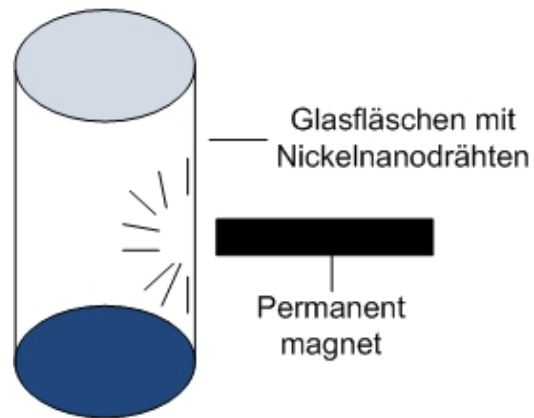


Abbildung 4.1: *Um die Nickelnanodrähte während des Austausches der Lösung nicht zu verlieren, halte ich sie mit einem Permanentmagneten im Glasfläschchen fest.*

4.2 Messung an Dipalmitoylphosphatidylcholin

4.2.1 Durchführung

Im Rahmen dieser Arbeit habe ich Messungen an Dipalmitoylphosphatidylcholin-Monolagen (DPPC, chemische Formel: $C_{40}H_{80}NO_8P$, Strukturformel siehe Abbildung: 4.2) an der Wasser-Luft-Grenzschicht durchgeführt. Für die Messungen

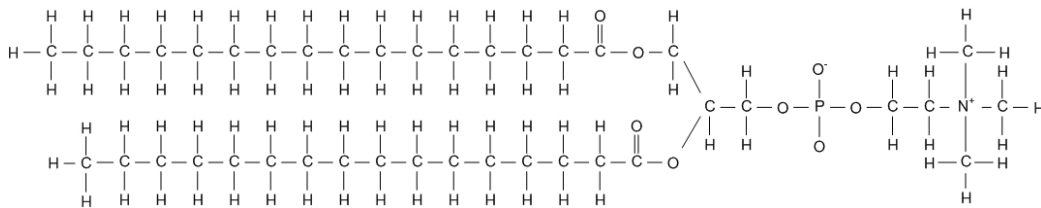


Abbildung 4.2: Strukturformel von Dipalmitoylphosphatidylcholin

reinige ich zuerst den Langmuirtrog mit Chloroform und wasche ihn anschließend so lange mit Reinstwasser (Millipore milliQ $18\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$), bis der Oberflächendruck π einen Wert von 0 mN m^{-1} erreicht. Den Oberflächendruck messe ich mit einem Wilhelmyplättchen aus Chromatografiepapier in einem Langmuirtrog (Nima 312D). Anschließend befülle ich den Trog mit Wasser, so dass gerade die gesamte Bodenfläche bedeckt ist. Nun bringe ich ca. $10\text{ }\mu\text{l}$ der Nickelnanodrahtlösung mit einer Pipette auf die Oberfläche auf. Dabei stelle ich sicher, dass die Flächenkonzentration der Nickelnanodrähte so niedrig ist, dass sie sich gegenseitig nicht beeinflussen und dennoch genügend Nickelnanodrähte für die Messung vorhanden sind. Nach einer Wartezeit von 30 min., um das Chloroform vollständig verdunsten zu lassen, messe ich erneut den Oberflächendruck mit dem Wilhelmyplättchen, um sicherzustellen, dass das gesamte Chloroform verdunstet ist.

Anschließend bringe ich DPPC, ebenfalls gelöst in Chloroform, mit einer Pipette auf die Wasseroberfläche auf. Daraufhin warte ich weitere 30 min., um auch hier das Chloroform verdunsten zu lassen. Nach der erneuten Messung des Oberflächendrucks, lege ich den Langmuirtrog unter das Mikroskop. Ich suche mit dem Objektiv die Grenzfläche, auf der sich die Monolage befindet, indem ich den Fokus entlang der z-Achse variere. Sobald ich die Grenzfläche gefunden habe, bringe ich einen einzelnen Nickelnanodraht, durch verschieben meines Troges in der x-y-Ebene, in die Bildmitte. Nun schalte ich das Orientierungsmagnetfeld ein

und anschließend starte ich die Videoaufnahme. Nach einigen Sekunden schalte ich das Orientierungsfeld ab und das dazu senkrecht stehende Messfeld ein (Abbildung: 4.3). Nachdem sich der Nickelnanodraht vollständig neu ausgerichtet hat, schalte ich das Messfeld aus und das ursprüngliche Orientierungsfeld wieder ein, so dass ich die Reorientierung des Nickelnanodrahtes in beide Richtungen messen kann. Die Rotation des Nickelnanodrahtes zeichne ich als Videodatei im

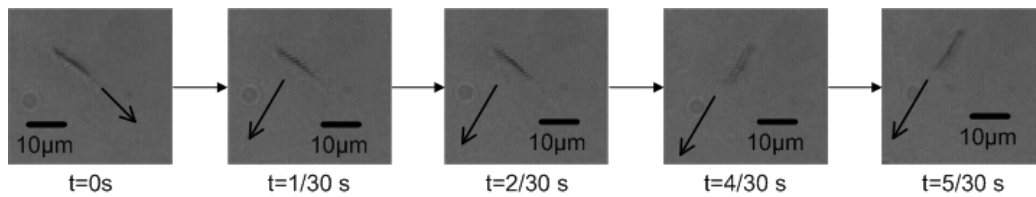


Abbildung 4.3: Einzelbildaufnahmen während der Reorientierung des Nickelnanodrahtes im externen Magnetfeld. Die Pfeile zeigen in Richtung des angelegten Magnetfeldes. Der gezeigte Nickelnanodraht hat eine Länge von $11,7 \mu\text{m}$

avi-Format auf. Dafür benutze ich eine CCD-Kamera (Leica DFC295), die über FireWire (IEEE 1394a) mit dem Computer verbunden ist. Für jeden gemessenen Oberflächendruck der DPPC-Monolage wiederhole ich die Messung mehrmals (sowohl an dem gleichen, als auch an verschiedenen Nanodrähten) und lasse den Nickelnanodraht jeweils in beide Richtungen rotieren. Damit stelle ich sich sicher, dass der Einfluss der Unregelmässigkeiten in den Magnetfeldern weitestgehend eliminiert wird.

4.2.2 Auswertung

Theoretische Grundlagen

Für die Auswertung der aufgezeichneten Daten macht man sich zu nutze, dass sich in dem betrachteten System das viskose Drehmoment T_{viskos} und das magnetische Drehmoment $T_{\text{magnetisch}}$ im Gleichgewicht befinden:

$$T_{\text{viskos}} + T_{\text{magnetisch}} = 0 \quad (4.1)$$

Die Reorientierung des Nickelnanodrahtes wird durch den zeitabhängigen Winkel $\varphi(t)$ zwischen der Längsachse des Nickelnanodrahtes und der im Laborsystem

fixierten x -Richtung, beschrieben, mit dessen Hilfe man die Reibungskraft auf den Nickelnanodraht berechnen kann.

Das Drehmoment auf einen starren Zylinder, repräsentiert durch den Nickelnanodraht, der Länge l und mit Durchmesser d , der mit einer Winkelgeschwindigkeit $\omega \equiv \dot{\varphi}$ in einem Flüssigkeitsvolumen der Viskosität η^b rotiert, wurde schon von Burgers [Bur38] im Jahre 1938 berechnet:

$$T = \frac{\frac{\pi}{3}}{\ln\left(\frac{2l}{d}\right) - 0,8} \eta^b l^3 \omega \quad (4.2)$$

Weil der Nickelnanodraht sich an der Wasser-Luft-Grenzschicht in einer Monolage befindet, nimmt man an, dass nur die Hälfte dieses Drehmomentes durch die Subphase, hier das Wasservolumen, wirkt und die andere Hälfte durch die Superphase, hier das Luftvolumen. Man nimmt also an, dass die untere Hälfte des Nickelnanodrahtes sich in der Subphase befindet und die obere Hälfte in der Superphase. Weiterhin nimmt man an, dass die Monolage keine Ausdehnung entlang der z -Achse besitzt. Die Marangonikräfte und die Oberflächenkräfte, die an der Grenzschicht wirken, ergeben wegen der Monolage zusätzliche Beiträge zum Drehmoment. Das gesamte viskose Drehmoment wird deshalb als Summe aus den Volumenbeiträgen und den Beiträgen der Grenzschicht genähert [DCFZ10]:

$$T_{\text{viskos}} = (f^s + f^b)(\eta_1^b + \eta_2^b)l^3 \omega \quad (4.3)$$

Für den Reibungskoeffizienten $f^b = T^b(2\eta^b l^3 \omega)^{-1}$ benutzt man die Hälfte des von Burgers berechneten Drehmomentes, dividiert durch $\eta l^3 \omega$. f^s ist der Oberflächenbeitrag (berechnet als eine Funktion der Boussinesqzahl B), η_1^b und η_2^b sind die Volumenviskositäten der beiden Phasen.

Die Volumenviskosität des Wassers wird durch die Surfactanten nicht verändert und deshalb ist $\eta_1^b = \eta_{\text{Wasser}} = 10^{-3} \text{ N s m}^{-2}$. Die Volumenviskosität der Luft ist sehr viel kleiner als die von Wasser und wird deshalb in allen meinen Messungen vernachlässigt, so dass gilt: $\eta_2^b = \eta_{\text{Luft}} = 0 \text{ N s m}^{-2}$.

Das durch das extern angelegte Magnetfeld erzeugte Drehmoment ist gegeben durch:

$$T_{\text{magnetisch}} = \mu_0 m H \sin(\varphi) \quad (4.4)$$

Somit kann man das insgesamt wirkende Drehmoment schreiben als:

$$\mu_0 m H \sin(\varphi) + (f_s + f_b)(\eta_1 + \eta_2)l^3 \dot{\varphi} = 0 \quad (4.5)$$

Damit wird die Ausrichtung des Nickelnanodrahtes vollständig durch den zeitabhängigen Orientierungswinkel $\varphi(t)$ beschrieben. Die Lösung für diese Gleichung ist gegeben durch:

$$\tan\left(\frac{\varphi(t) - \varphi_f}{2}\right) = \tan\left(\frac{\varphi_i - \varphi_f}{2}\right) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (4.6)$$

Hier ist φ_i der Winkel zwischen dem Nickelnanodraht und der x-Achse des Laborsystems beim Einschalten und φ_f der Winkel zwischen dem Magnetfeld und der x-Achse des Laborsystems. Die Relaxationszeit τ ist gegeben durch

$$\tau = \frac{f^r \eta l^3}{\mu_0 m H} \quad (4.7)$$

$f^r = f^s + f^b$ ist der dimensionslose Widerstandskoeffizient des Nickelnanodrahtes.

Der Anteil der Grenzschicht f^s wurde im Limes eines verschwindenden Durchmessers des Drahtes als Funktion von B berechnet [Fis04a]. Dabei stammt der asymptotische Wert für $B \rightarrow 0$ von den Marangonikräften, während sich die Beiträge der Oberflächenviskosität in den Werten für $B \rightarrow \infty$ zeigen.

Im Experiment wird der Winkel $\varphi(t)$ gemessen. Er ist definiert als der eingeschlossene Winkel zwischen der Längsachse des Nickelnanodrahtes und der x-Achse eines willkürlich definierten Laborkoordinatensystems (siehe Abbildung: 4.4), und beschreibt die Reorientierung des Nickelnanodrahtes im angelegten Magnetfeld vollständig. In einem $\tan\left(\frac{\varphi}{2}\right)(t)$ -Plot fitte ich meine Messdaten mit einer fallenden Exponentialfunktion und erhalte so den gesuchten Wert für τ . Mit diesem berechne ich mit Gleichung 4.7 den Wert von f^s , der von der Boussinesqzahl abhängt [Fis04a]. Aus dem theoretischen Zusammenhang zwischen dem dimensionslosen Reibungskoeffizienten f^s und der Boussinesqzahl B (Abbildung: 4.6) kann ich die Boussinesqzahl B aus dem experimentellen Wert für f^s bestimmen. Die Oberflächenscherviskosität η^s bestimme ich über

$$\eta^s = B \eta^b l \quad (4.8)$$

η^b ist die Volumenviskosität und l die Länge des Nickelnanodrahtes.

Durchführung

Die aufgenommenen Filmdateien im .avi-Format konvertiere ich mit Hilfe von VirtualDub (<http://www.virtualdub.org/>) in Bilder im jpg-Format. Aus diesen Bildern

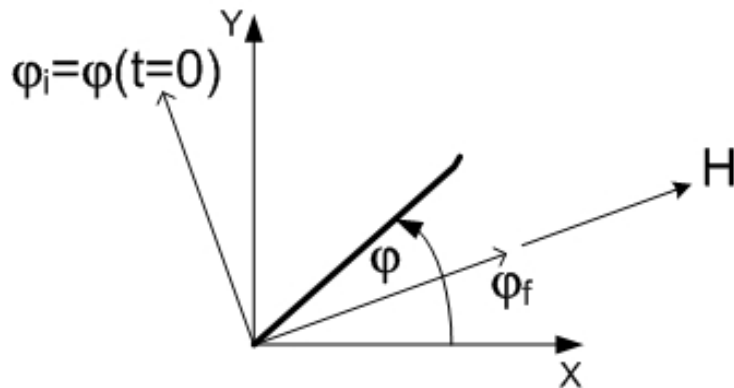


Abbildung 4.4: Definition des Winkels $\varphi(t)$ zwischen der Längsachse des Nanodrahts und der x -Achse des Laborsystems

wird anschließend unter Verwendung eines eigens dafür geschriebenen Plugins für das Bildbearbeitungsprogramm ImageJ (rsbweb.nih.gov/ij/) der Winkel des Nickelnanodrahtes bestimmt. Die so erhaltenen Winkel werden mit dem zugehörigen Bildnamen in einer .dat-Datei gespeichert. In Origin (www.originlab.de/) habe ich diese Daten anschließend in Formel 4.6 eingesetzt. Das Ergebnis plote ich in einem $t - \tan(\frac{\varphi}{2})$ -Diagramm und lege einen exponentieller Fit der Form

$$\tan\left(\frac{\varphi_i - \varphi_f}{2}\right) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

an die Daten an. τ ist hier der freie Parameter der bestimmt wird. Abbildung 4.5 zeigt die Messung der Reorientierung eines Nickelnanodrahtes des Durchmessers $d = 200 \text{ nm}$, der Länge $l = 14 \mu\text{m}$ und des magnetischen Momentes $m = 1,1 \times 10^{-8} \text{ A m}^2$ in einem Magnetfeld in einer Monolage von Dipalmitoylphosphatidylcholin bei den Oberflächendrücken $\pi_1 = 14,3 \text{ mN m}^{-1}$ und $\pi_2 = 38,8 \text{ mN m}^{-1}$. Beide Kurven relaxieren exponentiell, wie in Gleichung 4.6 beschrieben. Bei höheren Oberflächendrücken relaxiert die Nadel auf einer deutlich längeren Zeitskala, da die Oberflächenscherviskosität des Monolayers dort deutlich höher ist. Man erhält die Werte $\tau_1 = 4,6 \times 10^{-2} \text{ s}$ für $\pi_1 = 10,8 \text{ mN m}^{-1}$ und $\tau_2 = 2,45 \text{ s}$ für $\pi_2 = 38,8 \text{ mN m}^{-1}$. Man setzt τ in Formel 4.7 ein und erhält $f^s(B)$. Hieraus bestimmt man die Boussinesqzahl B mit Hilfe der Daten aus der Theorie von Fischer [Fis04a] (Abbildung: 4.6). Über $\eta^s = B\eta^b l$ habe ich dann die Oberflächenscherviskosität berechnet.

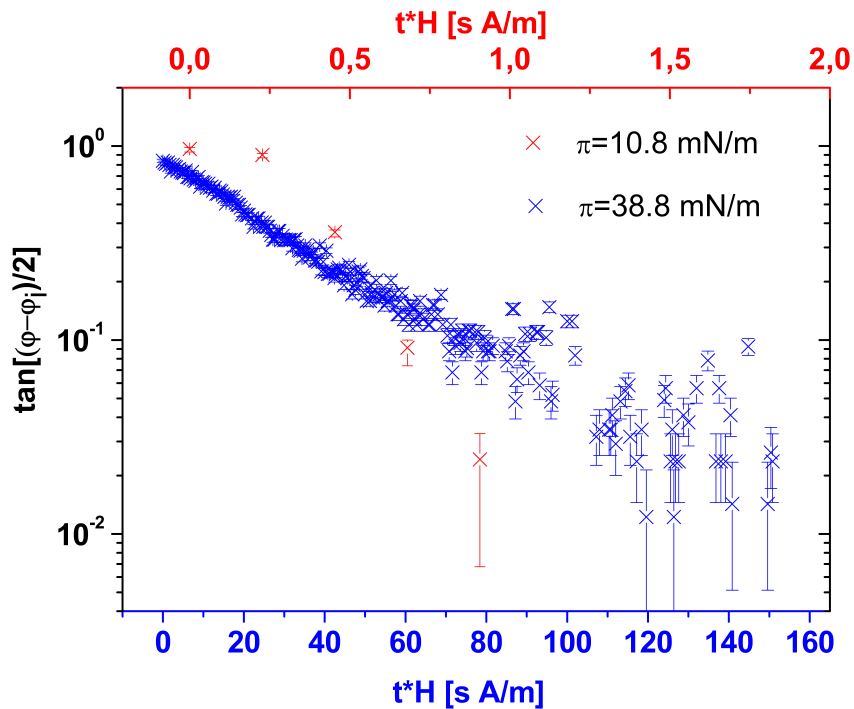


Abbildung 4.5: $\tan(0,5 \varphi) - tH$ -Plot der Reorientierung des Nickelnanodrahtes im Magnetfeld für zwei verschiedene Oberflächendrücke $\pi_1 = 14,3 \text{ mN m}^{-1}$ und $\pi_2 = 38,8 \text{ mN m}^{-1}$ der Dipalmitoylphosphatidylcholinmonolage. Aus dem exponentiellen Fit erhält man die Relaxationskonstante τ . Da ich die beiden Messungen mit unterschiedlich starken Magnetfeldern durchgeführt habe, habe ich die x-Achse mit der Magnetfeldstärke in mT multipliziert, damit man die beiden Relaxationszeiten vergleichen kann.

4.3 Messung der Oberflächenscherviskosität von 1H,1H,-perfluoro-1-tetradecanol

4.3.1 Motivation

In den bisherigen Kapiteln war eine makroskopische Theorie völlig ausreichend, um die Formeln für die Auswertung der Messungen zu erhalten. Es gibt jedoch auch eine mikroskopische Theorie der Scherviskosität, anhand derer man auf-

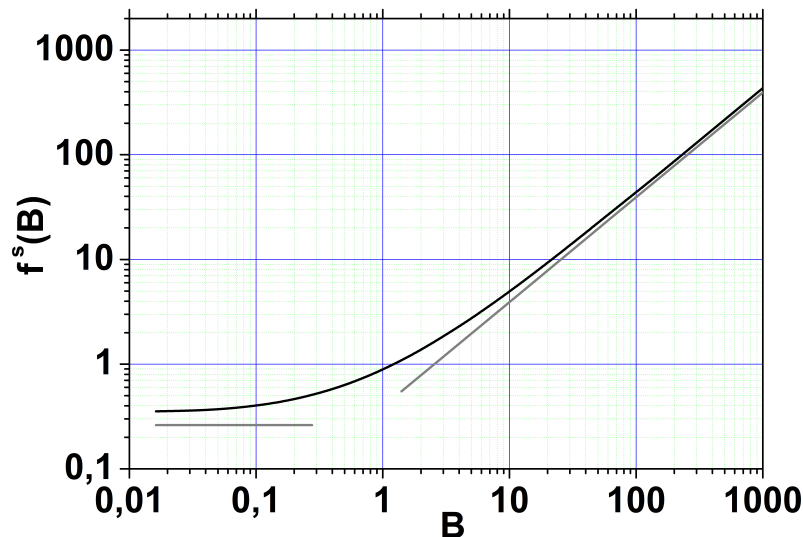


Abbildung 4.6: *Durch die numerische Lösung der Integralgleichung gewonnener Zusammenhang zwischen dem dimensionslosen Oberflächenreibungskoeffizienten $f^s(B)$ und der Boussinesqzahl B*

grund der Messung einer Volumenscherviskosität auf die Oberflächenscherviskosität schließen kann. Dieser Ansatz führt aber meist nicht zum richtigen Ergebnis, da sich die Moleküle auf der Oberfläche anders anordnen als im Volumen. Da bis jetzt keine exaktere Theorie für die Bestimmung von Oberflächenscherviskositäten von Monolagen existiert, gibt es bis heute keine verlässlichen Messungen von Oberflächenscherviskositäten die kleiner sind als $1 \times 10^{-6} \text{ N m s}^{-1}$.

4.3.2 Theoretische Grundlagen

Mikroskopisch betrachtet, ist die Ursache für die Scherviskosität η^b in einer Flüssigkeit die zeitlichen Korrelationen des transversalen Impulsflusses. In einer Flüssigkeit entspringen diese Korrelationen aus den spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Flüssigkeitsmolekülen. Dies wurde von Kubo [Kub57] folgenderweise

formuliert:

$$\eta^b = \frac{n}{k_B T} \int_0^\infty d\tau \langle J_{xy} J_{xy}(\tau) \rangle \quad (4.9)$$

mit der Dichte der Flüssigkeit n , der Boltzmannkonstante k_B , der Temperatur T , die Klammern $\langle \rangle$ beschreiben das thermodynamische Ensemblemittel im Gleichgewicht und der transversalen Impulsflusstensorkomponente

$$J_{xy} = \frac{p_x p_y}{m} \quad (4.10)$$

wobei \vec{p} der Impuls und m die Masse der Flüssigkeitsmoleküle ist. Die Formel von Kubo sagt vorher, dass, falls die mikroskopischen Impulsflußkorrelationen im Gleichgewicht identisch sind für die selben Moleküle in verschiedenen Raumdimensionen, dann sollten die Flüssigkeitsviskositäten in verschiedenen Raumdimensionen mit der Dichte der Flüssigkeit in d Dimensionen skalieren. Damit würde die Oberflächenscherviskosität η^s einer flüssigen Monolage mit der entsprechenden dreidimensionalen Scherviskosität η^b zusammenhängen, über

$$\eta^s = \frac{n^s}{n^b} \eta^b \simeq t \eta^b, \quad (4.11)$$

wobei n^s und n^b die Flächen- und Volumendichten der Moleküle beschreiben. Der Zusammenhang zwischen den beiden Dichten ist gegeben durch die Dicke der Monolage t , so dass gilt $n_s = t n_b$. Gleichung 4.11 wird häufig benutzt, um die Oberflächenscherviskositäten von Monolagen abzuschätzen.

Bedenkt man jedoch die unterschiedlichen Möglichkeiten der Orientierung der Moleküle untereinander in zwei und drei Dimensionen und die damit einhergehende Impulsflußänderung, so ist es offensichtlich, dass diese Abschätzung in den meisten Fällen nicht korrekt sein kann. Um dies zu zeigen, habe ich Oberflächenscherviskositätsmessungen an fluorierten Kohlenwasserstoffen durchgeführt.

4.3.3 Durchführung

In einem weiteren Experiment habe ich die Oberflächenscherviskosität von 1H,1H-Perfluoro-1-tetradecanol-Monolagen (PFTeD, chemische Formel: $C_{14}H_3F_{27}O$, Strukturformel siehe Abbildung: 4.7), in der flüssig expandierten Phase bestimmt. Dazu

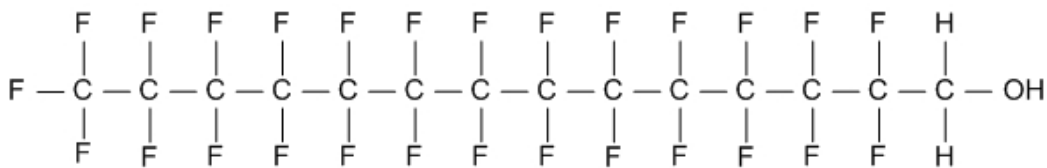


Abbildung 4.7: Strukturformel von 1H,1H,-Perfluoro-1-tetradecanol

habe ich PFTeD in einer Chloroform-Ethanol-Lösung in einem Volumenverhältnis von 4 : 1 bei einer Konzentration von 1 mmol l^{-1} auf Reinstwasser (Barnstead Nanopure diamond), mit einem spezifischen Widerstand von $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, aufgebracht. Anschließend habe ich 30 min gewartet, um dem Chloroform-Ethanol-Gemisch genug Zeit zu geben, zu verdunsten. Um sicherzustellen, dass sich die Monolage tatsächlich in der flüssig expandierten Phase befindet, habe ich zunächst den Oberflächendruck der Monolage und seine Druck-Flächen-Isotherme bei einer Temperatur von 26°C bestimmt (siehe Abbildung: 5.2). Den Oberflächendruck habe ich mit einem Wilhelmyplättchen, bestehend aus Chromatographiepapier, bei einer Kompressionsrate von $4 \text{ \AA}^2/\text{min}$ pro Molekül, gemessen. Für die Oberflächenscherviskositätsmessungen habe ich die selben Nickelnanodrähte verwendet, wie bei den Messungen an den DPPC-Monolagen. Die für diese Messungen verwendeten Nickelnanodrähte haben eine Länge von $l = 6 \mu\text{m}$ und einen Durchmesser von $d = 20 \text{ nm}$. Um die Oberflächenscherviskosität zu bestimmen, wird zum Zeitpunkt $t = 0$ das Orientierungsfeld abgeschaltet und ein Magnetfeld der Stärke $H = 1 \text{ mT}$ eingeschaltet, das senkrecht zu dem Orientierungsfeld in der x-y-Ebene liegt. Zur Zeit $t = 0,32 \text{ s}$ hat sich der Nickelnanodraht vollständig entlang der Feldlinien des Messfeldes ausgerichtet (Abbildung 4.8).

4.3.4 Auswertung

Für die Auswertung der Messdaten verwende ich die selben Methoden wie für die Auswertung der Messdaten der DPPC-Monolagen (siehe Abschnitt 4.2.2).

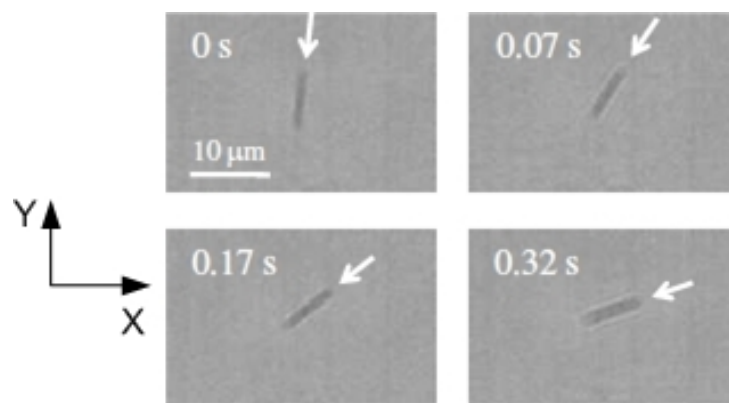


Abbildung 4.8: Einzelbildanalyse der Reorientierung des Nickelnanodrahtes in der 1H,1H,-Perfluoro-1-tetradecanol-Monolage in der flüssig expandierten Phase. Der Pfeil zeigt jeweils entlang der Hauptachse des Nickelnanodrahtes. Das Magnetfeld wurde entlang der x-Achse angelegt.

Kapitel 5

Ergebnisse zur Oberflächenscherviskosität von Kohlenwasserstoff- und Fluorkohlenstoffsurfaktanten

5.1 Dipalmitoylphosphatidylcholin

Ich habe Dipalmitoylphosphatidylcholin-Monolagen vermessen, die Oberflächen-
drücke zwischen $\pi = 10,8 \text{ mN m}^{-1}$ und $\pi = 38,8 \text{ mN m}^{-1}$ haben. Ihre Scher-
viskositäten liegen im Bereich zwischen $\eta^s = 0,9 \times 10^{-9} \text{ N s m}^{-1}$ und $\eta^s = 9,9 \times$
 $10^{-6} \text{ N s m}^{-1}$. Die gemessenen Werte habe ich in Tabelle 5.1 aufgeführt und mit
Hilfe des Datenanalyseprogrammes Origin geplottet (Abbildung: 5.1).

Oberflächendruck in mN m^{-1}	Scherviskosität in N s m^{-1}
10,8	$3,65 \times 10^{-9}$
14,3	$9,0 \times 10^{-10}$
14,3	$5,36 \times 10^{-9}$
29,9	$3,83 \times 10^{-7}$
29,9	$2,68 \times 10^{-7}$
38,8	$9,95 \times 10^{-6}$
38,8	$4,70 \times 10^{-6}$
38,8	$7,49 \times 10^{-6}$
38,8	$5,47 \times 10^{-6}$
38,8	$8,21 \times 10^{-6}$
38,8	$6,94 \times 10^{-6}$

Tabelle 5.1: *Oberflächendrücke und Scherviskositäten der gemessenen DPPC-Monolagen*

5.2 1H,1H,-perfluoro-1-tetradecanol

Die Messungen zur Bestimmung der Oberflächenscherviskosität von 1H,1H,-perfluoro-1-tetradecanol (PFTeD) habe ich bei einem Oberflächendruck von $\pi = 3 \text{ mN m}^{-1}$ in der flüssig-expandierten Phase durchgeführt. Für diesen Oberflächendruck ergibt sich eine Oberflächenscherviskosität von $\eta^s = 59 \times 10^{-9} \text{ N s m}^{-1}$.

Außerdem habe ich die Druck-Flächen-Isotherme für die PFTeD-Monolage aufgenommen (Abbildung: 5.2).

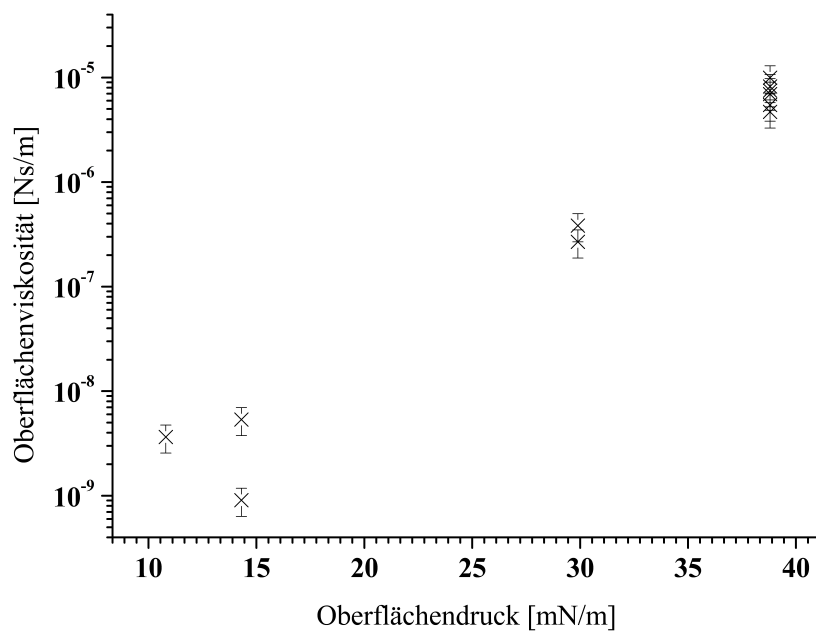


Abbildung 5.1: Halblogarithmischer Plot der Oberflächenscherviskosität der DPPC-Monolagen in Abhängigkeit des Oberflächendrucks

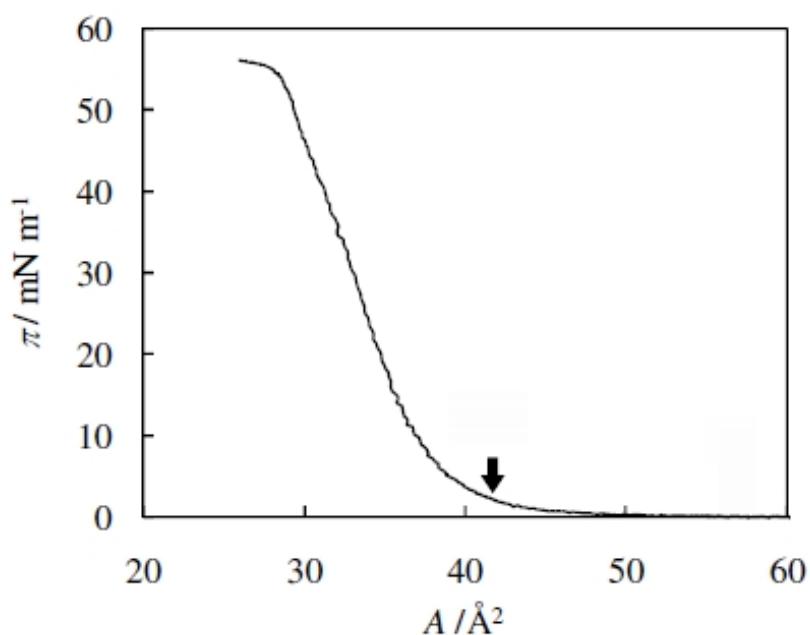


Abbildung 5.2: In der Abbildung ist der Grenzflächendruck π gegen die Fläche pro Molekül A , also die Druck-Flächen-Isotherme, von 1H,1H-perfluoro-1-tetradecanol bei einer Temperatur von 26°C gezeigt. Der Grenzflächendruck ist für große Flächen pro Molekül ($A > 50 \text{ \AA}^2$) annähernd Null. In dieser Region koexistieren die flüssig expandierte und die Gasphase in der Monolage. Ab einer Fläche von $A = 50 \text{ \AA}^2$ pro Molekül steigt der Grenzflächendruck allmählich mit der weiteren Kompression der Monolage an und nimmt kontinuierlich weiter zu, bis die Monolage bei einer Fläche von $A = 28 \text{ \AA}^2$ kollabiert. Der Pfeil zeigt den Punkt in der Druck-Flächen-Isotherme, an dem ich die Viskositätsmessung durchgeführt habe ($A_M = 42 \text{ \AA}^2 (\text{Molekül})^{-1}$).

Kapitel 6

Diskussion

6.1 Dipalmitoylphosphatidylcholin

Die hier präsentierten Messungen von Oberflächenscherviskositäten an DPPC-Monolagen habe ich alle bei eher kleinen Grenzflächendrücken zwischen $\pi = 10,8 \text{ mN m}^{-1}$ und $\pi = 38,8 \text{ mN m}^{-1}$ durchgeführt. Für diesen Bereich von Grenzflächendrücken existieren bisher kaum verlässliche Oberflächenscherviskositätsmessungen. Zum einen rücken Monolagen mit niedrigen Grenzflächendrücken erst in letzter Zeit in den Fokus des Interesses, da die Industrie weitere mögliche Anwendungen und Weiterentwicklungen von vorhandenen Produkten, insbesondere auch in der Pharmazie, sucht. Ein Beispiel für diesen sich fortsetzenden Trend ist DPPC, welches mit zu den Materialien gehört, die verwendet werden, um einen künstlichen Ersatz für die natürlichen Lungensurfaktanten herzustellen und DPPC ist einer der Hauptbestandteile von Survanta, einem künstlichen Ersatz für die natürlichen Lungensurfaktanten, das bei der Behandlung von ANS (Atemnotsyndrom des Neugeborenen) mit Erfolg eingesetzt wird.

Zum anderen sind die Messaufbauten, die kommerziell verfügbar sind, nicht dafür ausgelegt, Messungen in diesem Bereich durchzuführen. Deshalb wurde bei Scherviskositätsmessungen noch bis vor einigen Jahren behauptet, dass die Oberflächenscherviskosität η^s für Grenzflächendrücke π , die kleiner sind als 32 mN m^{-1} , für Dipalmitoylphosphatidylcholin-Monolagen vernachlässigbar sei und deshalb Null gesetzt ([KLM⁺96]).

Die Messung der Oberflächenscherviskositäten für kleine Grenzflächendrücke ist

zudem auch mit einem, zumindest theoretisch, dafür ausgelegten mikrorheologischen Aufbau immer noch schwierig zu realisieren. Da die Flächenkonzentration von Molekülen in der Monolage sehr klein ist, wird die Drift des Nickelnanodrahtes während der Messung zu einem Faktor, der sich nicht mehr vernachlässigen lässt.

Eine experimentelle Tatsache, die die Messgenauigkeit negativ beeinflusst, ist die Form der Nickelnanodrähte. In der Theorie werden sie als quasi-eindimensionale Objekte mit einer gegebenen Länge l behandelt. Im Experiment hat man es jedoch meist mit Nickelnanodrähten zu tun, die unregelmäßig geformt sind (Abbildung: 6.1). Für Messungen bei höheren Grenzflächendrücken ist der Einfluß dieser Unregelmässigkeiten im Experiment geringer als für Messungen bei kleineren Grenzflächendrücken. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Oberflächen-



Abbildung 6.1: 3 Beispiele für Nickelnanodrähte mit unregelmäßiger Form. Während des Herstellungsprozesses kommt es zur Ausbildung von unregelmäßig geformten Nickelnanodrähten, deren Form die Messgenauigkeit negativ beeinflusst.

scherviskositäten von DPPC-Monolagen sind für Grenzflächendrücke unterhalb von $\pi \sim 15 \text{ mN m}^{-1}$ annähernd konstant und wachsen anschließend exponentiell an. Dies liegt daran, dass sich die DPPC-Monolagen bei Grenzflächendrücken unterhalb von $\pi \sim 15 \text{ mN m}^{-1}$ in der flüssig expandierten Phase und bei höheren Grenzflächendrücken in der flüssig kondensierten Phase befinden. Die von mir gemessenen Oberflächenscherviskositäten stimmen, im Rahmen der Messgenauigkeit, mit den Messergebnissen anderer Gruppen überein ([AWZ05]).

Vergleicht man die unterschiedlichen Relaxationszeiten miteinander, so ist zu beachten, dass die Messungen nicht alle mit der selben Magnetfeldstärke durchgeführt wurden. Deshalb habe ich die Relaxationszeiten mit der jeweiligen Magnetfeldstärke multipliziert, um sie vergleichen zu können. Je größer der Oberflächen- druck der jeweiligen Monolage ist, desto größer ist auch die zugehörige Relaxationszeit. Wie man in Abbildung 4.5 erkennt, ist der Zusammenhang je-

Dem Wert für die Oberflächenscherviskosität, den man mit Formel 4.11 erhält

$$\eta^s = \eta^b t \approx 6 \times 10^{-12} \text{ N s m}^{-1} \quad (6.3)$$

steht also der gemessene Wert der Oberflächenscherviskosität $\eta^s \approx 5 \times 10^{-9} \text{ N s m}^{-1}$ gegenüber.

Es ist selbstverständlich, dass die beiden Werte wegen der hier gemachten Annahmen nicht übereinstimmen. Dennoch können die drei Größenordnungen Unterschied in der Oberflächenscherviskosität nicht ignoriert werden. Deshalb ist Formel 4.11 für die Bestimmung der Oberflächenscherviskosität von DPPC-Monolagen nicht anwendbar.

6.2 1H,1H,-perfluoro-1-tetradecanol

Bereits im Jahr 1992 wurde gezeigt, dass die Oberflächenscherviskosität von Kohlenwasserstoffsurfaktanten in der flüssig expandierten Phase kleiner ist als $\eta < 10^{-9} \text{ N s m}^{-1}$ ([BM92]). In der Folgezeit haben einige Gruppen versucht mit Hilfe verschiedener Methoden die Oberflächenscherviskosität der flüssig expandierten Phase zu messen ([SSRS93], [DADL95], [DDPI00], [DDP00], [SHW⁺01], [WSF02], [SR03], [Fis04b] [SR04], und [SRS07]). Mikroskopische Techniken sind begrenzt durch den Effekt der Beugung des Lichtes. Damit liegt die Auflösungsgrenze für Messungen die sich optischer Wellenlängen bedienen ungefähr bei einem halben Mikrometer ($\Delta x \approx 0,5 \mu\text{m}$) Damit ist man bei der optischen Mikrorheologie auf die Messung von Oberflächenscherviskositäten limitiert, für die die folgende Gleichung gilt:

$$\eta^s > \eta^b \Delta x \quad (6.4)$$

Gilt Gleichung 6.4 nicht, so sind die Effekte der Oberflächenscherviskosität sehr viel kleiner als der Beitrag der Volumenviskosität. In diesem Fall benötigt man möglichst exakte Scherviskositätsmessungen und eine eben so exakte Theorie, um sinnvolle Werte für die Oberflächenscherviskosität von flüssig expandierten Phasen zu erhalten. Für Lipidmembranen in der flüssig expandierten Phase hat man realistischere Werte für die Oberflächenscherviskosität erhalten. Für diese Messungen hat man Methoden benutzt, mit deren Hilfe man die Bewegung von Partikeln, deren Durchmesser kleiner als ein Mikrometer ist, auflösen kann, wie zum Beispiel die Einzelmolekülfluoreszenzspektroskopie. Diffusionskonstanten von Lipiden in Mischungen von Phospholipiden und Cholesterol wurden durch Fluoreszenzkorrelationsspektroskopische- ([KS06]) und Kernmagnetresonanzmessungen ([FOL04]) bestimmt. Mit diesen Methoden erhält man Diffusionskonstanten in der Größenordnung von $D = 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Wenn wir annehmen, dass diese Lipide unabhängig voneinander diffundieren und die Membran als kontinuierliche Struktur nähern, können wir für diese Diffusionskonstanten der einzelnen Lipide die klassischen Formeln von Saffman und Delbrück ([SD75]) verwenden. Unter der Annahme, dass der hydrodynamische Radius der Lipide in der Membran in etwa 5 \AA beträgt, erhält man Oberflächenviskositäten zwischen $3 \times 10^{-8} \text{ N s m}^{-1}$ und $1 \times 10^{-10} \text{ N s m}^{-1}$. Der von mir im Experiment gemessene Wert für die Oberflächenscherviskosität der PFTeD-Monolage in der flüssig-expandierten Phase ist

um das hundertfache höher als der Wert für die entsprechenden nicht fluorierten Kohlenwasserstoff-Monolagen $\eta_F^s \approx 100 \eta_H^s$, wohingegen sich die Volumenscherviskositäten für fluorierte und nicht fluorierte Kohlenwasserstoffe nur um einen Faktor vier unterscheiden $\eta_F^b \approx 4 \eta_H^b$ ([MLF10],[FFF⁺08]). Die Ursache für diese Unterschiede zwischen den fluorierten Kohlenstoffketten und den nicht-fluorierten Kohlenwasserstoffketten ist ihre unterschiedliche Persistenzlänge. Die hydrophoben fluorierten Kohlenstoffketten sind sehr viel kürzer als ihre Persistenzlänge, wohingegen die entsprechenden unfluorierten Kohlenwasserstoffketten länger sind als ihre Persistenzlänge. Deswegen sind die fluorierten Kohlenstoffketten steif und die Kohlenwasserstoffketten flexibel.

Die Kohlenwasserstoffketten befinden sich in der flüssig expandierten Phase und im dreidimensionalen Volumen in einer ungeordneten Konformation. In der flüssig kondensierten Phase haben sie eine Orientierungsordnung. Im Gegensatz dazu haben die steiferen fluorierten Kohlenstoffketten sowohl in der flüssig expandierten als auch in der flüssig kondensierten Phase eine Orientierungsordnung, die durch die Grenzschicht induziert wird. Diese Ordnung an der Grenzschicht ist die Ursache für die großen Unterschiede in der Wechselwirkung der Moleküle untereinander, je nachdem ob sie sich an einer Grenzschicht befinden oder in einem dreidimensionalen Volumen. Für die fluorierten Kohlenstoffketten sind sich die flüssig expandierte Phase und die flüssig komprimierte Phase sehr viel ähnlicher als für die Kohlenwasserstoffketten.

Dies zeigt sich auch in den Druck-Flächen-Isothermen der fluorierten Kohlenstoffketten durch den kontinuierlich ansteigenden Druck während der Kompression der Monolagen.

Für die Kohlenwasserstoffketten verhält es sich ganz anders. Ihre Druck-Flächen-Isotherme weist am Übergang zwischen der flüssig expandierten Phase und der flüssig komprimierten Phase Unstetigkeiten in der Steigung der Isotherme auf. Demnach sind die Unterschiede in der Anordnung der Kohlenwasserstoffketten in den beiden Phasen sehr viel ausgeprägter als bei den fluorierten Kohlenstoffketten. Diese Unterschiede könnten eine Erklärung dafür sein, dass die flüssig expandierte Phase der fluorierten Kohlenstoffketten eine Oberflächenscherviskosität aufweist, die sehr viel näher an den Werten der Oberflächenscherviskosität für eine flüssig komprimierte Phase liegt und große Abweichungen zu dem durch Formel (4.11) bestimmten Wert aufweist.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit habe ich einen Aufbau für die Messung von Oberflächenscherviskositäten an Monolagen entworfen und realisiert. Durch die stark verkürzte Messdauer bei gleichbleibender Empfindlichkeit habe ich gezeigt, dass für die Messung der Oberflächenscherviskositäten ein aktives Rheometer besser geeignet ist als ein passives Rheometer. Mit den Messungen an den Dipalmitoylphosphatidylcholin-Monolagen habe ich die Funktionstüchtigkeit des Aufbaus unter Beweis gestellt. Es ist offensichtlich, dass mit dem realisierten Aufbau die gewünschten Messungen von Oberflächenscherviskositäten in sehr viel kürzerer Zeit durchgeführt werden können, als mit Hilfe der passiven Mikrorheologie, ohne an Messgenauigkeit zu verlieren. Die Messdauer für die durchgeführten Messungen liegt in der Größenordnung von Sekunden bis Minuten, wohingegen man mit Messmethoden der passiven Mikrorheologie für diese Messungen Messzeiten in der Größenordnung von $10^5 \text{ s} \approx 27 \text{ h}$ hätte in Kauf nehmen müssen. Das impliziert natürlich auch, dass man die Umgebungsbedingungen über diese Zeiträume konstant halten muss, was nur sehr schwierig zu realisieren gewesen wäre.

Außerdem hat es die hohe Empfindlichkeit des Messaufbaus ermöglicht, Oberflächenscherviskositäten zu messen, die drei Größenordnungen kleiner sind, als die von anderen Gruppen gemessenen Werte ([AAY⁺04], [SKB94] und [PKW06]). Anhand der gemessenen Werte und Formel 1.1 erkennt man, dass die Sensitivitätsgrenze dieses Aufbaus bei ungefähr $10^{-9} \text{ N s m}^{-1}$ liegt. Damit kann man mit diesem Aufbau Oberflächenscherviskositäten messen, die um den Faktor tausend

kleiner sind, als die gemessenen Oberflächenscherviskositäten, die man mit makroskopischen Aufbauten, die sich der aktiven Rheologie bedienen, messen kann. Die Ursache hierfür ist der Nickelnanodraht ($l \approx 10 \mu\text{m}$), der sehr viel kürzer ist, als die sonst zur Messung verwendeten Nadeln ($l \approx 10 \text{ mm}$). Deshalb gehören die mit diesem Aufbau durchgeführten Messungen in den Bereich der Mikrorheologie.

Ich habe mit dem realisierten Aufbau auch die Oberflächenscherviskosität von PFTeD-Monolagen in der flüssig-expandierten Phase gemessen. Dies ist die erste verlässliche Messung der Oberflächenscherviskosität einer Monolage in der flüssig-expandierten Phase überhaupt.

Mit dieser Messung habe ich gleichzeitig auch gezeigt, dass die oft verwendete Abschätzung der Oberflächenscherviskosität aus Messungen der Scherviskosität der Subphase mit Hilfe von Formel 4.11, zumindest für fluorierte Monolagen, völlig falsche Ergebnisse liefert. Für den hier untersuchten Fall von 1H,1H-perfluoro-1-tetradecanol ist der bestimmte Wert für die Oberflächenscherviskosität um einen Faktor hundert größer als der Wert den man erhalten würde, indem man den Wert für die Volumenscherviskosität mit der Dicke der Monolage multiplizieren würde.

Damit habe ich experimentell gezeigt, dass sich die Verhältnisse an der Oberfläche im Allgemeinen nicht mit den Verhältnissen im dreidimensionalen Volumen gleichsetzen lassen. Stattdessen muss man eine eigene Grenzflächentheorie entwickeln, insbesondere in Hinsicht auf die Veränderung der physikalischen Eigenschaften durch den Einfluss von Surfactanten. Da die physikalischen Eigenschaften der Grenzfläche aber immer mit den Eigenschaften der Subphase und der Superphase verknüpft sind, ist dies bis jetzt noch nicht gelungen.

Insbesondere konnte ich durch die Messung der Oberflächenscherviskosität von PFTeD-Monolagen zeigen, dass sich bei der selben Konzentration die Wechselwirkungen zwischen den PFTeD-Molekülen an der Oberfläche stark von denen im Volumen unterscheiden.

Anhang A

Herstellung der Nickelnanodrähte

Um Nickelnanodrähte selbst herzustellen, benutze ich die Elektrodepositions-
methode, die in der Veröffentlichung von Bentley et al. [BFE⁺05] beschrieben wird:
Zuerst beschichte ich eine Aluminiummembran (Anodisc), deren Poren einen
Durchmesser von 20 nm besitzen, auf der Unterseite mit einem Gallium-Indium-
Eutektikum (siehe Abbildung: A.1). Da diese Membranen sehr zerbrechlich sind,
benutze ich eine Pinzette um sie an ihrem Polymerring festzuhalten. Diese Mem-

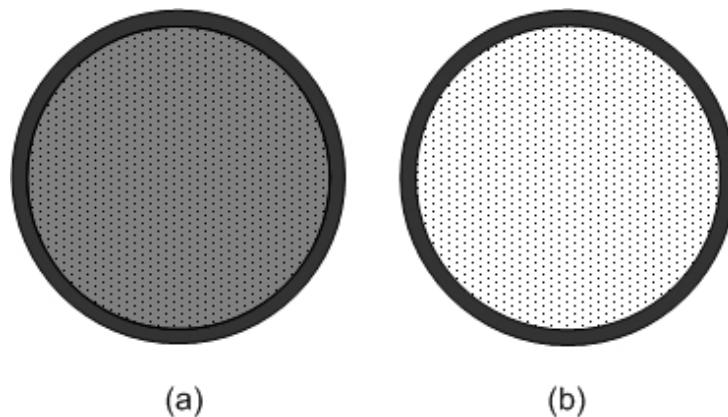


Abbildung A.1: Schemazeichnung von (a) der mit Gallium-Indium-Eutektikum beschichteten Rückseite der Aluminiummembran und (b) der Vorderseite der Aluminiummembran

bran wird, mit der beschichteten Seite nach unten, mit Hilfe von Isolierband auf einer Kupferelektrode befestigt. Anschließend umklebe ich den Rest der Kupferelektrode mit Isolierband, so dass der Strom nur durch die Keramikmembran

fließen kann (siehe Abbildung A.2). Der Minuspol einer handelsüblichen 1,5 V-

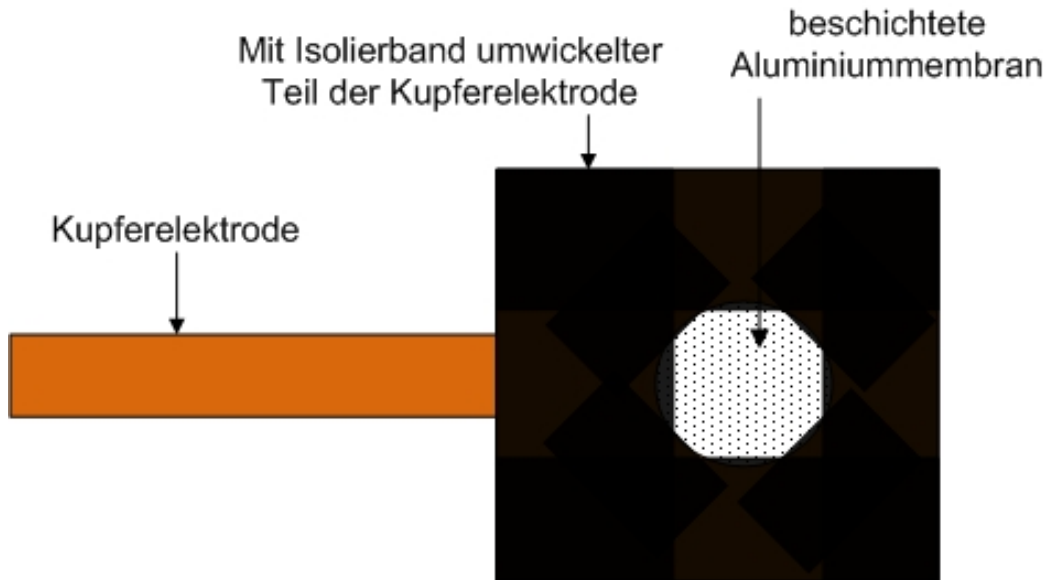


Abbildung A.2: Schematische Ansicht der mit Isolierband umwickelten Kupferelektrode auf der die Aluminiummembran befestigt ist.

Batterie wird mit der Kupferelektrode verbunden, der Pluspol mit einem Nickeldraht. Um den Stromkreis zu schließen, gebe ich sowohl die Kupferelektrode als auch den Nickeldraht in ein Becherglas, das mit einem Nickel-Elektrolyten gefüllt ist. Dabei achte ich darauf, dass die Aluminiummembran vollständig in die Lösung eintaucht (siehe Abbildung: A.3). Nach einer Wartezeit von ungefähr 30 min. trenne ich die Kupferelektrode von der Batterie und nehme sie aus dem Becherglas heraus. Ich spüle die Kupferelektrode mit Wasser um eventuelle Reste der Nickellösung zu entfernen und lege sie anschließend für 10 min. in Aceton, damit sich das Isolierband löst. Nun entferne ich die Membran von der Elektrode und lege sie mit der beschichteten Seite nach oben auf ein Glasplättchen. Unter dem Abzug verwende ich konzentrierte Salpetersäure (HNO_3) um das GaIn-Eutektikum von der Membran zu entfernen und spüle die Membran anschließend wieder mit Wasser. Um nun die Nickelnanodrähte von der Membran zu trennen lege ich sie für 10 min. in 6 M Natriumhydroxid (NaOH). In dieser Zeit löst sich die Membran vollständig auf und die Nickelnanodrähte schwimmen frei in der Flüssigkeit. Ich benutze einen Permanentmagneten, um die Nickelnanodrähte in

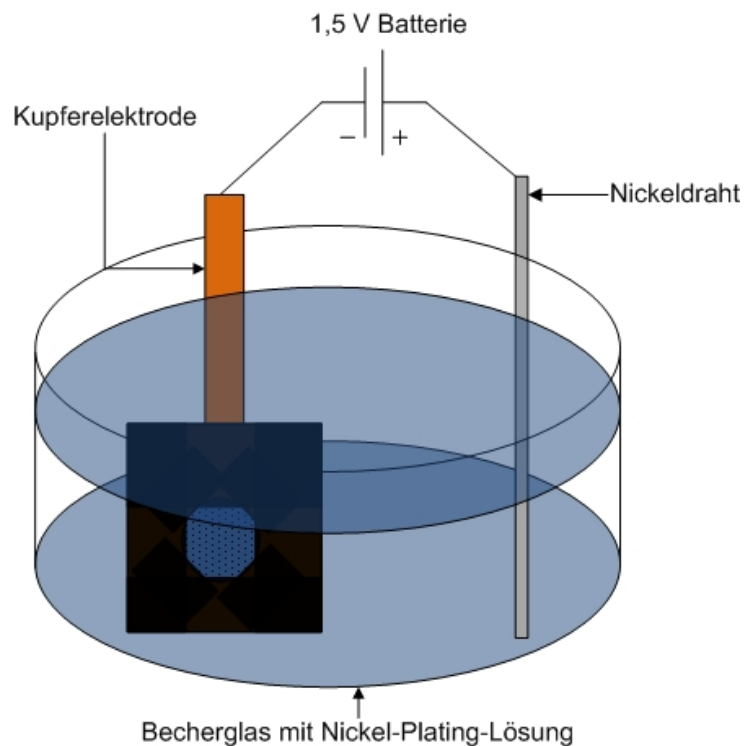


Abbildung A.3: Schematische Ansicht des Versuchsaufbaus zur Erzeugung der Nickelnanodrähte. Die Anode einer 1,5 V-Batterie ist mit der Kupferelektrode verbunden. An der Kathode hängt ein Nickeldraht. Die beiden Elektroden sind durch den Nickel-Elektrolyten im Becherglas verbunden. Durch Elektrodeposition wachsen die Nickelnanodrähte auf der Aluminiummembran.

dem Becherglas festzuhalten, während ich das überstehende Natriumhydroxid absauge (Abbildung 4.1). Nachdem ich das Becherglas mit Wasser aufgefüllt und den Magnet entfernt habe, warte ich einige Zeit, damit sich das restliche Natriumhydroxid mit dem Wasser vermischt. Durch schütteln des Becherglases wird dieser Prozess beschleunigt. Anschließend wiederhole ich die letzten Schritte so lange, bis die wässrige Lösung einen neutralen pH erreicht hat. Die Lagerung der Nickelnanodrähte erfolgt in dieser Lösung, bis sie für das Experiment benutzt werden.

Anhang B

Magnetisches Moment der Nickelnanodrähte

Um das magnetische Moment m der Nickelnanodrähte zu bestimmen, gebe ich einige von Ihnen, gelöst in Wasser, in eine Petrischale und beobachte ihre Reorientierung in einem externen Magnetfeld. Da die Scherviskosität für Wasser bekannt ist ($\eta_w = 1 \text{ mN s m}^{-2}$ bei einer Temperatur von $T = 21 \text{ °C}$ und einem Druck von $p = 1 \text{ bar}$), habe ich Formel 4.7 nach m umgestellt. Der dimensionslose Reibungskoeffizient $f_r = f_s + f_b$ vereinfacht sich in diesem Fall, da die Oberfläche keinen Beitrag leistet $f_s = 0$. Für den Volumenbeitrag f_b benutze ich die Formel von Burgers 4.2.

$$m = \frac{\eta l^3}{\mu_0 \tau H} f_b \quad (\text{B.1})$$

$$f_b = \frac{\pi}{3[\ln\left(\frac{2l}{d}\right) - 0,8]} \quad (\text{B.2})$$

$$m = \frac{\pi \eta_w l^3}{3[\ln\left(\frac{2l}{d}\right) - 0,8] \mu_0 \tau H} \quad (\text{B.3})$$

Der Nickelnanodraht hat eine Länge von $6 \mu\text{m}$ und einen Durchmesser von $0,2 \mu\text{m}$. Damit erhalte ich einen Wert von $m = 11 \cdot 10^{-9} \text{ A m}^2$ für das magnetische Moment der Nickelnanodrähte.

Literaturverzeichnis

- [AAY⁺04] Coralie Alonso, Tim Alig, Joonsung Yoon, Frank Bringezu, Heidi Warriner, and Joseph A. Zasadzinski. More than a monolayer: Relating lung surfactant structure and mechanics to composition. *Biophysical Journal*, 87(6):4188–4202, December 2004.
- [ALR06] A. Anguelouch, R. L. Leheny, and D. H. Reich. Application of ferromagnetic nanowires to interfacial microrheology. *Applied Physics Letters*, 89(11):111914, 2006.
- [AWZ05] Coralie Alonso, Alan Waring, and Joseph A. Zasadzinski. Keeping lung surfactant where it belongs: Protein regulation of two-dimensional viscosity. *Biophysical Journal*, 89(1):266–273, July 2005.
- [BFE⁺05] Anne K. Bentley, Mohammed Farhoud, Arthur B. Ellis, Anne-Marie L. Nickel, George C. Lisensky, and Wendy C. Crone. Template synthesis and magnetic manipulation of nickel nanowires. *Journal of Chemical Education*, 82 (5):765–768, 2005.
- [BFFR99] Carlton F. Brooks, Gerald G. Fuller, Curtis W. Frank, and Channing R. Robertson. An interfacial stress rheometer to study rheological transitions in monolayers at the air-water interface. *Langmuir*, 15(7):2450–2459, March 1999.
- [BM92] Dominic J. Benvegnu and Harden M. McConnell. Line tension between liquid domains in lipid monolayers. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(16):6820–6824, August 1992.

- [BS03] Grigor B. Bantchev and Daniel K. Schwartz. Surface shear rheology of beta-casein layers at the air/solution interface: Formation of a two-dimensional physical gel. *Langmuir*, 19(7):2673–2682, April 2003.
- [Bur38] J. M. Burgers. Second report on viscosity and plasticity. *North-Holland Publ. Co, Amsterdam*, 1938.
- [BvV01] Martin A. Bos and Ton van Vliet. Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 91(3):437–471, July 2001.
- [DADL95] Krassimir Danov, Richard Aust, Franz Durst, and Ulrich Lange. Influence of the surface viscosity on the hydrodynamic resistance and surface diffusivity of a large brownian particle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 175(1):36–45, October 1995.
- [DCFZ10] Prajnaparamita Dhar, Yanyan Cao, Thomas M. Fischer, and J. A. Zasadzinski. Active interfacial shear microrheology of aging protein films. *Phys. Rev. Lett.*, 104(1):4, Jan 2010.
- [DCK⁺07] Prajnaparamita Dhar, Yanyan Cao, Timothy Kline, Priya Pal, Cheryl Swayne, Thomas M. Fischer, Brian Miller, Thomas E. Mallouk, Ayusman Sen, and Tom H. Johansen. Autonomously moving local nanoprobes in heterogeneous magnetic fields. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(9):3607–3613, March 2007.
- [DDP00] Krassimir D. Danov, Rumiana Dimova, and Bernard Pouligny. Viscous drag of a solid sphere straddling a spherical or flat surface. *Phys. Fluids*, 12(11):2711–2722, November 2000.
- [DDPI00] Rumiana Dimova, Krassimir Danov, Bernard Pouligny, and Ivan B. Ivanov. Drag of a solid particle trapped in a thin film or at an interface: Influence of surface viscosity and elasticity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 226(1):35–43, June 2000.
- [DFW⁺06] P. Dhar, Th. M. Fischer, Y. Wang, T. E. Mallouk, W. F. Paxton, and A. Sen. Autonomously moving nanorods at a viscous interface. *Nano Letters*, 6(1):66–72, January 2006.

- [DWZ02] Junqi Ding, Heidi E. Warriner, and Joseph A. Zasadzinski. Viscosity of two-dimensional suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 88(16):168102, Apr 2002.
- [EBW91] David A. Edwards, Howard Brenner, and Darsh T. Wasan. *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Butterworth-Heinemann, 1991.
- [FFF⁺08] Mara G. Freire, Abel G. M. Ferreira, Isabel M. A. Fonseca, Isabel M. Marrucho, and João A. P. Coutinho. Viscosities of liquid fluorocompounds. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(2):538–542, February 2008.
- [Fis04a] Th. M. Fischer. The drag on needles moving in a langmuir monolayer. *Journal of Fluid Mechanics*, 498:123–137, 2004.
- [Fis04b] Thomas M. Fischer. Comment on shear viscosity of langmuir monolayers in the low-density limit. *Phys. Rev. Lett.*, 92(13):139603–, April 2004.
- [FOL04] Andrey Filippov, Greger Orädd, and Göran Lindblom. Lipid lateral diffusion in ordered and disordered phases in raft mixtures. *Biophysical Journal*, 86(2):891–896, February 2004.
- [KLM⁺96] J. Krägel, J. B. Li, R. Miller, M. Bree, G. Kretzschmar, and H. Möhwald. Surface viscoelasticity of phospholipid monolayers at the air/water interface. *Colloid & Polymer Science*, 274(12):1183–1187, December 1996.
- [KS06] Nicoletta Kahya and Petra Schwille. How phospholipid-cholesterol interactions modulate lipid lateral diffusion, as revealed by fluorescence correlation spectroscopy. *Journal of Fluorescence*, 16(5):671–678, September 2006.
- [Kub57] Ryogo Kubo. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(6):570–586, 1957.

- [MLF10] Daiki Murakami, Uli Langer, and Thomas M. Fischer. Fluorinated langmuir monolayers are more viscous than non fluorinated monolayers. submitted to the Journal of Physical Chemistry, Jan 2010.
- [PKW06] V. Prasad, S. A. Koehler, and Eric R. Weeks. Two-particle microrheology of quasi-2d viscous systems. *Phys. Rev. Lett.*, 97(17):176001, Oct 2006.
- [SD75] P. G. Saffman and M. Delbrück. Brownian motion in biological membranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 72(8):3111–3113, August 1975.
- [SHW⁺01] P. Steffen, P. Heinig, S. Wurlitzer, Z. Khattari, and Th. M. Fischer. The translational and rotational drag on langmuir monolayer domains. *J. Chem. Phys.*, 115(2):994–997, July 2001.
- [SKB94] Daniel K. Schwartz, Charles M. Knobler, and Robijn Bruinsma. Direct observation of langmuir monolayer flow through a channel. *Phys. Rev. Lett.*, 73(21):2841–2844, Nov 1994.
- [SR03] Manuel Sickert and Francis Rondelez. Shear viscosity of langmuir monolayers in the low-density limit. *Phys. Rev. Lett.*, 90(12):126104–, March 2003.
- [SR04] M. Sickert and F. Rondelez. Sickert and rondelez reply:. *Phys. Rev. Lett.*, 92(13):139604–, April 2004.
- [SRS07] M. Sickert, F. Rondelez, and H. A. Stone. Single-particle brownian dynamics for characterizing the rheology of fluid langmuir monolayers. *European Physical Letters*, 79:66005, 2007.
- [SSRS93] W. J. Schutte, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters. Aggregation of an octasubstituted phthalocyanine in dodecane solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(22):6069–6073, June 1993.
- [WSF02] S. Wurlitzer, H. Schmiedel, and Th. M. Fischer. Electrophoretic relaxation dynamics of domains in langmuir monolayers. *Langmuir*, 18(11):4393–4400, May 2002.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe.

Uli Langer

Dank

Mein Dank gilt allen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank richtet sich an:

- Ayan, Christiane, Nebojsa, Saeedeh und Tobias, weil es im Büro ohne sie viel langweiliger gewesen wäre.
- Daiki Murakami, mit dem ich die Messungen an $1H, 1H$ -perfluorotetradecanol durchgeführt habe.
- Prajnaparamita Dhar und Dr. Zasadzinski für die Einladung in ihr Labor an der University of California, Santa Barbara.
- Birgit, da sie ein Wochenende geopfert hat um mit mir im Labor zu messen.
- Thomas, weil ich jederzeit mit ihm sprechen konnte und das er mir die Gelegenheit gegeben hat, diese Arbeit durchzuführen.
- meine Eltern, die mir das Studium erst ermöglichten.
- Sabine, für all die Zeit, die sie es mit mir ausgehalten hat und für ihre Hilfe mit dem Auswertprogramm.