

CI L'INTELLIGENT VOUS COMBAT
~~ÇA~~ C'EST SALUTAIRE, LE DÉSASTRE
C'EST QU'AND UN ^{IMBECILE} ~~IDIOT~~ T'ATTAQUE
D'Ê VOUS DÉFENDRE

Wohltuend ist es, wenn Intelligenz dich attackiert,
ein Verhängnis hingegen, von einem Narren verteidigt zu werden.

SALVADOR DALI

**UNTERSUCHUNGEN DER STATIK UND DYNAMIK
IN LANGMUIR-SCHICHTEN MITTELS
BREWSTERWINKEL-AUTOKORRELATIONS-
SPEKTROSKOPIE**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

an der Fakultät für Physik und Geowissenschaften
der Universität Leipzig

vorgelegt von

Carsten Lautz

aus Münster in Westfalen

Leipzig, im Frühjahr 1998

1.3 Messung dynamischer Prozesse	89
INHALT	90
4 Zusammenfassung	85
Inhalt	5
5 Anhang	98
1 Einleitung	7
5.1 Anhang A: Theorie der Brewsterwinkelmikroskopie an	
1.1 Langmuir-Monolayer und ihre Ordnungsparameter	10
5.2 Anhang B: Herleitung der Gleichung 10, Kapitel 3.2.1	113
2 Experimentelles	12
Literatur	116
2.1 Brewsterwinkelmikroskopie	12
2.2 Brewsterwinkelautokorrelationsspektroskopie (BAAS)	14
Denkweg	123
3 Ergebnisse	17
Lehrplan	124
3.1 Statische Eigenschaften von Langmuir-Monolayern	17
3.1.1 Vermessung von Phasendiagrammen - Säure/Ester-Mischungen	17
3.1.2 Bestimmung von Tiltazimuthwinkeln - Chirale Symmetriebrechung und Disklinationen	26
3.2 Dynamische Messungen statischer Eigenschaften - Tiltwinkelbestimmung in Langmuir-Monolayern	46
3.2.1 Prinzip von BAAS	46
3.2.2 BAAS im Vergleich zu anderen Methoden	55
3.2.3 Ordnung von Phasenübergängen und Hystereseeffekte in Octadecanol-Monolayern	62

3.3 Messung dynamischer Prozesse	80
3.3.1 Polymerisationskinetik von Ortho-Pentadecylanilin	80
4 Zusammenfassung	95
5 Anhang	98
5.1 Anhang A: Theorie der Brewsterwinkelmikroskopie an Langmuir-Monolayern	98
5.2 Anhang B: Herleitung der Gleichung 10, Kapitel 3.2.1	113
Literatur	116
eigene Veröffentlichungen	122
Danksagung	123
Lebenslauf	124
Selbständigkeitserklärung	125

Die folgende Diskussion konzentriert sich auf amphiphile Moleküle mit nur einer hydrophoben Kette. Schon diese zu sich einfach strukturierten Moleküle, zu denen die langkettigen Alkanamine, Tarn- und Alkohole gehören, zeigen ein sehr komplexes Phasenverhalten. Schon früh wurden Zusammenhänge zwischen Monolayerphasen und dreidimensionalen Phasen derselben Substanzen gefunden.¹ Aufser zweidimensionalen geordneten flüssigen und quadratischen Phasen konnte eine Reihe blattförmiger Phasen gefunden werden, analog zu Phasen ausföhrlicher Flüssigkristalle. Inzwischen sind bis heute über ein Dutzend verschiedener Phasen gefunden worden. Diese Lage ist nun getrennter Phasendiagrammen dargestellt wird (Kapitel 3.1.1, Abb. 3.1).

1 EINLEITUNG

Ausgangspunkt der Studien zweidimensionaler monomolekularer Filme an der Wasser/Luft-Grenzfläche (Langmuir-Monolayer), mit denen sich heute sowohl Biologen, Chemiker als auch Physiker befassen, war die Veröffentlichung von I. Langmuir¹ im Jahre 1917. Eine wichtige Anwendung dieser Systeme ist die Langmuir-Blodgett-(LB)-Technik², bei der sich mittels Transfer auf feste Substrate - im Gegensatz zu konventionellen Dünnschichttechniken - relativ defektfreie und molekular geordnete Mono- und Multischichtsysteme herstellen lassen. In der Wissenschaft werden LB-Filme z. B. für das Studium von Elektronen- oder Energietransferprozessen, in der Technik z. B. im Bereich der Opto- und Mikroelektronik eingesetzt.

Eine wichtige Voraussetzung für den effektiven Einsatz der LB-Technik ist ein umfassendes Verständnis des komplexen Phasenverhaltens des amphiphilen Monolayers an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Die große Zahl an Veröffentlichungen zu dieser Thematik, zitiert seien hier nur drei Übersichtsartikel von Möhwald³, McConnell⁴ und von Knobler und Desai⁵, verdeutlichen die Faszination, die diese Systeme sowohl auf Experimentatoren wie auch auf Theoretiker ausgeübt haben. Trotz intensiver Studien existieren immer noch eine Reihe widersprüchlicher Aussagen (Kapitel 3.1.1) sowie gänzlich unbeantwortete Fragen.

Die folgende Diskussion konzentriert sich auf amphiphile Moleküle mit nur einer aliphatischen Kette. Schon diese an sich einfach strukturierten Moleküle, zu denen die langkettigen Alkansäuren, Ester und Alkohole gehören, zeigen ein sehr komplexes Phasenverhalten. Schon früh wurden Zusammenhänge zwischen Monolayerphasen und dreidimensionalen Phasen derselben Substanzen gefunden.⁶ Außer zweidimensionalen gasartigen, flüssigen und quasikristallinen Phasen konnte eine Reihe flüssigkondensierter Phasen gefunden werden, analog zu Phasen smektischer Flüssigkristalle. Insgesamt sind bis heute über ein Dutzend verschiedener Phasen gefunden worden, deren Lage in sog. generalisierten Phasendiagrammen dargestellt wird (Kapitel 3.1.1, Abb.3.1).

Für die Untersuchung von Langmuir-Monolayern stehen eine Reihe unterschiedlicher Methoden zur Verfügung. Angefangen mit der ältesten Methode, den Messungen von Isothermen zur Bestimmung von Phasendiagrammen, über neuere und aufwendige Methoden der Röntgenstreuung und -diffraction, die Aufschluß über mikroskopische Ordnungsparameter der unterschiedlichen Phasen liefern, bis hin zu Mikroskopietechniken, wie polarisierte Fluoreszenz- oder Brewsterwinkelmikroskopie (BAM).

Experimenteller Ausgangspunkt dieser Arbeit war das Brewsterwinkelmikroskop, das eine interessante Alternative zum polarisierten Fluoreszenzmikroskop darstellt, da auf den Zusatz von fluoreszenzmarkierten Amphiphilen verzichtet werden kann. Die Bildentstehung mittels BAM ist begründet durch die optische Anisotropie der amphiphilen Moleküle. Bisher wurde diese Technik hauptsächlich dazu eingesetzt, Texturen und Texturumwandlungen zu studieren und so auf recht einfache Weise Phasendiagramme zu erstellen. Die hier erstmalig realisierte Kombination aus BAM und Photonenkorrelationspektroskopie zur „Brewsterwinkelautokorrelationsspektroskopie“ (BAAS) (Kapitel 2.2) erlaubt die Ausführung statischer und dynamischer Untersuchungen und damit die Quantifizierung statischer und dynamischer Eigenschaften von Langmuir-Monolayern in einem Zeitbereich von 10 ns bis zu einigen Sekunden.

Die *statischen* Eigenschaften, Tilt- (Kapitel 3.2.1) und Tiltazimuthwinkel (Kapitel 3.1.2), können mittels BAAS mit so hoher Genauigkeit quantifiziert werden, wie es bisher nur mit Röntgenstrukturuntersuchungen möglich war. Dabei ist die vergleichsweise einfache Handhabung und die Kürze der Meßzeit von BAAS ein nicht zu unterschätzender Vorteil. Die große Anzahl von Meßwerten, die in relativ kurzer Zeit aufgenommen werden kann, erlaubt, sich ein detailliertes Bild bezüglich des Verhaltens eines der oben genannten Ordnungsparameter zu machen. Diese Eigenschaft von BAAS wurde hier ausgenutzt, um - zusammen mit BAM-Untersuchungen (Kapitel 3.1.1) - der Frage nachzugehen, warum und in wie weit sich das Phasenverhalten von langkettigen Estern und Alkoholen von dem der Alkansäuren unterscheidet. Selbst in eingehend untersuchten Phasendiagrammen langkettiger Alkansäuren lassen sich, wie Kapitel 3.1.2 zeigt, immer noch neue Beobachtungen machen: Im Eicosansäure-Monolayer auf azider Subphase konnte zum ersten Mal die Existenz einer chiralen Phase durch eine optische Methode nachgewiesen und anhand eines theoretischen Modells erklärt werden.

BAAS-Untersuchungen zur *Dynamik* der Polymerisationsreaktion von Ortho-Pentadecylanilin (*o*-PA) an der Wasser/Luft-Grenzfläche zu Polyanilin werden im letzten Teil (Kapitel 3.3.1) dieser Arbeit beschrieben. Mittels BAM-Untersuchungen an diesem System konnte ein Polymerisationsmodell entwickelt werden, das erlaubt, aus den BAAS-Spektren, die während der Polymerisation aufgenommen wurden, quantitative Aussagen über die Polymerisationskinetik von *o*-PA zu machen. Großes technisches Interesse besteht darin, dünne und möglichst homogen strukturierte Filme dieses organischen Leiters herzustellen, so daß die hier präsentierten Untersuchungen Bedeutung für LB-Transfers auf feste Substrate haben könnten.

Schließlich werden im Kapitel 4 „Zusammenfassung und Ausblick“ Phänomene erwähnt, die zeigen, daß mittels optischer Pinzetten aktiv die Struktur eines Langmuir-Monolayers manipuliert und geschaltet werden kann.

Ordnungsparameter

Auf die enge Verbindung zwischen Monolayerphase und den Phasen-Übergängen zweidimensionaler Flüssigkeiten wurde bereits hingewiesen. Diese Phasen haben eine Schichtordnung und können durch vier Hauptordnungsparameter unterschieden werden.¹⁰

1. Positionierungsordnung (PO): Die Moleküle sind auf einem mathematischen Gitter lokalisiert.
2. Bindungsorientierungsordnung (BO): Die nächsten Nachbarmoleküle liegen in fest definierten Bindungsrichtungen.
3. Neigungswinkelorientierungsordnung (TO): Axiale Neigung und polare Neigungswinkel sind jeweils identisch.
4. Flächgrößen- („Herringbone“) Ordnung (HO): Senkrecht stehende Moleküle mit elliptischem Querschnitt sind im Flächgrößenmuster angeordnet.

1.1 Langmuir-Monolayer und ihre Ordnungsparameter

Molekulare Struktur:

Aliphatische Materialien bilden im Gegensatz zu Amphiphilen keine Monolayer.^{7,8} Zwar besteht der größte Teil eines amphiphilen Moleküls aus einer aliphatischen und damit hydrophoben Kette, jedoch ist an einem Ende eine hydrophile Kopfgruppe, z. B. eine Carboxylgruppe (COOH) angelagert. Diese Gruppe wechselwirkt über die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit der Subphase bzw. mit benachbarten Kopfgruppen. Es wird davon ausgegangen, daß sich zusätzlich zur Carboxylgruppe die erste, vielleicht auch noch die zweite Methylengruppe im Wasser befindet. Dies wird durch die Tatsache gestützt, daß Propansäure ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) wasserlöslich ist. Die Fähigkeit, an der Wasser/Luft-Grenzfläche stabile Monolayer auszubilden, ist vom Gleichgewicht zwischen Alkylkettenlänge und Wasserlöslichkeit der Kopfgruppe abhängig.

Ordnungsparameter:

Auf die enge Verbindung zwischen Monolayerphasen und den Phasen thermotroper smektischer Flüssigkristalle wurde bereits hingewiesen. Diese Phasen haben eine Schichtstruktur und können durch vier Hauptordnungsparameter unterschieden werden.^{9,10}

1. **Positionsordnung (PO):** Die Moleküle sind auf einem mathematischen Gitter lokalisiert.
2. **Bindungsorientierungsordnung (BO):** Die nächsten Nachbarmoleküle liegen in fest definierten Bindungsrichtungen.
3. **Neigungsorientierungsordnung (TO):** Azimuthale Neigung und polarer Neigungswinkel sind jeweils identisch.
4. **Fischgräten- („Herringbone“) Ordnung (HO):** Senkrecht stehende Moleküle mit elliptischem Querschnitt sind im Fischgrätenmuster angeordnet.

Die Kopplung zwischen Neigungs- und Bindungsorientierungsordnung führt zu drei weiteren Kopplungstypen: Die getilteten Moleküle sind entweder in Richtung ihres nächsten (NN) bzw. übernächsten (NNN) Nachbarn, oder in einer dazwischen (I) liegenden Richtung geneigt.

Da die amphiphilen Moleküle eines Langmuir-Monolayers die Wasseroberfläche nicht verlassen, sich aber auf ihr bewegen können, ist ihre translatorische Bewegung somit auf zwei Dimensionen beschränkt. Solch ein Monolayer kann sich sowohl als Gas, als Flüssigkeit, als auch Festkörper verhalten, so daß man in diesem Fall von „zweidimensionalen“ Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern redet. Die bei hohen Oberflächendrücken vorkommenden ungetilteten Phasen zeigen mit abnehmender Temperatur eine höhere Ordnung, wobei die LS-Phase nur BO, die S-Phase BO und HO, die CS-Phase BO, PO und HO zeigt. Die „flüssigkondensierten“ Phasen, damit sind Phasen gemeint, die mit der flüssigexpandierten LE-Phase koexistieren können, sind *hexatisch*, das bedeutet, daß sie eine kurzreichweitige* PO und eine quasi-langreichweitige TO aufweisen.

Eine weiterführende Diskussion und eine zusammenfassende Darstellung der Hauptordnungsparameter in Monolayern und in smektischen Flüssigkristallen befindet sich zum Beispiel im Übersichtsartikel von Knobler und Desai.⁵

2.1 Brewsterwinkelmikroskopie

Die Reflexion an einer ebenen Grenzfläche zwischen zwei Medien mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 hängt vom Einfallswinkel und von der Einfallspolarisation des Lichtes ab. Falls p -polarisiertes Licht unter dem Brewsterwinkel θ_B ($\tan \theta_B = n_2/n_1$) auf eine Grenzfläche (z. B. Wasser/Luft) unter dem Einfallswinkel θ_B trifft, befindet sich ein transparenter Film (z. B. ein Langmuir-Monolayer) auf der Wasseroberfläche, so hat die Intensität des reflektierten Lichts unter dem Brewsterwinkel ein Minimum, verschwindet jedoch nicht mehr vollständig. Falls p -polarisiertes Licht unter dem Brewsterwinkel auf einen Langmuir-Monolayer trifft, so ist die Reflexivität abhängig

* Kurzreichweitige PO bedeutet, daß die Ordnung exponentiell mit der Position innerhalb des Monolayers abnimmt, quasi-langreichweitig bedeutet eine algebraische Abnahme der Ordnung.

2 EXPERIMENTELLES

In den letzten 15 Jahren haben sich neben der klassischen Methode der Messung von Isothermen^{11,12} weitere experimentelle Techniken etabliert, die zu einem besseren Verständnis des Phasenverhaltens von Langmuir Monolayern geführt haben. Optische Methoden wie polarisierte Fluoreszenz¹³⁻¹⁵ - und Brewsterwinkelmikroskopie (BAM)¹⁶⁻¹⁸ erlauben die direkte Beobachtung von Phasen und deren Übergängen mit einer lateralen Auflösung von wenigen Mikrometern. Mittels Röntgenreflektometrie^{19,20} und -diffraktion²¹⁻²⁵ ist es gelungen, eine genaue Beschreibung der mikroskopischen Struktur der unterschiedlichen Phasen zu liefern.

Bevor in Kapitel 2.2 der experimentelle Aufbau der Brewsterwinkelautokorrelationspektroskopie (BAAS) als Kombination aus BAM und Autokorrelationsspektroskopie vorgestellt wird, soll als Grundlage für später zunächst das allgemeine Prinzip der „klassischen“ BAM diskutiert werden.

2.1 Brewsterwinkelmikroskopie

Die Reflektivität einer planaren Grenzfläche zwischen zwei Medien mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 hängt vom Einfallswinkel und von der Einfallspolarisation des Lichtes ab. Fällt p-polarisiertes Licht unter dem Brewsterwinkel θ_B ($\tan\theta_B = n_2/n_1$) auf eine Fresnel-Grenzfläche (z. B. Wasser/Luft), wird kein Licht reflektiert. Befindet sich ein transparenter Film (z. B. ein Langmuir-Monolayer) auf der Wasseroberfläche, so hat die Intensität des reflektierten Lichts unter dem Brewsterwinkel ein Minimum, verschwindet jedoch nicht mehr vollständig. Fällt p-polarisiertes Licht unter dem Brewsterwinkel auf einen Langmuir-Monolayer, so ist die Reflektivität abhängig

1. Von der Dicke des Monolayers: Sowohl an der Luft/Monolayer- als auch an der Monolayer/Wasser-Grenzfläche wird das einfallende Licht reflektiert und es kommt zur Interferenz beider reflektierten Strahlen, die von der optischen Weglänge innerhalb des Monolayers mit der Dicke h ($\approx 20 \text{ \AA}$) abhängt. Die Reflektivität nimmt mit h^2 zu.
2. Von der Rauigkeit des Monolayers^{26,27}, bedingt durch thermische Fluktuationen: Aufgrund der hohen Oberflächenspannung eines Langmuir-Monolayers ist die relative Dickenänderung sehr gering ($\approx 3 \text{ \AA}$) und kann deshalb vernachlässigt werden.
3. Von der Anisotropie des Monolayers: Viele der in Langmuir-Monolayern auftretenden Phasen sind optisch anisotrop²⁸. Diese Anisotropie beeinflusst die reflektierte Intensität stark und kann unter Verwendung der 4×4 Matrixmethode von Berreman²⁹ berechnet werden (Kapitel 5.1, Anhang A). Die Reflexion des Lichts ist abhängig von der Molekülorientierung innerhalb der Monolayer-Phase.

Ein Vorteil gegenüber der polarisierten Fluoreszenzmikroskopie ist, dass bei BAM auf die Zugabe fluoreszierender Amphiphile verzichtet werden kann, da die Bildentstehung nur von der Packungsdichte und der optischen Anisotropie der amphiphilen Moleküle abhängt. Mit der Kenntnis des tensoriellen Brechungsindex der Amphiphile ist es prinzipiell möglich, quantitative Informationen über Ordnungsparameter eines Monolayers, wie z. B. Tilt- und Tiltazimutwinkel, aus BAM-Aufnahmen zu erhalten.

2.2 Brewsterwinkelautokorrelationspektroskopie

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte und in Eigenbau realisierte Brewsterwinkelautokorrelationspektroskop (Abb. 2.1) ist eine Kombination aus einem Brewsterwinkelmikroskop und einem Photonenkorrelator. Der Autokorrelator ist mit dem Brewsterwinkelmikroskop über einen Strahlteiler, bestehend aus einem Objektträgergläschen, das unmittelbar vor der CCD-Kamera platziert ist, und über eine Lichtleiterfaser, die das ausgekoppelte Licht zu einem Photonen-zähler führt, verbunden. Die Mitte des Strahlteilers ist durch eine aufgedampfte Silberschicht ($\varnothing = 1 \text{ mm}$) nahezu vollständig reflektierend. In diesem Bereich wird das für die Autokorrelationsanalyse benötigte Licht ausgekoppelt, was zu einer Erhöhung der Signalintensität am Photonen-zähler um den Faktor 30, verglichen mit einem unverspiegelten Strahlteiler, führt. Auf diese Weise ist neben der Aufnahme von Autokorrelationsfunktionen gleichzeitig die optische Kontrolle des Monolayers auf dem Monitor möglich. Durch eine Irisblende, die vor dem Strahlteiler platziert ist und durch ein x-y-verstellbares Pinhole vor der Fasereinkopplung ist sowohl die laterale Position als auch der Durchmesser des Meßflecks der Autokorrelationsanalyse auf dem Monolayer genau definierbar. Folgende Untersuchungen an Langmuir-Monolayern wurden mit dem hier vorgestellten Aufbau durchgeführt:

- Statische BAM-Untersuchungen, wie die Bestimmung von Phasendiagrammen über die Detektion von Phasenübergängen erster und zweiter Ordnung (Kapitel 3.1.1).
- Bestimmung von Tiltazimuthwinkeln durch direkte Intensitätsmessungen des von einzelnen Monolayerdomänen reflektierten Lichts mit dem Photonen-zähler (Kapitel 3.1.2).
- Genaue und schnelle Bestimmung von Tiltwinkeln durch dynamische Messungen von Intensitätsfluktuationen, bedingt durch den lateralen Fluß des Monolayers unter dem Korrelationsmeßfleck (Kapitel 3.2).
- Messung dynamischer Prozesse an der Wasser/Luft-Grenzfläche: Bestimmung der Polymerisationskinetik von polymerisierbaren Amphiphilen (Kapitel 3.3.1).

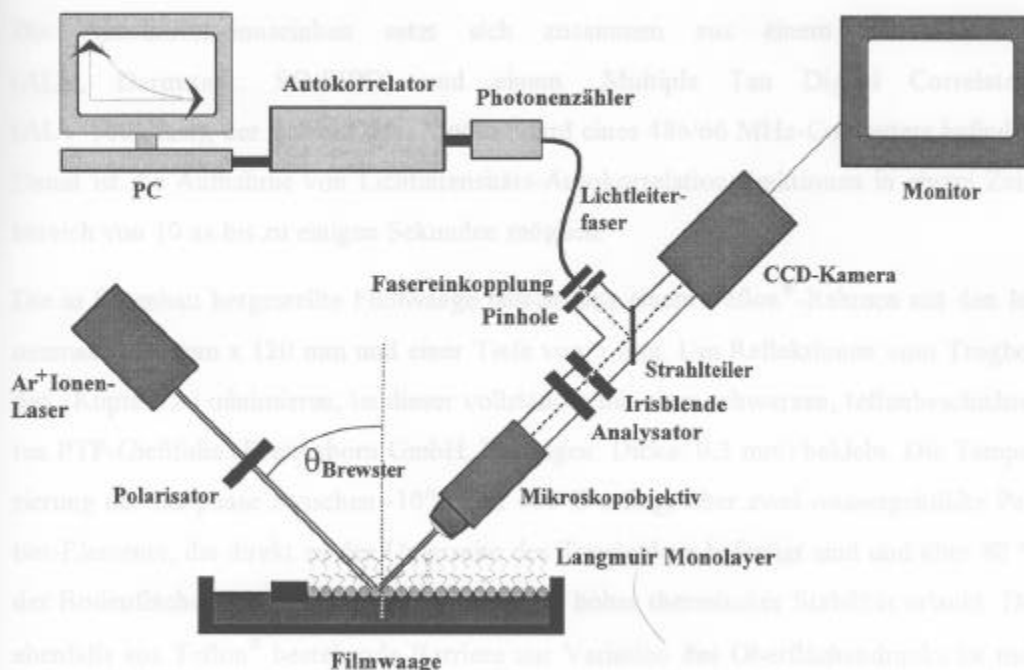


Abb. 2.1 Schematische Darstellung des Brewsterwinkelautokorrelationspektroskops

Die Beleuchtung des Monolayers erfolgt über die 514 nm-Linie eines Argonionen-Lasers mit einer maximalen Ausgangsleistung von 1,5 W (ILA 120, LES GmbH, Jena). Der Laserstrahl wird zur Erhöhung der Signalintensität bei der Photonenkorrelation auf die Wasseroberfläche fokussiert (Stahldurchmesser < 1 mm). Ein Glan-Thompson-Polarisator und -Analysator mit Extinktionskoeffizienten von 10^{-8} bzw. 10^{-6} (Bernhard Halle Nachfl. GmbH, Berlin), sowie zwei zur Auswahl stehende Super-Long-Distance-Mikroskopobjektive mit Arbeitsabständen von jeweils 20 mm (Nikon GmbH, Düsseldorf: MTJ-67-100, 10x, und MTJ-67-200, 20x) sind weitere optische Bauteile des Brewsterwinkelmikroskops (Abb. 2.1).

Das unter dem Brewsterwinkel erzeugte Mikroskopbild vom Monolayer wird mittels einer CCD-Kamera, Lichtempfindlichkeit 0,15 lux, (SL Microtest GmbH, Jena) auf einem TV-Monitor abgebildet. Der offene Aufbau und die modulare Anordnung der optischen Bauelemente auf einem Schienensystem (Owis GmbH, Staufen i. Br.: Sys 40) ermöglicht eine exakte und einfache Justage der Apparatur sowie die problemlose Auswechslung optischer bzw. feinmechanischer Komponenten.

Die Autokorrelationseinheit setzt sich zusammen aus einem Photonenzähler (ALV, Darmstadt: SO-SIPD) und einem „Multiple Tau Digital Correlator“ (ALV-5000 fast), der sich auf dem Motherboard eines 486/66 MHz-Computers befindet. Damit ist die Aufnahme von Lichtintensitäts-Autokorrelationsfunktionen in einem Zeitbereich von 10 ns bis zu einigen Sekunden möglich.

Die in Eigenbau hergestellte Filmwaage besteht aus einem Teflon[®]-Rahmen mit den Innenmaßen 70 mm x 120 mm und einer Tiefe von 5 mm. Um Reflektionen vom Trogboden (Kupfer) zu minimieren, ist dieser vollständig mit einer schwarzen, teflonbeschichteten PTF-Gießfolie (Breitenborn GmbH, Hattingen: Dicke: 0,3 mm) beklebt. Die Temperierung der Subphase zwischen -10°C und +50°C erfolgt über zwei wassergekühlte Peltier-Elemente, die direkt an der Unterseite des Trogbodens befestigt sind und über 80 % der Bodenfläche abdecken, was Messungen mit hoher thermischer Stabilität erlaubt. Die ebenfalls aus Teflon[®] bestehende Barriere zur Variation des Oberflächendrucks ist motorgetrieben (Faulhaber GmbH, Schönaich). Die Messung des Oberflächendrucks, d. h. die Reduktion der Oberflächenspannung der Subphase nach dem Aufbringen eines Monolayers, erfolgt nach der Wilhelmy-Methode.³⁰ Material des Wilhelmy-Plättchens war Filterpapier. Die Position und die Geschwindigkeit der Barriere, die Temperatur der Subphase und der Oberflächendruck des Monolayers werden über eine Filmwaagensteuerung (PC-Projekt, Mainz: FiWaS 951) kontrolliert. Um verschiedene Bereiche des Monolayers mit hoher lateraler Genauigkeit ansteuern zu können, ist der gesamte Filmwaagenaufbau auf einem x-y-Tisch (Märzhäuser GmbH, Wetzlar) montiert. Zur Unterdrückung von Schwingungen, die zu einer starken Beeinflussung der BAM-Aufnahmen führen können, stehen die Filmwaage und der x-y-Tisch auf einem aktiv schwingungsgedämpften Tisch (Halcytronics, Göttingen, Mod 1: Dämpfung: 0,6 - 100 Hz, Tragfähigkeit 75 kg).

Sämtliche amphiphile Substanzen (Sigma Aldrich) wurden ohne weitere Aufreinigung in Chloroform (Merck: p.a.) gelöst. Das Wasser für die Subphase wurde durch eine Reinstwasser-Anlage (Millipore GmbH, Eschborn: Milli-Q, 18M Ω cm) aufbereitet.

3 ERGEBNISSE

3.1 Statische Eigenschaften von Langmuir-Monolayern

Monolayer amphiphiler Moleküle an der Wasser/Luft-Grenzfläche bilden interessante Systeme, die das Studium von Phasenübergängen in zwei Dimensionen ermöglichen. Dabei zeigen schon molekular einfach strukturierte Moleküle, wie die hier untersuchten langkettigen Alkansäuren, Alkohole und Ester, ein hochgradig komplexes Verhalten, das auf eine Vielzahl intermolekularer Wechselwirkungen, u. a. auch mit der wäßrigen Subphase, zurückzuführen ist.

3.1.1 Vermessung von Phasendiagrammen - Säure/Ester-Mischungen

Gegenstand dieses Kapitels sind BAM-Untersuchungen des Phasenverhaltens unterschiedlicher Mischungen aus Octadecansäure ($C_{17}H_{35}COOH$) und Octadecansäure-Methylester ($C_{17}H_{35}COO CH_3$) an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Im Gegensatz zum Phasenverhalten der langkettigen Alkansäuren ist das der langkettigen Ester nicht so gut verstanden und es existieren widersprüchliche Aussagen bezüglich der Struktur und Anzahl von getilteten Phasen. Ausgehend vom bekannten Phasendiagramm der Alkansäuren werden in diesem Kapitel aus den beobachteten Verschiebungen von Phasengrenzen mit zunehmender Esterkonzentration Rückschlüsse auf das Verhalten der getilteten Phasen in Ester-Monolayern gezogen. Darauf aufbauend wird eine Erklärung gefunden, warum

Ester und Alkohole ein ähnliches Phasenverhalten zeigen, das sich teilweise deutlich von dem der Alkansäuren unterscheidet.

n-Alkansäuren gehören zu den am eingehendsten untersuchten Amphiphilen an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Ihr Phasenverhalten läßt sich qualitativ in einem „generalisierten Phasendiagramm“ (Abb. 3.1) darstellen. Die Lage der Phasengrenzen als Funktion von Temperatur und Oberflächendruck hängt dabei von der Anzahl an Methylengruppen in der aliphatischen Molekülkette ab, so daß das in Abb. 3.1 gezeigte Phasendiagramm nur eine grobe Orientierung ist.

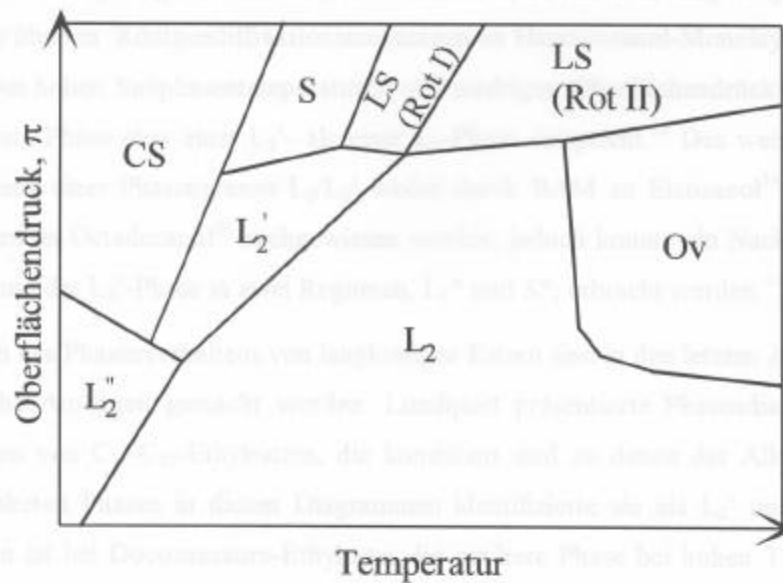


Abb. 3.1 Generalisiertes Phasendiagramm³¹⁻³³ von n-Alkansäure-Langmuir-Monolayern an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Pro zusätzlicher Methylengruppe in der aliphatischen Kette verschieben sich die Phasengrenzen auf der Temperaturachse um 6 K. Zusätzliche Phasengrenzen existieren innerhalb der L_2' -, L_2 - und der LS-Phase, sowie bei höheren Temperaturen (Zitate zu den einzelnen Phasen - siehe Ref. 3)

Die Existenz und die Lage vieler Phasengrenzen konnte schon früh durch die Messung von Isothermen nachgewiesen, ihre mikroskopische Struktur erst später durch Röntgenstrukturuntersuchungen bestimmt werden. Die Phasen CS, S und LS sind ungetiltet, d. h. die Moleküle stehen senkrecht zur Wasser/Luft-Grenzfläche. Die anderen vier Phasen (L_2 , L_2' , L_2'' und Ov^{34}) sind getiltet, d. h., die aliphatischen Ketten haben einen Winkel ungleich Null zur Oberflächennormalen. In der L_2 - und der L_2'' -Phase sind die Molekülketten in Richtung des nächsten (NN^*), in der L_2' - und der Ov -Phase in Richtung des übernächsten (NNN^*) Nachbarn getiltet. Weitere Unterschiede zwischen den Phasen bestehen u. a. im Grad ihrer translatorischen Ordnung, in der Verzerrung ihrer Einheitszelle, außerdem in der Packungsdichte der Ketten.

Das in Abb. 3.1 gezeigte Phasendiagramm stimmt nicht mit dem langkettiger Alkohole und Ester überein. Röntgendiffraktionsmessungen an Heneicosanol-Monolayern ergaben, daß die bei hohen Subphasentemperaturen und niedrigen Oberflächendrücken auftretende, getiltete Phase eher einer L_2' - als einer L_2 -Phase entspricht.³⁵ Des weiteren konnte die Existenz einer Phasengrenze L_2/L_2' weder durch BAM an Eicosanol³⁴ noch durch Isothermen an Octadecanol³⁶ nachgewiesen werden; jedoch konnte ein Nachweis für die Aufspaltung der L_2' -Phase in zwei Regionen, L_2^* und S^* , erbracht werden.³¹

Bezüglich des Phasenverhaltens von langkettigen Estern sind in den letzten Jahren widersprüchliche Aussagen gemacht worden: Lundquist präsentierte Phasendiagramme aus Isothermen von C_{18} - C_{23} -Ethylestern, die konsistent sind zu denen der Alkohole.³⁷ Die zwei getilteten Phasen in diesen Diagrammen identifizierte sie als L_2' und L_2'' . Laut Stenhagen ist bei Docosansäure-Ethylester die getiltete Phase bei hohen Temperaturen eine L_2 -Phase.³⁸ Aus Messungen von Isothermen verschiedener Eicosansäure-Ethylester/Docosansäure-Mischungen folgerten hingegen Bibo et al.³¹, daß auch im reinen Ester der L_2'/L_2 -Phasenübergang zu beobachten sei. Dies wurde in letzter Zeit durch Röntgendiffraktionsmessungen an Eicosansäure-Methylester-Monolayern³⁹ wiederum in Frage gestellt, da hier die L_2 -Phase nicht nachgewiesen werden konnte.

Zur Vervollständigung der Diskussion seien Messungen von Isothermen von n-Alkyl-Acetat⁴⁰ erwähnt. Hieraus konnte Lundquist Phasendiagramme erstellen, die ähnlich denen der Fettsäuren sind und drei getiltete Phasen (L_2 , L_2' und L_2'') beinhalten.

* NN: nearest-neighbor; NNN: next-nearest-neighbor

Die obige Diskussion zeigt, daß - im Gegensatz zu den Alkansäuren - das Phasenverhalten der Ester im Bereich der getilteten Phasen bei weitem nicht so gut verstanden ist. Zur Klärung dieser Widersprüche sollen die Ergebnisse aus BAM-Untersuchungen verschiedener Octadecansäure/Octadecansäure-Methylester-Mischungen herangezogen werden, deren Ergebnisse in Abb. 3.2 zusammengefaßt sind. Die Phasendiagramme der reinen Substanzen zeigen Abb. 3.2a und Abb. 3.2e. Die Verschiebung der Phasengrenzen in Abhängigkeit von der Esterkonzentration in den Mischungen sind in den Abb. 3.2b - d dargestellt.

Während der Messungen konnte kein Hinweis auf eine Hydrolyse des Esters gefunden werden. Dies stimmt mit Untersuchungen von Alexander und Schulman⁴¹ überein, die ergaben, daß die Reaktionskonstante der Säure/Base-katalysierten Hydrolyse signifikant mit zunehmender Kompression des Monolayers abnimmt. Für eine Subphasentemperatur $T = 21^\circ\text{C}$ und einen pH-Wert von 2 ermittelten sie eine Reaktionskonstante für Octadecansäure-Methylester von $0,021 \text{ min}^{-1}$. Nach ihren Aussagen würde sich diese bei $\text{pH} = 5,5$ nochmals um einen Faktor 10^4 verringern. Ausgehend von einer maximalen Experimentierzeit von 6 Stunden pro neu präpariertem Monolayer können Hydrolyseeffekte also vernachlässigt werden.



Abb. 3.2 - 4 Serie von Phasendiagrammen zur Octadecansäure/Octadecansäure-Methylester-Mischungen mit zunehmender Methylester-Konzentration (a) b) c) d) e) f) g) h) i) j) k) l) m) n) o) p) q) r) s) t) u) v) w) x) y) z) aa) ab) ac) ad) ae) af) ag) ah) ai) aj) ak) al) am) an) ao) ap) aq) ar) as) at) au) av) aw) ax) ay) az) ba) bb) bc) bd) be) bf) bg) bh) bi) bj) bk) bl) bm) bn) bo) bp) bq) br) bs) bt) bu) bv) bw) bx) by) bz) ca) cb) cc) cd) ce) cf) cg) ch) ci) cj) ck) cl) cm) cn) co) cp) cq) cr) cs) ct) cu) cv) cw) cx) cy) cz) da) db) dc) dd) de) df) dg) dh) di) dj) dk) dl) dm) dn) do) dp) dq) dr) ds) dt) du) dv) dw) dx) dy) dz) ea) eb) ec) ed) ee) ef) eg) eh) ei) ej) ek) el) em) en) eo) ep) eq) er) es) et) eu) ev) ew) ex) ey) ez) fa) fb) fc) fd) fe) ff) fg) fh) fi) fj) fk) fl) fm) fn) fo) fp) fq) fr) fs) ft) fu) fv) fw) fx) fy) fz) ga) gb) gc) gd) ge) gf) gg) gh) gi) gj) gk) gl) gm) gn) go) gp) gq) gr) gs) gt) gu) gv) gw) gx) gy) gz) ha) hb) hc) hd) he) hf) hg) hh) hi) hj) hk) hl) hm) hn) ho) hp) hq) hr) hs) ht) hu) hv) hw) hx) hy) hz) ia) ib) ic) id) ie) if) ig) ih) ii) ij) ik) il) im) in) io) ip) iq) ir) is) it) iu) iv) iw) ix) iy) iz) ja) jb) jc) jd) je) jf) jg) jh) ji) jj) jk) jl) jm) jn) jo) jp) jq) jr) js) jt) ju) jv) jw) jx) jy) jz) ka) kb) kc) kd) ke) kf) kg) kh) ki) kj) kk) kl) km) kn) ko) kp) kq) kr) ks) kt) ku) kv) kw) kx) ky) kz) la) lb) lc) ld) le) lf) lg) lh) li) lj) lk) ll) lm) ln) lo) lp) lq) lr) ls) lt) lu) lv) lw) lx) ly) lz) ma) mb) mc) md) me) mf) mg) mh) mi) mj) mk) ml) mm) mn) mo) mp) mq) mr) ms) mt) mu) mv) mw) mx) my) mz) na) nb) nc) nd) ne) nf) ng) nh) ni) nj) nk) nl) nm) nn) no) np) nq) nr) ns) nt) nu) nv) nw) nx) ny) nz) oa) ob) oc) od) oe) of) og) oh) oi) oj) ok) ol) om) on) oo) op) oq) or) os) ot) ou) ov) ow) ox) oy) oz) pa) pb) pc) pd) pe) pf) pg) ph) pi) pj) pk) pl) pm) pn) po) pp) pq) pr) ps) pt) pu) pv) pw) px) py) pz) qa) qb) qc) qd) qe) qf) qg) qh) qi) qj) qk) ql) qm) qn) qo) qp) qq) qr) qs) qt) qu) qv) qw) qx) qy) qz) ra) rb) rc) rd) re) rf) rg) rh) ri) rj) rk) rl) rm) rn) ro) rp) rq) rr) rs) rt) ru) rv) rw) rx) ry) rz) sa) sb) sc) sd) se) sf) sg) sh) si) sj) sk) sl) sm) sn) so) sp) sq) sr) ss) st) su) sv) sw) sx) sy) sz) ta) tb) tc) td) te) tf) tg) th) ti) tj) tk) tl) tm) tn) to) tp) tq) tr) ts) tt) tu) tv) tw) tx) ty) tz) ua) ub) uc) ud) ue) uf) ug) uh) ui) uj) uk) ul) um) un) uo) up) uq) ur) us) ut) uu) uv) uw) ux) uy) uz) va) vb) vc) vd) ve) vf) vg) vh) vi) vj) vk) vl) vm) vn) vo) vp) vq) vr) vs) vt) vu) vv) vw) vx) vy) vz) wa) wb) wc) wd) we) wf) wg) wh) wi) wj) wk) wl) wm) wn) wo) wp) wq) wr) ws) wt) wu) wv) ww) wx) wy) wz) xa) xb) xc) xd) xe) xf) xg) xh) xi) xj) xk) xl) xm) xn) xo) xp) xq) xr) xs) xt) xu) xv) xw) xx) xy) xz) ya) yb) yc) yd) ye) yf) yg) yh) yi) yj) yk) yl) ym) yn) yo) yp) yq) yr) ys) yt) yu) yv) yw) yx) yy) yz) za) zb) zc) zd) ze) zf) zg) zh) zi) zj) zk) zl) zm) zn) zo) zp) zq) zr) zs) zt) zu) zv) zw) zx) zy) zz)

Im BAM wurden die Phasengrenzen zwischen unterschiedlich getilten Phasen (s. Abb. 3.2 durch Quadrate) bestimmt. Die Phasengrenzen sind in Abb. 3.2 durch Quadrate (NN/NNN-Übergänge) und Kreise (Übergänge zwischen getilten und ungetilten Phasen, einheitlich mit LS bezeichnet).

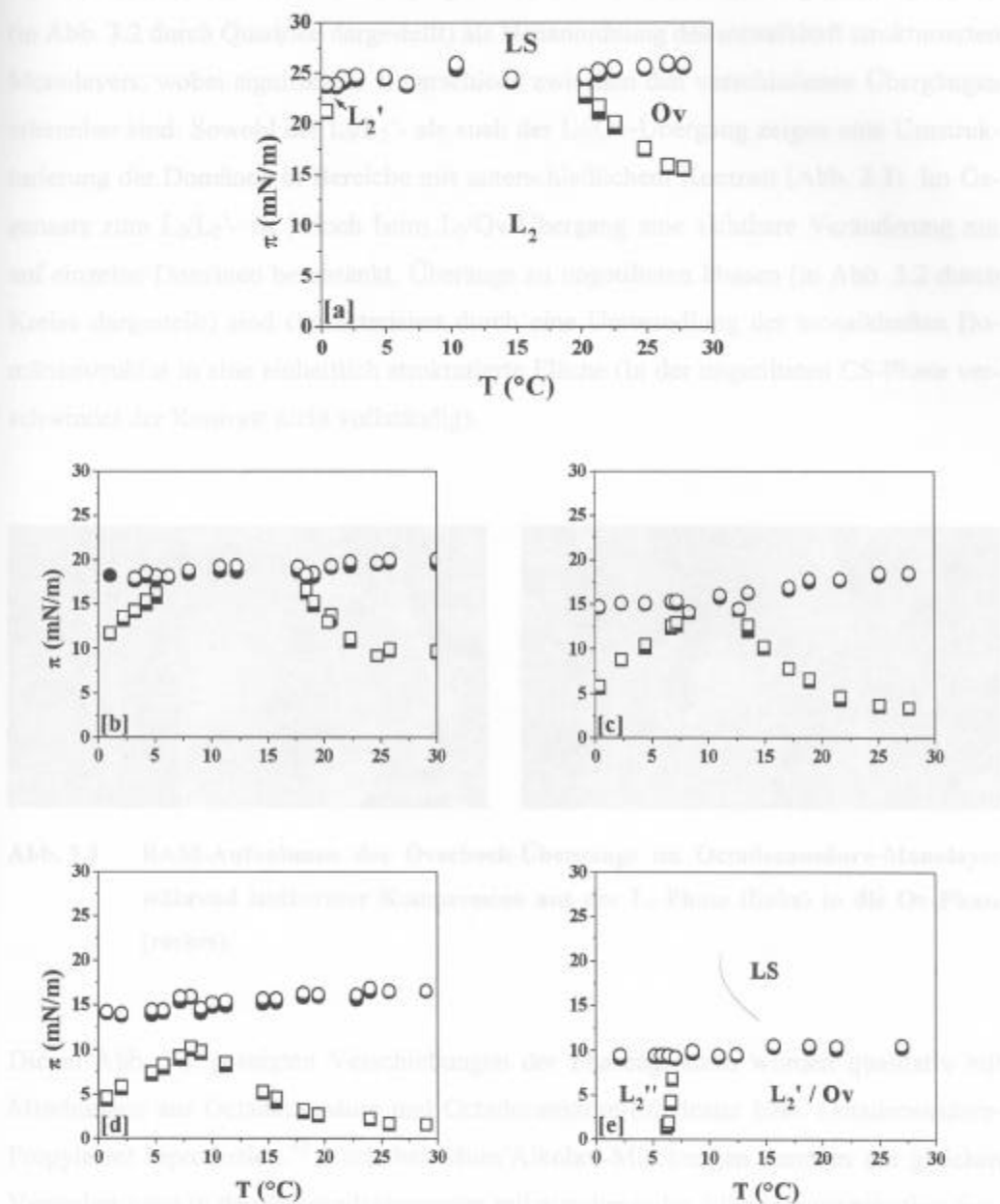


Abb. 3.2 Serie von Phasendiagrammen aus Octadecansäure/Octadecansäure-Methylester-Mischungen mit zunehmender Methylester-Konzentration (a: 0; b: 30; c: 40; d: 50; e: 100 mol%). Die Phasengrenzen wurden mittels BAM während isothermer Kompression (offene Symbole) und Expansion (massive Symbole) ermittelt. Quadrate zeigen NN/NNN-Übergänge, Kreise zeigen Übergänge zwischen getilten und ungetilten Phasen (einheitlich mit LS bezeichnet).

Im BAM erscheinen Phasenübergänge zwischen unterschiedlich getilteten Phasen (in Abb. 3.2 durch Quadrate dargestellt) als Neuordnung des mosaikhaft strukturierten Monolayers, wobei signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Übergängen erkennbar sind: Sowohl der L_2/L_2' - als auch der L_2/Ov -Übergang zeigen eine Umstrukturierung der Domänen in Bereiche mit unterschiedlichem Kontrast (Abb. 3.3). Im Gegensatz zum L_2/L_2' - ist jedoch beim L_2/Ov -Übergang eine sichtbare Veränderung nur auf einzelne Domänen beschränkt. Übergänge zu ungetilteten Phasen (in Abb. 3.2 durch Kreise dargestellt) sind charakterisiert durch eine Umwandlung der mosaikhaften Domänenstruktur in eine einheitlich strukturierte Fläche (In der ungetilteten CS-Phase verschwindet der Kontrast nicht vollständig).

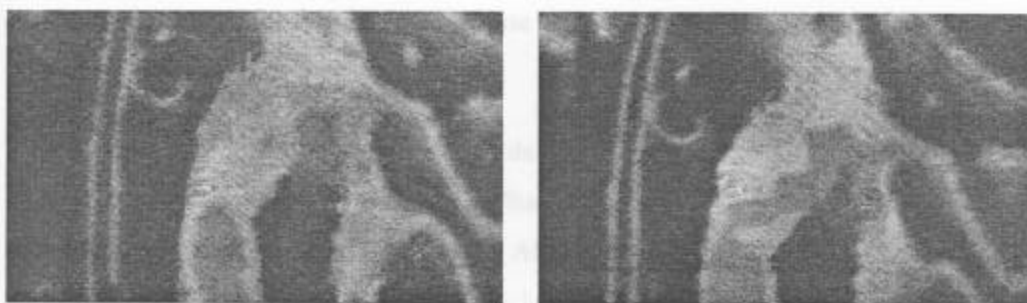


Abb. 3.3 BAM-Aufnahmen des Overbeck-Übergangs im Octadecansäure-Monolayer während isothermer Kompression aus der L_2 -Phase (links) in die Ov-Phase (rechts).

Die in Abb. 3.2 gezeigten Verschiebungen der Phasengrenzen wurden qualitativ mit Mischungen aus Octadecansäure und Octadecansäure-Ethylester bzw. Octadecansäure-Propylester reproduziert.⁴² Auch bei Säure/Alkohol-Mischungen konnten die gleichen Veränderungen in den Phasendiagrammen mit zunehmender Alkoholkonzentration festgestellt werden⁴³: Die L_2/L_2' -Phasengrenze verschiebt sich mit zunehmender Ester- (oder Alkohol) -konzentration in Richtung niedrigerer Oberflächendrücke und höherer Temperaturen, wobei sich die L_2/Ov -Phasengrenze gleichzeitig, aber deutlich schneller, zu niedrigeren Oberflächendrücken und niedrigeren Temperaturen bewegt. Ab einer Methyl-ester-Konzentration von ca. 45 % beginnen die L_2' - und die Ov-Phase wahrscheinlich zu verschmelzen und verdrängen die L_2 -Phase zu niedrigeren Oberflächendrücken (3.2d).

Trotz sorgfältiger Studien innerhalb des vermuteten Grenzbereichs L_2'/Ov wurden - genauso wie bei den Säure/Alkohol-Mischungen⁴³ - keine Änderung der Domänenstruktur (und damit keine Phasengrenze) festgestellt. Trotzdem kann anhand dieser Experimente die Existenz eines kontinuierlichen Phasenübergangs L_2'/Ov nicht ausgeschlossen werden. Der Phasenübergang L_{2b}/L_{2d} innerhalb der L_2 -Phase, gefordert durch die von Kagane^{44,45} entwickelte Landau-Theorie, und durch neuere Röntgendiffraktionsmessungen⁴⁴ bereits bestätigt, konnte mittels BAM nicht nachgewiesen werden. Das gleiche gilt für die Aufspaltung der L_2' -Phase in eine L_2^* - und S^* -Phase.

Die signifikanten Veränderungen der Phasendiagramme - insbesondere die kontinuierliche „Verdrängung“ der L_2 -Phase mit zunehmender Esterkonzentration - lassen den Schluß zu, daß Lundquists Identifizierung der Phasen in den Ethylestern richtig ist und im Phasendiagramm der Ester keine L_2 -Phase zu beobachten ist.

Als nächstes soll die Frage diskutiert werden, welchen Einfluß die Kopfgruppe dieser einfach strukturierten Amphiphile auf das Phasenverhalten hat. Von Röntgendiffraktions- und -Reflexionsmessungen an langkettigen Alkansäuren an der Wasser/Luft-Grenzfläche ist bekannt, daß mit abnehmendem Oberflächendruck der Tiltwinkel zunimmt^{44,46}. Ebenfalls ist bekannt, daß sowohl beim L_2'/L_2 - als auch beim Ov/L_2 -Phasenübergang die Tiltwinkel einen Wert von ungefähr 20° annehmen.⁴⁷ Röntgendiffraktionsmessungen an Heneicosäure/Heneicosanol-Mischungen⁴⁸ ergaben eine Verkleinerung des Gitterabstandes der Kopfgruppen mit zunehmender Alkoholkonzentration. Mit der dichteren Packung der Moleküle ist ebenfalls eine Verkleinerung des Tiltwinkels verbunden. Diese Abhängigkeit des Tiltwinkels von der Kopfgruppengröße wurde auch in einem molekularen Modell für getiltete Phasen in Langmuir-Monolayern gezeigt.⁴⁹ Mit zunehmender Alkohol- (oder Ester-) konzentration verschieben sich folglich die Tiltwinkel, bei denen ein NNN/NN-Übergang stattfinden kann, in Richtung niedriger Oberflächendrücke und erreichen letztendlich 0 mN/m , so daß dieser Phasenübergang nicht mehr beobachtbar ist. Das Fehlen der L_2 -Phase kann folglich mit der Abnahme der effektiven Kopfgruppengröße, die wiederum mit der Abnahme des Tiltwinkels bei niedrigen Oberflächendrücken verbunden ist, erklärt werden.

Die Phasendiagramme der reinen Komponenten fallen in zwei Gruppen: Erstens in die der Säuren und Acetate⁴⁰, die eine stabile NN-Phase bei niedrigen Oberflächendrücken

und hohen Temperaturen ausbilden und während der Kompression des Monolayers Phasenübergänge zu unterschiedlichen NNN-Phasen zeigen. Zweitens in die der Ester und Alkohole mit nur einer NNN-Phase im Phasendiagramm.

Eine Antwort auf die Frage, warum sich Ester wie Alkohole und Säuren wie Acetate verhalten, findet sich u. a. in der Arbeit von Alexander und Schulman⁴¹: Anhand von Messungen des Oberflächenpotentials und des Hydrolysegrads, argumentierten sie, daß die Kopfgruppe des Esters mit zunehmendem Oberflächendruck eine Änderung von der Z- zur E-Form ausführt:

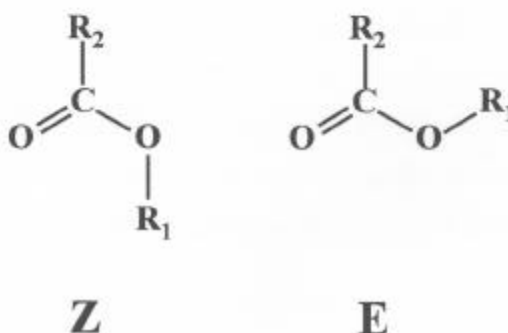


Abb. 3.4 Schematische Darstellung der Esterkopfgruppe in Z- und E-Form.

Das Oberflächenpotential der E-Form ist niedriger, da in dieser Konformation die Dipole der C=O- und der O-R₁-Bindungen nahezu entgegengesetzt gerichtet sind. Der Hydrolysegrad ist niedriger, da die endständige R₁-Gruppe die Carbonylgruppe sterisch hindert. Neuere Ergebnisse aus FTIR-Studien an Fettsäure- und Ester-Monolayern unterstützen diese Argumentation.⁵⁰ Ferner konnte gezeigt werden, daß die Ausbildung von Wasserstoffbindungen mit der Subphase deutlich reduziert sind, wenn sich die Esterkopfgruppe in der E-Form befindet, was folglich zu einer dichteren Packungsdichte und damit zu einem kleineren Tiltwinkel führt. Bei den Acetaten ist von ihrer molekularen Struktur her eine sterische Hinderung der Wasserstoffbindung zur Carbonylgruppe durch die letzte Methylgruppe nicht zu erwarten, so daß sie, wie die Fettsäuren, eine NN-Phase ausbilden können. Diese Argumentation wird durch Messungen von Alexander und

Schulman⁴¹ unterstützt, die feststellten, daß die Hydrolyse von Octadecylacetat siebenmal schneller abläuft als die von Octadecansäure-Methylester.

Chirale Symmetriebrechung und Disklinationenwände

Vorgestellt werden quantitative NMR-Untersuchungen, die bei niedrigen Substrattemperaturern an Essigsäure-Monolayern auf einer sauren Subphase durchgeführt wurden. Dabei konnte erstmalig die Existenz einer chiralen I-Phase, die im Phase-Diagramm zwischen der L_2 - und der L_3 -Phase liegt und zuvor mittels Röntgenbeugungen unter Verwendung GIXD⁴² entdeckt worden war, auch mit einer optischen Methode nachgewiesen werden. Bedingt durch die chirale Symmetriebrechung entstehen Disklinationenwände, die Disklinationen mit ausgeprägter Händigkeit trennen und zu einem Sprung im Vortrieb führen. Die Verankerung der Disklinationenwände wird als Funktion der Oberflächendicke untersucht und der Sprung im Vortriebswinkel bestimmt. Die gewonnenen Ergebnisse werden in Bezug auf eine aus zwei Modellen^{43,44} bestehenden Landau-Theorie diskutiert.

Das Auftreten chiraler Phasen in Systemen, die aus flüssig-chiralen Molekülen bestehen, ist von theoretischen wie auch von anwendungsmotivierten Interessen. In flüssig-chiralen Flüssigkeiten können gelagerte Moleküle in chiralen Phasen vorliegen, die für molekular sind.

Auch die Frage, in und in welcher Weise zweidimensionale Systeme, wie z. B. Langmuir-Monolayer, ein chirales Verhalten zeigen, ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Zahlreiche Ansätze auf theoretischer und experimenteller Seite sind gemacht worden. In dieser Frage nachzugehen. Eine ausführliche Diskussion darüber befindet sich in der Arbeit von Durrin et al.⁴⁵ Zur Erklärung der chiralen Symmetriebrechung in Phasen von chiralen Molekülen wurde die Kopplung verschiedener Ordnungsparmeter vorgeschlagen.^{42,46} GIXD⁴² und optische Untersuchungen⁴⁷ können diese Kopplungen bestätigen.

Die Existenz einer neuen chiralen I-Phase, die im Phase-Diagramm von Essigsäure ($C_{18}H_{35}COOH$) auf einer sauren Subphase zwischen der L_2 - und L_3 -Phase liegt, wurde von Durrin et al.⁴² mittels GIXD und durch Röntgenen nachgewiesen werden. Sie so-

3.1.2 Bestimmung von Tiltazimuthwinkeln -

Chirale Symmetriebrechung und Disklinationswände

Vorgestellt werden quantitative BAM-Untersuchungen, die bei niedrigen Subphasentemperaturen an Eicosansäure-Monolayern auf einer aciden Subphase durchgeführt wurden. Dabei konnte erstmalig die Existenz einer chiralen I-Phase, die im Phasendiagramm zwischen der L_2 - und der L_2' -Phase liegt und zuvor mittels Röntgendiffraktion unter streifendem Einfall (GIXD)⁵¹ entdeckt worden war, auch mit einer optischen Methode nachgewiesen werden. Bedingt durch die chirale Symmetriebrechung entstehen Disklinationswände, die Domänen mit entgegengesetzter Händigkeit trennen und zu einem Sprung im Tiltazimuth führen. Die Veränderung der Disklinationswände wird als Funktion des Oberflächendrucks untersucht und der Sprung im Tiltazimuthwinkel bestimmt. Die gewonnenen Ergebnisse werden in Bezug auf eine aus zwei Modellen^{51,52} kombinierten Landau-Theorie diskutiert.

Das Auftreten chiraler Phasen in Systemen, die aus nicht-chiralen Molekülen bestehen, ist von theoretischem wie auch von anwendungsorientiertem Interesse. In dreidimensionalen Flüssigkristallen können gebogene Moleküle in chiralen Phasen vorliegen, die ferroelektrisch sind.

Auch die Frage, ob und in welcher Weise zweidimensionale Systeme, wie z. B. Langmuir-Monolayer, ein chirales Verhalten zeigen, ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Zahlreiche Ansätze auf theoretischer und experimenteller Basis sind gemacht worden, um dieser Frage nachzugehen. Eine ausführliche Diskussion darüber befindet sich in der Arbeit von Durbin et al.⁵¹ Zur Erklärung der chiralen Symmetriebrechung in Phasen nicht-chiraler Moleküle wurde die Kopplung verschiedener Ordnungsparameter vorgeschlagen.^{52,53} GIXD⁵³ und optische Untersuchungen⁵⁴ konnten diese Kopplungsterme bestätigen.

Die Existenz einer neuen chiralen I-Phase, die im Phasendiagramm von Eicosansäure ($C_{19}H_{39}COOH$) auf einer aciden Subphase zwischen der L_2 - und L_2' -Phase liegt, konnte von Durbin et al.⁵¹ mittels GIXD und durch Isothermen nachgewiesen werden. Sie as-

soziierten dieses Phasenverhalten mit der Kopplung zwischen Tiltazimuth und der verzerrt-hexagonalen Bindungsorientierungsordnung.

Aufbauend auf den Messungen von Durbin et al. sollen in diesem Abschnitt quantitative BAM-Untersuchungen bestimmter Regionen des Phasendiagramms von Eicosansäure auf einer aciden Subphase präsentiert werden.

Chirale Symmetriebrechung innerhalb eines Monolayers führt zur Ausbildung charakteristischer Grenzen, die Domänen mit unterschiedlicher Händigkeit trennen. Diese Disklinationslinien sind verbunden mit einer spontanen Änderung des Tiltazimuthwinkels der aliphatischen Molekülketten; die hexatische Orientierung der hydrophilen Kopfgruppen hingegen ändert sich beim Überschreiten dieser Grenzen nicht. Mit dem Brewsterwinkelmikroskop können diese Disklinationslinien, bzw. die kontinuierlichen Kontraständerung zweier benachbarter Domänen, beim L_2'/I -Phasenübergang beobachtet und aus der quantitativen Analyse der Reflektivitäten dieser Domänen die Änderung des Tiltazimuthwinkels bestimmt werden. Das Verhalten kann in Übereinstimmung mit einer erweiterten Landau-Theorie, eingeführt von M. Durbin⁵¹, erklärt werden.

Die chirale I-Phase tritt in Eicosansäure auf acider Subphase bei Subphasentemperaturen unterhalb von 10°C auf. BAM-Aufnahmen in Abb. 3.5 zeigen die spezifische Domänenstruktur der I-Phase auf mesoskopischer Längenskala und deren charakteristische Veränderung beim Überschreiten der L_2'/I - bzw. der I/L_2 -Phasengrenze. Diese wurden unter Verwendung des 20x Mikroskopobjektives und bei einem Analysatorwinkel $\alpha = 80^\circ$ durchgeführt. Der pH-Wert der aciden Subphase lag bei $\text{pH} = 2 (\pm 0,2)$. Während dieses Experiments wurde bei konstant gehaltener Subphasentemperatur, $T = 1,3^\circ\text{C}$, der Oberflächendruck π in einem Bereich von 19,9 bis 14,1 mN/m variiert. Abb. 3.5a (L_2' -Phase, $\pi = 19,9$ mN/m) und Abb. 3.5b (I-Phase, $\pi = 16,5$ mN/m) zeigen die Veränderung der Monolayerstruktur beim Übergang L_2'/I .

Während des Übergangs zur I-Phase läßt sich ein kontinuierliches* Aufbrechen einiger Domänen, die zuvor eine einheitliche Graustufe hatten, in Domänen mit unterschiedlichen Graustufen beobachten. Die Messungen der Reflektivitäten beider Domänen ergaben, daß eine der neu gebildeten Domänen eine höhere, die andere eine niedrigere Reflektivität im Vergleich zur ursprünglichen Domäne in der L_2' -Phase aufwies. Speziell die „Verdunklung“ der einen Domäne konnte mittels der BAM-Aufnahmen nicht beobachtet werden. Dieser Effekt wurde mittels Photonenzählung nachgewiesen und in Abhängigkeit vom Oberflächendruck quantifiziert. Es stellte sich außerdem heraus, daß die in Abb. 3.5 gezeigten Effekte insbesondere bei Domänen beobachtet wurden, die in der L_2' -Phase besonders hell bzw. besonders dunkel erschienen. Domänen mit einem mittleren Grauwert zeigten im BAM während des L_2'/I -Übergangs **keine** Aufspaltung.

Mit weiterer Expandierung des Monolayers innerhalb der I-Phase nimmt der Kontrast zwischen den neu gebildeten Domänen kontinuierlich bis zur I/L_2 -Phasengrenze zu (Abb. 3.5c). Nach dem Phasenübergang erster Ordnung zwischen der I- und der L_2 -Phase brechen die Domänen in kleine Bereiche mit deutlich unterschiedlichen Grauwerten auf. Diese in Abb. 3.5d gezeigten Veränderungen zeigen die gleiche Charakteristik wie beim ersten Ordnungs L_2/L_2' -swiveling-Phasenübergang, der in diesem System bei höheren Temperaturen ($T > 11^\circ\text{C}$) bzw. auf einer rein wäßrigen Subphase beobachtet wird.

Auch nach wiederholten Kompressions/Expansions-Zyklen über den L_2'/I -Phasenübergang konnte keine Veränderung auf mesoskopischer Skala der die beiden neuen Domänenteile trennenden Disklinationen beobachtet werden. Sie konnten jeweils immer an derselben Stelle innerhalb der Domäne wiedergefunden werden, was darauf hindeutet, daß, obwohl diese Grenze in der L_2' -Phase verschwindet, die Moleküle auf beiden Seiten ihre „Erinnerung“ an die I-Phase beibehalten. Wegen der eingeschränkten lateralen Auflösung des Brewsterwinkelmikroskops von ungefähr $3\ \mu\text{m}$ kann keine Aussage über die mikroskopische Struktur der Disklinationen gemacht werden.

* Die Beobachtung dieser kontinuierlichen Veränderung innerhalb der Domänen mit zu- bzw. abnehmendem Oberflächendruck war nur möglich, indem der laterale Fluß des Monolayers, hauptsächlich induziert durch die Bewegung der Barriere der Filmwaage, durch einen x-y-Tisch vollständig kompensiert wurde. So war die Möglichkeit gegeben, während der Kompression bzw. Expansion einen bestimmten Bereich des Monolayers über längere Zeit zu beobachten.

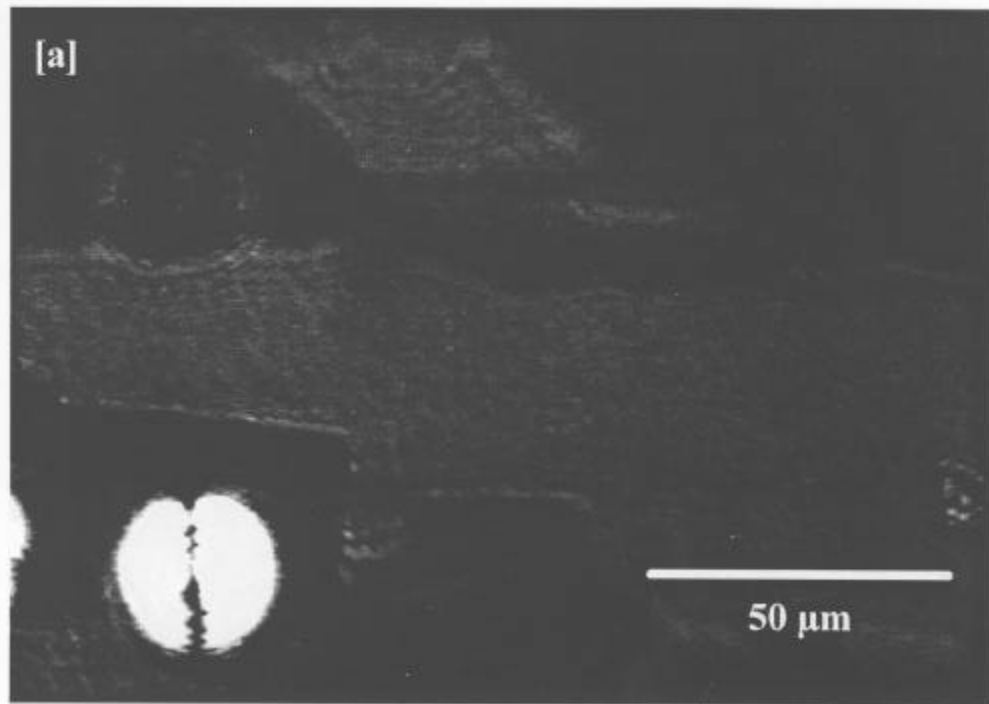


Abb. 1 (a-d): $T = 1,3^\circ\text{C}$ bei unterschiedlichen Oberflächenspannungen: a: $\sigma = 19,5$ mN/m (L₂'), b: $\sigma = 16,3$ mN/m (D), c: $\sigma = 15,1$ mN/m (D), d: $14,7$ mN/m (L₂).

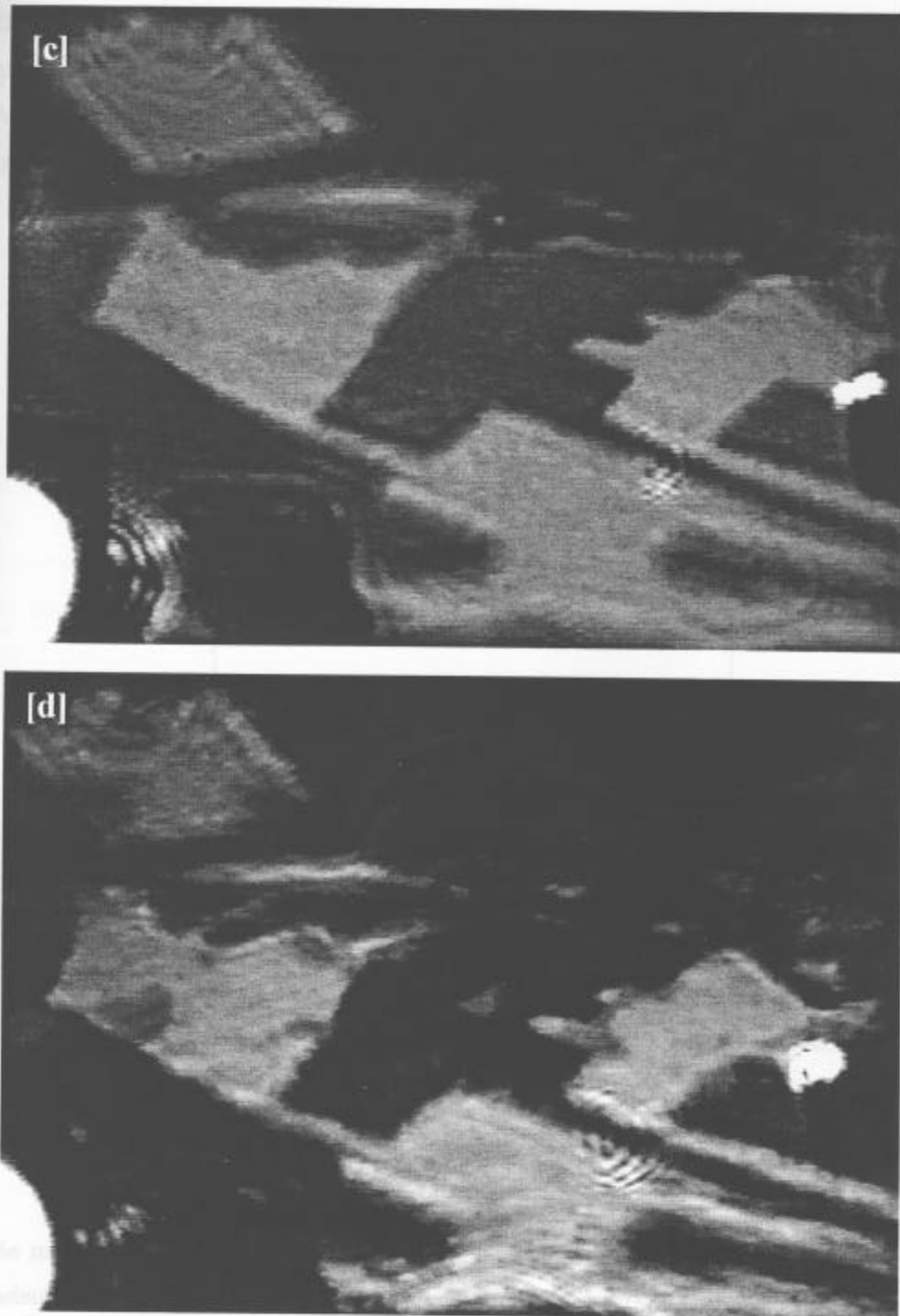


Abb. 3.5 BAM-Aufnahmen eines Eicosansäure-Monolayers auf acider Subphase ($\text{pH} = 2 \pm 0,2$; $T = 1,3^\circ\text{C}$) bei unterschiedlichen Oberflächendrücken; a: $\pi = 19,9$ mN/m (L_2'), b: $\pi = 16,5$ mN/m (I), c: $\pi = 15,1$ mN/m (I), d: $14,1$ mN/m (L_2).

Die deutlich sichtbaren Unterschiede in der Domänenstruktur während der Phasenübergänge L_2'/I und I/L_2 erlauben die Aufnahme eines Phasendiagramms mittels BAM. Abb. 3.6 zeigt den Bereich des Phasendiagramms von Eicosansäure auf azider Subphase ($\text{pH} \approx 2$), in dem die I-Phase zu beobachten ist.

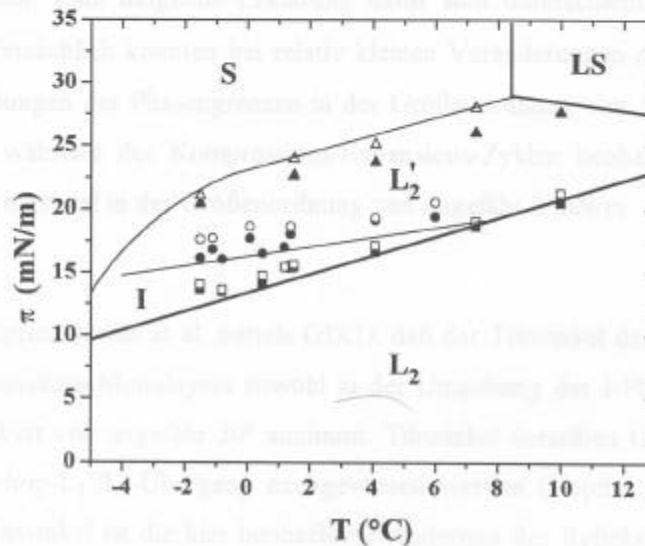


Abb. 3.6 Teil des Phasendiagramms von Eicosansäure auf acider Subphase ($\text{pH} \approx 2$) im Bereich niedriger Subphasentemperaturen. Die mittels BAM während isothermaler Kompression (offene Symbole) und isothermer Expansion (massive Symbole) beobachteten Phasengrenzen sind gepunktet dargestellt. Die geschlossenen Linien zeigen Phasengrenzen aus Isothermen-Messungen.⁵¹ Die dick gezeichneten Linien symbolisieren Phasenübergänge erster, die dünn gezeichneten Linien Phasenübergänge zweiter Ordnung. Die Zuordnung der Phasen stammt aus GIXD-Messungen.⁵¹

Die mittels BAM beobachteten Phasenübergänge sind gepunktet dargestellt. Dreiecke bedeuten dabei Übergänge zwischen den beiden ungetilteten (S bzw. LS)-Phasen und der getilteten L_2' -Phase. Kreise symbolisieren L_2'/I -Phasenübergänge zweiter, Quadrate I/L_2 -Phasenübergänge erster Ordnung. Die durch offene Symbole gekennzeichneten Werte wurden während isothermer Kompression, die durch massive Symbole dargestellten Werte während isothermer Expansion des Monolayers gemessen. Ergebnisse aus Iso-

thermen⁵¹ sind durch Linien dargestellt, dabei bedeuten dick gezeichnete Linien Phasenübergänge erster, dünn gezeichnete Linien Phasenübergänge zweiter Ordnung. Insgesamt zeigen beide Methoden ähnliche Ergebnisse, so daß die zuvor in Abb. 3.4 gezeigten Domänenstrukturen den richtigen Phasen zugeordnet worden sind. Trotzdem fällt auf, daß bei allen Phasenübergängen systematische Fehler im Oberflächendruck von ca 1 bis 2 mN/m auftreten. Eine mögliche Erklärung dafür sind unterschiedliche pH-Werte der Subphasen. Tatsächlich konnten bei relativ kleinen Veränderungen des pH-Werts um $\pm 0,2$ Verschiebungen der Phasengrenzen in der Größenordnung von 1 mN/m beobachtet werden. Die während der Kompressions/Expansions-Zyklen beobachteten Hysteresen bewegen sich maximal in der Größenordnung von ungefähr 2 mN/m.

Außerdem zeigten Durbin et al. mittels GIXD, daß der Tiltwinkel der aliphatischen Ketten des Eicosensäure-Monolayers sowohl in der Umgebung der I-Phase als auch in ihr selber einen Wert von ungefähr 20° annimmt. Tiltwinkel derselben Größe konnten auch für den *swiveling*- L_2^*/L_2 -Übergang nachgewiesen werden (Kapitel 3.1.1).⁴⁴ Für einen konstanten Tiltwinkel ist die hier beobachtete Änderung der Reflektivitäten in den Domänen hauptsächlich auf die Änderung des Tiltazimutwinkels der aliphatischen Ketten zurückzuführen. Die Abhängigkeit der Reflektivität von der Anisotropie der Gitterstruktur, die in der ungetilteten S-Phase auch in BAM-Aufnahmen zu beobachten ist, soll für die nun folgende Diskussion vernachlässigt werden.⁵⁵

Unter dieser Voraussetzung kann die vom Monolayer unter dem Brewsterwinkel θ_B reflektierte Lichtintensität nach Durchlaufen des Analysators durch folgende Gleichung beschrieben werden (Genauere Berechnung unter Verwendung des 4x4-Matrixformalismus von Berreman⁵⁶ in Kapitel 5.1, Anhang A):

$$I_a(\varphi) = I_0 \cdot \left(\frac{2\pi h \cos \theta_B}{\lambda(\varepsilon_{\perp} + \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta)} \right)^2 \cdot (A \cos^2 \varphi + B + C \sin \varphi + D \sin \varphi \cos \varphi)^2, \quad (1)$$

mit

$$\begin{aligned}
 A &= -\frac{1}{2n_0} \cdot \varepsilon_{\perp} \delta\varepsilon \sin^2 \vartheta \cos\alpha \\
 B &= -\frac{\cos\alpha}{2n_0} \cdot \left\{ (\varepsilon_{\perp} - n_0^2) \cdot (\varepsilon_{\perp} - n_0^2 \tan^2 \theta_B) + \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta \cdot (\varepsilon_{\perp} - n_0^2 - n_0^2 \tan^2 \theta_B) \right\} \\
 C &= -n_0 \delta\varepsilon \sin \theta_B \cos \vartheta \sin \vartheta \sin \alpha \\
 D &= \frac{\cos \theta_B}{n_0} \cdot \varepsilon_{\perp} \delta\varepsilon \sin^2 \vartheta \sin \alpha
 \end{aligned} \tag{2}$$

Hierbei ist I_0 die Lichtintensität und $\lambda = 514 \text{ nm}$ die Wellenlänge des einstrahlenden Lasers, h die Dicke des Monolayers, $\varepsilon_{\perp} = 2,31$ die dielektrische Konstante senkrecht und $\varepsilon_{\perp} + \delta\varepsilon = 2,43$ entlang der aliphatischen Kette⁵⁷, $n_0 = 1$ der Brechungsindex von Luft, $\vartheta = 20^\circ$ der Tiltwinkel und α der Analysatordrehwinkel (Kapitel 5.1, Anhang A, Abb. 5.3). φ bezeichnet den Tiltazimuthwinkel (Kapitel 3.2.1, Abb. 3.12).

In Abb. 3.7 ist der Verlauf von $I_{\alpha}(\varphi)$ (Gleichung 1), deren Maximum auf Eins normiert wurde, für die oben angegebenen Werte dargestellt. Mit dieser Funktion können die Reflektivitäten einzelner Domänen unter dem Meßfleck des Photonenzählers in Tiltazimuthwinkel umgerechnet werden. Dazu wurden die in Abb. 3.8 gezeigten Meßwerte mit der maximal gemessenen Zählrate des Photonenzählers von $3,05 \text{ kHz} (\pm 0,15 \text{ kHz})$, die bei einem festen Analysatordrehwinkel $\alpha = 80^\circ$ ermittelt wurde, normiert. Allerdings ist, wie aus dem Funktionsverlauf in Abb. 3.7 hervorgeht, die Umrechnung von Reflektivitäten in Tiltazimuthwinkel mehrdeutig.

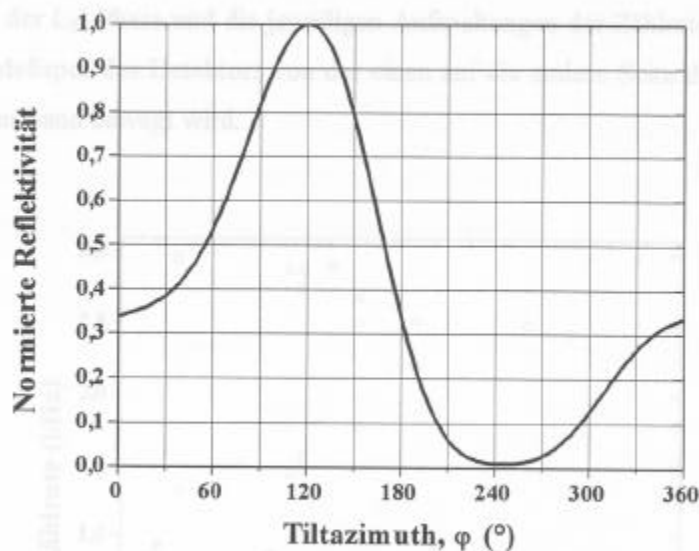


Abb. 3.7 Mit Gleichung 1 berechnete und auf Eins normierte Reflektivität des Eicosansäure-Monolayers als Funktion des Tiltazimuthwinkels φ für $\lambda = 514 \text{ nm}$; $\varepsilon_{\perp} = 2,31$; $\varepsilon_{\parallel} + \delta\varepsilon = 2,43$; $\vartheta = 20^{\circ}$; $\alpha = 80^{\circ}$.

Mit dem 20x Mikroskopobjektiv und einem $100 \mu\text{m}$ Pinhole vor der Lichtleiterfaser, die direkt mit dem Photonenzähler verbunden ist, konnte der Durchmesser des Meßflecks auf dem Monolayer ($\varnothing < 10 \mu\text{m}$) so weit reduziert werden, daß die Reflektivitäten einzelner Bereiche innerhalb einer Domäne gemessen werden konnten. Die exakte Position des Meßflecks auf dem Monitor des Brewsterwinkelmikroskops wurde ermittelt, indem vor den eigentlichen Versuchen ein TEM-Gitter unter das Mikroskop gelegt und mit Hilfe des davon reflektierten Lichts die Position anhand der Zählraten des Photonenzählers bestimmt wurde. Aufgrund der niedrigen Subphasentemperaturen, bei denen diese Experimente durchgeführt wurden, war der zu untersuchende Monolayer nahezu driftfrei. Dies erleichterte die laterale Manipulation des Monolayers unter dem fest definierten Meßspot des Photonenzählers mittels des x-y-Tisches erheblich. Mit diesem Aufbau konnte die Reflektivität eines definierten lateralen Bereichs innerhalb des Monolayers mit einer relativen Genauigkeit von 3% ermittelt werden.

Abb. 3.8 zeigt die gemessenen Zählraten einer zunächst einheitlich dunklen bzw. hellen Domäne in der L_2' -Phase und die jeweiligen Aufspaltungen der Zählraten in der I-Phase, wenn der Meßspot des Detektors von der einen auf die andere Seite der neu gebildeten Disklination wand bewegt wird.

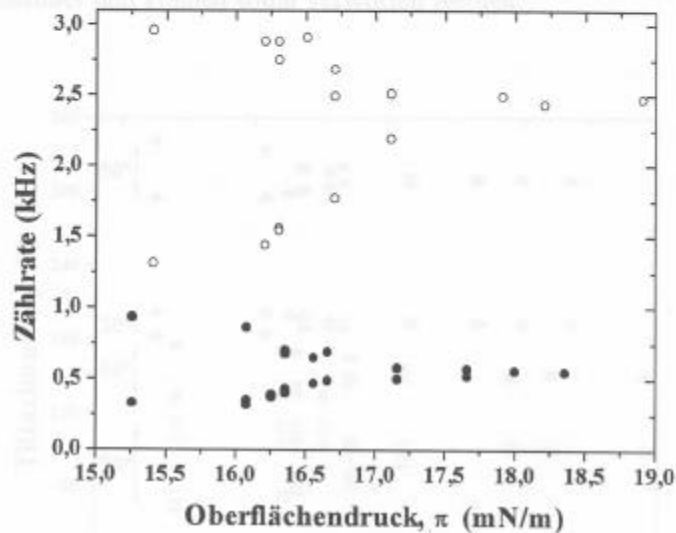


Abb. 3.8 Zählraten von stärker (O) und schwächer (●) reflektierenden Domänen in der L_2' -Phase und die Änderung dieser Zählraten während der Expansion des Monolayers in die I-Phase. Die Zählraten wurden innerhalb eines Bereichs auf dem Monolayer ($\varnothing < 10 \mu\text{m}$) gemessen.

Die beobachtete Aufspaltung der Zählraten entspricht einer Drehung des Tiltazimuths nach links bzw. nach rechts. Aus dem Funktionsverlauf in Abb. 3.7 wird ersichtlich, daß die Umrechnung der Zählraten aus Abb. 3.8, normiert mit $3,05 \text{ kHz} (\pm 0,15 \text{ kHz})$, in Tiltazimuthwinkel durch Umkehrung von Gleichung 1 nicht eindeutig ist; jeder normierten Zählrate entsprechen zwei unterschiedliche Tiltazimuthwerte. In Abb. 3.9 sind die Tiltazimuthwinkel, berechnet mit Gleichung 1 aus den normierten Zählraten als Funktion des Oberflächendrucks dargestellt. Die Werte der hellen Domänen entsprechen hier Quadraten, die Werte der dunklen Domänen sind durch Kreise gekennzeichnet. Mit der Annahme, daß sich die Tiltazimuthwinkel auf beiden Seiten der Disklinationen immer um die gleichen Beträge ändern und unabhängig von der Lage der Domänen im Labor-

koordinatensystem sind, ist es möglich, die jeweils richtige Lösung (dargestellt durch massive Symbole) in Abb. 3.9 zu bestimmen: Im Falle beider Disklinationenwände konnte ein innerhalb der Fehlergrenzen identischer Sprung im Tiltazimuth von ungefähr 50° in der Nähe des I/L_2 -Übergangs ($\pi = 15,3$ mN/m bzw. $15,4$ mN/m) festgestellt werden. Die beiden anderen Sprünge im Tiltazimuth von 20° bzw. 70° unterscheiden sich hingegen deutlich voneinander und können somit verworfen werden.

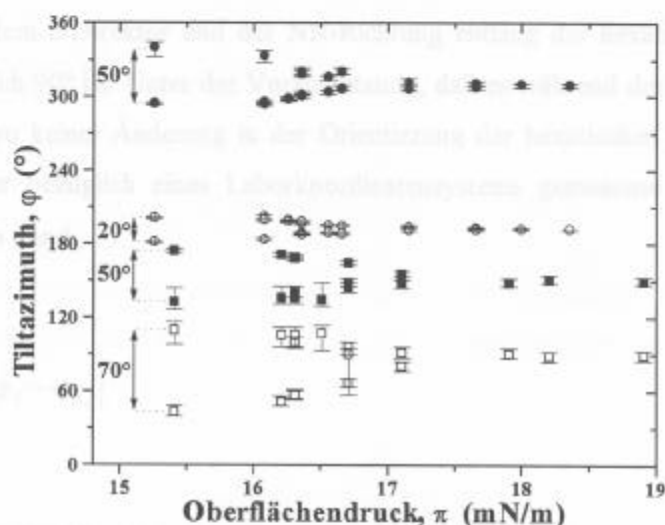


Abb. 3.9 Tiltazimuthwerte als Funktion des Oberflächendrucks, berechnet aus den Zählraten (Abb. 3.8) mittels der Kalibrierungsfunktion (Abb. 3.7). Die offenen und massiven Symbole bezeichnen unterschiedliche Lösungen bei der Umkehrung von Gleichung 1. Die richtige Lösung (vergl. Diskussion im Text) wird durch die massiven Symbole dargestellt. Die Kreise entsprechen den dunklen, die Quadrate den hellen Domänen aus Abb. 3.8.

Bei Subphasentemperaturen in der Nähe von 0°C werden die BAM-Messungen durch die rasch zunehmende Zahl von kondensierten Wassertropfen an der Wasser/Luft-Grenzfläche, die sich im Brewsterwinkelmikroskop als hoch reflektierende Punkte zeigen, erschwert. Aus diesem Grund konnten die quantitativen Untersuchungen nicht bis zum I/L_2 -Übergangsdruck von $\pi = 13,9$ mN/m ausgedehnt werden. Extrapoliert man den Verlauf der Meßpunkte in Abb. 3.9, so ergibt sich am I/L_2 -Übergang letztendlich ein

Sprung im Tiltazimuth von ungefähr 60° . Die asymmetrische Aufspaltung der Zählraten in Abb. 3.8 ist nach ihrer „Umwandlung“ in Tiltazimuthwerte (Abb. 3.9) drastisch reduziert. Außerdem zeigen die massiven Symbole im Vergleich zu den offenen ein „symmetrischeres“ Verhalten. Auch dies unterstützt nochmals die getroffene Wahl für den „richtigen“ Lösungsweig.

Durbin et al. haben gezeigt, daß die L_2' -Phase eine NNN-Phase ist, d. h., daß der Winkel ϕ zwischen dem c -Direktor und der NN-Richtung entlang der hexatischen Deformationsachse gleich 90° ist. Unter der Voraussetzung, daß es während der Kompression des Monolayers zu keiner Änderung in der Orientierung der hexatischen Ordnung kommt, kann der hier bezüglich eines Laborkoordinatensystems gemessene absolute Tiltazimuthwinkel ϕ durch

$$\phi_1 = \frac{\pi}{2} - |\phi_1 - \phi_{1,2}| \quad (3)$$

in den relativen von Durbin et al. gemessenen Tiltazimuthwinkel umgerechnet werden. In Abb. 3.10 ist ϕ_1 als Funktion des Oberflächendrucks aufgetragen. Die mittels quantitativer BAM-Analyse erhaltenen Ergebnisse sind durch geschlossene Symbole dargestellt, wobei die Kreise Werte der höher reflektierenden und die Quadrate die der niedriger reflektierenden Domänen bezeichnen. Die GIXD-Daten von Durbin et al.⁵¹ sind durch offene Symbole (\diamond) dargestellt.

* Aufgrund der Variation des pH-Wertes der Suspension in den BAM- und GIXD-Messungen können die Übergangdrücke nur mit einer Genauigkeit von ungefähr 2 mN/m überwie-

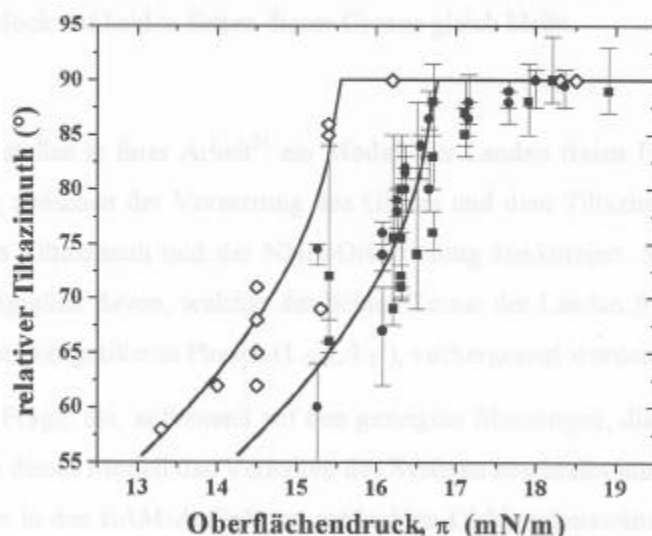


Abb. 3.10 Änderungen des relativen Tiltazimuths ϕ_1 als Funktion des Oberflächendrucks. ●, ■: BAM; ◇: GIXD (aus Ref. 51). Die beiden Linien sind Fits gemäß Gleichung 4.

Der Verlauf der Meßwerte beider Methoden können mit

$$\phi_1(\pi) = \phi^0 \sqrt{\pi_c - \pi} \quad (4)$$

angefittet werden. Dabei ist $\phi^0 = 22^\circ \text{m}^{1/2} (\text{mN})^{-1/2}$ und $\pi_c = 16,7 \text{ mN/m}$ für BAM und $\pi_c = 15,5 \text{ mN/m}$ für GIXD*. Die beiden Fitkurven sind in Abb. 3.10 jeweils als durchgezogene Linien dargestellt. Abgesehen von der systematischen Verschiebung des Übergangsdrucks sind die Daten aus BAM und GIXD innerhalb der Fehlergrenzen insgesamt konsistent. Die gewonnene Übereinstimmung der Ergebnisse läßt den Schluß zu, daß die in den BAM-Aufnahmen beobachtete Disklinationwand ausschließlich Bereiche mit un-

* Aufgrund der Variation des pH-Wertes der Subphase in den BAM- und GIXD-

Messungen stimmen die Übergangsdrücke nur mit einer Genauigkeit von ungefähr 2 mN/m überein.

terschiedlichen Tiltazimuthwinkeln trennt, die hexatische Bindungswinkel-Orientierung des Gitters jedoch auf beiden Seiten dieser Grenze gleich bleibt.

Durbin et al. stellen in ihrer Arbeit⁵¹ ein Modell der Landau freien Energie vor, in dem die Kopplung zwischen der Verzerrung des Gitters und dem Tiltazimuth mit der Kopplung zwischen Tiltazimuth und der NNN-Orientierung konkurriert. Sie konnten zeigen, daß, in Abhängigkeit davon, welcher der beiden Terme der Landau freien Energie dominierend ist, die drei getilteten Phasen (L_2 , I, L_2'), vorhergesagt werden können.

Die folgende Frage, die, aufbauend auf den gezeigten Messungen, diskutiert werden soll ist, wie genau dieses Modell das Verhalten des Systems beschreibt und ob es möglich ist, damit auch die in den BAM-Aufnahmen entdeckten Disklinationswände erklären zu können. Weiterhin soll die Frage diskutiert werden, ob mit diesem Modell auch die Verschmelzung der L_2'/I - und I/L_2 -Phasengrenzen in die die erster-Ordnungs-*swiveling* L_2/L_2' -Phasengrenze bei höheren Subphasentemperaturen (Abb. 3.6) erklärt werden kann.

Eine andere Landau freie Energie wurde schon früher von Selinger und Nelson - u. a. zur Erklärung des *swiveling* Phasenübergangs - vorgeschlagen.⁵² Hiermit konnte eine Reihe weiterer Texturen in einander angrenzenden Monolayer-Phasen einfacher Amphiphile vorhergesagt werden.⁵⁸ Auch dieses Modell sagt die chirale Symmetriebrechung aufgrund der Kopplung zwischen hexatischen Ordnungsparametern und dem Tiltazimuth voraus. Die Landau Energie von Selinger und Nelson enthält zwei Ordnungsparameter; zum einen das Bindungsorientierungsfeld $\Phi(x)$, das die Richtung der NN-Bindungen in Bezug auf ein festgelegtes Laborkoordinatensystem beschreibt, zum anderen den Tiltazimuthwinkel $\varphi(x)$, der in Bezug auf das gleiche Koordinatensystem definiert wird. Ist das System darüber hinaus verzerrt, muß ein dritter Ordnungsparameter, $\Psi(x)$, der die Richtung der Deformation beschreibt, eingeführt werden. Die freie Energie muß bezüglich der Drehung des gesamten Systems invariant sein. Nur wenn sich die relativen Winkel zwischen zweien dieser Winkel ändern, wird sich auch die freie Energie ändern. Daher läßt sich die freie Energie schreiben als

$$F = \frac{1}{2}K_6(\nabla\Phi)^2 + \frac{1}{2}K_3(\nabla\varphi)^2 + \frac{1}{2}K_\Psi(\nabla\Psi)^2 + V_{\Phi\varphi}(\Phi - \varphi) + V_{\Phi\Psi}(\Phi - \Psi) + V_{\varphi\Psi}(\varphi - \Psi). \quad (5)$$

Die ersten drei Terme beschreiben die elastischen Energien der hexatischen, der Tiltazimuth- und der Deformations-Ordnung. Die hinteren Terme sind Potentiale, die die Energie beschreiben, die aufgenommen werden muß, um einen der Winkel in Bezug auf die anderen zu ändern. Aus Symmetriegründen müssen $V_{\Phi\varphi}$ und $V_{\Phi\Psi}$ eine sechs- und $V_{\varphi\Psi}$ eine zweizählige Symmetrie aufweisen. Erweitert man $V_{\Phi\Psi}$ und $V_{\varphi\Psi}$ zur führenden und $V_{\Phi\varphi}$ zur nächstführenden Ordnung in einer Fourierreihe, so erhält man

$$F = \frac{1}{2}K_6(\nabla\Phi)^2 + \frac{1}{2}K_3(\nabla\varphi)^2 + \frac{1}{2}K_\Psi(\nabla\Psi)^2 + d_6 \cos(6(\Phi - \Psi)) + d_2 \cos(2(\varphi - \Psi)) - h_6 \cos(6(\Phi - \varphi)) - h_{12} \cos(12(\Phi - \varphi)). \quad (6)$$

Ist d_6 der dominierende Term, wird F entweder durch $\Psi = \Phi + n \cdot \pi/3$ für $d_6 < 0$, oder durch $\Psi = \Phi + n \cdot \pi/3 + \pi/2$ für $d_6 > 0$ minimiert; mit $n = 0, 1, 2, \dots$, d. h., daß die Verzerrung des Gitters entweder parallel oder senkrecht zu einer der NN-Richtungen liegt. Ohne Verlust der Allgemeingültigkeit kann Φ so definiert werden, daß $n = 0$ gilt. Setzt man dies in Gleichung 6 ein, zieht außerdem K_Ψ in K_6 und eine eventuelle Änderung des Vorzeichens des fünften Terms in die Konstante d_2 , so läßt sich die freie Energie schreiben als

$$F = \frac{1}{2}K_6(\nabla\Phi)^2 + \frac{1}{2}K_3(\nabla\varphi)^2 + d_2 \cos(2(\Phi - \varphi)) - h_6 \cos(6(\Phi - \varphi)) - h_{12} \cos(12(\Phi - \varphi)). \quad (7)$$

Mit $h_{12} = 0$ bezeichnet Gleichung 7 die freie Energie von Durbin et al., mit $d_2 = 0$ die freie Energie von Selinger und Nelson. Der Gleichgewichtswert von $(\Phi - \varphi)$, den man durch Minimierung von F erhält, hängt nur von dem relativen Verhältnis zwischen den drei Parametern d_2 , h_6 und h_{12} ab. Somit ist es günstig, das Phasendiagramm auf einer Kugel $d_2^2 + h_6^2 + h_{12}^2 = 1/4$, bzw. ihre stereographische Projektion vom Punkt $(d_2, h_6, h_{12}) = (0, 0, -1/2)$ auf die Tangentialebene der Kugel im Punkt $(d_2, h_6, h_{12}) = (0, 0, 1/2)$ darzustellen. Dazu werden die Parameter der freien Energie aus Gleichung 7 durch

$$d_2 = \frac{d}{1+h^2+d^2}, \quad h_6 = \frac{h}{1+h^2+d^2}, \quad h_{12} = \frac{1}{2} \frac{1-h^2-d^2}{1+h^2+d^2} \quad (8)$$

ausgedrückt. Dabei sind d und h die Koordinaten der Tangentialebene. Abb. 3.11 zeigt das Phasendiagramm der freien Energie (Gleichung 7) in stereographisch projizierten Koordinaten d und h .

In dieser Darstellung befindet sich für $d_2 = 0$ das Modell von Selinger und Nelson auf der h -Achse und für $h_{12} = 0$ ist das Modell von Durbin et al. auf dem Einheitskreis $h^2 + d^2 = 1$. Der Fall $h_{12} > 0$ ist innerhalb, $h_{12} < 0$ außerhalb dieses Einheitskreises zu finden. Punkte mit einem konstanten Verhältnis d_2/h_6 sind durch Geraden, $d = d_2/h_6 \cdot h$, die durch den Koordinatenursprung gehen, dargestellt.

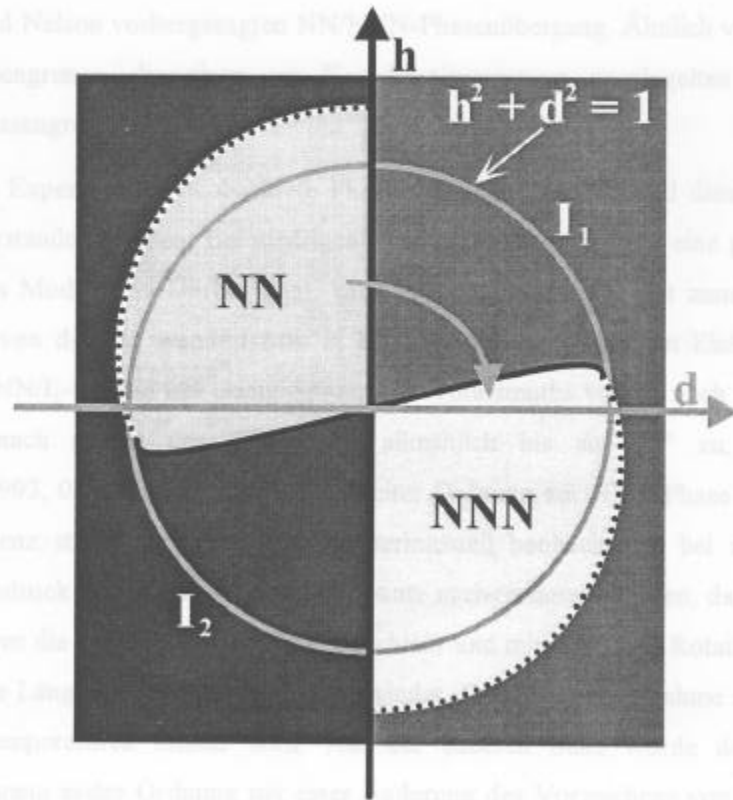


Abb. 3.11 Phasendiagramm der Landau freien Energie (Gleichung 7) in stereographisch projizierten Koordinaten (Gleichung 8). Eine ausführliche Beschreibung findet sich im nachfolgenden Text.

Das Phasendiagramm besteht aus vier Phasen, einer NN, einer NNN-Phase und aus zwei chiralen Phasen (I_1 , I_2). $d_2 = d = 0$ bezeichnet den Phasenübergang erster Ordnung mit einem Sprung im Tiltazimuth von 60° , der die NN- von der I_1 -, die NNN- von der I_2 -Phase und die beiden I-Phasen voneinander trennt. Eine Phasengrenze zweiter Ordnung (gepunktete Linie) ($h_2 - 9h_6 + 36h_{12} = 0$; $(d - 1/36)^2 + (h + 1/4)^2 = (1,014)^2$) trennt die NNN- von der I_1 -Phase. Sie beginnt im vierten Quadranten ($d_2 > 0$, $h_6 < 0$, $h_{12} < 0$) außerhalb des Einheitskreises bei $(d, h) = (0, -1,261)$, wandert zum ersten Quadranten ($d_2 > 0$, $h_6 > 0$, $h_{12} < 0$), schneidet dort den Einheitskreis ($h_{12} = 0$) und endet innerhalb des Einheitskreises ($d_2 > 0$, $h_6 > 0$, $h_{12} > 0$) am bikritischen Punkt $(d, h) = (0,98, 0,14)$, an dem sie zu einer Phasengrenze erster Ordnung wechselt. Mit dem Weiterlaufen dieser Phasengrenze bis zum Koordinatenursprung steigt die Spunghöhe des Tiltazimuths entlang der Grenze stetig bis auf 30° an. Dieser Wert entspricht dem im Modell von

Selinger und Nelson vorhergesagten NN/NNN-Phasenübergang. Ähnlich verhält sich die NN/I₂-Phasengrenze, die einen am Koordinatenursprung gespiegelten Verlauf der NNN/I₁-Phasengrenze zeigt.

Das in den Experimenten beobachtete Phasenverhalten kann anhand dieses Phasendiagramms verstanden werden: Bei niedrigen Temperaturen ist $h_{12} = 0$ eine gute Approximation. Das Modell von Durbin et al. kann angewandt werden; mit zunehmendem d_2 , ausgehend von $d_2 < 0$, wandert man in Uhrzeigerrichtung auf dem Einheitskreis und kreuzt die NN/I₁-Grenze mit einem Sprung des Tiltazimuths von 0° nach 60° in der I₁-Phase. Danach nimmt der Tiltazimuth allmählich bis auf 90° zu, wo er bei $(d, h) = (0,993, 0,11)$ die Phasengrenze zweiter Ordnung zur NNN-Phase kreuzt. Diese Phasensequenz stimmt genau mit der experimentell beobachteten bei zunehmendem Oberflächendruck überein. Experimentell konnte nachgewiesen werden, daß bei höheren Temperaturen die Verzerrung des Gitters nachläßt und mit der freien Rotation der Moleküle um ihre Längsachse vollständig verschwindet. Dies läßt die Annahme zu, daß d_2 bei höheren Temperaturen kleiner wird. Auf der anderen Seite wurde der NN/NNN-Phasenübergang erster Ordnung mit einer Änderung des Vorzeichens von h_6 in Verbindung gebracht. Man kann also davon ausgehen, daß auch h_6 in der Nähe des *swiveling*-Übergangs kleiner wird. Nimmt man an, daß h_{12} bei niedrigen Temperaturen vernachlässigt werden kann, so wird es bei höheren Temperaturen vergleichbar zu d_2 und h_6 . Der Weg, der mit zunehmendem d_2 oder abnehmendem h_6 bei endlichem und positivem h_{12} im Phasendiagramm eingeschlagen wird, liegt innerhalb des Einheitskreises und ist in Abb. 3.11 durch einen Pfeil gekennzeichnet. Die Überquerung der I₁/NNN-Grenze ist dabei eher mit einem Phasenübergang erster als mit einem zweiter Ordnung verbunden. Je näher diese Phasengrenze am Koordinatenursprung überquert wird, desto eher hat sie den Charakter eines $60^\circ/90^\circ$ -Sprungs und entspricht damit mehr einem NN/NNN-Übergang, wobei gleichzeitig der Bereich der I-Phase immer enger wird. Der Phasenübergang erster Ordnung mit einem Sprung im Tiltwinkel von 0° nach 60° ereignet sich beim Vorzeichenwechsel von d_2 und ist wahrscheinlich schwer nachzuweisen, da die Verzerrung des Gitters kleiner wird.

Das in den Experimenten beobachtete Verhalten des Phasenübergangs erster Ordnung kann bei niedrigen Temperaturen durch das Modell von Durbin et al. ($h_{12} = 0$) erklärt werden. Mit zunehmender Temperatur wird h_{12} zunehmend vergleichbar zu h_6 und d_2 , so

daß der Bereich des Oberflächendrucks, in dem die I-Phase zu finden ist, immer kleiner wird. Der Phasenübergang zweiter Ordnung wechselt zu einem erster Ordnung, wobei die I-Phase immer mehr den Charakter einer 60° -NN-Phase annimmt und somit der L_2'/I -Phasenübergang immer mehr dem *swiveling*-Phasenübergang ähnelt. Dem entspricht, daß die Verzerrung des Gitters geringer wird und der $0^\circ/60^\circ$ - den $60^\circ/90^\circ$ -Übergang bei $d_2 = 0$ erreicht.

Für $h_{12} = 0$ kann das Verhalten des Tiltazimths innerhalb der I-Phase als Funktion von h_6 und d_2 analytisch gelöst werden. Man findet

$$(\varphi - \Phi)_{\min} = \pi \pm \sqrt{\frac{9h_6 - d_2}{12h_6}}. \quad (9)$$

Der Tiltazimuth zeigt in der Nähe des L_2'/I -Übergangs ein typisches mean-field-Verhalten, d. h. er verändert sich mit der Wurzel des Kontrollparameters, der den Abstand zum Phasenübergang beschreibt. Auch das räumliche Verhalten des Tiltazimuths kann durch Einfügen eines Frank elastischen Energieterms in Gleichung 7 und durch Lösen der Euler-Lagrange-Gleichung erklärt werden. Man erhält

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K}{2h_6}} \int_{\pi}^{(\varphi - \Phi)} \frac{1}{|\cos 2(\varphi - \Phi) - \cos 2(\varphi - \Phi)_{\min}|} \cdot \frac{d2(\varphi - \Phi)}{\sqrt{-4(\cos(\varphi - \Phi) + 2 \cos 2(\varphi - \Phi)_{\min})}} \\ &\approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K}{2h_6}} \int_{\pi}^{(\varphi - \Phi)} \frac{1}{|\cos 2(\varphi - \Phi) - \cos 2(\varphi - \Phi)_{\min}|} \cdot \frac{d2(\varphi - \Phi)}{\sqrt{-12 \cos 2(\varphi - \Phi)_{\min}}} \end{aligned} \quad (10)$$

und mit $K = K_3$ das Ergebnis

$$(\varphi - \Phi)(x) = \arctan \left[\tan((\varphi - \Phi)_{\min}) \cdot \coth \frac{x}{\xi} \right] \quad (11)$$

Dabei ist

$$\xi = \sqrt{\frac{K}{-24h_s \cos(2(\varphi - \Phi)_{\min})} \cdot \frac{1}{8 \sin(2(\varphi - \Phi)_{\min})}} \quad (12)$$

Gleichung 12 beschreibt eine Disklinationwand der Breite ξ und mit einem Sprung im Tiltazimuth $2(\varphi - \Phi)_{\min}$ zwischen zwei Domänen mit entgegengesetzter Händigkeit, wie sie in den BAM-Aufnahmen beobachtet worden sind. Gemäß Gleichung 9 verschwinden die Disklinationswände bei Annäherung an die NN-L₂'-Phase.

Mittels BAM konnte im Phasendiagramm von Eicosansäure auf acider Subphase festgestellt werden, daß in der chiralen I-Phase Disklinationswände Domänen entgegengesetzter Chiralität, bei gleichzeitig kontinuierlicher hexatischer Ordnung, trennen. Der Tiltazimuthwinkel als Ordnungsparameter folgt dabei einem mean-field-Verhalten. Über einen breiten Temperaturbereich kann das beobachtete Verhalten mittels einer Landau freien Energie beschrieben werden.



Abb. 3.12 Schematische Darstellung des Tilt (φ) und des Tiltazimuthwinkels (ψ).

3.2 Dynamische Messungen statischer Eigenschaften - Tiltwinkelbestimmung in Langmuir-Monolayern

Ausgehend von der Beschreibung des experimentellen Aufbaus in Kapitel 2.2 sollen in den beiden folgenden Abschnitten dieses Kapitels die technischen und theoretischen Aspekte von BAAS als Methode zur Bestimmung von Tiltwinkeln in Langmuir-Monolayern vorgestellt (Kapitel 3.2.1) und die Leistungsfähigkeit im Vergleich zu anderen Methoden diskutiert werden (Kapitel 3.2.2).

3.2.1 Prinzip von BAAS

Die Grundidee der Tiltwinkelbestimmung mittels BAAS ist relativ einfach: Ein getilteter Langmuir-Monolayer mit einheitlichem Tiltwinkel ϑ , bestehe aus Domänen mit einer lateralen Ausdehnung von mehreren Mikrometern innerhalb der alle Moleküle die gleichen Tiltazimutwinkel φ haben, wobei φ zwischen 0° und 360° liegt und alle Winkel mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten können.

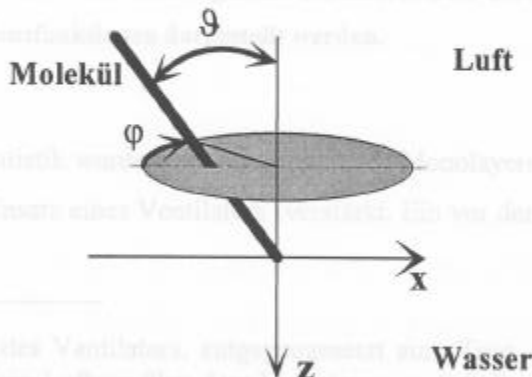


Abb. 3.12 Schematische Darstellung des Tilt (ϑ)- und des Tiltazimutwinkels (φ).

Aufgrund der optischen Anisotropie der Moleküle zeigen Domänen mit unterschiedlichem Tiltazimuth im Brewsterwinkelmikroskop unterschiedliche Reflektivitäten (Graustufen). Fließt ein solcher Monolayer unter dem Meßfleck des Autokorrelators, so kommt es zu Intensitätsfluktuationen, die vom Photonenzähler detektiert und mittels des Autokorrelators quantifiziert werden. Abb. 3.13 zeigt schematisch das Meßprinzip von BAAS.

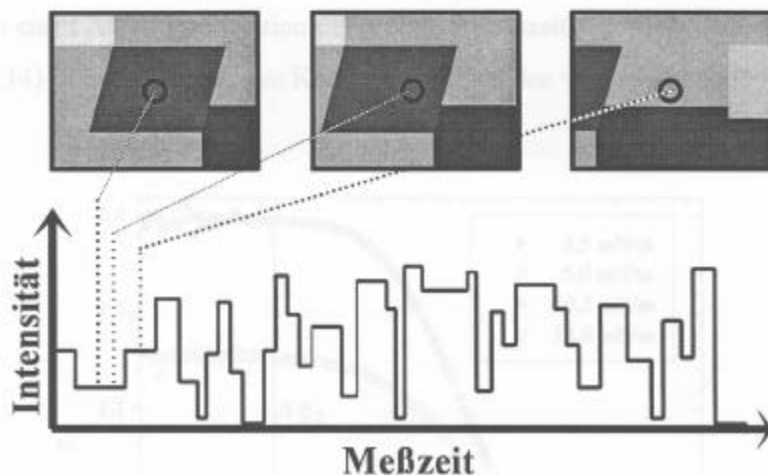


Abb. 3.13 Prinzipielle Darstellung der Meßmethode: Der Monolayer fließt unter dem Brewsterwinkelmikroskop. Domänen mit unterschiedlichen Tiltazimuthwinkeln φ , d. h. mit unterschiedlichen Reflektivitäten, „wandern“ durch den Meßspot \odot und führen zu Intensitätsfluktuationen, die vom Photonenzähler detektiert und vom nachfolgenden Autokorrelator als Plateaus in den Autokorrelationsfunktionen dargestellt werden.

Zur Erhöhung der Statistik wurde der laterale Fluß des Monolayers unter dem Korrelationspunkt durch den Einsatz eines Ventilators* verstärkt. Ein vor der Lichtleiterfaser positioniertes

* Die Blasrichtung des Ventilators, entgegengesetzt zum Trog, führte zu einem sehr leichten und diffusen Luftzug über dem Monolayer, so daß die Anregung von störenden Oberflächenwellen in ausreichendem Maße unterdrückt werden konnte. Während der Ventilation konnte außerdem keine meßbare Änderung der Subphasentemperatur bzw. des Oberflächendrucks festgestellt werden.

tioniertes Pinhole beschränkte die laterale Ausdehnung des Meßspots auf dem Monolayer auf ungefähr $20\ \mu\text{m}$. Mit Hilfe einer Irisblende zwischen Analysator und Strahlteiler (Kapitel 2.2, Abb. 2.1) konnte seine Position auf dem Beobachtungsmonitor des Brewsterwinkelmikroskops exakt bestimmt werden.

Die Größe der Fluktuationen ist proportional zum Intensitätskontrast zwischen den Domänen, die, wie in diesem Kapitel noch gezeigt werden wird, eine analytische Funktion des Tiltwinkels ϑ ist. Autokorrelationsfunktionen (AKF) der reflektierten Lichtintensitäten zeigen einen Abfall als Funktion der Verzögerungszeit τ . Die Plateauhöhe Δg_2 (Pfeil in Abb. 3.14) ist proportional zum Kontrast zwischen den verschiedenen Domänen.

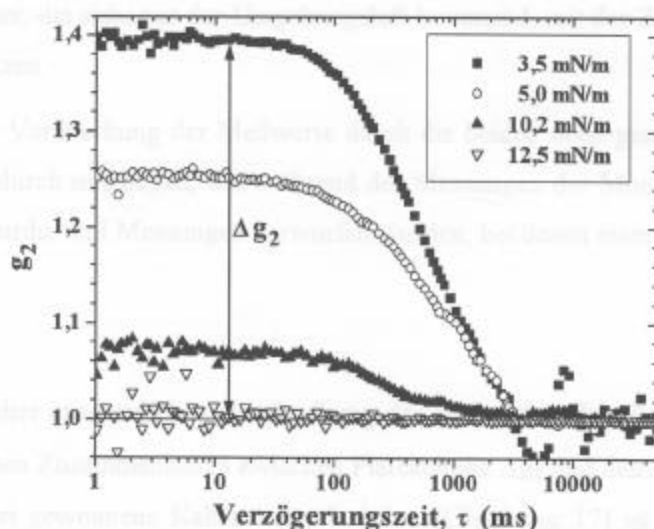


Abb. 3.14 Autokorrelationsfunktionen eines Octadecanol-Monolayers bei unterschiedlichen Oberflächendrücken (siehe Legende), aufgenommen bei einer Subphasentemperatur $T = 20,5^\circ\text{C}$. Die Korrelationszeit pro Messung betrug 3 Minuten.

Mit zunehmendem Oberflächendruck und gleichzeitig abnehmendem Intensitätskontrast zwischen den Domänen, nehmen die Plateauhöhen der AKFs kontinuierlich ab, so daß im ungetilteten Fall bei $\pi = 12,5\ \text{mN/m}$ kein Plateau mehr nachweisbar ist. In einem Verzögerungszeitbereich $\Delta\tau$ zwischen 100 bis 2000 ms fallen die AKFs von ihrem jeweiligen

Plateau auf $g_2 = 1$ ab. Dieser Zeitbereich entspricht der mittleren Verweildauer einer Domäne unter dem Meßspot. Für die Tiltwinkelmessung spielt diese Zeit keine Rolle.

Zwei Faktoren können zu einer Erniedrigung bzw. Erhöhung der Plateauhöhe und somit zu einer Verfälschung der Meßwerte führen:

1. Ist die laterale Ausdehnung der Domänen kleiner als die des Meßspots, d. h. $< 20 \mu\text{m}$, so detektiert der Photonenzähler die reflektierten Intensitäten mehrerer benachbarter Domänen gleichzeitig. Bedingt durch die damit verbundene Mittelung über verschiedene Intensitäten ist das Plateau der AKF erniedrigt und täuscht damit einen zu geringen Kontrast und einen zu kleinen Tiltwinkel vor.
2. Den gegenteiligen Effekt eines zu großen Kontrasts bewirken stark reflektierende Staubkörner, die sich, aus der Umgebungsluft kommend, mit der Zeit auf dem Monolayer absetzen.

Die mögliche Verfälschung der Meßwerte durch die beiden oben genannten Fehlerquellen wurde dadurch umgangen, daß während der Messungen der Monolayer am Monitor beobachtet wurde, und Messungen verworfen wurden, bei denen einer der beiden Effekte auftrat.

Nach dieser eher anschaulichen Beschreibung der Meßmethodik soll nun die Herleitung des analytischen Zusammenhangs zwischen Plateauhöhe Δg_2 und dem Tiltwinkel ϑ erfolgen. Die dabei gewonnene Kalibrierungsfunktion (Gleichung 17) ist Grundlage für die quantitative Tiltwinkelbestimmung in Langmuir-Monolayern mittels BAAS.

Die AKF der reflektierten Lichtintensität $I(\mathbf{r}_c, t)$ zur Zeit t an der Stelle \mathbf{r}_c des Meßspots lautet

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(\mathbf{r}_c, t) \cdot I(\mathbf{r}_c, t + \tau) \rangle}{\langle I(\mathbf{r}_c, t) \rangle^2}, \quad (13)$$

wobei die zeitliche Mittelung durch Klammern $\langle \dots \rangle$ dargestellt ist. Ist die Verzögerungszeit τ in der AKF kürzer als die Zeit τ_c , die eine Domäne benötigt, den Meßspot zu

durchqueren, so stammen sowohl $I(\mathbf{r}_e, t)$ als auch $I(\mathbf{r}_e, t+\tau)$ von derselben Domäne und sind aus diesem Grund stark korreliert, d. h. sie haben nahezu die gleichen Werte. Ist jedoch τ länger als τ_c , so stammen $I(\mathbf{r}_e, t)$ und $I(\mathbf{r}_e, t+\tau)$ von unterschiedlichen Domänen. Da die Domänen im Monolayer oft durch Disklinationen getrennt sind, an denen sich der Tiltazimuthwinkel φ um ca. 60° ändert⁵, sind die Intensitäten dieser benachbarten Domänen, für den Fall, daß τ nur geringfügig länger als τ_c ist, durchaus noch korreliert. Tatsächlich gibt es aber sowohl eine Verteilung¹⁹ der Sprünge des Tiltazimuths an Disklinationen, als auch eine kontinuierliche Variation von φ innerhalb einer Domäne⁵. Diese Effekte verringern wiederum die Korrelation zwischen benachbarten Domänen.

In der Regel sind die gemessenen Intensitäten, die von Domänen reflektiert werden, deren Abstand zueinander größer als drei Domänendurchmesser ist, vollkommen unkorreliert. Die Streuung der Verweilzeit einzelner Domänen unter dem Meßfleck, bedingt durch die unterschiedliche laterale Ausdehnungen der einzelnen Domänen und durch Schwankungen in der Flußgeschwindigkeiten des Monolayers, vermindert zusätzlich die Korrelation der Intensitäten. Deshalb ist für $\tau \gg \tau_c$, wie bereits in der Diskussion zu Abb. 3.14 erwähnt, keine Intensitätskorrelation zu beobachten, so daß die AKF auf Eins abfällt.

Die Plateauhöhe Δg_2 der AKF ist gegeben durch

$$\Delta g_2 \equiv g_2(\tau = 0) - g_2(\tau \rightarrow \infty) = \frac{\langle (I - \langle I \rangle)^2 \rangle}{\langle I \rangle^2} \quad (14)$$

Da die freie Energie rotationsinvariant ist und somit nicht vom Tiltazimuthwinkel abhängt, kann die Bevorzugung bestimmter Richtungen ausgeschlossen und für alle Werte von φ die gleiche Wahrscheinlichkeit angenommen werden. Aus diesem Grund ist es zulässig, die Zeitmittlung durch eine Mittlung über sämtliche Tiltazimuthwinkel ($\bar{}$) zu ersetzen, so daß Gleichung 14 die Form

$$\Delta g_2 = \frac{(\overline{I} - \bar{I})^2}{\bar{I}^2} \quad (15)$$

erhält. Dabei ist

$$\bar{I} = \overline{I(h, \vartheta)} = \frac{1}{2\pi} \int I(h, \vartheta, \varphi) d\varphi \quad (16)$$

mit h als Dicke des Monolayers. Setzt man den numerischen Ausdruck für die Lichtintensität unter „BAM-Konditionen“ (Kapitel 3.1.2, Gleichung 1) in Gleichung 15 ein, so erhält man für die Plateauhöhe Δg_2 folgenden Ausdruck (ausführliche Berechnung in Kapitel 5.2, Anhang B):

$$\Delta g_2 = \frac{\frac{17}{128}A^4 + \frac{1}{8}C^4 + \frac{1}{128}D^4 + \frac{1}{2}A^2B^2 + \frac{9}{64}A^2D^2 + 2B^2C^2 + \frac{1}{2}B^2D^2 + \frac{1}{4}C^2D^2 + \frac{1}{2}A^3B + \frac{1}{2}ABC^2 + \frac{1}{2}ABD^2}{\left(\frac{3}{8}A^2 + B^2 + \frac{1}{2}C^2 + \frac{1}{8}D^2 + AB\right)^2} \quad (17)$$

mit A, B, C, D aus Gleichung 2. Δg_2 hängt weder von der Dicke des Monolayers, noch von irgend welchen Fitparametern ab. Statt dessen hat man mit Gleichung 17 eine Beziehung zwischen ϑ und Δg_2 zur Verfügung, die vollständig durch die optische Geometrie des Experiments (Brewsterwinkel θ_B der Subphase, Analysatordrehwinkel α) und durch molekulare Eigenschaften des Monolayers ($\varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\perp} + \delta\varepsilon$)⁵⁷ bestimmt wird.*

* Zu beachten ist, daß der tensorielle Brechungsindex von der Polarisierbarkeit der Moleküle abhängig ist. Vergleichsweise geringe Beiträge, die von der intermolekularen Ordnung herrühren, werden hier vernachlässigt und somit immer die gleichen Werte für die dielektrischen Konstanten angenommen.

Abb. 3.15 zeigt für den Brewsterwinkel von Wasser ($\theta_B = 53,12^\circ$) und für drei verschiedene Analysatordrehwinkel α das mit Gleichung 17 berechnete Verhältnis zwischen ϑ und Δg_2 . Auffallend ist, daß Δg_2 stark abhängig vom Analysatordrehwinkel α ist.

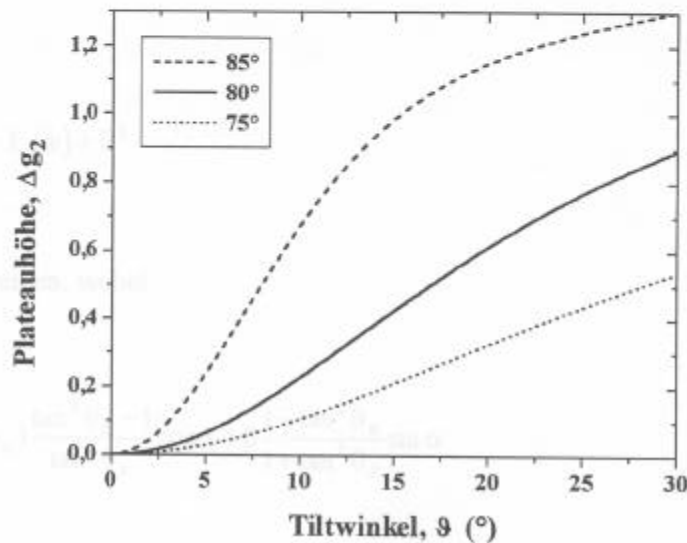


Abb. 3.15 Mit Gleichung 17 berechnete Abhängigkeit der Plateauhöhe Δg_2 vom Tiltwinkel ϑ für drei verschiedene Analysatordrehwinkel α (siehe Legende).

Während der Messungen stellte sich heraus, daß die Autokorrelationsanalyse für $85^\circ \geq \alpha \geq 80^\circ$ reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Da bei einem Analysatordrehwinkel $\alpha = 80^\circ$ BAM-Aufnahmen mit einer recht hohen Bildqualität erzielt werden konnten, wurde dieser Winkel auch für die BAAS-Messungen, die im Kapitel 3.22 und 3.23 beschrieben werden, verwandt. Für $\alpha < 80^\circ$ nimmt die Steigung der Δg_2 -Kurve in Abb. 3.15 stark ab, was zu einer Verschlechterung der Empfindlichkeit bei der Tiltwinkelmessung führt. Auf der anderen Seite führen Analysatorwinkel $\alpha > 85^\circ$ zwar zu Δg_2 -Kurven mit großen Steigungen, gleichzeitig nimmt aber die Intensität des Lichts, das auf den Photonen zähler bzw. auf den Chip der CCD-Kamera trifft, stark ab. Für eine exakte Bestimmung von Δg_2 müßte man deshalb deutlich längere Korrelationszeiten in Kauf nehmen, gleichzeitig würde die Beobachtung des Monolayers durch unterbelichtete BAM-Aufnahmen auf dem Monitor erschwert. Speziell bei $\alpha \approx 90^\circ$ bewirken schon

kleinste Ungenauigkeiten in der Stellung des Polarisatordrehwinkels β und des Brewsterwinkels θ_B große systematische Fehler bei der Bestimmung von ϑ .

Mit der Annahme, daß die Ungenauigkeiten in der Justage von β und θ_B die Hauptursachen für die Fehler bei der Umrechnung der Plateauhöhe in Tiltwinkel ist, kann Gleichung 1 in

$$I_{\alpha,\beta}(\vartheta, \varphi) = I_{\alpha}(\varphi) + E^2 \quad (18)$$

erweitert werden, wobei

$$E = \frac{1}{2}(\theta' - \theta_B) \frac{\tan^4 \theta_B - 1}{\tan^3 \theta_B} \cos \alpha + \beta \frac{1 - \tan^2 \theta_B}{1 + \tan^2 \theta_B} \sin \alpha \quad (19)$$

die Reflexionsamplitude aufgrund von Abweichungen vom Brewsterwinkel θ_B und von der p-Polarisation beschreibt. Die Intensität E^2 kommt allein von der reinen Wasseroberfläche und ist somit unabhängig vom Tilt- und Tiltazimutwinkel. Ferner ist das E-Feld des von der Wasseroberfläche reflektierten Lichts um 90° zu dem vom Monolayer reflektierten Lichts phasenverschoben, so daß es zwischen beiden zu keinen Interferenzen kommen kann. Die Veränderung der Plateauhöhe, unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten in der optischen Justage, läßt sich deshalb recht einfach in der Form

$$\Delta g_2 = \frac{\frac{17}{128} A^4 + \frac{1}{8} C^4 + \frac{1}{128} D^4 + \frac{1}{2} A^2 B^2 + \frac{9}{64} A^2 D^2 + 2B^2 C^2 + \frac{1}{2} B^2 D^2 + \frac{1}{4} C^2 D^2 + \frac{1}{2} A^3 B + \frac{1}{2} ABC^2 + \frac{1}{2} ABD^2}{\left(\frac{3}{8} A^2 + B^2 + \frac{1}{2} C^2 + \frac{1}{8} D^2 + AB + E^2\right)^2} \quad (20)$$

darstellen. Ein Ausdruck von E taucht ausschließlich im Nenner von Gleichung 20 auf. E^2 kann also für den Fall vernachlässigt werden, daß E klein ist im Vergleich zu A, B, C und D. Für $\alpha \approx 90^\circ$ und kleine ϑ ist B in der Größenordnung $2\pi h/\lambda \cdot (\pi/2 - \alpha)$, C in der Größenordnung $(2\pi h/\lambda) \cdot \vartheta$ und E in der Größenordnung $\beta/10 \cdot 2\pi h/\lambda \approx 2 \cdot 10^{-2}$. Kann der Polarisatordrehwinkel β mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ$ eingestellt werden, so ist der systematische Fehler für $\alpha \leq 80^\circ$ oder $\vartheta > 10^\circ$ vernachlässigbar klein. Abb. 3.16 zeigt die berechneten Veränderung der Kalibrierungsfunktion $\Delta g_2(\vartheta)$ für experimentell bedingte Ungenauigkeiten bei der Justage von Polarisatordreh-, Analysatordreh- und Einfallswinkel.

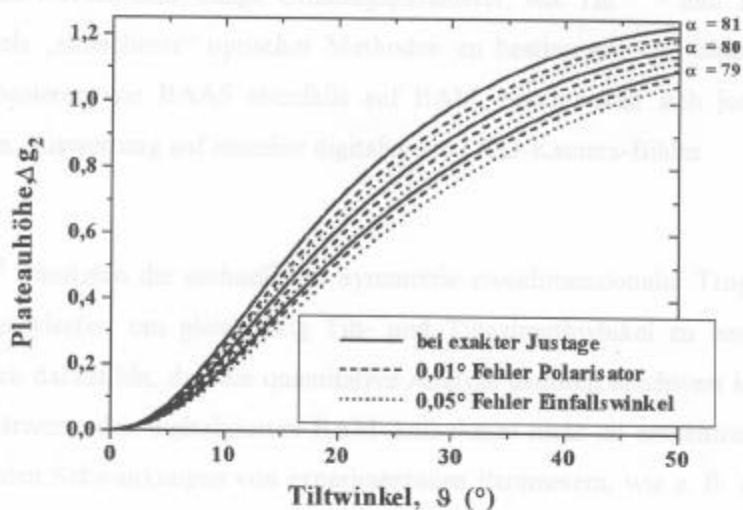


Abb. 3.16 Verlauf der Kalibrierungsfunktion $\Delta g_2(\vartheta)$ für verschiedene Analysatorwinkel α in Abhängigkeit vom apparativen Fehler bei der Justage des Polarisatordreh- und des Einfallswinkels (siehe Legende).

Mit der obigen Fehlerdiskussion soll die Beschreibung der experimentellen Randbedingungen und der Theorie der Tiltwinkelbestimmung in Langmuir-Monolayern mittels BAAS beendet und im folgenden Abschnitt BAAS im Vergleich zu anderen Methoden diskutiert werden.

3.2.2 BAAS im Vergleich zu anderen Methoden

Eine etablierte Technik, die neben anderen Strukturinformationen auch eine genaue Bestimmung des Tiltwinkels in flüssigkristallinen Monolayern ermöglicht, ist die Röntgendiffraktion unter streifendem Einfall (GIXD).^{21-23,59,60} Aus der Position der horizontalen Bragg-Reflexe (Q_{xy}) und der Intensitätsverteilung entlang der zweidimensionalen Bragg-Stäbe (Bragg-rods⁶⁰⁻⁶², Q_z) kann u. a. die Größe der Einheitszelle und auch der Tiltwinkel bestimmt werden. (Eine genaue Beschreibung von GIXD erfolgt im Kapitel 3.2.3)

Die Untersuchung von Monolayern mittels GIXD erfordert Synchrotron-Strahlung hoher Intensität. Dies ist ein Grund dafür, daß in den letzten Jahren vermehrt Anstrengungen unternommen worden sind, einige Ordnungsparameter, wie Tilt^{63,64}- und Tiltazimuth⁶⁴-winkel mittels „einfacherer“ optischer Methoden zu bestimmen. Die bisher bekannten Verfahren basieren wie BAAS ebenfalls auf BAM, beschränken sich jedoch bei der quantitativen Auswertung auf einzelne digitalisierte CCD-Kamera-Bilder.

Tsao et al.⁶⁴ benutzten die sechszählige Symmetrie zweidimensionaler Tropfen in Eicosansäure-Methylester, um gleichzeitig Tilt- und Tiltazimuthwinkel zu bestimmen. Sie wiesen jedoch darauf hin, daß die quantitative Analyse dadurch erschwert ist, daß absolute Intensitätswerte den digitalisierten BAM-Aufnahmen nicht zu entnehmen seien. Außerdem würden Schwankungen von experimentellen Parametern, wie z. B. die Intensität des einstrahlenden Lasers oder die ungleichmäßige Ausleuchtung des von der CCD-Kamera erfaßten Bildes, einen direkten quantitativen Vergleich erschweren.

Hosoi et al.⁶³ berechneten den Tiltwinkel eines Octadecansäure-Monolayers aus dem Kontrast

$$C = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad (21)$$

zwischen der hellsten (I_{\max}) und dunkelsten Monolayerdomäne (I_{\min}) innerhalb eines digitalisierten Bildes. Trotz prinzipiell gleicher Vorgehensweise, den Tiltwinkel aus der Analyse der Kontrastunterschiede zwischen verschiedenen Domänen zu bestimmen, bestehen in der Art der Auswertung zwischen BAAS und der Methode von Hosoi et al. deutliche Unterschiede. Welche Auswirkungen dies auf die Genauigkeit bei der Tiltwinkelbestimmung hat, soll nun mittels vergleichender Messungen an Octadecansäure- und Eicosansäure ($C_{19}H_{39}COOH$)-Monolayern diskutiert werden. Als Referenzwerte werden dabei Ergebnisse aus Röntgenuntersuchungen von Tippmann-Krayer und Möhwald⁴⁶, die eine Genauigkeit von $\pm 1^\circ$ haben, herangezogen.

Die BAAS-Messungen wurden bei einem Analysatordrehwinkel $\alpha = 80^\circ$ durchgeführt, so daß zur Umrechnung der aus den AKFs ermittelten Plateauhöhen Δg_2 in Tiltwinkelwerte direkt die Kalibrierungsfunktion aus Kapitel 3.2.1 (Gleichung 17, durchgezogene Linie in Abb. 3.15) benutzt werden konnte. Abb. 3.17 zeigt für Octadecansäure die Meßwerte für Δg_2 , bestimmt aus den AKFs, die bei einer konstanten Subphasentemperatur $T = 25^\circ\text{C}$ ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) als Funktion unterschiedlicher Oberflächendrücke aufgenommen wurden. Dabei wurde der Oberflächendruck über einen so weiten Wertebereich variiert, daß sowohl Regionen mit großem Tiltwinkel ($\pi < 5 \text{ mN/m}$) als auch mit $\vartheta = 0$ (LS-Phase; $\pi > 25,7 \text{ mN/m}$) erfaßt wurden.

Das Ergebnis der Umrechnung der Plateauhöhen aus Abb. 3.17 in Tiltwinkel, unter Verwendung der Kalibrierungsfunktion (Gleichung 17) für $\alpha = 80^\circ$, ist in Abb. 3.18 dargestellt.

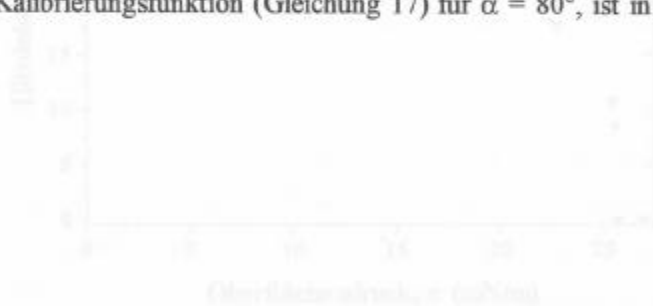


Abb. 3.18 Tiltwinkel ϑ eines Octadecansäure-Monolayer als Funktion des Oberflächendrucks. Die Werte für Δg_2 wurden aus den Plateauhöhen Δg_2 (Abb. 3.17) unter Verwendung der Kalibrierungsfunktion (Gleichung 17) für $\alpha = 80^\circ$ berechnet.

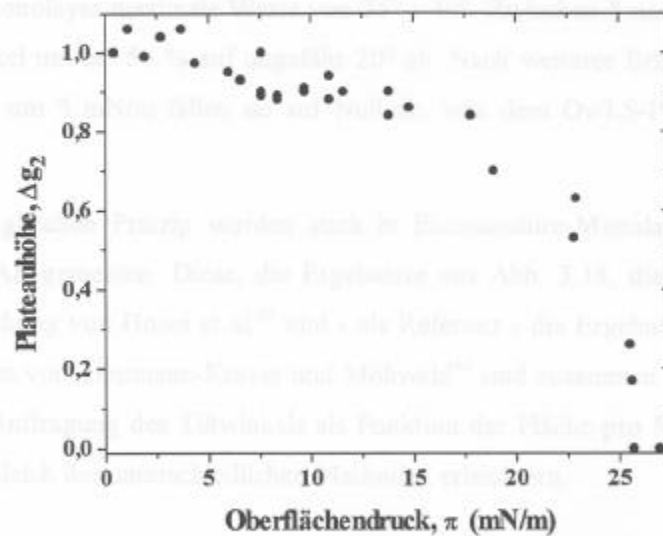


Abb. 3.17 Verhältnis zwischen Plateauhöhe Δg_2 und Oberflächendruck π eines Octadecansäure-Monolayers bei einer Subphasentemperatur $T = 25^\circ\text{C} (\pm 0,5^\circ\text{C})$.

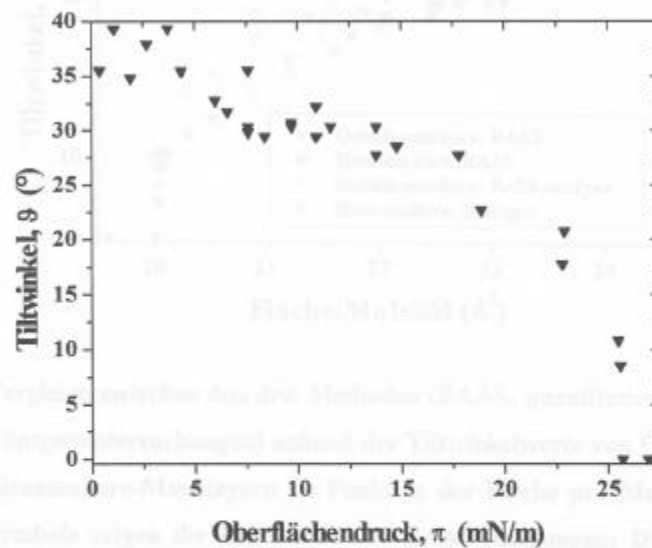


Abb. 3.18 Tiltwinkel θ eines Octadecansäure-Monolayer als Funktion des Oberflächendrucks. Die Werte für θ wurden aus den Plateauhöhen Δg_2 (Abb. 3.17) unter Zuhilfenahme der Kalibrierungsfunktion (Gleichung 17) für $\alpha = 80^\circ$ berechnet.

In einem Oberflächendruckbereich von 0 bis 5 mN/m erreichen die Tiltwinkel im Octadecansäure-Monolayer maximale Werte von 35° - 40° . Zwischen 5 und 20 mN/m nehmen die Tiltwinkel um ca. 50 % auf ungefähr 20° ab. Nach weiterer Erhöhung des Oberflächendrucks um 5 mN/m fallen sie auf Null ab, was dem Ov/LS-Phasenübergang entspricht.

Nach dem gleichen Prinzip wurden auch in Eicosansäure-Monolayern die Tiltwinkel mittels BAAS gemessen. Diese, die Ergebnisse aus Abb. 3.18, die Meßwerte aus der Veröffentlichung von Hosoi et al.⁶³ und - als Referenz - die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen von Tippmann-Krayer und Möhwald⁴⁶ sind zusammen in Abb. 3.19 dargestellt. Die Auftragung des Tiltwinkels als Funktion der Fläche pro Molekül soll den direkten Vergleich der unterschiedlichen Methoden erleichtern.

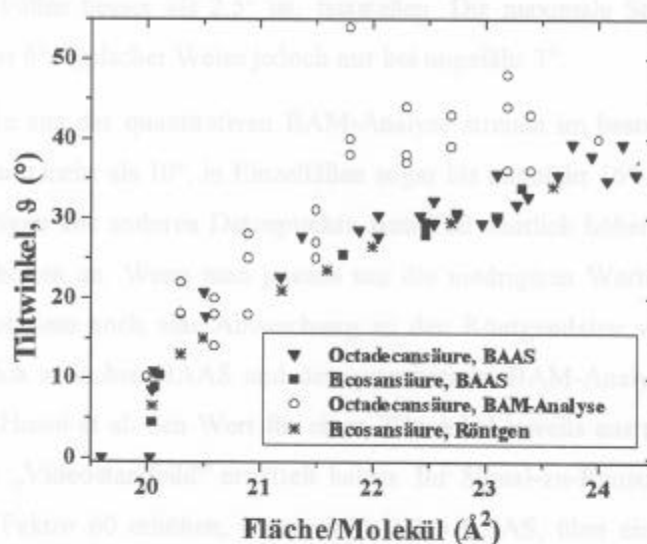


Abb. 3.19 Vergleich zwischen den drei Methoden (BAAS, quantitative BAM-Analyse und Röntgenuntersuchungen) anhand der Tiltwinkelwerte von Octadecansäure- und Eicosansäure-Monolayern als Funktion der Fläche pro Molekül. Die massiven Symbole zeigen die Ergebnisse der BAAS-Messungen: Dreiecke: Octadecansäure, Quadrate: Eicosansäure. Die offenen Kreise symbolisieren Tiltwinkelwerte von Octadecansäure ermittelt durch die quantitative BAM-Analyse.⁶³ Die Tiltwinkel von Eicosansäure aus Röntgenuntersuchungen⁴⁶ sind durch Sterne gekennzeichnet.

Die massiven Symbole repräsentieren dabei die Ergebnisse aus den BAAS-Messungen; die offenen Kreise die Ergebnisse von Hosoi et al.⁶³ und die Sterne die Ergebnisse aus den Röntgenuntersuchungen⁴⁶ (genauere Beschreibung in der Bildunterschrift zu Abb. 3.19).

Ein Vergleich zwischen den Tiltwinkelwerten, die mittels BAAS bzw. mittels quantitativer BAM-Analyse erzielt wurden, läßt sich anhand von zwei wichtigen Eigenschaften durchführen:

1. Die Übereinstimmung der Daten mit denen aus den Röntgenuntersuchungen,
2. die Streuung der Daten insgesamt.

Für BAAS läßt sich aus Abb. 3.19 eine Übereinstimmung mit den Röntgendaten, die in den meisten Fällen besser als $2,5^\circ$ ist, feststellen. Die maximale Streuung der BAAS-Daten liegt bei 6° , typischer Weise jedoch nur bei ungefähr 3° .

Die Meßwerte aus der quantitativen BAM-Analyse streuen im besten Fall um 7° , meistens jedoch um mehr als 10° , in Einzelfällen sogar bis ungefähr 16° . Mit Ausnahme von 2 Punkten zeigen alle anderen Datenpunkte zum Teil deutlich höhere Tiltwinkel als die anderen Methoden an. Wenn man jeweils nur die niedrigsten Werte in Betracht zieht, stellt man trotzdem noch eine Abweichung zu den Röntgendaten von bis zu 12° fest. Beim Vergleich zwischen BAAS und der quantitativen BAM-Analyse ist jedoch anzumerken, daß Hosoi et al. den Wert für einen Tiltwinkel jeweils aus nur einem einzelnen digitalisierten „Videostandbild“ ermittelt haben. Ihr Signal-zu-Rausch-Verhältnis würde sich um den Faktor 60 erhöhen, wenn sie, wie bei BAAS, über einen Zeitbereich von zwei Minuten mitteln würden. Ausgehend von der Taktfrequenz einer CCD-Kamera von 25 Hz für ein Videovollbild (d. h. gerade und ungerade Zeilen bilden zusammen ein Bild), würde dies jedoch bedeuten, daß für die Messung eines Tiltwinkels 3000 Bilder digitalisiert und jeweils der Kontrast zwischen der hellsten und dunkelsten Domäne ermittelt werden müßte. Diese Prozedur wäre zeitaufwendig und würde große Mengen an Speicherplatz verbrauchen und steht deshalb wohl nicht in Relation zum Ergebnis. Insgesamt kann festgestellt werden - und dies bemerken auch Hosoi et al.⁶³ in ihrer Veröffentlichung -, daß die Werte aus der quantitativen BAM-Analyse nur eine ungefähre In-

formation über das Verhalten des Tiltwinkels in Langmuir-Monolayern angeben und eine ausgefeiltere Analyse notwendig wäre, um genauere Tiltwinkelwerte zu messen. einer der Gründe für die Schwankungen in der Plateauhöhe der AKFs war:

Zur Verdeutlichung der von experimentellen Bedingungen her maximal möglichen Genauigkeit von BAAS, zeigt Abb. 3.20 drei unter identischen experimentellen Bedingungen ($T = 25^\circ\text{C} (\pm 0,5^\circ\text{C})$, $\pi = 11,5 \text{ mN/m} (\pm 0,1 \text{ mN/m})$) direkt hintereinander aufgenommene AKFs von Eicosansäure.

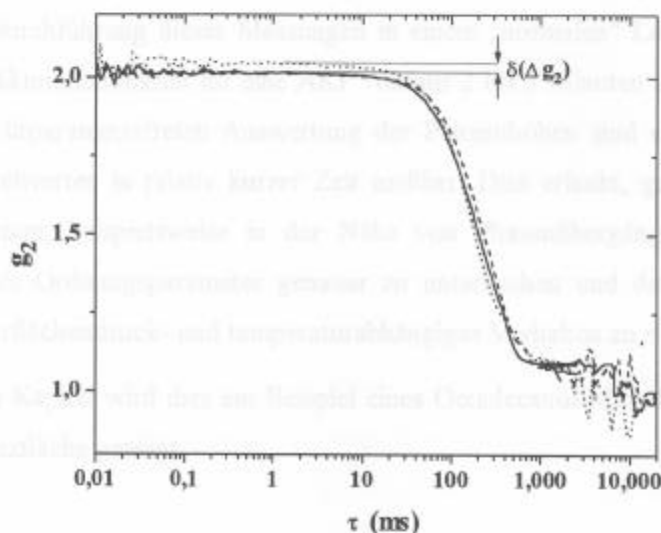


Abb. 3.20 Autokorrelationsfunktionen von Eicosansäure, aufgenommen bei einem Oberflächendruck $\pi = 11,5 \text{ mN/m} (\pm 0,1 \text{ mN/m})$ und einer Subphasentemperatur $T = 25^\circ\text{C} (\pm 0,5^\circ\text{C})$. Die beiden Pfeile verdeutlichen die relative Schwankung δ in der Plateauhöhe Δg_2 . Die AKF im Zeitbereich zwischen 2000 und 20000 ms wurde nicht berücksichtigt, so daß für die Bestimmung von Δg_2 die Grundlinie den Wert $g_2 = 1,09$ hat.

Die Schwankung der Plateauhöhe von ungefähr 0,03 entspricht einer Schwankung des Tiltwinkels um ungefähr $0,2^\circ$. Dieser Wert liegt in der Größenordnung des Meßfehlers von GIXD. Bei diesem Vergleich sollte des weiteren berücksichtigt werden, daß, bedingt durch den induzierten Fluß, ein größerer Bereich des Monolayers als bei den Röntgenun-

tersuchungen zur Bestimmung des Tiltwinkels berücksichtigt wird. Schwankungen des Tiltwinkels in diesem vergleichsweise großen Bereich von einigen μm^2 könnten einer der Gründe für die Schwankungen in der Plateauhöhen der AKFs sein.

Bedingt durch die vergleichsweise direkte Messung der Reflektivitäten von Monolayerdomänen mittels BAAS, liegt die Genauigkeit dieser Methode um eine Größenordnung über der von Hosoi et al. entwickelten quantitativen BAM-Analyse. Somit ist BAAS die erste optische, auf BAM beruhende Methode, die Tiltwinkel mit einer so hohen Genauigkeit mißt, daß detaillierte Aussagen speziell über diesen Ordnungsparameter in Langmuir-Monolayern möglich sind. Der vergleichsweise einfache experimentelle Aufbau erlaubt die Durchführung dieser Messungen in einem „normalen“ Labor. Aufgrund der Kürze der Akkumulationszeit für eine AKF von nur 2 bis 3 Minuten und wegen der einfachen, weil fitparameterfreien Auswertung der Plateauhöhen sind eine größer Anzahl von Tiltwinkelwerten in relativ kurzer Zeit meßbar. Dies erlaubt, gezielt Regionen im Phasendiagramm, beispielsweise in der Nähe von Phasenübergängen, bezüglich des Tiltwinkels als Ordnungsparameter genauer zu untersuchen und detaillierte Aussagen über sein oberflächendruck- und temperaturabhängiges Verhalten zu machen.

Im folgenden Kapitel wird dies am Beispiel eines Octadecanol-Monolayers an der Wasser/Luft-Grenzfläche gezeigt.

3.2.3 Ordnung von Phasenübergängen und Hystereseeffekte in Octadecanol-Monolayern

Gegenstand dieses Kapitels sind detaillierte Studien des Tiltwinkelverhaltens im Phasendiagramm von Octadecanol an der Wasser/Luft-Grenzfläche mittels BAAS und GIXD.

An den beiden Tripelpunkten (S/LS(Rot I)/L₂') und (LS(Rot I)/LS(Rot II)/L₂') konnte die kontinuierliche Verlängerung der S/LS(Rot I)- und LS(Rot I)/LS(Rot II)-Phasengrenzen in die getiltete L₂'-Phase beobachtet werden. Die L₂'-Phase besteht also aus drei Phasen mit unterschiedlichen Tiltwinkeln, wobei starke Hystereseeffekte die direkte Beobachtung beider Phasenübergänge in der L₂'-Phase erschweren. Diese neu entdeckten Phasen werden in Bezug auf das Phasenverhalten langkettiger Alkansäuren diskutiert.

Im zweiten Teil folgt eine detaillierte Analyse der Phasenübergänge von der getilteten L₂'-Phase zur LS(Rot I)- bzw. zur LS(Rot II)-Phase. Die Schnelligkeit von BAAS wurde ausgenutzt, indem direkt an beiden Phasengrenzen eine relativ große Anzahl von Tiltwinkelwerten gemessen wurde. Aus dem Verlauf der Meßwerte als Funktion des Oberflächendrucks konnte der Übergang zur LS(Rot I)-Phase als ein Phasenübergang erster Ordnung bestimmt werden. Der L₂'/LS(Rot II)-Übergang zeigte eher die Eigenschaften eines Phasenübergangs von schwach erster als von zweiter Ordnung. Die Übereinstimmung mit GIXD ist sehr gut.

Die ersten Untersuchungen des Phasenverhaltens von langkettigen Alkoholen an der Wasser/Luft-Grenzfläche gehen zurück auf Harkins et al.^{12,65}, denen später Untersuchungen mittels BAM^{42,66} und Röntgendiffraktion²³ folgten.

Wie bereits in Kapitel 3.1.1 diskutiert, unterscheiden sich die Phasendiagramme langkettiger Alkohole und Säuren bezüglich der Lage und des Vorhandenseins bestimmter getilteter Phasen. So findet man im Phasendiagramm von Octadecanol (C₁₈H₃₇OH) in Abb. 3.21 statt vier getilteter Phasen, wie im generalisierten Phasendiagramm der langkettigen Fettsäuren (Kapitel 3.1.1, Abb. 3.1), nur die eine getiltete die L₂'-NNN-Phase.

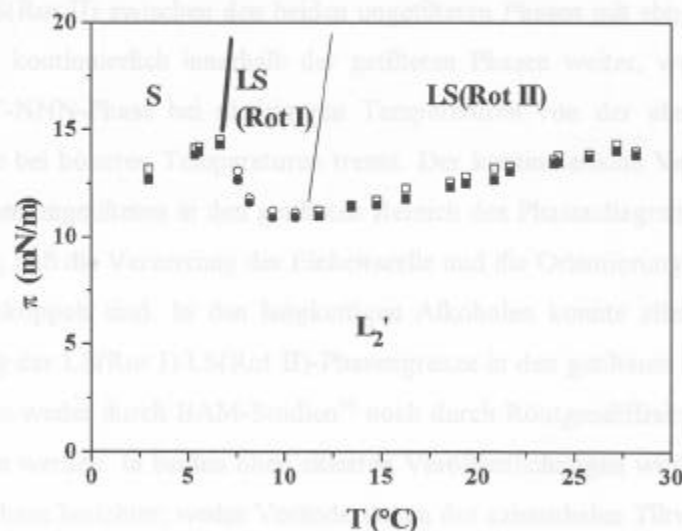


Abb. 3.21 Phasendiagramm von Octadecanol an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Die gepunktet dargestellte Phasengrenze zwischen der L_2' und den ungetilpten Phasen S, LS(Rot I) und LS(Rot II) wurde mittels BAM während isothermer Kompression (offene Symbole) und Expansion (massive Symbole) bestimmt. Die Phasengrenze ist im BAM-Bild daran zu erkennen, daß beim Erreichen der ungetilpten Phasen der Kontrast zwischen den Domänen des Monolayers minimal wird. Quadrate zeigen die Bereiche, in denen sich der Kontrast zwischen den Domänen kontinuierlich, Kreise zeigen den Bereich, in dem sich der Kontrast am Phasenübergang sprunghaft verringert. Die Lage der Phasengrenzen S/LS(Rot I) und LS(Rot I)/LS(Rot II) wurden von Shih et al.²³ mittels Röntgendiffraktion bestimmt. Die dicker gezeichnete Linie zeigt einen Phasenübergang erster, die dünne Linie einen Phasenübergang zweiter Ordnung.

Alle ungetilpten Phasen (S, LS(Rot I), LS(Rot II)) des Octadecanol-Monolayers findet man auch im generalisierten Phasendiagramm wieder. In der S-Phase sind die aliphatischen Ketten in der Form von Fischgräten angeordnet („Fischgrätenordnung“). Die beiden LS-Rotatorphasen unterscheiden sich darin, daß ihre Einheitszellen entweder verzerrt (Rot I) oder unverzerrt (Rot II) sind. Der Übergang zwischen der S- und der LS(Rot I)-Phase ist von erster, der zwischen der LS(Rot I)- und der LS(Rot II)-Phase von zweiter Ordnung.

Im Phasendiagramm der langkettigen Fettsäuren verläuft die Phasengrenze LS(Rot I)/LS(Rot II) zwischen den beiden ungetilteten Phasen mit abnehmendem Oberflächendruck kontinuierlich innerhalb der getilteten Phasen weiter, wobei sie jetzt die verzerrte L_2' -NNN-Phase bei niedrigeren Temperaturen von der ebenfalls verzerrten L_2 -NN-Phase bei höheren Temperaturen trennt. Der kontinuierliche Verlauf dieser Phasengrenze vom ungetilteten in den getilteten Bereich des Phasendiagramms legt die Vermutung nahe, daß die Verzerrung der Einheitszelle und die Orientierung des Tiltazimuths irgendwie gekoppelt sind. In den langkettigen Alkoholen konnte allerdings bisher die Verlängerung der LS(Rot I)/LS(Rot II)-Phasengrenze in den getilteten Bereich des Phasendiagramms weder durch BAM-Studien⁶⁶ noch durch Röntgendiffraktionsmessungen²³ nachgewiesen werden. In beiden oben zitierten Veröffentlichungen wird nur von der getilteten L_2' -Phase berichtet; weder Veränderungen des azimuthalen Tiltwinkels noch eine Veränderung des Grades der Verzerrung der Einheitszelle innerhalb dieser Phase konnten bislang festgestellt werden.

In der Diskussion zu den Mischungsstudien in Kapitel 3.1.1 wurde das unterschiedliche Phasenverhalten der getilteten Phasen von langkettigen Alkoholen und Estern im Vergleich zu dem der Fettsäuren auf unterschiedliche Hydrolysierungsgrade der hydrophilen Köpfe zurückgeführt. Da man das Phasenverhalten der ungetilteten Phasen mit der Wechselwirkung zwischen den aliphatischen Ketten erklären kann⁴⁸, ist es somit nicht verwunderlich, daß man in diesem Bereich des Phasendiagramms keine signifikanten Unterschiede findet.

Trotzdem bleibt weiterhin die Frage unbeantwortet, warum bei den Säuren die L_2/L_2' -Phasengrenze kontinuierlich in die LS(Rot I)/LS(Rot II)-Phasengrenze übergeht und welcher Zusammenhang dabei zwischen der Verzerrung der Einheitszelle und der Neigungsrichtung des Tiltazimuths besteht. Für den Fall eines Zusammenhangs stellt sich außerdem die Frage, ob und in welchem Maße das Phasenverhalten der langkettigen Alkohole in der getilteten L_2' -Phase direkt an der Einmündung zur LS(Rot I)/LS(Rot II)-Phasengrenze beeinflusst wird.

Auf der Suche nach einer Klärung dieser Frage wurden quantitative Messungen des Tiltwinkels in der Nähe des Tripelpunkts $L_2'/LS(Rot I)/LS(Rot II)$ in Octadecanol-

Monolayern mittels BAAS durchgeführt, deren zum Teil überraschende Ergebnisse nun präsentiert werden sollen.

Die Aufnahme der AKFs und die Umrechnung ihrer Plateauhöhen in Tiltwinkel erfolgte nach dem in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Schema.

Zunächst wurde untersucht, wie sich der Tiltwinkel verhält, wenn man durch isotherme Expansion des Monolayers die ungetiltete LS(Rot I)- bzw. LS(Rot II)-Phase verläßt und in die L_2' -Phase gelangt. Abb. 3.22 zeigt die Plateauhöhen Δg_2 der AKFs als Funktion des Oberflächendrucks für 4 verschiedene Subphasentemperaturen. Die massiven Symbole repräsentieren dabei die Temperaturen, in denen die Startpunkte der Messungen in der LS(Rot I)-Phase lagen, die offenen Symbole zeigen dementsprechend die Meßreihen, die in der LS(Rot II)-Phase begannen.

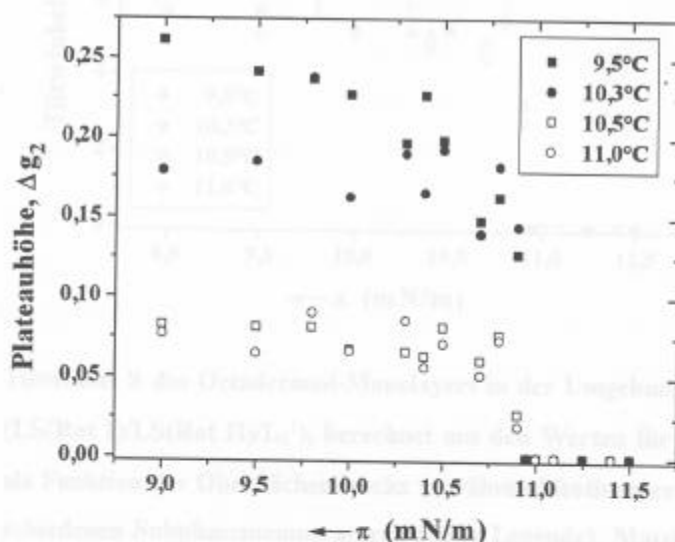


Abb. 3.22 Verhältnis zwischen Plateauhöhe Δg_2 und dem Oberflächendruck π , gemessen während isothermer Expansion des Octadecanol-Monolayers bei verschiedenen Subphasentemperaturen (siehe Legende). Massive Symbole: Startpunkt der Messung in der LS(Rot I)-, offene Symbole: Startpunkt der Messung in der LS(Rot II)-Phase.

Beim zweiten Ordnungs Übergang von der LS(Rot II)- in die L_2' -Phase war die laterale Ausdehnung der einzelnen Monolayerdomänen zunächst sehr klein, d. h. kleiner als der zur Autokorrelation benutzte Meßspott ($\varnothing \approx 20 \mu\text{m}$). Um nicht zu niedrige Plateauhöhen zu messen (siehe Kapitel 3.2.1) wurde zunächst ungefähr 10 Minuten gewartet, bis die Domänen „ausgeheilt“ und auf einen Durchmesser von mehr als $20 \mu\text{m}$ gewachsen waren, bevor die Akkumulation der ersten AKF gestartet wurde.

Die aus den Plateauhöhen berechneten Tiltwinkel als Funktion des Oberflächendrucks zeigt Abb. 3.23.

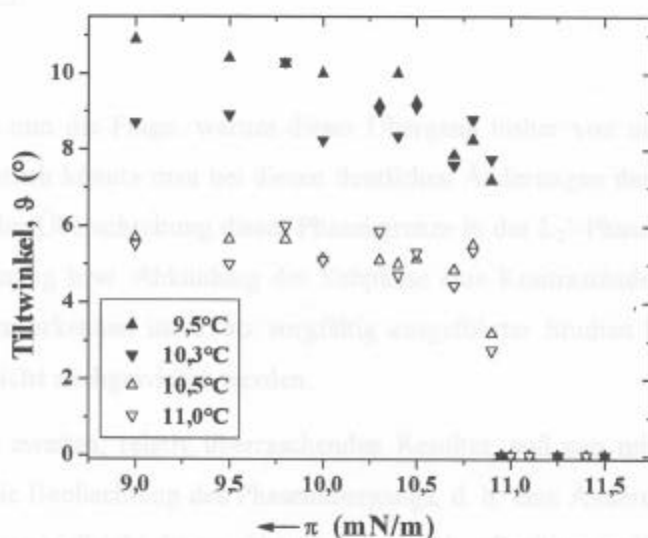


Abb. 3.23 Tiltwinkel ϑ des Octadecanol-Monolayers in der Umgebung des Tripelpunktes (LS(Rot I)/LS(Rot II)/ L_2'), berechnet aus den Werten für Δg_2 aus Abb. 3.22, als Funktion des Oberflächendrucks π , während isothermer Expansion bei verschiedenen Subphasentemperaturen (siehe Legende). Massive Symbole: Startpunkt der Messung in der LS(Rot I)-, offene Symbole: Startpunkt der Messung in der LS(Rot II)-Phase.

Die Daten aus Abb. 3.23 zeigen in der unmittelbaren Umgebung des Tripelpunktes (LS(Rot I)/LS(Rot II)/ L_2') einen überraschenden Effekt: Bei einer Subphasentemperatur von $10,3^\circ\text{C}$ und bei einem Oberflächendruck von $10,9 \text{ mN/m}$, also nur $0,1 \text{ mN/m}$ unterhalb der Phasengrenze LS(Rot I)/ L_2' , hat der Tiltwinkel einen Wert von 8° . Bei

einer - nur um $0,2^{\circ}\text{C}$ - auf $10,5^{\circ}\text{C}$ erhöhten Temperatur mißt man bei $0,1\text{ mN/m}$ unterhalb der Phasengrenze $\text{LS(Rot II)}/L_2'$ für den Tiltwinkel einen Wert von nur 3° .

Der relativ starke Sprung des Tiltwinkels um ca. 5° innerhalb eines Temperaturintervalls von nur $0,2^{\circ}\text{C}$ deutet darauf hin, daß es innerhalb der L_2' -Phase einen Phasenübergang erster Ordnung gibt, der Bereiche mit unterschiedlichen Tiltwinkeln trennt. Dies bedeutet außerdem, daß, ähnlich wie bei den Fettsäuren, auch bei den langkettigen Alkoholen die Phasengrenze $\text{LS(Rot I)}/\text{LS(Rot II)}$ im getilteten Bereich des Phasendiagramms weiterläuft. Auch bei weiterer isothermer Expansion des Monolayers um ca. 2 mN/m kann diese Phasengrenze immer noch durch einen Sprung im Tiltwinkel, $\Delta\theta \approx 3^{\circ} - 4^{\circ}$, nachgewiesen werden.

Abb. 3.24 Ausschnitt des Phasendiagramms des Dodecyl- und -Mausolepans (C_{12} , C_{21}) im

Es stellt sich nun die Frage, warum dieser Übergang bisher von niemandem gefunden wurde. Eigentlich könnte man bei diesen deutlichen Änderungen des Tiltwinkels erwarten, daß bei der Überschreitung dieser Phasengrenze in der L_2' -Phase während einer isobaren Erwärmung bzw. Abkühlung der Subphase eine Kontraständerung in den BAM-Aufnahmen zu erkennen ist. Trotz sorgfältig ausgeführter Studien konnte diese Änderung bisher **nicht** nachgewiesen werden.

Nach diesem zweiten, relativ überraschenden Resultat, soll nun mittels BAAS geklärt werden, ob die Beobachtung des Phasenübergangs, d. h. eine Änderung des Tiltwinkels, in der L_2' -Phase vielleicht davon abhängt, von welcher Position im Phasendiagramm aus man sich diesem nähert. Zur Klärung dieser Frage wurde der Tiltwinkel in verschiedenen Punkten, bezeichnet mit A, B, C, D in Abb. 3.24, nahe des Tripelpunktes ($\text{LS(Rot I)}/\text{LS(Rot II)}/L_2'$) gemessen.

Abb. 3.24 Ausschnitt des Phasendiagramms des Dodecyl- und -Mausolepans (C_{12} , C_{21}) im Bereich des Tripelpunktes. Die Phasengrenzen sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Die Phasenübergänge sind durch durchgezogene Linien dargestellt. Die Phasengrenzen sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Die Phasenübergänge sind durch durchgezogene Linien dargestellt. Die Phasengrenzen sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Die Phasenübergänge sind durch durchgezogene Linien dargestellt.

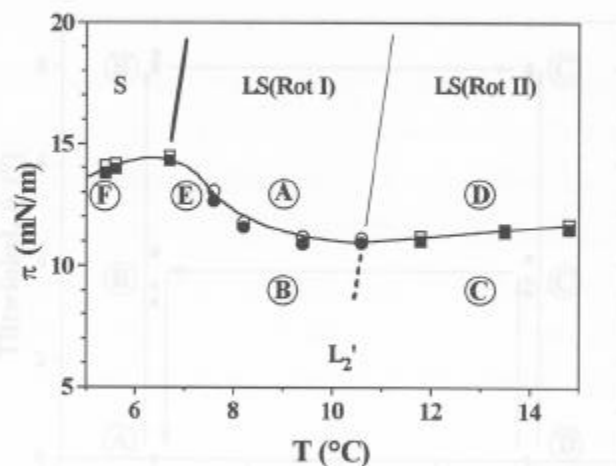


Abb. 3.24 Ausschnitt des Phasendiagramms des Octadecanol-Monolayers (Abb. 3.21). Die geschlossene Linie soll die Grenze zwischen den ungetilten Phasen und der L_2' -Phase verdeutlichen. Der neu entdeckte Phasenübergang innerhalb der L_2' -Phase ist durch eine gepunktete Linie angedeutet. Die umkreisten Punkte A, B, C, D, E, F zeigen ausgewählte Punkte innerhalb des Phasendiagramms, in denen der Tiltwinkel bestimmt wurde.

Der Tiltwinkel, den man in Punkt D misst, nachdem man diesen von Punkt A aus durch Beginnend in der ungetilten Phase LS(Rot I) im Startpunkt A ($T = 9^\circ\text{C}$, $\pi = 13 \text{ mN/m}$) wird Punkt B in der stark getilten L_2' -Phase durch isotherme Expansion des Monolayers um 4 mN/m auf 9 mN/m erreicht. Von dort aus wird während isobarer Erhitzung die neu gefundene Phasengrenze innerhalb der L_2' -Phase gekreuzt und Punkt C ($T = 13^\circ\text{C}$, $\pi = 9 \text{ mN/m}$) in der weniger stark getilten L_2' -Phase erreicht. Nach isothermer Kompression um 4 mN/m wird der Endpunkt D in der ungetilten LS(Rot II)-Phase erreicht. Dasselbe Experiment wurde ebenfalls in umgekehrter Richtung, also mit D als Start- und A als Endpunkt, durchgeführt. Die gemessenen Tiltwinkel ϑ in den vier Punkten des Phasendiagramms, sind als Funktion der Subphasentemperatur in Abb. 3.25 zusammengefaßt dargestellt.

Die Tiltwinkelwerte in Abb. 3.25 verdeutlichen, daß weder durch Erhitzen noch durch Kühlen der Subphase ein Phasenübergang erster Ordnung innerhalb der L_2' -Phase nachgewiesen werden konnte. Stattdessen blieb die durch isothermes Expandieren einmal gebildete Phase, d. h. der Tiltwinkelwert, erhalten. Das Experiment wurde mehrmals

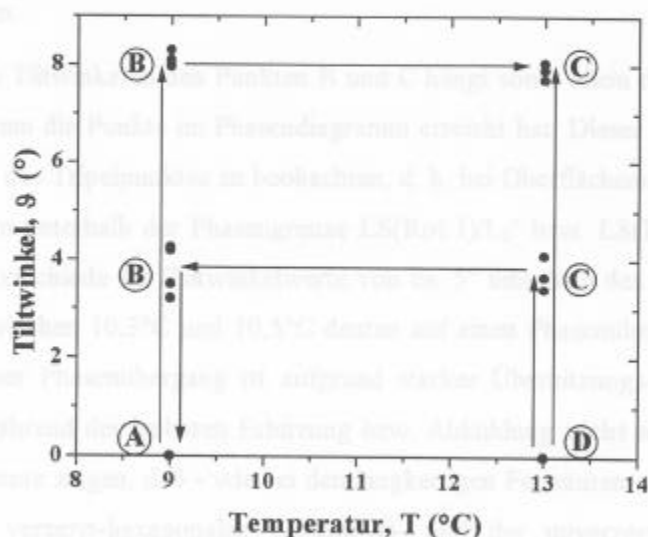


Abb. 3.25 Tiltwinkel ϑ in den Punkten A, B, C, D im Phasendiagramm von Octadecanol (Abb. 3.24) als Funktion der Subphasentemperatur T und der Richtung des gewählten Weges (Pfeile) zwischen diesen Punkten.

Der Tiltwinkel, den man in Punkt B mißt, nachdem man diesen von Punkt A aus durch isothermes Expandieren erreicht hat, entspricht ungefähr den Werten für ϑ bei $T = 9,5^\circ\text{C}$ bzw. $10,3^\circ\text{C}$ in Abb. 3.23. Wird nun die Subphase erwärmt und man erreicht von Punkt B aus Punkt C, so mißt man einen nur unwesentlich veränderten Tiltwinkel $\vartheta \approx 7,5^\circ$. Nach der Kompression des Monolayers in die LS(Rot II)-Phase (Punkt D) ist kein Tiltwinkel mehr nachweisbar. Expandiert man nun von Punkt D aus wieder den Monolayer zu Punkt C, so mißt man nun einen deutlich kleineren Tiltwinkel $\vartheta \approx 3,5^\circ$. Dieser entspricht wiederum recht gut den Werten für ϑ bei $T = 10,5^\circ\text{C}$ bzw. $11,0^\circ\text{C}$ in Abb. 3.23. Während der Abkühlung von Punkt C nach Punkt B ändert sich der Tiltwinkel wiederum nicht und verbleibt somit bei ungefähr $3,5^\circ$. Nach der Komprimierung in die LS(Rot I)-Phase ist in Punkt A, wie Punkt D, kein Tiltwinkel mehr meßbar.

Die Tiltwinkelwerte in Abb. 3.25 verdeutlichen, daß weder durch isobares Heizen noch durch Kühlen der Subphase ein Phasenübergang erster Ordnung innerhalb der L_2' -Phase nachgewiesen werden konnte. Statt dessen blieb die durch isothermes Expandieren einmal gebildete Phase, d. h. der Tiltwinkelwert, erhalten. Das Experiment wurde mehrmals

wiederholt mit dem Ergebnis, daß jedesmal die gleichen Hystereseffekte beobachtet werden konnten.

Der gemessene Tiltwinkel in den Punkten B und C hängt somit allein davon ab, auf welchem „Weg“ man die Punkte im Phasendiagramm erreicht hat. Dieser „Memory-Effekt“ ist nur in Nähe des Tripelpunktes zu beobachten, d. h. bei Oberflächendrücken, die weniger als 5 mN/m unterhalb der Phasengrenze LS(Rot I)/L₂' bzw. LS(Rot II)/L₂' liegen. Die klaren Unterschiede der Tiltwinkelwerte von ca. 5° innerhalb des kleinen Temperaturintervalls zwischen 10,3°C und 10,5°C deuten auf einen Phasenübergang erster Ordnung hin. Dieser Phasenübergang ist aufgrund starker Überhitzungs- bzw. Unterkühlungseffekte während der isobaren Erhitzung bzw. Abkühlung **nicht** mehr nachweisbar. Diese Experimente zeigen, daß - wie bei den langkettigen Fettsäuren - die Phasengrenze zwischen der verzerrt-hexagonalen LS(Rot I)- und der unverzerrten hexagonalen LS(Rot II)-Phase (zunächst) kontinuierlich in der getilteten L₂'-Phase weiterläuft. Bei den Alkansäuren ist die Phasengrenze allerdings verbunden mit einer Veränderung der azimuthalen Ordnung (L₂/L₂'-Übergang).

Im Phasendiagramm von Octadecanol (Abb. 3.21) existiert neben dem gerade diskutierten ein weiterer Tripelpunkt (S/LS(Rot I)/L₂'). Es stellt sich nun die Frage, ob man in der Nähe dieses Tripelpunktes ebenfalls ein solches Tiltwinkelverhalten innerhalb der L₂'-Phase beobachten kann.

Wie beim zuvor diskutierten Tripelpunkt trennt auch hier die Phasengrenze zwischen den beiden ungetilteten Phasen zwei Phasen mit unterschiedlichen Symmetrien. Die S-Phase hat eine quasi-langreichweitige periodische, die LS(Rot I)-Phase hingegen eine kurzreichweitige Positionsordnung. Zur Klärung der Frage, ob die S/LS(Rot I)-Phasengrenze an der Grenze zur L₂'-Phase endet oder in diese Phase weiterläuft, wurden in der unmittelbaren Umgebung dieses zweiten Tripelpunktes Tiltwinkelmessungen in der L₂'-Phase durchgeführt. In Abb. 3.26 sind die Tiltwinkel, die bei einem Oberflächendruck von 0,1 mN/m unterhalb der Phasengrenze zu den ungetilteten Phase, d. h. innerhalb der L₂'-Phase, gemessen wurden, als Funktion der Subphasentemperatur dargestellt.

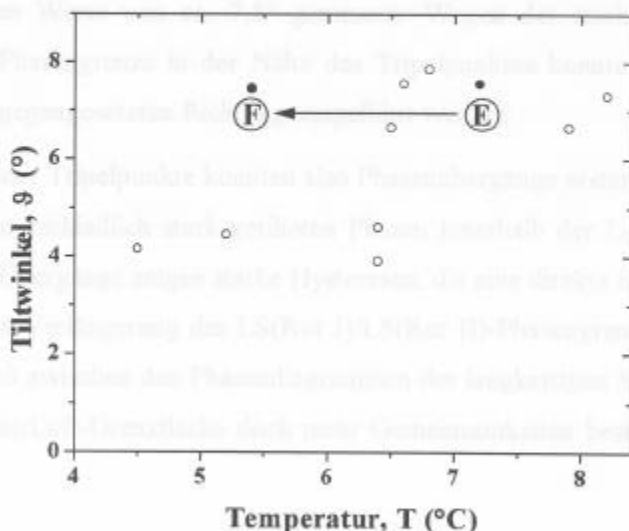


Abb. 3.26 Tiltwinkel in der Nähe des Tripelpunktes (S/LS(Rot I)/L₂') im Phasendiagramm von Octadecanol. Die offenen Punkte zeigen Werte, die in der L₂'-Phase 0,1 mN/m unterhalb der Phasengrenze zwischen der ungetilten und der L₂'-Phase nach isothermer Expansion des Monolayers gemessen wurden. Der Tiltwinkel im Punkt F ($\pi = 12,8$ mN/m) wurde nach isobarer Abkühlung von Punkt E aus gemessen (vergl. Abb. 3.24).

Zunächst wurde eine konstante Subphasentemperatur eingestellt, wobei der Oberflächendruck so hoch gewählt wurde, daß man sich in dieser Zeit in der ungetilten Phase befand. Mittels isothermer Expansion des Monolayers konnten die Stellen in der L₂'-Phase erreicht werden, in denen der Tiltwinkel gemessen wurde. Diese Meßwerte sind als offene Punkte in Abb. 3.26 dargestellt. Wiederum kann ein signifikanter Sprung in den Tiltwinkelwerten innerhalb eines Temperaturintervalls zwischen 4°C und 7°C beobachtet werden. Zwischen $T = 6,4^\circ\text{C}$ und $6,5^\circ\text{C}$ erhöht sich der Wert des Tiltwinkels um ca. 3° , was auf eine Verlängerung der S/LS(Rot I)-Phasengrenze in die L₂'-Phase hindeutet.

Die Tiltwinkelwerte nach isobarer Abkühlung von $T = 7^\circ\text{C}$ (Punkt E) nach $T = 5,4^\circ\text{C}$ (Punkt F) bei konstant gehaltenem Oberflächendruck $\pi = 13,3$ mN/m, und damit ungefähr 0,5 mN/m unterhalb des Tripelpunktes, zeigen die beiden massiven Punkte in

Abb. 3.26. Wiederum ist keine Veränderung des Tiltwinkels zu beobachten; in beiden Punkten wurden Werte von ca. $7,5^\circ$ gemessen. Wegen der starken Krümmung der LS(Rot I)/ L_2' -Phasengrenze in der Nähe des Tripelpunktes konnte dieses Experiment nicht in der entgegengesetzten Richtung ausgeführt werden.

In der Nähe beider Tripelpunkte konnten also Phasenübergänge erster Ordnung zwischen jeweils zwei unterschiedlich stark getilteten Phasen innerhalb der L_2' -Phase festgestellt werden. Beide Übergänge zeigen starke Hysteresen, die eine direkte Beobachtung massiv erschweren. Die Verlängerung der LS(Rot I)/LS(Rot II)-Phasengrenze in die L_2' -Phase verdeutlicht, daß zwischen den Phasendiagrammen der langkettigen Säuren und Alkohole an der Wasser/Luft-Grenzfläche doch mehr Gemeinsamkeiten bestehen als bisher angenommen.

Wie schon in der Diskussion zum Phasendiagramm des Octadecanol-Monolayers (Abb. 3.21) erwähnt, zeigen die Phasenübergänge zwischen der getilteten L_2' -Phase und der ungetilteten LS(Rot I)- bzw. der LS(Rot II)-Phasen im BAM relativ deutliche Unterschiede: Der eher kontinuierliche L_2' /LS(Rot II)-Übergang wurde dabei als ein Übergang zweiter, der eher spontan ablaufende L_2' /LS(Rot I)-Übergang als ein Übergang erster Ordnung angenommen.⁴² Zur detaillierteren Untersuchung der Ordnung dieser beiden Phasenübergänge wurde wiederum der Vorteil von BAAS ausgenutzt, eine große Anzahl von Tiltwinkelwerten in definierten Bereichen eines Phasendiagramms in relativ kurzer Zeit messen zu können.

Um die Genauigkeit der mittels BAAS gemessenen Werte zu überprüfen, wurden parallel GIXD-Messungen an Octadecanol-Monolayern von M. Weygand, Arbeitsgruppe Prof. M. Lösche, Leipzig, durchgeführt. Vor der Diskussion dieser Ergebnisse sollen zunächst die Prinzipien der Tiltwinkelbestimmung mittels GIXD kurz eingeführt werden.

Die GIXD-Messungen wurden am Meßplatz „BW1“ am HASYLAB, DESY (Hamburg), ausgeführt. Der vom Undulator kommende und nach Bragg-Reflexion (002) an einem Be-Kristall monochromatische Röntgenstrahl ($\lambda \approx 1,45 \text{ \AA}$) trifft die Wasseroberfläche unter einem Einfallswinkel, der knapp unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexi-

on liegt. Zur Unterdrückung von Streuung aus der Luft, befindet sich die Filmwaage in einer He-Atmosphäre (1 atm). Die laterale Ausdehnung des Strahlflecks an der Wasseroberfläche beträgt ca. $5 \times 50 \text{ mm}^2$. Ein Borsilikat-Glasblock in der Subphase reduziert die Wassertiefe unterhalb des Strahlflecks auf ca. 0,3 mm, so daß Oberflächenkapillarwellen unterdrückt werden. Die vom Monolayer gestreute Strahlung wird detektiert, indem mittels eines $0,083^\circ$ -Soller-Kollimators die Oberflächenkomponente Q_{xy} ($Q_{xy} \approx 4\pi/\lambda \cdot \sin\theta_{\text{hor}}$), wobei θ_{hor} der horizontale Brechungswinkel ist, aufgelöst wird und die Intensitätsverteilung entlang Q_z ($Q_z \approx 2\pi/\lambda \cdot \sin\alpha_f$), wobei α_f der vertikale Austrittswinkel ist, mittels eines in vertikaler Richtung ortsauflösenden Detektors ((PSD, OEM 100M, Braun, Garching) detektiert wird.

Tiltwinkelbestimmung mittels GIXD: Oberflächenaktive Monolayer an der Wasser/Luft-Grenzfläche bestehen aus Domänen mit einer lateralen Ausdehnung von wenigen Mikrometern, die eine willkürliche Orientierung haben, so daß die detektierten Signale als Beugungssignale eines zweidimensionalen Pulvers anzusehen und als solche auszuwerten sind. Eine ausführliche Beschreibung der Auswertung findet sich in Veröffentlichungen von Als-Nielsen et al.^{60,61} In den Fällen, wo die degenerierten $\{1,1\}$ - und $\{1,-1\}$ -Braggreflexe teilweise vom $\{0,2\}$ -Braggreflex überlagert werden, da die Röntgenstrahlung an Domänen mit unterschiedlichen azimuthalen Orientierungen gebeugt wird, werden die detektierten Intensitäten analysiert, indem der Ausdruck

$$I(Q_z) = \sum_{(hk)} |V(\alpha_f)|^2 \cdot \sin^2 \left[\frac{1}{2} L \left(Q_z \cos \vartheta - (\mathbf{Q}_{xy}^{hk} \cdot \hat{e}) \sin \vartheta \right) \right] \cdot \exp(-Q_z^2 \sigma^2) \quad (22)$$

mit einem least-square-Fit an die experimentellen Daten angepaßt wird. $|V|^2$ ist der Yoneda-Vineyard-Peak⁶⁷, L die Länge der Moleküle, \hat{e} der horizontale Einheitsvektor, der die azimuthale Tiltrichtung definiert, \mathbf{Q}_{xy}^{hk} der reziproke Gittervektor und σ der vertikale Rauigkeitsfaktor der Grenzfläche. Es wird eine Summe über 2, 4 oder 6 überlap-

pende Reflektionen gebildet. Aus Gleichung 22 folgt⁶⁸ für die Peak-Koordinaten Q_{xy}^{hk} und Q_z^{hk} folgende Beziehung:

$$Q_z^{hk} = (Q_{xy}^{hk} \cdot \hat{e}) \tan \vartheta. \quad (23)$$

Bei gut aufgelösten Peaks können sowohl der Tiltwinkel ϑ als auch die azimuthale Orientierung \hat{e} direkt mittels Gleichung 23 bestimmt werden.

Abb. 3.28 zeigt drei GIXD-Contourplots eines Octadecanol-Monolayers, aufgenommen bei verschiedenen Subphasentemperaturen und Oberflächendrücken.

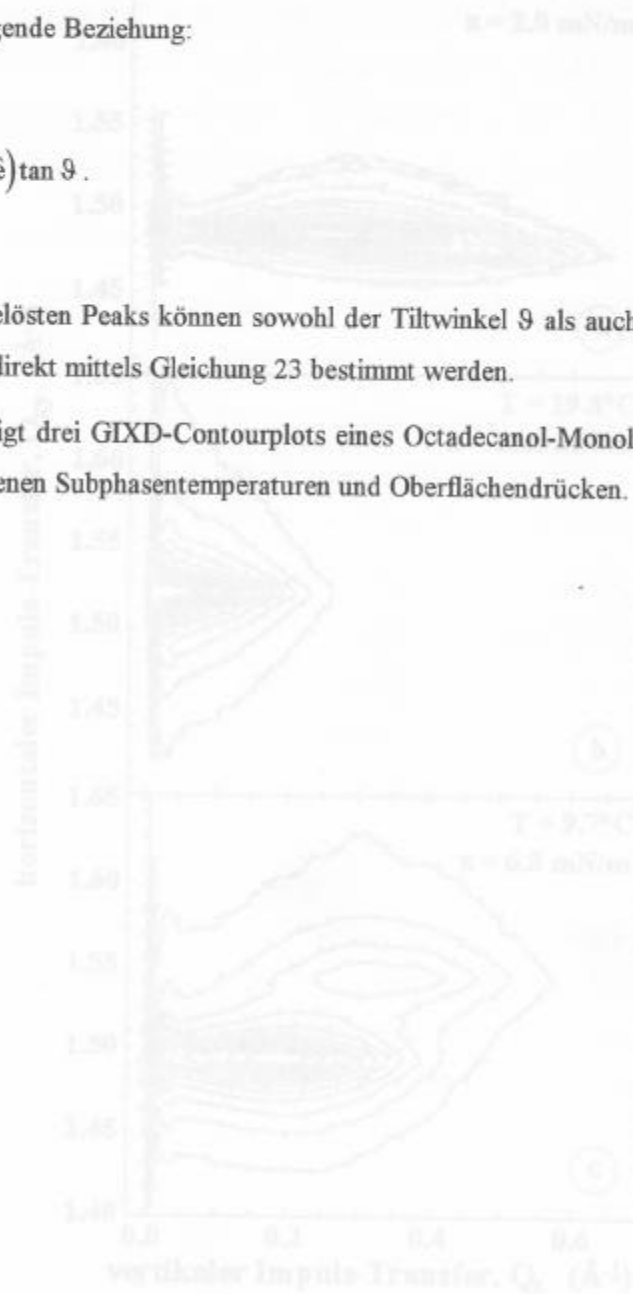


Abb. 3.28 GIXD-Contourplots von Octadecanol an der Wasser/Luft-Grenzfläche bei verschiedenen Subphasentemperaturen T und Oberflächendrücken π (siehe Legende). Aufgenommen in Zusammenarbeit mit M. Weyssand, AG Prof. M. Lieblich, Leipzig.

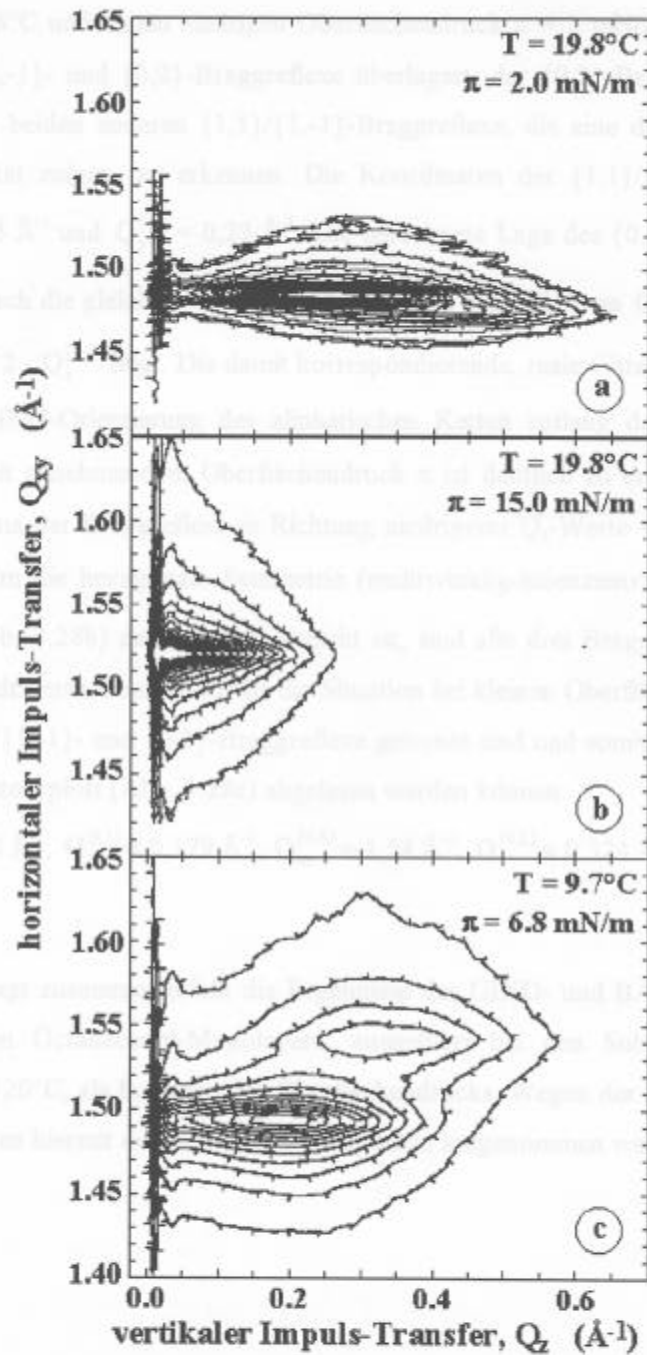


Abb. 3.28 GIXD-Contourplots von Octadecanol an der Wasser/Luft-Grenzfläche bei verschiedenen Subphasentemperaturen T und Oberflächendrücken π (siehe Legenden). Aufgenommen in Zusammenarbeit mit M. Weygand, AG Prof. M. Lösche, Leipzig.

Bei $T = 19,8^\circ\text{C}$ und einem niedrigen Oberflächendruck $\pi \approx 2 \text{ mN/m}$ (Abb. 3.28a) sind die $\{1,1\}/\{1,-1\}$ - und $\{0,2\}$ -Braggreflexe überlagert; der $\{0,2\}$ -Braggreflex ist nur als Schulter der beiden anderen $\{1,1\}/\{1,-1\}$ -Braggreflexe, die eine deutlich höhere Beugungsintensität zeigen, zu erkennen. Die Koordinaten der $\{1,1\}/\{1,-1\}$ -Maxima sind $Q_{xy}^{(1,1)} = 1,485 \text{ \AA}^{-1}$ und $Q_z^{(1,1)} = 0,23 \text{ \AA}^{-1}$. Die berechnete Lage des $\{0,2\}$ -Braggreflexes ist in Q_{xy} praktisch die gleiche, wobei sein Maximum in der Nähe von $Q_z^{(0,2)} = 0,45 \text{ \AA}^{-1}$, also ungefähr bei $2 \cdot Q_z^{(1,1)}$ liegt. Die damit korrespondierende, reale Gitterstruktur ist die L_2' -Phase mit NNN-Orientierung der aliphatischen Ketten entlang dem längeren Gittervektor b . Mit zunehmendem Oberflächendruck π ist deutlich zu erkennen, daß die Intensitätsmaxima der Braggreflexe in Richtung niedrigerer Q_z -Werte wandern. Sobald für $\pi > 13 \text{ mN/m}$ die hexagonale Symmetrie (rechtwinklig-innenzentriert mit $\vartheta = 0^\circ$ und $b = \sqrt{3}a$; Abb. 3.28b) des Systems erreicht ist, sind alle drei Braggreflexe degeneriert. Bei einer niedrigeren Temperatur ist die Situation bei kleinen Oberflächendrücken klarer, da die $\{1,1\}/\{1,-1\}$ - und $\{0,2\}$ -Braggreflexe getrennt sind und somit ihre Maxima direkt aus dem Contourplott (Abb. 3.28c) abgelesen werden können:

$$Q_{xy}^{(1,1)} \approx 1,493 \text{ \AA}^{-1}, \quad Q_z^{(1,1)} \approx 0,179 \text{ \AA}^{-1}, \quad Q_{xy}^{(0,2)} \approx 1,54 \text{ \AA}^{-1}, \quad Q_z^{(0,2)} \approx 0,324 \text{ \AA}^{-1}.$$

Es ist erwähnenswert, daß GIXD und BAAS innerhalb ihrer Meßfehler, die bei beiden Meßmethoden Abb. 3.29 zeigt zusammengefaßt die Ergebnisse der GIXD- und BAAS-Messungen des Tiltwinkels in Octadecanol-Monolayern, ausgeführt bei den Subphasentemperaturen $T = 9^\circ\text{C}$ und 20°C , als Funktion des Oberflächendrucks. Wegen der kurzen Meßzeit von BAAS konnten hiermit deutlich mehr Datenpunkte aufgenommen werden.

Es ist bekannt, daß bei den beiden Temperaturen $T = 9^\circ\text{C}$ und 20°C bei $T = 9^\circ\text{C}$ die hexagonale Gitter stark verzerrt, es erweist sich aber unterschiedlichen Werten von Q_z für die $\{1,1\}/\{1,-1\}$ - und $\{0,2\}$ -Braggreflexe. Die Q_z -Werte bei $T = 20^\circ\text{C}$ sind nahezu degeneriert, d. h. die periodische Ordnung des Gitters ist unverzerrt hexagonal. Da beide Methoden nahezu übereinstimmende Resultate zeigen, kann man davon ausgehen, daß die Genauigkeit der BAAS-Messungen unabhängig von der Gittersymmetrie ist. Dies rechtfertigt die Annahme, daß die anisotrope Struktur des Gitters bei der Wahl der Beugungsebenen in der Kubiksymmetrie, Gleichung 1, vernachlässigt werden kann.

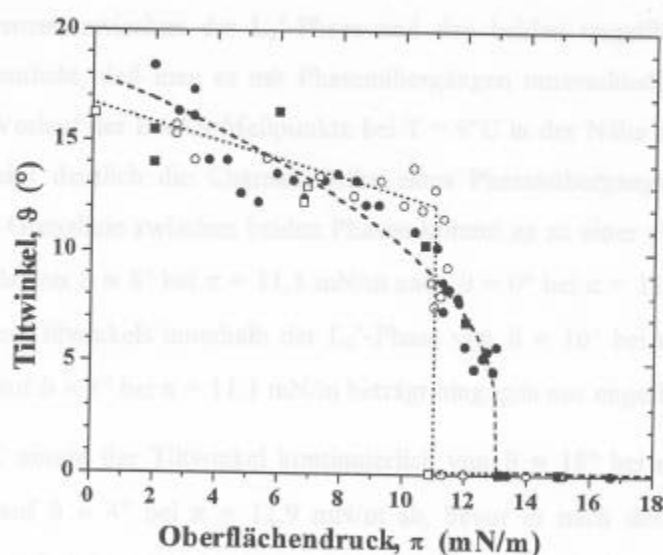


Abb. 3.29 Vergleich der Messungen des Tiltwinkels im Octadecanol-Monolayer mittels GIXD (Quadrate) und BAAS (Kreise) bei $T = 9^\circ\text{C}$ (offene Symbole) und $T = 20^\circ\text{C}$ (massive Symbole). Die gepunkteten Linien sollen den Verlauf der gemessenen Werte verdeutlichen.

Es ist ersichtlich, daß GIXD und BAAS innerhalb ihrer Meßfehler, die bei beiden Methoden ungefähr gleich groß sind, zu identischen Resultaten führen. Wie schon bei der Diskussion zu den Contourplots angedeutet, erhält man mit GIXD Informationen über mikroskopische Details der molekularen Ordnung, die über die reine Information bezüglich des Tiltwinkels hinausgehen. Deutliche Unterschiede in der molekularen Ordnung erkennt man bei den beiden Temperaturen $T = 9^\circ\text{C}$ und 20°C . Bei $T = 9^\circ\text{C}$ ist das hexagonale Gitter stark verzerrt, zu erkennen an den unterschiedlichen Werten von Q_{xy} für die $\{1,1\}/\{1,-1\}$ - und $\{0,2\}$ -Braggreflexe. Die Q_{xy} -Werte bei $T = 20^\circ\text{C}$ sind nahezu degeneriert, d. h. die positionelle Ordnung des Gitters ist unverzerrt hexagonal. Da beide Methoden nahezu übereinstimmende Resultate zeigen, kann man davon ausgehen, daß die Genauigkeit der BAAS-Messungen unabhängig von der Gittersymmetrie ist. Dies rechtfertigt die Annahme, daß die anisotrope Struktur des Gitters bei der Wahl der Brechungsindizes in der Kalibrierungsfunktion, Gleichung 1, vernachlässigt werden kann.

Die genaue Auswertung des Verlaufs der Meßpunkte in Abb. 3.29, speziell in der Nähe der Phasengrenzen zwischen der L_2' -Phase und den beiden ungetilteten LS-Rotator-Phasen, verdeutlicht, daß man es mit Phasenübergängen unterschiedlicher Ordnung zu tun hat. Der Verlauf der BAAS-Meßpunkte bei $T = 9^\circ\text{C}$ in der Nähe des $L_2'/\text{LS(Rot I)}$ -Übergangs zeigt deutlich die Charakteristika eines Phasenübergangs erster Ordnung: Direkt an der Grenzlinie zwischen beiden Phasen kommt es zu einer abrupten Änderung des Tiltwinkels von $\vartheta \approx 8^\circ$ bei $\pi = 11,1 \text{ mN/m}$ nach $\vartheta = 0^\circ$ bei $\pi = 11,2 \text{ mN/m}$. Die Erniedrigung des Tiltwinkels innerhalb der L_2' -Phase von $\vartheta \approx 16^\circ$ bei niedrigen Oberflächendrücken auf $\vartheta \approx 8^\circ$ bei $\pi = 11,1 \text{ mN/m}$ beträgt hingegen nur ungefähr 50%.

Bei $T = 20^\circ\text{C}$ nimmt der Tiltwinkel kontinuierlich von $\vartheta \approx 18^\circ$ bei niedrigen Oberflächendrücken auf $\vartheta \approx 4^\circ$ bei $\pi = 12,9 \text{ mN/m}$ ab, bevor er nach dem $L_2'/\text{LS(Rot II)}$ -Phasenübergang bei $\pi = 13,0 \text{ mN/m}$ auf $\vartheta = 0^\circ$ abfällt. Trotz der großen Anzahl an Meßpunkten läßt sich in diesem Fall nicht sofort mit vollkommener Sicherheit sagen, ob der hier beobachtete Phasenübergang von zweiter oder von schwach erster Ordnung ist. Die folgenden Überlegungen zeigen jedoch, daß die zweite Möglichkeit, also ein Phasenübergang schwach erster Ordnung, zu favorisieren ist. Paßt man den Exponent β aus der Gleichung

$$\vartheta = \vartheta_0 \left(\frac{\pi_c - \pi}{\pi_c} \right)^\beta \quad \text{für } \pi < \pi_c \quad (24)$$

an die Meßwerte von ϑ in der Nähe des kritischen Oberflächendrucks $\pi_c = 13,0 \text{ mN/m}$ an, so erhält man $\beta = 0,33 (\pm 0,03)$. Dabei erstreckt sich der Fit über zwei Größenordnungen des reduzierten Kontrollparameters ($(\pi_c - \pi/\pi_c) = 0,7 \dots 0,007$, $\pi = 4 \dots 12,9 \text{ mN/m}$) und beschreibt in diesem Intervall den Verlauf der Meßdaten gut. Aufgrund von kritischen Fluktuationen des Ordnungsparameters ist i. a. $\beta \neq 0,5$. Gemäß dem Ginzburg-Kriterium^{69,70} beschränken sich diese Fluktuationen auf Bereiche in der direkten Umgebung von Phasenübergängen und treten somit bei Werten des reduzierten Kontrollparameters, die kleiner $10^{-2} \dots 10^{-3}$ sind, auf. Mit der Annahme, daß dieses auch für das hier untersuchte System gilt, sind kritische Tiltwinkel-Fluktuationen, die zu $\beta \neq 0,5$ führen

könnten, in dem experimentell zugänglichen Bereich des Oberflächendrucks nicht zu erwarten. Außerdem konnte in beiden Fällen kein Beweis für das Vorhandensein kritischer Fluktuationen durch die Autokorrelationsanalyse des BAM-Signals für Verzögerungszeiten zwischen 10^{-7} und 10 s gefunden werden. Für den Fall, daß in dem hier untersuchten System der Bereich kritischer Fluktuationen nicht außergewöhnlich groß ist, würde man also erwarten, einen Meanfield-Exponenten $\beta = 0,5$ für $\pi < 12 \text{ mN/m}$ zu finden, was ein Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen ist.

Die zweite Möglichkeit eines Phasenübergangs von schwach erster Ordnung, mit $\beta = 0,5$, ist durch die Gleichung

$$\vartheta = \vartheta_0 \left(\frac{\pi_c - \pi}{\pi_c} \right)^{0,5} + \Delta\vartheta \quad \text{für } \pi < \pi_c \quad (25)$$

charakterisiert. Für $\Delta\vartheta = 2,9^\circ$ und $\vartheta_0 = 15,2^\circ$ beschreibt Gleichung 25 den Verlauf der experimentellen Werte genauso gut wie Gleichung 24. Offensichtlich besteht in diesem Fall die Diskrepanz, die bei der Diskussion zu Gleichung 24 erkennbar wurde, nicht mehr.

Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß der $L_2'/LS(\text{Rot II})$ -Phasenübergang eher von schwach erster als von zweiter Ordnung ist. Doch soll auch noch einmal betont werden, daß die hier vorgenommene Charakterisierung des Phasenübergangs auf der Basis der zuvor beschriebenen, theoretischen Grundlagen erfolgt ist. Eine eindeutige Charakterisierung auf der Basis experimenteller Daten erfordert die Bestimmung des Tiltwinkels in extremer Nähe zum Phasenübergang. Dies setzt voraus, daß der Oberflächendruck mit höherer Auflösung gemessen werden müßte, was einem wesentlich höheren experimentellen Aufwand erfordert.

3.3 Messung dynamischer Prozesse

Mit dem letzten Abschnitt dieses Kapitels verlassen wir die Systeme der langkettigen Alkansäuren, Ester und Alkohole und wenden uns einigen Aspekten des Polymerisationsverhaltens von ortho-Pentadecylanilin (*o*-PA) an der Wasser/Luft-Grenzfläche zu. Ausgehend von BAM-Untersuchungen an *o*-PA-Monolayern während der chemischen Polymerisation, die durch einen Radikalstarter in der Subphase induziert wurde, konnte ein einfaches, mesoskopisches Modell für die Polymerisation entwickelt werden. Unter Berücksichtigung dieses Modells wurde ein mathematisches Verfahren entwickelt, um aus den BAAS-Spektren, die während des Polymerisationsprozesses aufgenommen wurden, die Polymerisationskinetik von *o*-PA an der Wasser/Luft-Grenzfläche zu quantifizieren.

3.3.1 Polymerisationskinetik von ortho-Pentadecylanilin

Polyanilin (PANI), dessen dotierte Form leitend ist, hat aufgrund seiner elektrischen, optischen und elektrooptischen Eigenschaften in vielen Bereichen der Wissenschaft großes Interesse geweckt. Nur einige Anwendungsbereiche von PANI seien hier aufgezählt: Elektrodenmaterial in wiederaufladbaren Batterien⁷¹, antistatische Beschichtungen, Korrosionsschutz⁷², Biosensoren⁷³, molekulare Elektronik (MEDs)⁷⁴, Schottky Dioden⁷⁵, LEDs⁷⁶ u.s.w.

Die chemische Polymerisation von PANI, eine über kationische Zwischenstufen ablaufende Radikalreaktion, ist ein komplizierter Prozeß. Obwohl schon seit längerer Zeit untersucht⁷⁷, sind bis zum jetzigen Zeitpunkt einige seiner molekularen Details immer noch nicht vollständig verstanden.⁷⁸ In den meisten Untersuchungen der elektrooptischen Eigenschaften von PANI wurde Bulkmaterial, d. h. relativ dicke Filme, die sich durch Elektrolyse an Elektroden abscheiden, verwendet.⁷⁹⁻⁸² Elektrolytisch abgeschiedenes Ma-

terial ist zwar in seinen physikalischen Eigenschaften ziemlich homogen, was jedoch nicht zwangsläufig auch für seine chemische Struktur gelten muß.

Die chemische Polymerisation von PANI beruht auf einer bevorzugten Kopf-Schwanz-Kopplung zwischen den oxidierten Anilin-Molekülen.⁸³ Die Struktur der leitenden Polymere beinhaltet Wiederholeinheiten unterschiedlicher Oxidationsstufen,^{84,85} von denen zuerst die Diimin-Form mit HCl⁸⁶ dotiert wird, wobei die Protonierung zur Bildung von Radikal-Kationen durch interne Redoxreaktionen führt.⁸⁷ Vor kurzem wurde gezeigt, daß die Polymerisation im Bulk zur Bildung von Copolymeren, die aus Diamin- und Diimin-Wiederholeinheiten (Verhältnis ~ 50 : 50) bestehen, führt. Dabei tragen nur 50% des Copolymers (dotierte Diimin-Form) zur Bildung von Ladungsträgern bei. Ein weiterer Nachteil der elektrolytischen Abscheidung von PANI ist die feste Bindung des Polymerfilms an die Elektrode, so daß der Übertrag auf andere feste Substrate mit Schwierigkeiten verbunden sein kann. Die Entwicklung anderer Präparationstechniken hat parallel zur Entwicklung unterschiedlicher Anilinderivate geführt.⁸³

Substituenten, wie Methoxy-, Ethoxy- und Alkylketten, wirken sich positiv auf die Löslichkeit der Produkte in organischen Lösungsmitteln aus. Als Amphiphile, z. B. gelöst in Chloroform, sind sie an der Wasser/Luft-Grenzfläche präparierbar. Die Anlagerung der Moleküle an Grenzflächen führt zu einer Vorzugsorientierung, die eine molekulare Ordnung innerhalb der Probe zur Folge haben könnte. Durch die Präparation als Langmuir-Monolayer ist die Möglichkeit der Manipulation dieser Moleküle auf verschiedene Weise gegeben. Z. B. hat der mittlere Abstand zwischen den Monomereinheiten, der über den Oberflächendruck bzw. die Subphasentemperatur kontrolliert werden kann, entscheidenden Einfluß auf den Polymerisationsprozeß. Diese an der Wasser/Luft-Grenzfläche hoch geordneten Filme können anschließend mittels LB-Transfer auf verschiedene Substrate aufgebracht werden.

Eine deutlich effektivere Dotierung bis zu 70% wurde bei PANI, dessen Wiederholeinheiten mit Alkylketten substituiert waren, erreicht.⁸⁸ Die bisher angenommene Verschlechterung der Leitfähigkeit für substituierte PANI konnte vor einiger Zeit - zumindest für kurzketzig substituierte PANI - widerlegt werden.⁸⁸

Die zweidimensionale Fixierung der *o*-PA-Filme an der Wasser/Luft-Grenzfläche beschränkt die Anzahl möglicher Orientierungen der Anilin-Monomere. Ferner wird die mit

der Polymerisation einhergehende ortho-Position der Aniline durch die substituierten Alkylketten unterdrückt. Daher ist zu erwarten, daß die Polymerisation in zwei Dimensionen zu einer Erhöhung der Homogenität und der Funktionalität des Polymerfilms führt.

Die folgenden Experimente entstanden in Zusammenarbeit mit V. Hartmann (AG Prof. M. Lösche, Leipzig), der auch die Synthese des alkylierten *o*-PA-Monomers durchgeführt hat. Details der chemischen Synthese finden sich in der Veröffentlichung von R. Bodiala et al.⁸⁹ Abb. 3.30 zeigt schematisch die molekulare Struktur einer Monomereinheit.

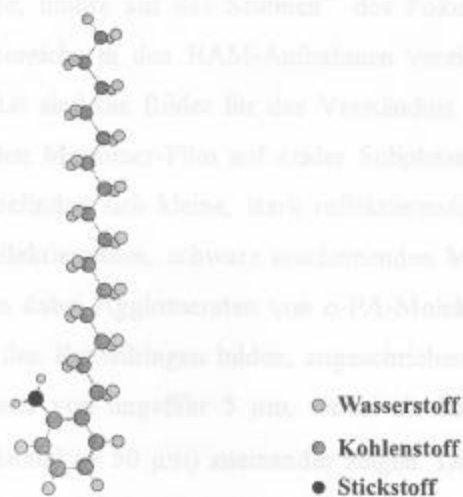


Abb. 3.30 Schematische Darstellung von Ortho-Pentadecylanilin (*o*-PA).

Zur Herstellung molekular dünner poly-(*o*-Pentadecylanilin)-Filme (PoPA) wurden die in Chloroform gelösten Monomere bei Raumtemperatur (23°C - 25°C) auf eine acide (0,1 mol/l H₂SO₄) Subphase inklusive Radikalstarter (0,03 mol/l (NH₄)₂S₂O₈) gespreitet, bis ein Oberflächendruck zwischen 18 und 30 mN/m erreicht wurde. Während der kompletten Polymerisationsreaktion wurde der am Anfang eingestellte Oberflächendruck konstant gehalten. Typische Polymerisationszeiten lagen bei ca. 40 Minuten.

Mit Verwendung des 20x Mikroskopobjektivs und durch den Austausch des 1-mm-Pinholes durch ein 200-µm-Pinhole vor der Lichtleiterfaser konnte der Durchmesser des

Meßspots auf dem Monolayer auf 10 μm verkleinert werden. Typische Akkumulationszeiten für eine AKF lagen zwischen 5 und 10 Minuten.

Die Polymerisation von *o*-PA führt zu charakteristischen Veränderungen der optischen Eigenschaften des oberflächenaktiven Films. Typische BAM-Aufnahmen bei $\pi \approx 25 \text{ mN/m}$ und $T \approx 23^\circ\text{C}$, aufgenommen zu unterschiedlichen Zeiten während der Polymerisation, zeigt Abb. 3.31. Die Beobachtung unter dem Brewsterwinkel führte dazu, daß nur ein schmaler Streifen (ca. $30 \times 250 \mu\text{m}$) des Monolayers scharf abgebildet wurde. Da parallel zur Betrachtung des Films die Autokorrelationsanalyse der reflektierten Lichtintensitäten erfolgte, mußte auf das Scannen¹⁶ des Fokus zur Vergrößerung eines scharf abgebildeten Bereichs in den BAM-Aufnahmen verzichtet werden. Trotz ihrer eingeschränkten Qualität sind die Bilder für das Verständnis der BAAS-Spektren wichtig. Abb. 3.31a zeigt den Monomer-Film auf azider Subphase ($0,1 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$). Innerhalb des Monolayers befinden sich kleine, stark reflektierende Domänen, die von einer deutlich schwächer reflektierenden, schwarz erscheinenden Matrix umgeben sind. Die hellen Domänen werden dabei Agglomeraten von *o*-PA-Molekülen, die sich durch Dispersionskräfte zwischen den Benzolringen bilden, zugeschrieben. Diese molekularen Aggregate haben Durchmesser von ungefähr $5 \mu\text{m}$, wobei sie Unregelmäßigkeiten in ihrer Form und in ihrem Abstand ($\geq 50 \mu\text{m}$) zueinander zeigen. Die Gesamtfläche aller Domänen nimmt weniger als 1 % der gesamten Monolayerfläche ein. Die Auswertung der lateralen Ausdehnung von 25 Domänen ($d = 5 \pm 3 \mu\text{m}$) ergab, daß die in Abb. 3.31a dargestellte Situation repräsentativ für den gesamten Monolayer ist.

Abb. 3.31b-d zeigen BAM-Aufnahmen bei $\pi \approx 25 \text{ mN/m}$, die 7, 16 und 17 Minuten nach der Präparation des Monolayers auf der aziden Subphase mit Radikalstarters aufgenommen wurden. Beim Vergleich mit Abb. 3.31a sind zwei charakteristische Veränderungen der Struktur des Monolayers während der Polymerisationsreaktion erkennbar:

1. Mit zunehmender Polymerisationszeit vergrößert sich die Dichte der Domänen.
2. Gleichzeitig erhöht sich die Reflektivität des Gebiets zwischen den Domänen und erreicht Werte, die zwischen denen des Monolayerfilms und denen einzelner Domänen liegen.

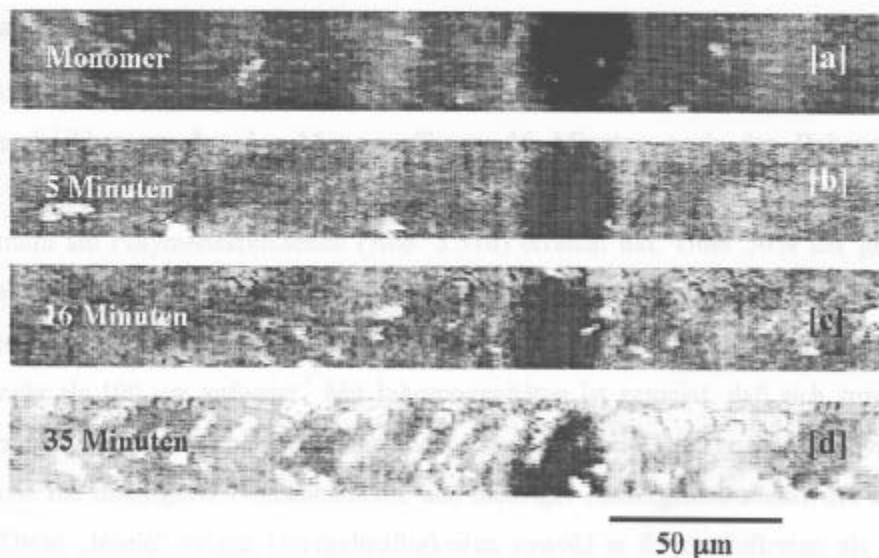


Abb. 3.31 Ausschnitte aus BAM-Aufnahmen von *o*-PA auf azider Subphase bei $\pi \approx 25 \text{ mN/m}$ und $T \approx 23^\circ\text{C}$. a: Monomer-Film; b-d: Film auf Subphase mit Radikalstarter zu unterschiedlichen Zeiten nach dem Spreiten von *o*-PA (siehe Legende). Der dunkle Fleck in den Bildern ist die Abbildung des versilberten Flecks in der Mitte des Strahlteilers (Kapitel 2.2, Abb. 2.1) auf den CCD-Chip der Kamera.

Abb. 3.31b - d zeigen BAM-Aufnahmen bei $\pi \approx 25 \text{ mN/m}$, die 5, 16 und 35 Minuten nach der Präparation des Monolayers auf der aciden Subphase mit Radikalstarter aufgenommen wurden. Beim Vergleich mit Abb. 3.31a sind zwei kontinuierliche Veränderungen der Struktur des Monolayers während der Polymerisationsreaktion erkennbar:

1. Mit zunehmender Polymerisationszeit vergrößert sich die Dichte der Domänen.
2. Gleichzeitig erhöht sich die Reflektivität des Gebietes zwischen den Domänen und erreicht Werte, die zwischen denen des Monomerfilmes und denen einzelner Domänen liegen.

Solange die Polymerisationsreaktion nicht abgeschlossen ist, koexistieren diese Gebiete mittlerer Reflektivität mit denen niedriger Reflektivität. Auch nach Abschluß der Polymerisation erreichen diese Flächen nicht die Helligkeit der Domänen (Abb. 3.31d).

Die Anzahl der Domänen in Abb. 3.31b, 5 Minuten nach dem Start der Polymerisation, ist vergleichbar zu der des Monomerfilmes. 16 Minuten nach der Polymerisation (Abb. 3.31c) ist eine merkliche Zunahme der Domänendichte zu beobachten, die ihr Maximum am Polymerisationsende (Abb. 3.31d) erreicht hat. Über 50% der gesamten Monolayerfläche ist nun mit stark reflektierenden Domänen bedeckt. Abb. 3.31c zeigt, daß der Monolayer während der Polymerisation Inhomogenitäten auf einer Längenskala von mehr als 100 μm aufweist.* Mit Inhomogenitäten ist gemeint, daß sich zusammenhängende Bereiche mit hoher Domänendichte und größerer Hintergrundreflektivität und Bereiche mit niedrigerer Domänendichte und niedriger Hintergrundreflektivität abwechseln. Diese „Inseln“ zeigen Unregelmäßigkeiten sowohl in ihrem Auftreten als auch in ihrer Form. Ihre laterale Ausdehnung kann sich über mehrere Millimeter erstrecken. Charakteristisch für die Beendigung der Polymerisationsreaktion ist, daß der gesamte Monolayer schließlich aus einem zusammenhängenden, hoch reflektierenden „Teppich“, in den helle Domänen eingelagert sind, besteht (Abb. 3.31d).

Polymerisationsmodell: Drei unterschiedliche Wechselwirkungen bestimmen die Ordnung der Moleküle innerhalb des Films:

- Durch die Amphilie des *o*-PA-Monomers kommt es zu einer Vorzugsorientierung der Alkylketten in Richtung Luft und der Amino-Gruppe in Richtung Subphase. Das Anilin-Rückgrad liegt parallel zur Wasseroberfläche, während die in Parastellung substituierte Alkylkette parallel zur Oberflächennormalen steht. Diese Präferenz des Moleküls erhöht die elektrostatischen Wechselwirkung mit benachbarten Benzolringen.
- Dispersionskräfte führen zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen benachbarten, delokalisierten π -Elektronensystemen der Anilin-Gruppen und zwischen den Alkylketten.

* Es sei darauf hingewiesen, daß diese Inhomogenitäten bei der Betrachtung der Videofilme, die während der Polymerisation aufgenommen wurden, deutlich besser zu erkennen sind.

- Bei der Polymerisation bilden sich - vorzugsweise zwischen der Amino-Gruppe des einen Monomers und dem Kohlenstoffatom in Para-Stellung am Benzolring des benachbarten Monomers - feste kovalente Bindungen aus.

Unter Berücksichtigung der zuvor diskutierten mikroskopischen Daten ist ein mesoskopisches Modell für die zweidimensionale Polymerisation von *o*-PA an der Wasser/Luft-Grenzfläche entwickelt worden, das Grundlage für die Auswertung der BAAS-Spektren zur Bestimmung der Polymerisationskinetik von *o*-PA sein wird:

Zu Beginn der Polymerisation, bzw. im Fall, daß der *o*-PA-Film auf die Subphase ohne Radikalstarter gespreitet worden ist, führen van-der-Waals-Kräfte zwischen den Anilinderingen zur Bildung von Domänen hoher molekularer Dichte. Diese sind umgeben von einer Phase mit deutlich geringerer Dichte. Beide Phasen befinden sich im dynamischen Gleichgewicht.

Mit Radikalstarter in der Subphase beginnt die Polymerisation wahrscheinlich in den dicht gepackten Domänen und schreitet von dort aus schnell voran. Mit der Zeit steigt die Dichte der Domänen im Film an. Außerhalb der Domänen wird die Polymerisation durch die zweidimensionale Diffusion innerhalb dieser Phase bestimmt. Während die molekulare Vernetzung innerhalb der Domänen zu einer hoch geordneten Polymerphase führt, liegt in den dazwischen liegenden Bereichen ein ungeordnetes Polymer-Netzwerk vor.

Von einem solchen System erwartet man, daß die Polymerisation in den Domänen und in der dazwischen liegenden Phase auf unterschiedlichen Zeitskalen abläuft. Die damit verbundene Reduktion der Fläche ist in den beiden Phasen unterschiedlich stark. Da die molekulare Dichte in den Domänen groß ist, ist die Flächenreduktion dort geringer als in der verdünnten Phase. Die in Isothermen⁹⁰ gemessene Flächenreduktion während der Polymerisation ist nach diesen Überlegungen maßgeblich auf die Polymerisationsreaktionen in der verdünnten Phase zurückzuführen.

Polymerisationskinetik: Wie nachfolgend gezeigt wird, konnten quantitative Informationen über die Polymerisationskinetik von *o*-PA an der Wasser/Luft-Grenzfläche aus den AKFs der BAAS-Messungen bei verschiedenen Oberflächendrücken gewonnen werden. Wie bereits beschrieben, besteht der *o*-PA-Monolayer während seiner Polymerisati-

on aus mesoskopischen Bereichen mit mittleren und mit niedrigen Reflektivitäten. Mit fortschreitender Polymerisationsreaktion nimmt der Anteil der helleren Bereiche im Film kontinuierlich zu. Thermisch bedingte Konvektion der Subphase führt zu einem Drift des Monolayers, der in einer Größenordnung von ca. 20 $\mu\text{m}/\text{sec}$ liegt, so daß verschiedene Bereiche des Films (mit unterschiedlichen Reflektivitäten) durch den Meßspot wandern.

Voraussetzung für die quantitative BAAS-Analyse ist folgende Annahme: Die dunklen Bereiche, in die die kleinen, stark reflektierenden Domänen eingelagert sind, bestehen hauptsächlich aus *o*-PA-Monomeren; die stark reflektierenden Bereiche hingegen aus dichter gepackten Molekülen, die am Anfang des Experiments polymerisiert sind. Der Fluß dieses unterschiedlich strukturierten Films durch den Meßspot führt zu Intensitätsfluktuationen, die zu einem Abfall der AKF führen. Da die Fläche der polymerisierten Regionen größer als die der aggregierten *o*-PA-Domänen ist, ist, wie Abb. 3.32 zeigt, der Abfall bei zwei verschiedenen Verzögerungszeiten beobachtbar.

Der erste Abfall der AKFs bei kurzen Verzögerungszeiten $\tau_s \approx 5 - 50$ ms ist bedingt durch die laterale Bewegung der kleinen, stark reflektierenden *o*-PA-Domänen. Die Plateauhöhe Δg_2^S dieses Prozesses in der AKF ist proportional zur Domänendichte und dem Reflektivitäts-Kontrast zwischen den agglomerierten Domänen und dem schwächer reflektierenden Hintergrund. Am Anfang der Polymerisation ist die Dichte der Domänen gering und der Kontrast zum Hintergrund relativ hoch, da dieser jetzt noch fast ausschließlich aus Monomermolekülen besteht. Mit der Zeit steigt die Dichte der Domänen an und der Kontrast zum Hintergrund nimmt ab, da sich jetzt auch hier vermehrt ein Polymer Netzwerk ausgebildet hat. Da sich sowohl die Dichte der Domänen als der Kontrastunterschied zum Hintergrund mit fortschreitender Zeit ändert, ist eine quantitative Analyse der Plateauhöhen Δg_2^S schwierig.

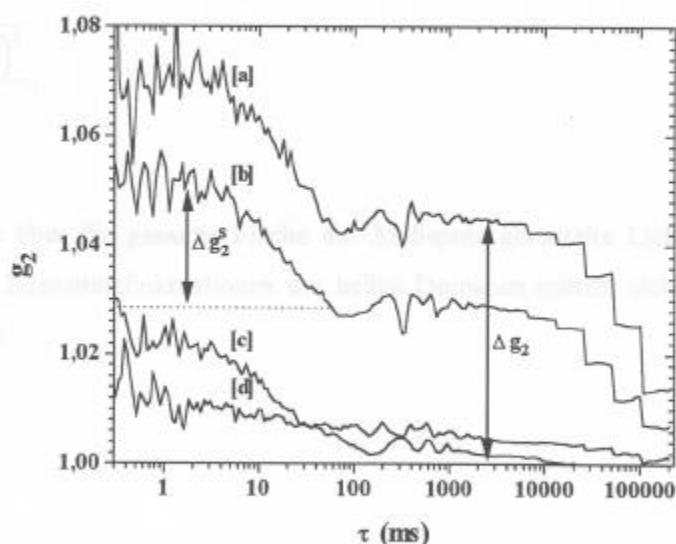


Abb. 3.32 Autokorrelationsfunktionen des *o*-PA-Monolayers, aufgenommen unter dem Brewsterwinkel der aciden Subphase (0,1 mol/l H_2SO_4), incl. Radikalstarter: 0,03 mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ bei einem Oberflächendruck $\pi = 19,1$ mN/m und einer Subphasentemperatur $T = 23^\circ\text{C}$. Start der ersten AKF direkt nach der Präparation des Monolayers. Akkumulationszeit jeweils 10 Minuten; [a]: 0 - 10 Minuten, [b]: 10 - 20 Minuten, [c]: 20 - 30 Minuten, [d]: 30 - 40 Minuten.

Der zweite Prozeß zeigt deutlich längere Abfallzeiten, $\tau_1 \approx 10 - 100$ s, und ist verknüpft mit dem Kontrast zwischen polymerisierten und nicht-polymerisierten Bereichen, die zwischen den Domänen liegen. Wie bereits diskutiert, läuft in diesen Bereichen die Polymerisation deutlich langsamer als in den Domänen ab und führt zur Ausbildung einer Polymerphase, die eine geringere Ordnung als die der Domänen aufweist. In der Zeit bis zur Beendigung der Polymerreaktion koexistiert die Polymerphase mit der Monomerphase. Die zu dem zweiten Prozeß gehörende Plateauhöhe Δg_2 der AKF ist proportional zum Intensitätskontrast zwischen den Polymer- und Monomer-Bereichen, in denen jeweils auch die hellen Domänen zu finden sind. Anhand von Δg_2 kann das Fortschreiten der Polymerisation zu unterschiedlichen Zeitpunkten quantitativ auf folgendem Weg bestimmt werden:

Der allgemeine Ausdruck für die Plateauhöhe der AKF ist (Kapitel 3.2.1, Gleichung 15)

$$\Delta g_2 = \frac{(\overline{I - \bar{I}})^2}{\bar{I}^2} = \frac{(\alpha - 1)^2}{2\Delta g_1} + \frac{(\alpha - 1) \cdot \alpha \cdot (\alpha - 1)^2}{(\alpha \Delta g_1)^2 + \Delta g_1} \quad (26)$$

wobei \bar{I} die über die gesamte Fläche des Meßspots gemittelte Lichtintensität ist. Die „schnellen“ Intensitätsfluktuationen der hellen Domänen mitteln sich in diesem Zeitbereich heraus.

Sei

$$P = \frac{A_P}{A_P + A_M} \quad (27)$$

die Wahrscheinlichkeit, im Meßspot des Autokorrelators einen polymerisierten Bereich zu finden. Dann ist

$$M = 1 - P \quad (28)$$

die Wahrscheinlichkeit, einen Monomer-Bereich zu finden. Dabei sind A_P bzw. A_M die mit Polymer bzw. mit Monomer bedeckten Flächen. Mit den gemittelten Reflektivitäten r_P und r_M der Polymer- bzw. Monomer-Bereiche und $\alpha = r_M/r_P$ läßt sich Gleichung 26 folgendermaßen schreiben:

$$\Delta g_2 = \frac{P \cdot r_P^2 + M \cdot r_M^2 - (P \cdot r_P + M \cdot r_M)^2}{(P \cdot r_P + M \cdot r_M)^2} = \frac{P \cdot (1 - P) \cdot (\alpha - 1)^2}{(P + (1 - P) \cdot \alpha)^2} \quad (29)$$

Dabei wird angenommen, daß r_P und r_M während der gesamten Polymerisationsreaktion annähernd konstant bleiben, was durch BAM-Aufnahmen bestätigt werden konnte. Nach Umformung der Gleichung 29 erhält man

bestimmt werden. Anschließend über die richtige Lösung liefert das RAM-Aufnahmegerät, das parallel zu dem Autokorrelator (siehe Fig. 1) geschaltet wurde und aus dessen

$$\frac{P}{1-P} = \frac{P}{M} = \frac{(\alpha-1)^2}{2\Delta g_2} - \alpha \pm \sqrt{\frac{(\alpha-1)^4}{4(\Delta g_2)^2} - \frac{\alpha \cdot (\alpha-1)^2}{\Delta g_2}} \quad (30)$$

bei dieser Abschätzung zu berücksichtigen, wurde als die richtige Lösung angenommen. Meistens trat jedoch der immer der Fall $\Delta(\Delta g_2)/\Delta g_2 < 0$ auf, bei dem die richtige Lösung

Die Polymerbedeckung der zwischen den Domänen liegenden Phase ist also gegeben durch

$$P = \frac{A_P}{A_P + A_M} = \frac{P/M}{P/M + 1} \quad (31)$$

erste über Vergrößerungen $\gamma = 0,3$ bis $1,5$ um, das zweite sich von $\alpha = 10$ um bis $\alpha = 10$ \pm α $\pm 0,5$. Im weiteren üblichen Verlauf der Polymerisation fällt die Höhe des

und kann direkt aus den Autokorrelationsmessungen abgeleitet werden.

Aus den Zählraten des Photonenählers der Polymer- und Monomer-Bereiche konnte für α ein Wert von 0,6 ermittelt werden. Aus Gleichung 30 ist ersichtlich, daß es für P/M als Funktion von Δg_2 zwei Lösungen gibt. Dies hat folgenden Grund: Wenn P/M direkt am Anfang der Polymerisation vom Wert Null startet, beginnt auch Δg_2 bei Null, erreicht einen Maximalwert und fällt danach für $P/M \rightarrow \infty$ wiederum auf Null ab. Da ja P/M stetig mit fortschreitender Polymerisationszeit ansteigt, wird auch für die Plateauhöhe Δg_2 zumindest am Anfang der Polymerisationsreaktion ein Anstieg erwartet, was dem Minuszeichen in Gleichung 30 entspricht. Später, mit kontinuierlich zunehmendem P/M , erreicht Δg_2 sein Maximum und fällt danach wieder auf kleinere Werte ab, was nun dem Pluszeichen in Gleichung 30 entspricht. Bei der Auswertung der experimentellen Daten wurde das richtige Vorzeichen vor dem Wurzelterm in Gleichung 30 mittels

bestimmt, bei dem die Polymerisationsreaktion abgebrochen wurde.

$$\frac{\Delta g_2(t_{n+1}) - \Delta g_2(t_n)}{t_{n+1} - t_n} \quad (32)$$

bestimmt, wobei n und $n + 1$ zwei aufeinander folgende Messungen sind. Lag eine Plateauhöhe nahe am Maximum von Δg_2 , so konnte die richtige Lösung nicht auf diese Art

bestimmt werden. Aufschluß über die richtige Lösung lieferten dann BAM-Aufnahmen, die parallel zu den Autokorrelationsmessungen aufgezeichnet wurden und aus denen eine ungefähre Polymerbedeckung abgeschätzt werden konnte. Der Wert aus Gleichung 30, der dieser Abschätzung am nächsten kam, wurde als die richtige Lösung angenommen. Meistens trat jedoch fast immer der Fall $\Delta(\Delta g_2)/\Delta t < 0$ auf, für den die richtige Lösung zweifelsfrei festgestellt werden konnte.

Abb. 3.32 zeigt AKFs, die in den Zeitbereichen 0 - 10, 10 - 20, 20 - 30 und 30 - 40 Minuten nach dem Start der Polymerisation bei einem Oberflächendruck $\pi = 19,1$ mN/m aufgenommen wurden. Besonders in den AKFs [a] und [b], also nach 10 und 20 Minuten, erkennt man jeweils zwei deutlich voneinander getrennte Plateaus, wobei sich das erste über Verzögerungszeiten $\tau_s < 0,3$ bis ~ 5 ms, das zweite sich von $\tau_1 \approx 80$ ms bis ≈ 10 s erstreckt. Im weiteren zeitlichen Verlauf der Polymerisation fällt die Höhe des zweiten Plateaus auf Null ab [d].

Die Gleichungen 30 und 31 beschreiben den mathematischen Zusammenhang zwischen Δg_2 und dem Anteil P von PoPA in den Bereichen zwischen den molekularen Aggregaten des Films. Abb. 3.33 zeigt den aus den BAAS-Spektren berechneten Verlauf von P, normiert mit dem letztendlich erreichten Grad der Polymerisation, als Funktion des Oberflächendrucks.

Zu erkennen ist, daß die Geschwindigkeit der Polymerisation stark vom eingestellten Oberflächendruck π abhängt. Bei niedrigen Oberflächendrücken, $\pi = 18,8$ mN/m und $19,1$ mN/m, ist erst nach 18 bzw. nach 10 Minuten ungefähr die Hälfte des *o*-PA-Films polymerisiert; eine nahezu vollständige Polymerisation ($P > 90\%$) wird erst nach ungefähr 40 Minuten erreicht. Dieser Polymerisationsgrad wird bei hohen Oberflächendrücken, $\pi = 27,0$ mN/m und $29,0$ mN/m, bereits nach ca. 10 Minuten beobachtet; nach 20 Minuten ist hier die Polymerisationsreaktion schon nahezu abgeschlossen.

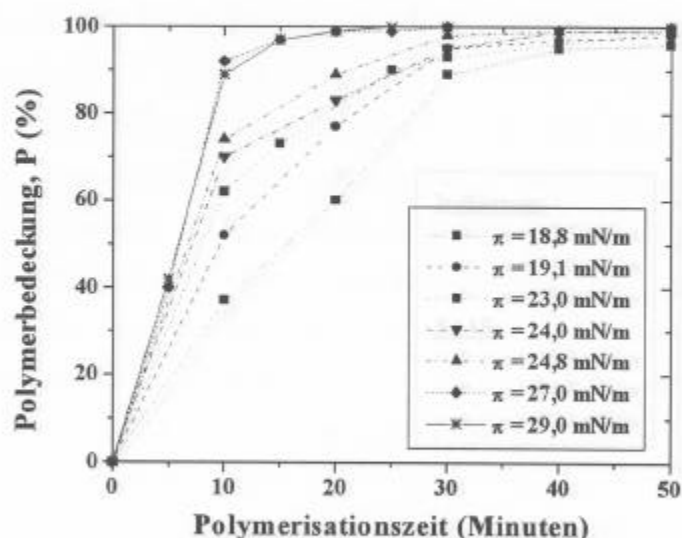


Abb. 3.33 Zeitlicher Verlauf der Polymerisation von *o*-PA auf azider Subphase (0,1 mol/l H_2SO_4) incl. Radikalstarter (0,03 mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) in den Bereichen zwischen den molekularen Aggregaten bei verschiedenen Oberflächendrücken (siehe Legende), berechnet aus den Plateauhöhen Δg_2 der BAAS-Spektren mit den Gleichungen 30 und 31.

Die mathematische Analyse der BAAS-Spektren bezüglich der Polymerisationskinetik beruht auf dem zuvor vorgestellten Modell der Polymerisation von *o*-PA an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Zur kritischen Hinterfragung dieses Modells soll ein Vergleich zwischen den Ergebnissen aus den optischen BAAS-Messungen und mechanischen Messungen der Flächenreduktion während der Polymerisation mittels Isothermen⁹⁰ (Messungen von V. Hartmann, AG Prof. M. Lösche, Leipzig) herangezogen werden. Zur Erleichterung eines direkten Vergleichs (Abb. 3.34) wurden bei der Bestimmung der Flächenreduktion aus den Filmwaagen-Messungen dieselben Zeitintervalle wie bei den BAAS-Messungen gewählt.

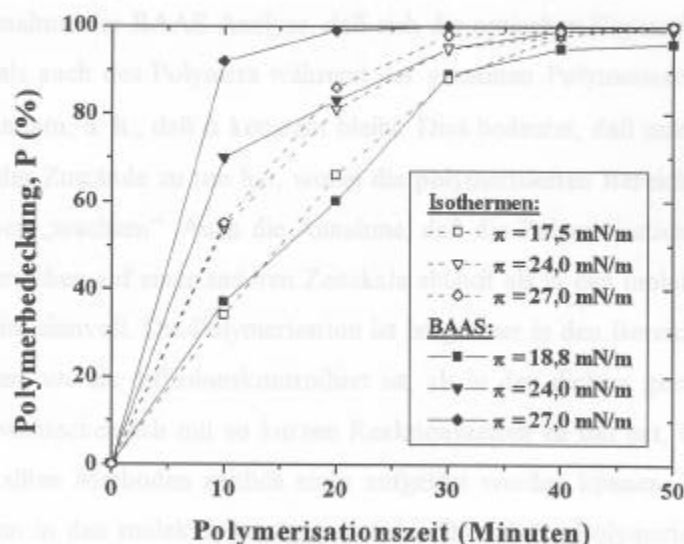


Abb. 3.34 Vergleich der Polymerisationskinetik von *o*-PA auf azider Subphase (0,1 mol/l H_2SO_4) incl. Radikalstarter (0,03 mol/l $(NH_4)_2S_2O_8$) in den Bereichen zwischen den molekularen Aggregaten bei verschiedenen Oberflächendrücken π (siehe Legende). Die Ergebnisse aus Isothermen (V. Hartmann, AG Prof. Lösche, Leipzig) sind durch offene Symbole, die BAAS-Ergebnisse durch massive Symbole dargestellt. P ist normiert mit dem letztendlich erreichten Grad der Polymerisation.

Der Anstieg der Polymerbedeckung P als Funktion der Zeit, normiert mit dem letztendlich erreichten Grad der Polymerisation, gemessen mittels Isothermen (offene Symbole) und BAAS (massive Symbole), ist für unterschiedliche Oberflächendrücke π dargestellt. Beide Methoden lieferten bis zu einem Oberflächendruck $\pi \approx 25$ mN/m tatsächlich identische Ergebnisse. Bei höheren Oberflächendrücken (Abb. 3.34, $\pi = 27,0$ mN/m) können jedoch signifikante Abweichungen festgestellt werden. Diese sind wahrscheinlich auf systematische Fehler bei der Messung des Oberflächendrucks aufgrund der hohen Viskosität des Polymerfilms zurückzuführen. Dies dürfte zur Folge gehabt haben, daß die oberflächendruck-gekoppelte Flächenreduktion in den Filmwaagen-Experimenten verzögert und somit bei der Auswertung der Schub/Flächen-Isothermen für Abb. 3.34 zu niedrige Werte für P ermittelt wurden.

Die Übereinstimmung der mechanischen und optischen Ergebnisse in Abb. 3.34 bestätigt die Hauptannahme der BAAS-Analyse, daß sich die optischen Eigenschaften sowohl des Monomers als auch des Polymers während der gesamten Polymerisationsreaktion nicht signifikant ändern; d. h., daß α konstant bleibt. Dies bedeutet, daß man es mit einer Koexistenz beider Zustände zu tun hat, wobei die polymerisierten Bereiche aus den Monomer-Bereichen „wachsen“. Auch die Annahme, daß die Polymerisation in den niedergeordneten Bereichen auf einer anderen Zeitskala abläuft als in den molekularen Agglomeraten erscheint sinnvoll. Die Polymerisation ist langsamer in den Bereichen zwischen den Agglomeraten, wo sie diffusionskontrolliert ist, als in den dichter gepackten Domänen, wo man es wahrscheinlich mit so kurzen Reaktionszeiten zu tun hat, daß diese mit den hier vorgestellten Methoden zeitlich nicht aufgelöst werden können. Während die Flächenreduktion in den molekularen Aggregaten während der Polymerisation vernachlässigbar klein ist, ist sie in den dazwischenliegenden Bereichen relativ groß, so daß die Kinetik der Polymerisation maßgeblich von diesen Bereichen abhängt.

Anhand der optischen Untersuchungen konnten die folgenden Eigenschaften von *o*-PA während der Polymerisation an der Wasser/Luft-Grenzfläche festgestellt werden:

- Bei der chemischen Polymerisation von *o*-PA auf einer aciden Subphase bilden sich molekular dünne Filme, in die dichter gepackte Molekül-Agglomerate eingelagert sind.
- Der Grad der Umwandlung von Monomer in Polymer ist bemerkenswert hoch und beträgt über 50%.

Die hier vorgestellten Messungen sind als Ausgangspunkt für weitergehende Untersuchungen von PoPA nach LB-Transfer auf unterschiedliche Substrate mittels Rastersondenmikroskopie⁹⁰, UV-VIS-Spektroskopie und Röntgenreflektometrie anzusehen.

4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Thema dieser Arbeit war das statische und dynamische Verhalten von Langmuir-Monolayern. Die experimentellen Untersuchungen wurden zum überwiegenden Teil mit der hier neu eingeführten Brewsterwinkelautokorrelationsspektroskopie (BAAS), eine Kombination aus Brewsterwinkelmikroskopie (BAM) und Photonenkorrelationsspektroskopie, durchgeführt, die das Studium statischer Eigenschaften bis hin zu dynamischen Prozessen von Langmuir-Monolayern in einem Zeitbereich von 10 ns bis zu einigen Sekunden erlaubt.

Ausgehend von statischen und quantitativen BAM-Untersuchungen wurde über die Ausnutzung dynamischer Konvektionsprozesse im Monolayer die Bestimmung statischer Orientierungen (Tiltwinkel) mittels BAAS ermöglicht. An verschiedenen amphiphilen Systemen wurde gezeigt, daß die Genauigkeit der Tiltwinkelbestimmung mittels BAAS der von GIXD entspricht, der experimentelle Aufwand vergleichsweise gering ist und die Meß- und Auswertungsdauer drastisch reduziert werden konnte. Des weiteren konnte der Einsatzbereich der Methode zur Vermessung dynamischer Phänomene wie die der Polymerisationskinetik in zwei Dimensionen an der Wasser/Luft-Grenzfläche ausgedehnt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden einige der bisher unverstandenen Teilaspekte des Phasenverhaltens einfach strukturierter Amphiphile an der Wasser/Luft-Grenzfläche untersucht und aufgeklärt.

BAM-Untersuchungen zeigten signifikante Veränderungen im Phasendiagramm von Octadecansäure/Octadecansäure-Methylester-Mischungen bei unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen. Mit zunehmender Esterkonzentration wurde die Verschmelzung der NNN-L₂'- und der NNN-Ov-Phase bei gleichzeitiger Verschiebung der NN-L₂-Phase zu niedrigeren Oberflächendrücken beobachtet. Dieses Verhalten konnte durch die kleineren effektiven Kopfgruppengrößen der Alkohole und der Ester in E-Form im Vergleich zu denen der Alkansäuren erklärt werden. Bedingt durch eine höhere Packungs-

dichte der Moleküle kommt es zu einer Verkleinerung des Tiltwinkels, was zur Folge hat, daß sowohl die langkettigen Alkohole als auch Ester bei niedrigen Oberflächendrücken und hohen Temperaturen im Gegensatz zu den Alkansäuren keine stabile NN-Phase sondern eine NNN-Phase ausbilden.

Detaillierte Tiltwinkelstudien mittels BAAS an Octadecanol-Monolayern zeigten, daß das Phasenverhalten von Alkoholen und Alkansäuren bei höheren Oberflächendrücken mehr Gemeinsamkeiten aufweist als bisher angenommen. Wie bei den Säuren konnte auch bei den Alkoholen eine Verlängerung der S/LS(Rot I)- und der LS(Rot I)/LS(Rot II)-Phasengrenze in die L_2' -Phase beobachtet werden. Beide Phasengrenzen innerhalb der L_2' -Phase zeigen starke Hystereseeffekte, die eine direkte Beobachtung erschweren. Die - im Vergleich zu GIXD - große Anzahl an verfügbaren Meßwerten erlaubte Analysen der Phasenübergänge zwischen der getilteten L_2' -Phase zu den beiden ungetilteten LS-Rotatorphasen. Der L_2' /LS(Rot I)-Phasenübergang wurde als ein Übergang erster, der L_2' /LS(Rot II)-Phasenübergang als ein Übergang schwach erster Ordnung bestimmt.

In Eicosansäure-Monolayern auf acider Subphase konnte erstmalig die Existenz einer chiralen I-Phase mikroskopisch nachgewiesen und ihr Verhalten während des Übergangs zur L_2 - und L_2' -Phase studiert werden. Beobachtet wurden Disklinationen, die Domänen mit entgegengesetzter Händigkeit trennen. Quantitative BAM-Analysen erlaubten, den Sprung im Tiltazimuth als chiralen Ordnungsparameter in Abhängigkeit von Oberflächendruck zu bestimmen. Es konnte wiederum eine gute Übereinstimmung mit GIXD festgestellt werden. Durch die Kombination der Modelle von Selinger und Nelson⁵² und von Durbin et al.⁵¹ konnte das experimentell bestimmte Phasendiagramm von Octadecansäure auf acider Subphase im gesamten Oberflächendruck- und Temperaturbereich theoretisch nachvollzogen werden.

Schließlich wurden dynamische Messungen während der Polymerisationsreaktion von ortho-Pentadecylanilin (*o*-PA) an der Wasser/Luft-Grenzfläche durchgeführt. BAM-Untersuchungen lieferten ein einfaches mesoskopisches Polymerisationsmodell, unter dessen Einbeziehung ein mathematisches Verfahren entwickelt werden konnte, so daß aus den BAAS-Spektren die Polymerbedeckung und damit die Polymerisationskinetik von *o*-PA bestimmt werden konnte. Es wurde festgestellt, daß sich während der Polymerisation von *o*-PA molekular dünne Filme bilden, in die dichter gepackte Molekül-

Agglomerate eingelagert sind. Es konnte ein bemerkenswert hoher Grad ($> 50\%$) bei der Monomer-Polymer-Umwandlung beobachtet werden. Die Geschwindigkeit der Polymerisation ist stark abhängig vom Oberflächendruck.

Ausblick:

Parallel zu den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten wurde in der Arbeitsgruppe eine Technik entwickelt, mittels eines fokussierten IR-Laserstrahls (optische Pinzette) aktiv Strukturen in Langmuir-Monolayern zu beeinflussen. Die Einkopplung des IR-Lasers in den BAAS-Aufbau ermöglicht einerseits die brewsterwinkelmikroskopische Betrachtung induzierter Veränderungen von Monolayertexturen bzw. das Aufschmelzen von Phasen, andererseits die Erfassung zeitlicher Fluktuationen mittels BAAS.

In ersten Vorversuchen wurde beobachtet, daß sich die Molekülorientierungen einzelner Domänen mittels der optischen Pinzette verändern lassen. Es ist vorstellbar, die Umorientierungsprozesse zeitlich zu variieren und mittels BAAS auf einer wesentlich kürzeren Zeitskala zu studieren als das in der vorliegenden Arbeit passiert ist. Bestehende und in der Arbeit diskutierte Parallelen zu dreidimensionalen smektischen Flüssigkristallsystemen könnten dabei auch in Bezug auf ihr zu kollektives dynamisches Verhalten untersucht werden.



Abb. 51 Reflexion und Transmission einer einseitig an einem anisotropen Film, der von zwei isotropen Medien (Luft und Substrat) eingeschlossen ist. Unter BAM-Konditionen entspricht der Einfallswinkel dem Brewsterwinkel θ_B des Substrats. θ_i bezeichnet den Brechungswinkel im Substrat. Die x' - und y' -Achsen liegen in der Luft/Film-Grenzfläche und stehen parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene. Die z' -Achse zeigt in Richtung der Filmmittelnormale.

5 ANHANG

5.1 Anhang A: Theorie der Brewsterwinkelmikroskopie an Langmuir-Monolayern

Eine 4x4-Matrixmethode wurde in den späten 60er⁹¹ bzw. Anfang der 70er^{92,93} Jahre als Erweiterung der 2x2-Matrixmethode nach Abelès⁹⁴ zur Beschreibung der Reflexion und Transmission von polarisiertem Licht, das unter einem bestimmten Einfallswinkel auf ein anisotropes, planares Medium fällt (siehe Abb. 5.1), entwickelt.

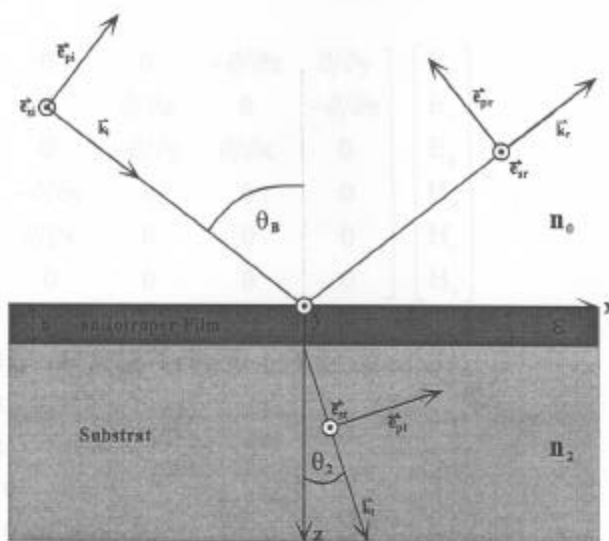


Abb. 5.1 Reflexion und Transmission einer ebenen Welle an einem anisotropen Film, der von zwei isotropen Medien (Luft und Substrat) eingeschlossen ist. Unter BAM-Konditionen entspricht der Einfallswinkel dem Brewsterwinkel θ_B des Substrats. θ_2 bezeichnet den Brechungswinkel im Substrat. Die x- und y-Achsen liegen in der Luft/Film-Grenzfläche und stehen parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene. Die z-Achse zeigt in Richtung der Filmnormalen.

Die nun folgende Darstellung der 4x4-Matrixmethode basiert auf der allgemeinen Notation von Berreman.²⁹

Die beiden in differentieller Form geschriebenen Maxwell'schen Gleichungen

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{B} = 0 \quad (\text{A1})$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D} = 0, \quad (\text{A2})$$

mit $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$ ($\varepsilon \equiv$ Tensor) und $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$ ($\mu = 1$), haben in Matrixschreibweise folgende Form:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -\partial/\partial z & \partial/\partial y \\ 0 & 0 & 0 & \partial/\partial z & 0 & -\partial/\partial x \\ 0 & 0 & 0 & -\partial/\partial y & \partial/\partial x & 0 \\ 0 & \partial/\partial z & -\partial/\partial y & 0 & 0 & 0 \\ -\partial/\partial z & 0 & \partial/\partial x & 0 & 0 & 0 \\ \partial/\partial y & -\partial/\partial x & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \\ H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} =$$

$$\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} & 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} & 0 & 0 & 0 \\ \varepsilon_{xz} & \varepsilon_{yz} & \varepsilon_{zz} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \\ H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} \quad (\text{A3})$$

Die Lösungen für das \mathbf{E} - und \mathbf{H} -Feld sind

$$\mathbf{E} = e^{i(\omega t - k_x x)} \mathbf{E}(z) \quad \text{und} \quad \mathbf{H} = e^{i(\omega t - k_x x)} \mathbf{H}(z), \quad (\text{A4})$$

wenn das Licht, wie in Abb. 5.1 dargestellt, in der x - z -Ebene aus negativer z -Richtung kommend auf den im positiven z -Halbraum liegenden Film fällt. Da es aus Symmetriegründen keine Änderung des elektrischen Feldes in y -Richtung gibt, ist $\partial/\partial y = 0$. Weiterhin gilt für diesen Ansatz

$$\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} = i \frac{\omega}{c} \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial x} = -ik_{\parallel}. \quad (\text{A5})$$

Die Zeilen 3 und 6 der Matrix A3 können als zwei lineare algebraische Gleichungen,

$$-ik_{\parallel} H_y = i \frac{\omega}{c} (\epsilon_{xz} E_x + \epsilon_{yz} E_y + \epsilon_{zz} E_z) \Rightarrow E_z = -\frac{k_{\parallel} c}{\omega \epsilon_{zz}} H_y - \frac{\epsilon_{xz}}{\epsilon_{zz}} E_x - \frac{\epsilon_{yz}}{\epsilon_{zz}} E_y, \quad (\text{A6})$$

$$i \frac{\omega}{c} H_x = ik_{\parallel} E_y \Rightarrow H_x = \frac{k_{\parallel} c}{\omega} E_y, \quad (\text{A7})$$

dargestellt werden. Mit ihnen kann man E_z und H_x eliminieren, so daß man aus dem Rest von A3 die folgenden vier linearen Differentialgleichungen erster Ordnung für E_x , E_y , H_x , H_y erhält:

$$-\frac{\partial}{\partial z} H_y = i \frac{\omega}{c} \left[\left(\epsilon_{xx} - \frac{\epsilon_{xz}^2}{\epsilon_{zz}} \right) E_x + \left(\epsilon_{xy} - \frac{\epsilon_{xz} \epsilon_{yz}}{\epsilon_{zz}} \right) E_y + \left(-\frac{k_{\parallel} c}{\omega} \frac{\epsilon_{xz}}{\epsilon_{zz}} \right) H_y \right] \quad (\text{A8})$$

$$\frac{\partial}{\partial z} H_x = i \frac{\omega}{c} \left[\left(\epsilon_{xy} - \frac{\epsilon_{xz} \epsilon_{yz}}{\epsilon_{zz}} \right) E_x + \left(\epsilon_{yy} - \left(\frac{k_{\parallel} c}{\omega} \right)^2 - \frac{\epsilon_{yz}^2}{\epsilon_{zz}} \right) E_y + \left(-\frac{k_{\parallel} c}{\omega} \frac{\epsilon_{yz}}{\epsilon_{zz}} \right) H_y \right] \quad (\text{A9})$$

$$\frac{\partial}{\partial z} E_y = i \frac{\omega}{c} H_x \quad (\text{A10})$$

$$-\frac{\partial}{\partial z} E_x = i \frac{\omega}{c} \left[\left(-\frac{k_{\parallel} c}{\omega} \frac{\epsilon_{xz}}{\epsilon_{zz}} \right) E_x + \left(-\frac{k_{\parallel} c}{\omega} \frac{\epsilon_{yz}}{\epsilon_{zz}} \right) E_y + \left(1 - \left(\frac{k_{\parallel} c}{\omega} \right)^2 \frac{1}{\epsilon_{zz}} \right) H_y \right]. \quad (\text{A11})$$

Diese haben in 4x4-Matrixdarstellung die Form

$$\frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} E_x \\ H_y \\ E_y \\ -H_x \end{bmatrix} = -i \frac{\omega}{c} \underbrace{\begin{bmatrix} -\frac{k_{\parallel} c \epsilon_{xz}}{\omega \epsilon_{zz}} & 1 - \frac{k_{\parallel}^2 c^2}{\omega^2 \epsilon_{zz}} & -\frac{k_{\parallel} c \epsilon_{yz}}{\omega \epsilon_{zz}} & 0 \\ \epsilon_{xx} - \frac{\epsilon_{xz}^2}{\epsilon_{zz}} & -\frac{k_{\parallel} c \epsilon_{xz}}{\omega \epsilon_{zz}} & \epsilon_{xy} \frac{\epsilon_{xz} \epsilon_{yz}}{\epsilon_{zz}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \epsilon_{xy} - \frac{\epsilon_{xz} \epsilon_{yz}}{\epsilon_{zz}} & -\frac{k_{\parallel} c \epsilon_{yz}}{\omega \epsilon_{zz}} & \epsilon_{yy} - \left(\frac{k_{\parallel} c}{\omega}\right)^2 - \frac{\epsilon_{yz}^2}{\epsilon_{zz}} & 0 \end{bmatrix}}_{\Delta} \begin{bmatrix} E_x \\ H_y \\ E_y \\ -H_x \end{bmatrix}, \quad (\text{A12})$$

was einer Wellengleichung

$$\frac{\partial}{\partial z} \Psi = -i \frac{\omega}{c} \Delta \Psi \quad (\text{A13})$$

mit dem Feldvektor

$$\Psi = \begin{bmatrix} E_x \\ H_y \\ E_y \\ -H_x \end{bmatrix} \quad (\text{A14})$$

entspricht. Hierbei stellt Δ die differentielle 4x4-Fortschrittmatrix des Mediums dar.

Δ ist i. a. eine Funktion von z . Die Wellengleichung A13 kann normalerweise nicht analytisch gelöst werden. Für den Spezialfall, den wir in der weiteren Diskussion voraussetzen wollen, daß Δ unabhängig von z , d. h. konstant über die Filmdicke ist, ist A13 formal integrierbar und man erhält als Lösung der Differentialgleichung

$$\Psi(z+h) = \mathbf{L}(h)\Psi(z), \quad \text{mit. Das gesamte Feld im Substrat besteht aus einer (A15)}$$

einfallenden (i) ebener Welle ψ_i , so daß für den generalisierten Feldvektor an der Film/Substrat-Grenzfläche bei $z = h$ gilt:

wobei

$$\Psi(h) = \Psi \quad \text{(A20)}$$

$$\mathbf{L}(h) = e^{-\frac{i\omega h}{c} \Delta} = \left[\mathbf{1} - \frac{i\omega h}{c} \Delta - \frac{(\omega h)^2}{c^2 2!} \Delta^2 + \frac{i(\omega h)^3}{c^3 3!} \Delta^3 \dots \right] \quad \text{(A16)}$$

in einem nicht-magnetischen ($\mu = 1$) und optisch isotropen Medium sind die räumlichen Feldkomponenten \mathbf{H} mit ihren orthogonalen elektrischen Feldkomponenten \mathbf{E} ist. Die Reihenentwicklung soll nach dem zweiten Glied abgebrochen werden, so daß man

$$\Psi(z+h) \approx \left[\mathbf{1} - \frac{i\omega h}{c} \Delta \right] \Psi(z) \quad \text{(A17)}$$

erhält, da die Indizes n und p jeweils zur Einfallsebene parallel bzw. senkrecht dazu stehen. A16 und A17 gilt es für Luft, d. h. oberhalb des Films

$$\delta = -\frac{i\omega h}{c} = -\frac{i2\pi h}{\lambda} \ll 1 \quad \text{(A18)}$$

ist.

Das Feld oberhalb des Film besteht aus einer einfallenden (i) ψ_i und einer reflektierten (r) ψ_r Komponente, so daß der generalisierte Feldvektor an der Luft/Film-Grenzfläche bei $z = 0$ durch

$$\Psi(0) = \Psi_i(0) + \Psi_r(0) \quad \text{(A19)}$$

beschrieben werden kann. Das gesamte Feld im Substrat besteht aus einer transmittierten (t) ebenen Welle Ψ_t , so daß für den generalisierten Feldvektor an der Film/Substrat-Grenzfläche bei $z = h$ gilt:

$$\Psi(h) = \Psi_t. \quad (\text{A20})$$

In einem nicht-magnetischen ($\mu = 1$) und optisch isotropen Medium sind die magnetischen Feldkomponenten H mit ihren orthogonalen elektrischen Feldkomponenten E durch den Brechungsindex n mittels

$$\frac{H_p}{E_s} = \frac{H_s}{E_p} = n \quad (\text{A21})$$

verbunden, wobei die Indizes s und p *senkrecht* bzw. *parallel* zur Einfallsebene bedeuten. Mit Gleichung A14 und A21 gilt an der Luft, d. h. oberhalb des Films

$$\Psi_i = \begin{bmatrix} E_{ip} \cos \theta_B \\ n_0 E_{ip} \\ E_{is} \\ n_0 E_{is} \cos \theta_B \end{bmatrix}, \quad \Psi_t = \begin{bmatrix} -E_{tp} \cos \theta_B \\ n_0 E_{tp} \\ E_{ts} \\ -n_0 E_{ts} \cos \theta_B \end{bmatrix} \quad (\text{A22})$$

und im Substrat, d. h. in der wäßrigen Subphase

$$\Psi_t = \begin{bmatrix} E_{tp} \cos \theta_2 \\ n_2 E_{tp} \\ E_{ts} \\ n_2 E_{ts} \cos \theta_2 \end{bmatrix}. \quad (\text{A23})$$

Nach Anwendung der Randbedingungen A19 und A20 auf die Gleichungen A22 und A23 erhält man die internen generalisierten Feldvektoren $\psi(0)$ und $\psi(h)$ innerhalb des anisotropen Films in Abhängigkeit von ψ_i , ψ_r und ψ_s , so daß (vergl. A15 und A16)

$$\begin{bmatrix} E_{\text{tp}} \cos \theta_2 \\ n_2 E_{\text{tp}} \\ E_{\text{ts}} \\ n_2 E_{\text{ts}} \cos \theta_2 \end{bmatrix} = L(h) \begin{bmatrix} (E_{\text{ip}} - E_{\text{rp}}) \cos \theta_B \\ n_0 (E_{\text{ip}} + E_{\text{rp}}) \\ E_{\text{is}} + E_{\text{rs}} \\ n_0 (E_{\text{is}} - E_{\text{rs}}) \cos \theta_B \end{bmatrix} \quad (\text{A24})$$

gilt. Im Gleichungssystem A24 können E_{tp} durch $n_2 \cdot \text{Zeile 1} - \cos \theta_2 \cdot \text{Zeile 2}$ und E_{ts} durch $n_2 \cdot \cos \theta_2 \cdot \text{Zeile 3} - \text{Zeile 4}$ eliminiert werden, so daß man zwei algebraische Gleichungen erhält, in die nur noch die einfallenden und reflektierten Felder eingehen:

$$a_{\text{ip}} E_{\text{ip}} + a_{\text{is}} E_{\text{is}} + a_{\text{rp}} E_{\text{rp}} + a_{\text{rs}} E_{\text{rs}} = 0, \quad (\text{A25})$$

$$b_{\text{ip}} E_{\text{ip}} + b_{\text{is}} E_{\text{is}} + b_{\text{rp}} E_{\text{rp}} + b_{\text{rs}} E_{\text{rs}} = 0.$$

Dabei sind

geschrieben worden; R ist die $(2,2)$ -Reflexionsmatrix, die durch

$$R = \begin{pmatrix} a_{\text{ip}} & a_{\text{rp}} \\ a_{\text{is}} & a_{\text{rs}} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} (a_{\text{ip}} b_{\text{ip}} - a_{\text{rp}} b_{\text{rp}}) & (a_{\text{ip}} b_{\text{is}} - a_{\text{rp}} b_{\text{rs}}) \\ (a_{\text{is}} b_{\text{ip}} - a_{\text{rs}} b_{\text{rp}}) & (a_{\text{is}} b_{\text{is}} - a_{\text{rs}} b_{\text{rs}}) \end{pmatrix} \quad (\text{A26})$$

$$\begin{aligned}
 a_{ip} &= \pm \cos \theta_B (L_{11} n_2 - L_{21} \cos \theta_2) + n_0 (L_{12} n_2 - L_{22} \cos \theta_2), \\
 a_{rp} & \\
 \end{aligned}
 \tag{A25}$$

$$\begin{aligned}
 a_{is} &= \pm n_0 \cos \theta_B (L_{14} n_2 - L_{24} \cos \theta_2) + (L_{13} n_2 - L_{23} \cos \theta_2), \\
 a_{rs} & \\
 \end{aligned}
 \tag{A25}$$

$$\begin{aligned}
 b_{ip} &= \pm \cos \theta_B (L_{31} n_2 \cos \theta_2 - L_{41}) + n_0 (L_{32} n_2 \cos \theta_2 - L_{42}), \\
 b_{rp} & \\
 \end{aligned}
 \tag{A26}$$

$$\begin{aligned}
 b_{is} &= \pm n_0 \cos \theta_B (L_{34} n_2 \cos \theta_2 - L_{44}) + (L_{33} n_2 \cos \theta_2 - L_{43}), \\
 b_{rs} & \\
 \end{aligned}
 \tag{A26}$$

Die beiden Gleichungen A25 können zusammengefaßt in der Form

$$\begin{bmatrix} E_{rp} \\ E_{rs} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{pp} & R_{ps} \\ R_{sp} & R_{ss} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{bmatrix}, \text{ bzw. } \mathbf{E}_r = \mathbf{R} \mathbf{E}_i
 \tag{A27}$$

geschrieben werden. \mathbf{R} ist die 2x2-Reflexionsmatrix, die durch

$$\mathbf{R} = (a_{rs} b_{rp} - a_{rp} b_{rs})^{-1} \begin{bmatrix} (a_{ip} b_{rs} - a_{rs} b_{ip}) & (a_{is} b_{rs} - a_{rs} b_{is}) \\ (a_{rp} b_{ip} - a_{ip} b_{rp}) & (a_{rp} b_{is} - a_{is} b_{rp}) \end{bmatrix}
 \tag{A28}$$

gegeben ist.

Sei θ_B der Brewsterwinkel des Substrats, so sind θ_B und θ_2 über die Brewsterbeziehung

$$\theta_B + \theta_2 = 90^\circ \quad (\text{A29})$$

gekoppelt, so daß

$$\sin\theta_2 = \cos\theta_B \text{ bzw. } \cos\theta_2 = \sin\theta_B, \quad (\text{A30})$$

und mit dem Snelliusschen Brechungsgesetz,

$$n_2 = n_0 \tan\theta_B \quad (\text{A31})$$

gilt. Mit A17, A18, A30 und A31 können die Koeffizienten A26 folgendermaßen dargestellt werden:

$$\begin{aligned} a_{ip} &= \delta \cdot (\Delta_{11}n_0 \sin\theta_B - \Delta_{21} \sin\theta_B \cos\theta_B + \Delta_{12}n_0^2 \tan\theta_B - \Delta_{22}n_0 \sin\theta_B) \\ a_{ip} &= -2n_0 \sin\theta_B + \delta \cdot (-\Delta_{11}n_0 \sin\theta_B + \Delta_{21} \sin\theta_B \cos\theta_B + n_0^2 \tan\theta_B - \Delta_{22}n_0 \sin\theta_B) \\ a_{is} &= \delta \cdot (\Delta_{14}n_0^2 \sin\theta_B - \Delta_{24}n_0 \sin\theta_B \cos\theta_B + \Delta_{13}n_0 \tan\theta_B - \Delta_{23} \sin\theta_B) \\ a_{is} &= \delta \cdot (-\Delta_{14}n_0^2 \sin\theta_B + \Delta_{24}n_0 \sin\theta_B \cos\theta_B + \Delta_{13}n_0 \tan\theta_B - \Delta_{23} \sin\theta_B) \\ b_{ip} &= \delta \cdot (\Delta_{31}n_0 \sin^2\theta_B - \Delta_{41} \cos\theta_B + \Delta_{32}n_0^2 \sin\theta_B \tan\theta_B - n_0 \Delta_{42}) \\ b_{ip} &= \delta \cdot (-\Delta_{31}n_0 \sin^2\theta_B + \Delta_{41} \cos\theta_B + \Delta_{32}n_0^2 \sin\theta_B \tan\theta_B - n_0 \Delta_{42}) \\ b_{is} &= \frac{n_0}{\cos\theta_B} (\sin^2\theta_B - \cos^2\theta_B) + \delta \cdot (\Delta_{34}n_0^2 \sin^2\theta_B - \Delta_{44}n_0 \cos\theta_B + \Delta_{33}n_0 \sin\theta_B \tan\theta_B - \Delta_{43}) \\ b_{is} &= \frac{n_0}{\cos\theta_B} + \delta \cdot (-\Delta_{34}n_0^2 \sin^2\theta_B + \Delta_{44}n_0 \cos\theta_B + \Delta_{33}n_0 \sin\theta_B \tan\theta_B - \Delta_{43}) \end{aligned} \quad (\text{A32})$$

Dabei sind a_{ip} , a_{is} , a_{rs} , b_{ip} und $b_{rp} \sim \delta$, a_{rp} , b_{is} und $b_{rs} \sim 1$, so daß die 2x2-Reflexionsmatrix (A28) für den Brewsterwinkel die vereinfachte Form

$$\mathbf{R} = (-a_{rp}b_{rs})^{-1} \begin{bmatrix} a_{ip}b_{rs} & a_{is}b_{rs} - a_{rs}b_{is} \\ a_{ip}b_{ip} & a_{rp}b_{is} \end{bmatrix} + o(\delta^2) \quad (\text{A33})$$

mit

$$R_{pp} = -\frac{a_{ip}}{a_{rp}} + o(\delta^2) \quad (\text{A34})$$

$$R_{sp} = -\frac{b_{is}}{b_{rs}} + o(\delta^2)$$

annimmt.

Mit A32 und A12 ergibt sich

$$\begin{aligned} R_{pp} &= -\frac{\delta \cdot (\Delta_{11}n_0 \sin \theta_B - \Delta_{21} \sin \theta_B \cos \theta_B + \Delta_{12}n_0^2 \tan \theta_B - \Delta_{22}n_0 \sin \theta_B)}{-2n_0 \sin \theta_B} \\ &= \frac{\delta}{2} \cdot \left(\Delta_{11} - \frac{\cos \theta_B}{n_0} \Delta_{21} + \frac{n_0}{\cos \theta_B} \Delta_{12} - \Delta_{22} \right) \\ &= \frac{\delta}{2} \cdot \left\{ -\frac{\cos \theta_B}{n_0} \left(\epsilon_{xx} - \frac{\epsilon_{xz}^2}{\epsilon_{zz}} \right) + \frac{n_0}{\cos \theta_B} \left(1 - \frac{n_0^2 \sin^2 \theta_B}{\epsilon_{zz}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{A35})$$

und

$$\begin{aligned}
 R_{sp} &= - \frac{\delta \cdot (\Delta_{31} n_0 \sin^2 \theta_B - \Delta_{41} \cos \theta_B + \Delta_{32} n_0^2 \sin \theta_B \tan \theta_B - n_0 \Delta_{42})}{n_0 / \cos \theta_B} \\
 &= \delta \cdot \left(-\sin^2 \theta_B \cos \theta_B \Delta_{31} + \frac{\cos^2 \theta_B}{n_0} \Delta_{41} - n_0 \sin^2 \theta_B \Delta_{32} + \cos \theta_B \Delta_{42} \right) \quad (\text{A36}) \\
 &= \delta \cdot \left\{ \frac{\cos^2 \theta_B}{n_0} \left(\varepsilon_{xy} - \frac{\varepsilon_{xz} \varepsilon_{yz}}{\varepsilon_{zz}} \right) + \cos \theta_B \left(-\sin \theta_B \frac{\varepsilon_{yz}}{\varepsilon_{zz}} \right) \right\}.
 \end{aligned}$$

wobei \mathbf{R} die Reflexionsmatrix darstellt. Ausgedrückt sind die Eulerwinkel ϑ und φ aus

Die nun folgende Herleitung des Dielektrizitätstensors ε des amphiphilen Moleküls an der Wasser/Luft-Grenzfläche orientiert sich am Laborkoordinatensystem, das in Abb. 5.2 dargestellt ist.

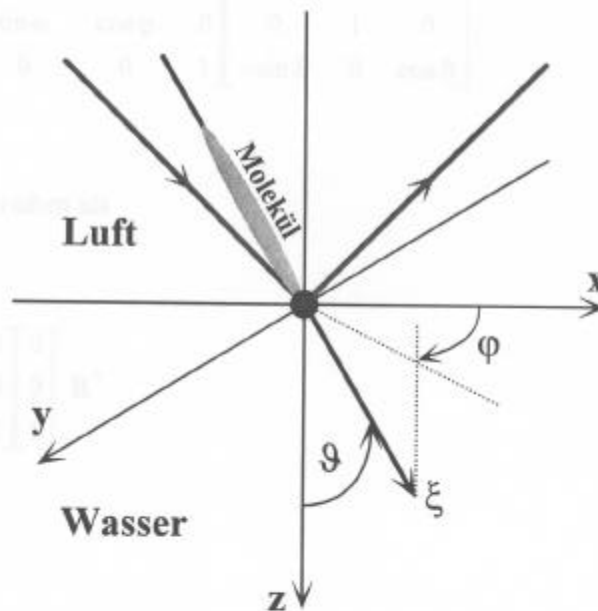


Abb. 5.2 Definition der Lage eines amphiphilen Moleküls an der Wasser/Luft-Grenzfläche, definiert durch die Eulerwinkel ϑ und φ im x,y,z -Laborkoordinatensystem. Dabei ist φ der Tiltazimuthwinkel zwischen der Projektion der ξ -Achse auf die x - y -Ebene und der x -Achse; ϑ ist der Tiltwinkel zwischen der ξ - und der z -Achse. Bei $\varphi = 0^\circ$ ist das Molekül in Richtung des Einfallstrahls, bei $\varphi = 180^\circ$ in Richtung des Ausfallstrahls getiltet. Aus der „Vogelperspektive“ betrachtet läuft φ im Uhrzeigersinn.

Der Dielektrizitätstensor ϵ ist gegeben durch die Rotationsmatrix (Gleichungen A25, A26) in Abhängigkeit von dem Eulerwinkel ϑ und φ (Abb. 4.2) dargestellt werden:

$$\epsilon = \mathbf{R} \begin{bmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} + \delta\epsilon \end{bmatrix} \mathbf{R}^{-1}, \quad (\text{A37})$$

wobei \mathbf{R} die Rotationsmatrizen darstellt. Ausgedrückt mit den Eulerwinkeln ϑ und φ aus Abb. 4.2 haben sie die Form

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_{\varphi} \cdot \mathbf{R}_{\vartheta} = \begin{bmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\vartheta & 0 & \sin\vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\vartheta & 0 & \cos\vartheta \end{bmatrix}. \quad (\text{A38})$$

A37 läßt sich schreiben als

$$\epsilon = \epsilon_{\perp} + \delta\epsilon \cdot \mathbf{R} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}^T \mathbf{R}^T. \quad (\text{A39})$$

Mit A38 gilt:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon_{\perp} + \delta\epsilon \cdot \begin{bmatrix} \cos\varphi \sin\vartheta \\ \sin\varphi \sin\vartheta \\ \cos\vartheta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\varphi \sin\vartheta \\ \sin\varphi \sin\vartheta \\ \cos\vartheta \end{bmatrix}^T \\ &= \epsilon_{\perp} + \delta\epsilon \cdot \begin{bmatrix} \cos^2\varphi \sin^2\vartheta & \cos\varphi \sin\varphi \sin^2\vartheta & \cos\varphi \cos\vartheta \sin\vartheta \\ \cos\varphi \sin\varphi \sin^2\vartheta & \sin^2\varphi \sin^2\vartheta & \cos\vartheta \sin\varphi \sin\vartheta \\ \cos\varphi \cos\vartheta \sin\vartheta & \cos\vartheta \sin\varphi \sin\vartheta & \cos^2\vartheta \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A40})$$

Damit können die Komponenten R_{pp} und R_{sp} der Rotationsmatrix (Gleichungen A35, A36) in Abhängigkeit von den Eulerwinkeln ϑ und φ (Abb. 4.2) dargestellt werden:

$$R_{pp} = \frac{\delta}{2} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\perp} + \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta} \cdot \left\{ -\frac{\cos \theta_B}{n_0} \cdot [(\varepsilon_{\perp} + \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta) \cdot (\varepsilon_{\perp} + \delta\varepsilon \cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta) - \delta\varepsilon^2 \cos^2 \varphi \cos^2 \vartheta \sin^2 \vartheta] + \frac{n_0}{\cos \theta_B} \cdot (\varepsilon_{\perp} + \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta - n_0^2 \sin^2 \theta_B) \right\} \quad (\text{A41})$$

mit der Nebenrechnung

$$\varepsilon_{\perp}^2 + n_0^4 \tan^2 \theta_B - \varepsilon_{\perp} \frac{n_0^2}{\cos^2 \theta_B} = (\varepsilon_{\perp} - n_0^2) \cdot (\varepsilon_{\perp} - n_0^2 \tan^2 \theta_B) \quad (\text{A42})$$

ist

$$\begin{aligned} R_{pp} &= \frac{\delta}{2} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\perp} + \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta} \cdot \left\{ -\frac{\cos \theta_B}{n_0} \cdot [(\varepsilon_{\perp} - n_0^2) \cdot (\varepsilon_{\perp} - n_0^2 \tan^2 \theta_B) + \varepsilon_{\perp} \cdot \delta\varepsilon \cdot (\cos^2 \vartheta + \cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta)] + \frac{n_0}{\cos \theta_B} \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta \right\} \\ &= -\frac{\delta}{2} \cdot \frac{\cos \theta_B}{n_0 (\varepsilon_{\perp} + \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta)} \cdot \left\{ (\varepsilon_{\perp} - n_0^2) \cdot (\varepsilon_{\perp} - n_0^2 \tan^2 \theta_B) + \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta \cdot (\varepsilon_{\perp} - n_0^2 - n_0^2 \tan^2 \theta_B) \right\} - \frac{\delta}{2} \cdot \frac{1}{\varepsilon_{\perp} + \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta} \cdot \frac{\cos \theta_B}{n_0} \cdot \varepsilon_{\perp} \delta\varepsilon \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi. \end{aligned} \quad (\text{A43})$$

Abb. 5.1 Zerlegung des Anisotropiewinkel

$$\begin{aligned}
 R_{sp} &= \frac{\delta}{\varepsilon_{\perp} + \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta} \cdot \left\{ \frac{\cos^2 \theta_B}{n_0} \cdot \left[(\varepsilon_{\perp} + \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta) \cdot \delta\varepsilon \cos \varphi \sin \varphi \sin^2 \vartheta \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \delta\varepsilon^2 \cos \varphi \cos^2 \vartheta \sin^2 \vartheta \sin \varphi \right] + \cos \theta_B \cdot (-n_0 \delta\varepsilon \sin \theta_B \sin \varphi \sin \vartheta \cos \vartheta) \right\} \\
 &= \frac{\delta \cos \theta_B}{\varepsilon_{\perp} + \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta} \cdot \left\{ \frac{\cos \theta_B}{n_0} \cdot \varepsilon_{\perp} \delta\varepsilon \cos \varphi \sin \varphi \sin^2 \vartheta - n_0 \delta\varepsilon \sin \theta_B \cos \vartheta \sin \vartheta \sin \varphi \right\}
 \end{aligned}$$

Für die Lichtintensität I gilt dann (A44)

Man erkennt, für $\delta\varepsilon \rightarrow 0$ geht $R_{sp} \rightarrow 0$ und für $\varepsilon_{\perp} = n_0^2$ bzw. $\varepsilon_{\perp} = n_2^2 = n_0^2 \tan^2 \theta_B$ verschwindet die Reflexion, was bedeutet, daß der Filmbrechungsindex mit dem der oberen bzw. der unteren Phase übereinstimmt.

Analysator: Die Jones-Matrix eines Polarisators in Hauptachsendarstellung lautet

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (A45)$$

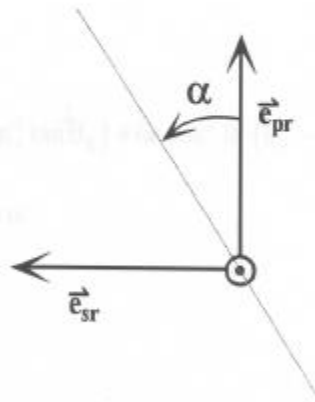


Abb. 5.3 Festlegung des Analysatordrehwinkels

Berücksichtigt man den um den Winkel α (siehe Abb. 5.3) gedrehten Analysator vor der CCD-Kamera, so hat die Polarisationsmatrix T_α die Form

$$T_\alpha = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix}. \quad (\text{A46})$$

Für die Lichtintensität I_α gilt dann

$$I_\alpha = |T_\alpha \mathbf{E}_r|^2 = \begin{vmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & 0 \end{vmatrix} \begin{bmatrix} R_{pp} \\ R_{sp} \end{bmatrix} \mathbf{E}_p \Big|^2 = \underbrace{(R_{pp} \cos \alpha + R_{sp} \sin \alpha)^2}_{R_\alpha} \cdot I_0. \quad (\text{A47})$$

R_α läßt sich zusammengefaßt darstellen als

$$R_\alpha = -\frac{i2\pi h \cos \theta_B}{\lambda(\varepsilon_\perp + \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta)} \cdot (A \cos^2 \varphi + B + C \sin \varphi + D \cos \varphi \sin \varphi), \quad (\text{A48})$$

mit

$$\begin{aligned} A &= -\frac{1}{2n_0} \cdot \varepsilon_\perp \delta\varepsilon \sin^2 \vartheta \cos \alpha \\ B &= -\frac{\cos \alpha}{2n_0} \cdot \left\{ (\varepsilon_\perp - n_0^2) \cdot (\varepsilon_\perp - n_0^2 \tan^2 \theta_B) + \delta\varepsilon \cos^2 \vartheta \cdot (\varepsilon_\perp - n_0^2 - n_0^2 \tan^2 \theta_B) \right\} \\ C &= -n_0 \delta\varepsilon \sin \theta_B \cos \vartheta \sin \vartheta \sin \alpha \\ D &= \frac{\cos \theta_B}{n_0} \cdot \varepsilon_\perp \delta\varepsilon \sin^2 \vartheta \sin \alpha \end{aligned} \quad (\text{A49})$$

5.2 Anhang B: Herleitung der Gleichung 10, Kapitel 3.2.1

Mit

$$\Delta g_2 = \frac{(\bar{I} - \bar{I}^2)^2}{\bar{I}^2} = \frac{\bar{I}^2}{\bar{I}^2} - 1 \quad (\text{B1})$$

und

$$\bar{I} = \overline{I(d, \vartheta, \varphi)} = \frac{1}{2\pi} \int I(d, \vartheta, \varphi) d\varphi \quad (\text{B2})$$

wird der Ausdruck

$$\Delta g_2 = \frac{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} I(d, \vartheta, \varphi)^2 d\varphi}{\left[\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} I(d, \vartheta, \varphi) d\varphi \right]^2} - 1 \quad (\text{B3})$$

berechnet. Dabei ist

$$I(d, \vartheta, \varphi) = (A \cos^2 \varphi + B + C \sin \varphi + D \sin \varphi \cos \varphi)^2, \quad (\text{B4})$$

(vergl. Kapitel 3.1.2, Gleichung 1).

Unter Weglassung der Terme, deren Integration von $0 \rightarrow 2\pi$ Null ergibt, läßt sich der Zähler \bar{I}^2 aus Gleichung B3 als

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (A^4 \cos^8 \varphi + B^4 + C^4 \sin^4 \varphi + D^4 \sin^4 \varphi \cos^4 \varphi + 6A^2 B^2 \cos^4 \varphi + 6A^2 C^2 \cos^4 \varphi \sin^2 \varphi + 4AB^3 \cos^2 \varphi + 12ABC^2 \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + 12ABD^2 \cos^4 \varphi \sin^2 \varphi + 6B^2 C^2 \sin^2 \varphi + 6C^2 D^2 \sin^4 \varphi \cos^2 \varphi + 6B^2 D^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + 6A^2 D^2 \cos^6 \varphi \sin^2 \varphi + 4A^3 B \cos^6 \varphi) d\varphi \quad (\text{B5})$$

schreiben.

Mit den Integralformeln⁹⁵

$$\int \sin^n ax dx = -\frac{\sin^{n-1} ax \cos ax}{na} + \frac{n-1}{n} \int \sin^{n-2} ax dx \quad (n \text{ ganzzahlig, } > 0) \quad (\text{B6})$$

$$\int \cos^n ax dx = \frac{\cos^{n-1} ax \sin ax}{na} + \frac{n-1}{n} \int \cos^{n-2} ax dx \quad (\text{B7})$$

$$\int \sin^n ax \cos^m ax dx = -\frac{\sin^{n-1} ax \cos^{m+1} ax}{a(n+m)} + \frac{n-1}{n+m} \int \sin^{n-2} ax \cos^m ax dx \quad (\text{B8})$$

(Erniedrigung der Potenz n ; m und $n > 0$)

$$= \frac{\sin^{n+1} ax \cos^{m-1} ax}{a(n+m)} + \frac{m-1}{n+m} \int \sin^n ax \cos^{m-2} ax dx$$

(Erniedrigung der Potenz m ; m und $n > 0$)

erhält man

$$\bar{I}^2 = \frac{35}{128}A^4 + B^4 + \frac{3}{128}D^4 + \frac{9}{4}A^2B^2 + \frac{3}{8}A^2C^2 + \frac{15}{64}A^2D^2 + 3B^2C^2 + \frac{3}{8}C^4 + \frac{3}{4}B^2D^2 + \frac{3}{8}C^2D^2 + \frac{5}{4}A^3B + 2AB^3 + \frac{1}{2}ABC^2 + \frac{3}{4}ABD^2. \quad (B9)$$

Der zu quadrierende Term \bar{I} des Nenners hat - wiederum unter Weglassung einzelner Terme, deren Intergration von $0 \rightarrow 2\pi$ Null ergibt - die Form

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (A^2 \cos^4 \varphi + B^2 + C^2 \sin^2 \varphi + D^2 \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + 2AB \cos^2 \varphi) d\varphi. \quad (B10)$$

Mit B6 - B8 gilt

$$\bar{I} = \frac{3}{8}A^2 + B^2 + \frac{1}{2}C^2 + \frac{1}{8}D^2 + AB. \quad (B11)$$

Mit

$$\bar{I}^2 = \frac{9}{64}A^4 + \frac{7}{4}A^2B^2 + \frac{3}{8}A^2C^2 + \frac{1}{32}A^2D^2 + \frac{3}{4}A^3B + B^4 + B^2C^2 + \frac{1}{4}B^2D^2 + 2AB^3 + \frac{1}{4}C^4 + \frac{1}{8}C^2D^2 + ABC^2 + \frac{1}{64}D^4 + \frac{1}{4}ABD^2 \quad (B12)$$

sind alle „Nebenrechnungen“ durchgeführt worden, so daß man durch Einsetzen der Beziehungen B9, B11 und B12 in B1 für Δg_2 erhält (Kapitel 3.2.1, Gleichung 17):

$$\Delta g_2 = \frac{\frac{17}{128}A^4 + \frac{1}{8}C^4 + \frac{1}{128}D^4 + \frac{1}{2}A^2B^2 + \frac{9}{64}A^2D^2 + 2B^2C^2 + \frac{1}{2}B^2D^2 + \frac{1}{4}C^2D^2 + \frac{1}{2}A^3B + \frac{1}{2}ABC^2 + \frac{1}{2}ABD^2}{\left(\frac{3}{8}A^2 + B^2 + \frac{1}{2}C^2 + \frac{1}{8}D^2 + AB\right)^2} \quad (B13)$$

LITERATUR

- 1: I. Langmuir: *J. Chem. Soc.*, **39**, 1848 (1917)
- 2: K. A. Blodgett: *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935)
- 3: H. Möhwald: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 441 (1990)
- 4: H. M. McConnell: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 171 (1991)
- 5: C. M. Knobler, R. C. Desai: *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **43**, 207 (1992)
- 6: D. G. Dervichian: *J. Chem. Phys.*, **7**, 931 (1939)
- 7: W. B. Hardy: *Proc. Roy. Soc. A.*, **86**, 321 (1912)
- 8: H. Devaux: *Smithsonian Inst. Ann. Rep.*, 261 (1913)
- 9: G. W. Gray, J. W. Goodby: *Smectic Liquid Crystals: Textures and Structures*, Singapore: World Sci. (1988)
- 10: J. D. Brock, R. J. Birgenau, J. D. Litster, A. Aharony: *Phys. Today*, **42**, 52 (1989)
- 11: W. D. Harkins, T. F. Young, E. Boyd: *J. Chem. Phys.*, **8**, 954 (1940)
- 12: W. D. Harkins, L. E. Copeland: *J. Chem. Phys.*, **10**, 272 (1942)
- 13: M. Lösche, E. Sackmann, H. Möhwald: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **87**, 848 (1983)
- 14: H. M. McConnell, L. K. Tann, R. M. Weiss: *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, **81**, 3249 (1984); R. M. Weiss, H. M. McConnell: *Nature*, **310**, 47 (1984); H. E. Gaub, V. T. Moy, H. M. McConnell: *J. Phys. Chem.*, **90**, 1721 (1986)
- 15: B. Moore, Ch. M. Knobler, D. Brossetan F. Rondelez: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **82**, 1753 (1986); F. Rondelez, K. A. Suresh: *Physics of Amphiphilic Layers*, ed. J. Meunier, D. Langevin, N. Boccara (Springer, Berlin, 1987), Seite 20
- 16: S. Hénon, J. Meunier: *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 936 (1991)
- 17: D. Hömig, D. Möbius: *J. Phys. Chem.*, **95**, 4590 (1991)

- 18: S. Hénon, J. Meunier: *J. Chem. Phys.*, **98**, 9148 (1993)
- 19: M. L. Schlossman, P. S. Pershan: *Light Scattering by Liquid Surfaces*, ed. D. Langevin, p. 365. New York: Dekker (1992)
- 20: J. Als-Nielsen, H. Möhwald: *Handbook on Synchrotron Radiation*, ed. S. Ebashi, E. Rubenstein, M. Koch, p. 4. 1. Amsterdam, North-Holland (1989)
- 21: R. M. Kenn, C. Böhm, A. M. Bibo, I. R. Peterson, H. Möhwald, J. Als-Nielsen, K. Kjaer: *J. Phys. Chem.*, **95**, 2092 (1991)
- 22: B. Lin, M. C. Shih, T. M. Bohanon, G. E. Ice, P. Dutta: *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 191 (1990)
- 23: M. C. Shih, T. M. Bohanon, J. M. Mikrut, P. Zschack, P. Dutta: *Phys. Rev. A.*, **45**, 5734 (1992)
- 24: S. W. Barton, B. N. Thomas, E. B. Flom, St. A. Rice, B. Lin, J. B. Peng, J. B. Ketterson, P. Dutta: *J. Chem. Phys.*, **89**, 2257 (1988)
- 25: M. L. Schlossman, D. K. Schwarz, P. S. Pershan, E. H. Kawamoto, G. J. Kellogg, S. Lee: *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1599 (1991)
- 26: B. J. A. Zielinska, D. Bedeaux, J. Vliegler: *Physica*, **107 A**, 91 (1981)
- 27: D. Beaglehole: *Physica*, **100 B**, 163 (1980)
- 28: H. Bercegol, F. Gallet, D. Langevin, J. Meunier: *J. Phys. (France)*, **50**, 2227 (1989)
- 29: D. W. Berreman: *J. Opt. Soc. Am.*, **62**, 502 (1972)
- 30: J. Wilhelmy: *Ann. Physik*, **119**, 177 (1863)
- 31: A. M. Bibo, C. M. Knobler, I. R. Peterson: *J. Phys. Chem.*, **95**, 5591 (1991)
- 32: I. R. Peterson, V. Brzezinski, R. M. Kenn, R. Steitz: *Langmuir*, **8**, 2995 (1992)
- 33: I. R. Peterson, R. M. Kenn: *Langmuir*, **10**, 4645 (1994)
- 34: G. A. Overbeck, D. Möbius: *Langmuir*, **9**, 555 (1993)
- 35: M. C. Shih, M. K. Durbin, A. Malik, P. Zschack, P. Dutta: *J. Chem. Phys.*, **97**, 4485 (1992)
- 36: G. A. Lawrie, G. T. Barnes: *J. Colloid Interface Sci.*, **162**, 36 (1994)

- 37: M. Lundquist: *Chem. Scr.*, **1**, 197 (1971)
- 38: E. Stenhagen: in *Determination of Organic Structures by Physical Methods*, Herausgeber: E. A. Braude, F. C. Nachod (Academic, New York, 1955)
- 39: W. J. Foster, M. C. Shih, P. S. Pershan: *J. Chem. Phys.*, **105**, 3303 (1996)
- 40: M. Lundquist: *Chem. Scr.*, **1**, 5 (1971)
- 41: A. E. Alexander, J. H. Schulman: *Proc. R. Soc. London, Sec. A*, **161**, 115 (1937)
- 42: E. Teer, C. M. Knobler, C. Lautz, J. Kildea, Th. M. Fischer: *J. Chem. Phys.*, **106**, 1913 (1997)
- 43: B. Fischer, M.-W. Tsao, J. Ruiz-Garcia, Th. M. Fischer, D. K. Schwarz, C. M. Knobler: *J. Phys. Chem.*, **98**, 7430 (1994)
- 44: V. M. Kaganer, I. R. Peterson, R. M. Kenn, M. C. Shih, M. Durbin, P. Dutta: *J. Chem. Phys.*, **102**, 9412 (1995)
- 45: V. M. Kaganer, E. B. Loginov: *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2599 (1993); *Phys. Rev. E*, **51**, 2237 (1995)
- 46: P. Tippmann-Krayer, H. Möhwald: *Langmuir*, **7**, 2303 (1991)
- 47: M. K. Durbin, A. Malik, R. Ghaskadvi, M. C. Shih, P. Zschack, P. Dutta: *J. Phys. Chem.*, **98**, 1753 (1994)
- 48: M. C. Shih, M. K. Durbin, A. Malik, P. Zschack, P. Dutta: *J. Chem. Phys.*, **101**, 9132 (1994)
- 49: V. M. Kaganer, M. A. Osipov, I. R. Peterson: *J. Chem. Phys.*, **98**, 3512 (1993)
- 50: A. Gericke, H. Hühnerfuss: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 641 (1995); *Langmuir*, **11**, 225 (1995)
- 51: M. K. Durbin, A. Malik, A. G. Richter, R. Ghastkadvi, T. Gog, P. Dutta: *J. Chem. Phys.*, **106**, 8216 (1997)
- 52: J. V. Selinger, D. R. Nelson: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 416 (1988); *Phys. Rev. A*, **39**, 3135 (1989)
- 53: I. R. Peterson, R. M. Kenn, A. Goudot, P. Fontaine, F. Rondelez, W. G. Bouwman, K. Kjaer: *Phys. Rev. Lett.*, **E 53**, 667 (1996)

- 54: X. Qiu, J. Ruiz-Garcia, C. M. Knobler: *Interface dynamics and growth*, herausgegeben durch K. S. Liang, M. P. Anderson, R. F. Bruinsma, G. Scoles, Materials Research Society, Pittsburgh, Seite 263 (1992)
- 55: S. Rivière, S. Henon, J. Meunier, D. K. Schwarz, M.-W. Tsao, C. M. Knobler: *J. Chem. Phys.*, **101**, 10045 (1994)
- 56: D. Berreman: *J. Opt. Soc. Am.*, **62**, 502 (1972)
- 57: M. Paudler, J. Ruths, H. Riegler: *Langmuir*, **8**, 184 (1992)
- 58: Th. M. Fischer, R. F. Bruinsma, C. M. Knobler: *Phys. Rev. E*, **50**, 413 (1994)
- 59: D. Jacquemain, S. G. Wolf, F. Leveiller, M. Deutsch, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 130 (1992)
- 60: J. Als-Nielsen, D. Jacquemain, K. Kjaer, M. Lahav, F. Leveiller, L. Leiserowitz: *Phys. Rep.*, **246**, 251 (1994)
- 61: J. Als-Nielsen, K. Kjaer: in *Phase Transitions in Soft Condensed Matter*, herausgegeben von T. Riste und D. Sherrington (Plenum Press, New York), Seite 113
- 62: D. Vaknin, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lösche: *Biophys. J.*, **59**, 1325 (1991)
- 63: K. Hosoi, T. Ishikawa, A. Tomioka, K. Miyano: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L 135 (1993)
- 64: M.-W. Tsao, Th. M. Fischer, C. M. Knobler: *Langmuir*, **11**, 3184 (1995)
- 65: W. D. Harkins, G. E. Boyd: *J. Chem. Phys.*, **10**, 357 (1942)
- 66: G. A. Overbeck, D. Hönig, D. Möbius: *Langmuir*, **9**, 555 (1993)
- 67: G. H. Vineyard: *Phys. Rev. B*, **26**, 4146 (1982)
- 68: K. Kjaer: *Physica B*, **198**, 100 (1994)
- 69: V. L. Ginzburg: *Sov. Phys. Solid State*, **2**, 1824 (1960)
- 70: J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, M. E. J. Newman: *The Theory of Critical Phenomena* (Oxford Science, Oxford, 1992), Seite 246 ff.
- 71: H.-G. Elias: *An Introduction to Polymer Science*, VCH-Verlag, Weinheim (1997)

- 72: W.-K. Lu, R. L. Elsenbaumer, B. Wessling: *Synth. Met.*, **69**, 197 (1995)
- 73: T. Miyasaka, K. Koyama, T. Watanabe: *Chem. Letters*, 627 (1990)
- 74: R. C. Haddon, R. A. Lamola: *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, **82**, 1874 (1985)
- 75: E. Punkka, M. F. Rubner: *Thin Solid Films*, **217**, 117 (1992)
- 76: D. D. Bradley: *Synth. Met.*, **54**, 401 (1993)
- 77: D. M. Mohilner, R. N. Adams, W. J. Argersinger: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3618 (1962)
- 78: E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapowski, C. Tsintavis: *Synth. Met.*, **36**, 139 (1990)
- 79: J. f. Rusling, S. L. Suib: *Adv. Mater.*, **6**, 922 (1994)
- 80: A. G. MacDiarmid: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 173 (1985)
- 81: A. Pron, F. Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein: *Synth. Met.*, **24**, 193 (1988)
- 82: H. Yang, B. J. Bard: *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 423 (1992)
- 83: F. Wudl, R. O. Angus jr., F. L. Lu, P. M. Allemand, D. J. Vachon, M. Nowak, Z. X. Liu, A. J. Heeger: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3677 (1987)
- 84: R. J. Cushman, P. M. McManus, S. J. Yang: *J. Electroanal. Chem.*, **291**, 335 (1986)
- 85: W. W. Focke, G. E. Wnek, Y. J. Wei: *J. Phys. Chem.*, **91**, 5813 (1987)
- 86: A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, N. L. D. Somasiri, A. J. Epstein: In *Conducting Polymers*, herausgegeben von L. Alcacer, D. Reidel: Dordrecht (1987), Seite 105
- 87: G. E. Wnek: *Polym. Prep.*, **27**, 277 (1986)
- 88: M. Leclerc, J. Guay, L. Dao: *Macromolecules*, **22**, 649 (1989)
- 89: R. Botalia, R. Stern, C. Batich, R. J. Duran: *J. Polym. Chem. Ed.*, **31**, 2123 (1993)
- 90: V. Hartmann, C. Lautz, Th. M. Fischer, M. Lösche: *Macromolecules*, eingereicht (1998)
- 91: J. Billard: *Universität Paris* (1966)
- 92: S. Teitler, B. Hennis: *J. Opt. Soc. Am.*, **60**, 830 (1970)

- 93: D. W. Berreman, T. J. Scheffer: *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 577 (1970)
- 94: M. Born, E. Wolf: *Principles of Optics*, (Pergamon, New York, 1970), Kap. 10, Seite 51 ff.
- 95: I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, H. Mühlig: *Taschenbuch der Mathematik*, 3. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Seite 975 ff
1. M. Baur, T. Köhler, C. Lantz, K. Strupis, M. Schürzberg, F. Hübner, *Inc. J. Mater. Spec. Las. Phys.*, **153**, 6 (1995)
2. E. Teer, C. M. Knobler, C. Lantz, S. Wurlitzer, J. Köhler, Th. M. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **106**, 1913 (1997)
3. C. Lantz, J. Köhler, Th. M. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **106**, 3468 (1997)
4. C. Lantz, Th. M. Fischer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995)
5. C. Lantz, Th. M. Fischer, *J. Phys. Chem.*, **101**, 8790 (1997)
6. C. Lantz, Th. M. Fischer, *MSC*, **CB**, 271 (1997)
7. E. Teer, Th. M. Fischer, M. Weygand, M. Lischke, P. B. Howes, S. Kwon, *J. Chem. Phys.*, **108**, 4645 (1998)
8. B. Eby, B. Gumbert, D. Stamm, U. Mynati, Th. M. Fischer, C. Lantz, H. Auldberg, B. Vogel, W. A. Harrison, *C. Duhalde Science*, **180**, 275 (1998)
9. V. Birkholz, C. Lantz, Th. M. Fischer, M. Lischke, *Microchimica Acta*, eingereicht (1998)
10. C. Lantz, Th. M. Fischer, *J. Europ. Phys.*, eingereicht (1998)
11. S. Wurlitzer, C. Lantz, Th. M. Fischer, *Phys. Rev. Lett.*, eingereicht (1998)

Ergebnisse dieser Arbeit wurden auf deutschen und internationalen Tagungen durch 10 Poster und 7 Vorträge präsentiert

EIGENE VERÖFFENTLICHUNGEN

1. U. Bahr, U. Röhling, C. Lautz, K. Strupat, M. Schürenberg, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.*, **153**, 9 (1995)
2. E. Teer, C. M. Knobler, C. Lautz, S. Wurlitzer, J. Kildea, Th. M. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **106**, 1913 (1997)
3. C. Lautz, J. Kildea, Th. M. Fischer, *J. Chem. Phys.* **106**, 7448 (1997)
4. C. Lautz, Th. M. Fischer, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997)
5. C. Lautz, Th. M. Fischer, *J. Phys. Chem.* **101**, 8790 (1997)
6. C. Lautz, Th. M. Fischer, *MSC*, **C5**, 271 (1997)
7. C. Lautz, Th. M. Fischer, M. Weygand, M. Lösche, P. B. Howes, K. Kjaer, *J. Chem. Phys.*, **108**, 4640 (1998)
8. M. Liley, D. Gourdon, D. Stamou, U. Meseth, Th. M. Fischer, C. Lautz, H. Stahlberg, H. Vogel, N. A. Burnham, C. Duschl, *Science*, **280**, 273 (1998)
9. V. Hartmann, C. Lautz, Th. M. Fischer, M. Lösche, *Macromolecules*, eingereicht (1998)
10. C. Lautz, Th. M. Fischer, *J. Europ. Phys.*, eingereicht (1998)
11. S. Wurlitzer, C. Lautz, Th. M. Fischer, *Phys. Rev. Lett.*, eingereicht (1998)

Ergebnisse dieser Arbeit wurden auf deutschen und internationalen Tagungen durch 10 Poster und 7 Vorträge präsentiert.

DANKSAGUNG

- Angefertigt wurde die Arbeit in der Abteilung von Herrn Prof. Dr. F. Kremer, dem ich herzlich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und die Finanzierung meiner Kalifornien-Reise danke.
- Betreut wurde die Arbeit von Dr. Th. M. Fischer. Ihm danke ich für die interessante Themenstellung, die intensive Betreuung, die effektive und sehr angenehme Zusammenarbeit und für die zahlreichen Diskussionen, die mir immer ein Stück weiter geholfen haben. Bedanken möchte ich mich bei ihm außerdem dafür, daß er mir, trotz knapper Geldmittel, ermöglicht hat, an vielen Tagungen teilzunehmen. Vielen Dank auch für die schönen Stunden in Zwenkau.
- Einige Ergebnisse der Arbeit entstanden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. M. Lösche. Ihm möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die anregenden Diskussionen und für die interessante Woche in Kalifornien danken.
- Mein ganz besonderer Dank gilt den Lösche-Buben Manfred, Markus, Volker und Peter für die freundschaftliche Zusammenarbeit, die ich nicht missen möchte, für ihre Unterstützung in vielen experimentellen Bereichen, für ihre Nachsicht, wenn ich mal wieder etwas gelautz habe und für die vielen außerphysikalischen Aktivitäten im Faß, Capitol usw.
- Herrn Kretzschmar und seinen MitarbeiterInnen in der feinmechanischen Werkstatt danke ich für die schnelle und präzise Anfertigung feinmechanischer Komponenten. Der Firma LES danke ich für die schnellen und günstigen Reparaturen meines ewig kränkelnden Argonlasers.
- Vielen Dank an Frau I. Grünwald, Birgit, Manfred, André und Volker für das Korrekturlesen der Arbeit.
- Ganz besonders möchte ich mich bei meinen lieben Eltern für die seelische und finanzielle Unterstützung bedanken; insbesondere dafür, daß sie mir so viel „Fun“ ermöglicht haben.

LEBENS LAUF

Name: Carsten Lautz

Geburtsdatum: 16.12.1967

Geburtsort: Hiltrup jetzt Münster

Familienstand: ledig

Schule: Sommer 1975 - Sommer 1979: Dietrich-Bonhoefer-Grundschule

Sommer 1979 - Sommer 1989: Gymnasium Paulinum

Studium: WS 89/90 - SS 95: Physik-Diplom an der WWU Münster

Promotion: seit Dezember 1995 an der Universität Leipzig, Abt. PAF

Tätigkeiten neben dem Studium: Werkstudent im Sicherheitsbereich der Stadtsparkasse Münster in den Semesterferien 1989 - 1994

Tätigkeiten neben der Promotion: Finanzen und Logistik bei der internationalen Tagung PAT 97, Mitorganisator der DPG-Tagung 1999 in Leipzig.

SELBSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt zu haben. Ich habe keine anderen als die im Schriftenverzeichnis angeführten Quellen benutzt und sämtliche Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen wurden, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, als solche kenntlich gemacht. Ebenfalls sind alle von anderen Personen bereitgestellten Materialien oder erbrachten Dienstleistungen als solche gekennzeichnet.

Leipzig, 05.05.1998

A handwritten signature in black ink, consisting of the letters 'C', 'L', and 'F' in a stylized, cursive script.

Carsten Lautz