

Aus dem Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung

Rheologie und Benetzung in Langmuir-Filmen auf Mikrometerskala

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin Physik der kondensierten Materie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Potsdam

von

Paul Steffen

geboren am 24.01.68 in Bitburg

Potsdam, November 2001

1	Einleitung	3
2	System und Apparatur	5
2.1	Monolagen an der Wasser/Luft-Grenzfläche.....	5
2.2	Mikroskopie und Laserheizung an der Wasser/Luft-Grenzfläche.....	9
2.3	Mikromanipulationen mittels optischer Pinzette.....	15
2.3.1	Physikalische Grundlagen.....	15
2.3.2	Praktische Durchführung der Mikromanipulationen.....	18
3	Oberflächenscherviskositäten	21
3.1	Hydrodynamik an der Wasser/Luft-Grenzfläche.....	22
3.1.1	Grundlagen und Subphasenhydrodynamik.....	22
3.1.2	Monolayer ohne Subphasenankopplung.....	25
3.1.3	Kopplung von Monolayer und Subphase.....	29
3.2	Stearinsäuremethylester: LE-Phase.....	34
3.2.1	Einleitung.....	34
3.2.2	Experimente und Ergebnisse.....	34
3.2.3	Diskussion.....	36
3.2.4	Zusammenfassung.....	37
3.2.5	Anhang zu Kap. 3.2.....	38
3.3	Stearinsäuremethylester: LC-Phase.....	40
3.3.1	Einleitung.....	40
3.3.2	Experimente und Ergebnisse.....	41
3.3.3	Diskussion.....	44
3.4	Polyisoprensulfonate.....	46
3.4.1	Einleitung.....	46
3.4.2	Experimente und Ergebnisse.....	47
3.4.3	Diskussion.....	50
3.4.4	Zusammenfassung.....	52
4	Benetzung	53
4.1	Grundlagen.....	54
4.1.1	Allgemeines.....	54
4.1.2	Spezialfall: Langmuir-Filme.....	58

4.2	Dipolare Wechselwirkung in Langmuir-Filmen.....	61
4.2.1	Dipolare Schichten.....	61
4.2.2	Dipolare Selbstwechselwirkung.....	66
4.3	Phasenverhalten von Stearinsäuremethylester.....	70
4.4	Oberflächenpotentiale.....	72
4.5	Gleichgewichtsform partiell benetzender Tropfen.....	75
4.6	Spreitkinetiken.....	79
4.7	Kreiskappennäherung.....	84
4.8	Experimente im Vergleich mit dem Kreiskappenmodell.....	90
4.8.1	Flächenabhängiger Kontaktwinkel von Gastropfen.....	90
4.8.2	Flächenabhängiger Kontaktwinkel von LE-Tropfen.....	92
4.8.3	LE-Tropfen – Kontaktwinkelinstabilität.....	94
4.9	Anhang zu Kap. 4.2.1.....	97
5	Zusammenfassung.....	99
5.1	Oberflächenscherviskositäten.....	99
5.2	Benetzung.....	101
6	Ausblick.....	102
6.1	Oberflächenscherviskositäten.....	102
6.2	Benetzung.....	103
7	Literaturverweise.....	104
8	Publikationen.....	113

1 Einleitung

Seit etwa einem Jahrhundert untersucht man monomolekular dünne Filme an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Sie werden als Langmuir-Filme bezeichnet und bestehen aus amphiphilen Molekülen, die einen polaren hydrophilen Kopf und eine unpolare hydrophobe Molekülkette besitzen, wodurch sie an die Grenzfläche fixiert sind. Je nach der eingestellten Temperatur, der Fläche pro Molekül und dem gewählten Amphiphil bilden sich analog zum Dreidimensionalen gasförmige, flüssige, hexatische und kristalline Phasen aus. Daneben werden weitere Ordnungsphänomene beobachtet, die sich aus den möglichen Arrangements der Moleküle an der Wasser/Luft-Grenzfläche ergeben. Langmuir-Filme sind experimentell leicht zugänglich und dienen als Modellsysteme in Medizin und Biologie. Lebende Zellmembranen werden durch Lipid-Bilayer aufgebaut, deren Verhalten dem von Lipidmonoschichten ähnlich ist. Auch sind Langmuir-Filme mittels der Langmuir-Blodgett Technik auf feste Oberflächen übertragbar und ermöglichen das kontrollierte Aufbringen dünner Schichten.

In dieser Arbeit werden die rheologischen Eigenschaften und das Benetzungsverhalten von Langmuir-Monolayern auf Mikrometerskala untersucht. In Kap. 2 sind die eingesetzten experimentellen Techniken beschrieben. Die Filme werden mittels Fluoreszenzmikroskopie beobachtet und zur Herstellung kontrollierter Bedingungen simultan mit optischen Pinzetten manipuliert.

In Kap. 3 werden die rheologischen Eigenschaften von Stearinsäuremethylester- und Polyisoprenulfonatfilmen untersucht. Es geht hierbei um die Bestimmung von Oberflächenviskositäten, dem zweidimensionalen Analogon zur Viskosität. Im Koexistenzgebiet flüssig expandierter Phase (LE) und flüssig kondensierter Phase (LC) von Stearinsäuremethylester wird die Oberflächenviskosität beider Phasen untersucht. In Polyisoprenulfonatfilmen wird die Oberflächenviskosität als Funktion des Oberflächendrucks bestimmt.

In Kap. 4 wird Benetzung in Monolayern aus Stearinsäuremethylester im Dreiphasengebiet LC/LE/Gas untersucht. Tropfen aus LE-Phase oder Gasphase können die LC-Phase partiell oder vollständig benetzen. Aufgrund der asymmetrischen Ausrichtung der Moleküle an der Grenzfläche entsteht ein Oberflächenpotential und daher elektrostatische Felder, welche oberhalb der Wasseroberfläche nicht abgeschirmt werden. Hieraus ergeben sich langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen, die bei Koexistenz mehrerer Phasen mit

2 System und Apparatur

Zunächst wird ein kurzer Überblick über Langmuir-Filme und die verschiedenen Methoden zu ihrer Untersuchung gegeben. Danach wird auf die in dieser Arbeit benutzten Methoden eingegangen. Es handelt sich um Fluoreszenzmikroskopie, kombiniert mit einem vertikalen, auf die Wasseroberfläche fokussierten Laserstrahl. Die Anordnung wurde von Dr. Stefan Wurlitzer aufgebaut. Mit dem fokussierten Laserstrahl ist es möglich, Kräfte auf Silikakugeln in der Größenordnung von Mikrometern auszuüben und sie gegen die Monolayerströmung zu bewegen. Diese in Kap. 3 eingesetzte Technik wird als optische Pinzette bezeichnet und in Kap. 2.3 erläutert.

2.1 Monolagen an der Wasser/Luft-Grenzfläche

Die ersten Untersuchungen monomolekularer Filme an der Wasser/Luft-Grenzfläche fanden bereits vor ca. 100 Jahren statt. Derartige Filme bestehen aus amphiphilen Molekülen, die aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil aufgebaut sind. Der hydrophile Teil befindet sich unter der Wasseroberfläche, der hydrophobe darüber. Der prinzipielle Aufbau der bei diesen Untersuchungen eingesetzten Filmwaagen und die grundlegende Physik dazu finden sich bei Adamson² und bei Roberts³. Im folgenden wird eine kurze Übersicht der wichtigsten Untersuchungsmethoden gegeben.

In den Pionierarbeiten wurde zunächst einmal das Absinken der Oberflächenspannung registriert, welches bei steigender Konzentration der Amphiphile auftritt. Die Differenz zwischen der Oberflächenspannung σ_0 einer reinen Wasseroberfläche und der einer mit Molekülen besetzten Oberfläche σ wird als Lateraldruck mit dem Symbol $\pi := \sigma_0 - \sigma$ bezeichnet und in [mN/m] angegeben. Die Oberflächenspannung und damit der Lateraldruck werden aus der Kraft ermittelt, die ein vollständig benetzter Gegenstand aufgrund der Oberflächenspannung erfährt. Der grundsätzliche Aufbau einer Filmwaage ist in Abb. 1 skizziert. Die Konzentration der Amphiphile an der Wasser/Luft-Grenzfläche wird durch die Menge der in einer Lösung gespreiteten Moleküle und durch die dem Film zur Verfügung gestellte Fläche, welche durch die Stellung der Barriere reguliert wird, eingestellt. Der Lateraldruck als Funktion der Fläche pro Molekül (A_{mol}) bei konstanter Temperatur wird analog zum Dreidimensionalen als Isotherme bezeichnet. In Abb. 2 und Abb. 3 sind die Isothermen der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen abgebildet. Es wurden Stearin-

säuremethylester (Fa. Sigma Aldrich GmbH Katalog Nummer S 5371) mit einer garantierten Reinheit von 99 % und Polyisoprensulphonate verwendet, die von Herrn Dr. Goedel (zur Zeit Privatdozent in Ulm) zur Verfügung gestellt wurden.

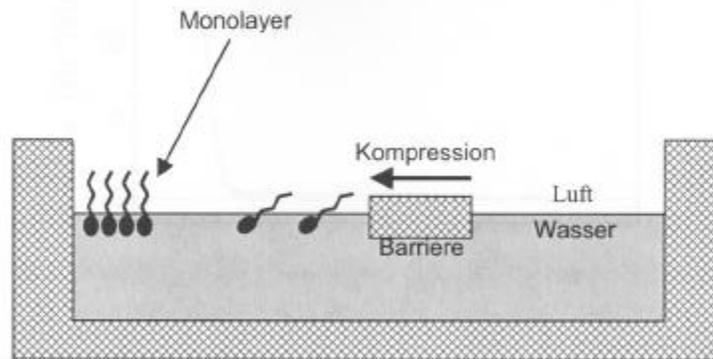


Abb. 1: Schematischer Aufbau einer Filmwaage

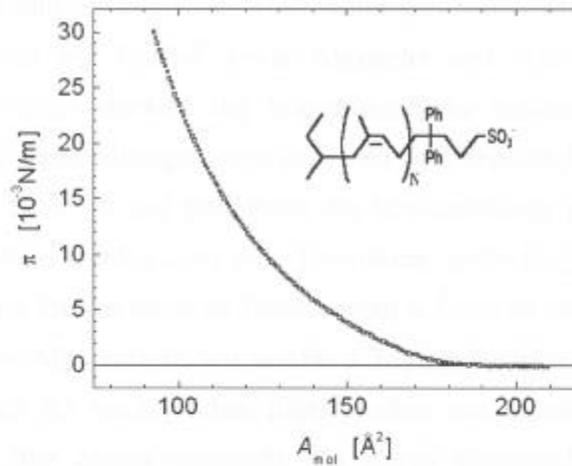


Abb. 2: Die Isotherme eines in dieser Arbeit untersuchten Polyisoprensulphonats mit dem Polymerisationsgrad $N = 140$ bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$. Entnommen aus Heger und Goedel⁴.

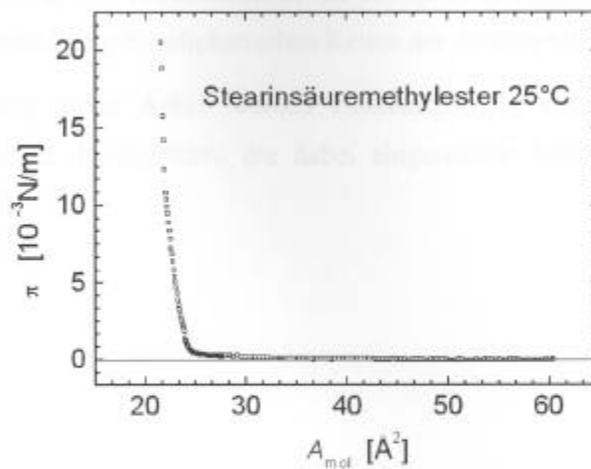


Abb. 3: Stearinsäuremethylester-Isotherme

Aufgrund der asymmetrischen Ausrichtung der amphiphilen Moleküle an der Grenzfläche (polare Kopfgruppe in der Subphase und unpolare Kette nach oben) entsteht zwischen der Ober- und der Unterseite der Amphiphile oft eine Potentialdifferenz, die als *Oberflächenpotential* ΔV bekannt ist. Die ersten Untersuchungen hierzu wurden bereits in den 30er Jahren von Harkins und Fischer⁵ sowie Alexander und Schulman⁶ durchgeführt. Die elektrostatischen Felder oberhalb der Wasseroberfläche werden nicht abgeschirmt, die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Dipolen fällt daher nicht exponentiell, sondern $\sim 1/r^3$ ab und beeinflusst die Strukturbildung in Langmuir-Filmen. Bei Zweiphasenkoexistenz werden unter ihrer Einwirkung große Einphasengebiete energetisch ungünstig. Eine der Phasen bricht in Einzeltropfen auf und es entstehen Strukturen in der Größenordnung von Mikrometern, wie in Abb. 5. In Kap. 4 wird auf diese Phänomene näher eingegangen. Auch die rheologischen Eigenschaften von Langmuir-Monolayern werden bereits seit den 30er Jahren untersucht. Da hierzu theoretische Vorüberlegungen zur Hydrodynamik sinnvoll sind, wird darauf in Kap. 3.1.3 eingegangen.

Neben diesen „klassischen“ Methoden sind in den letzten 20 Jahren weitere hinzugekommen, die über die Struktur von Langmuir-Filmen auf atomarer Längenskala Aufschluss geben und die Existenz einer Fülle von Phasen in Langmuir-Filmen aufdeckten⁷. Es handelt sich hierbei um den Einsatz von Röntgenstreuung bzw. Neutronenstreuung und -Reflektion, sowie um IR-Spektroskopie. Die kleine Wellenlänge von Neutronen und Röntgenstrahlen erlaubt die detaillierte Bestimmung der vorliegenden zweidimensionalen Gitter sowie der

Positionsordnung der einzelnen Moleküle und die Bestimmung von Tiltwinkeln. Die Frequenzverschiebung von Resonanzen in der IR-Spektroskopie erlaubt Rückschlüsse auf die Konformationsordnung der aliphatischen Ketten der Amphiphile.

Im Zusammenhang dieser Arbeit werden Untersuchungen auf einer Längenskala von einigen Mikrometern durchgeführt, die dabei eingesetzten Methoden sind im nächsten Kapitel dargestellt.

2.2 Mikroskopie und Laserheizung an der Wasser/Luft-Grenzfläche

Bereits die ersten Untersuchungen an Langmuir-Filmen mittels Isothermen gaben Anlass zu Spekulationen über verschiedene Phasen analog zu dreidimensionalen Phasen. Diese konnte überzeugend belegt werden durch optische Untersuchungsmethoden, durch die es gelang, den Monolayer sichtbar zu machen. Bei einfacher Durchlichtmikroskopie wird kein Kontrast erreicht, da die Filme nur eine Dicke in der Größenordnung eines Nanometers besitzen.

Lösche, Sackmann und Möhwald⁸ sowie McConnell und von Tscherner⁹ gelang es Anfang der 80er Jahre, diese Schwierigkeiten zu überwinden, indem sie fluoreszierende Farbstoffe zu den Amphiphilen mischten. Durch Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge werden die Farbstoffe zur Ausstrahlung von Fluoreszenzlicht angeregt. Ein solcher Aufbau ist in Abb. 4 skizziert. Gebiete verschiedener Farbstoffdichte werden durch die Kamera als Regionen unterschiedlicher Helligkeit wiedergegeben. In Abb. 5 ist ein so erzielt Bild dargestellt. Zu sehen ist das Koexistenzgebiet flüssig kondensierter (LC) Phase, flüssig expandierter (LE) Phase und Gas eines Stearinsäuremethylesterfilms. Die Gasphase ist dunkel, die LE-Phase hell und die LC-Phase besitzt eine mittlere Helligkeit.

Auf den ersten Blick verwundert es, dass die dichtere LC-Phase dunkler erscheint als die LE-Phase. Die Ursache liegt darin, dass der Farbstoff aufgrund seiner anderen chemischen Struktur schlecht in höher geordnete Phasen eingebunden wird. In den in dieser Arbeit dargestellten Experimenten wurde der Farbstoff NBD-HDA (4-Hexadecylamino-7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol) der Fa. Molecular probes in einer Konzentration von 1 % verwendet. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Apparaturen wurde das anregende Licht oft nicht vertikal von oben, sondern, wie in Abb. 4 skizziert, schräg von der Seite eingestrahlt. Da die getilteten Moleküle nach verschiedenen Seiten hin geneigt sind, führt dies zu unterschiedlichen Helligkeiten innerhalb der LC-Phase (Die Richtung dieser Neigung wird auch als Azimutwinkel bezeichnet), die bei genauerem Hinsehen in Abb. 5 zu erkennen sind. Dies bewirkt unterschiedliche Winkel zwischen dem eingestrahlt Licht und der fluoreszierenden Gruppe an den NBD-HDA-Molekülen und führt damit zu Unterschieden in den Dipol-Übergangsmatrixelementen. Hierdurch wird die Effizienz des Farbstoffes und damit die lokale Intensität des Fluoreszenzbildes abhängig vom Azimutwinkel, es treten Kontraste *innerhalb* einer Phase auf. Diese 1986 eingeführte Technik¹⁰ wird polarisierte Fluoreszenzmikroskopie genannt. In dieser Arbeit wurde vorwiegend Fluoreszenzmikroskopie, polarisiert und unpolarisiert, verwendet.

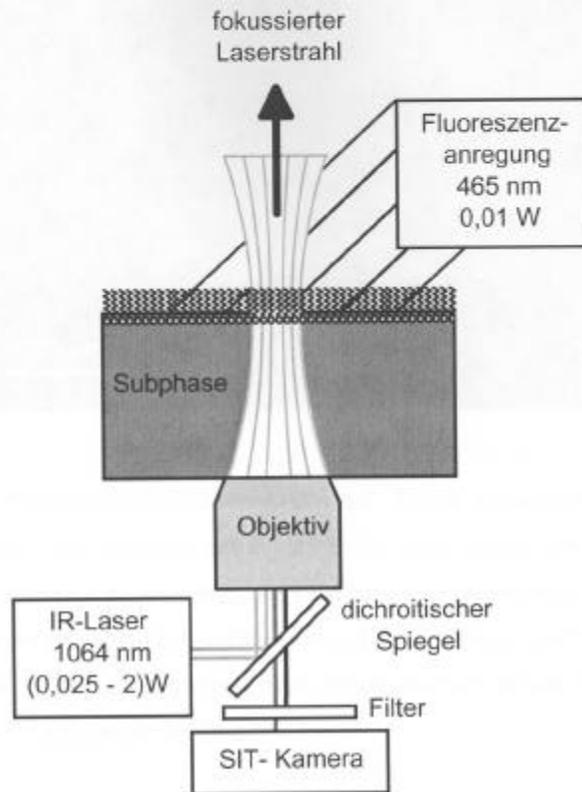


Abb. 4: Das Prinzip der Fluoreszenzmikroskopie an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Der Monolayer wird mit Licht bestrahlt, welches den dazugegebenen Farbstoff zum Leuchten bringt. Das Fluoreszenzlicht wird mit einer SIT-Kamera aufgenommen.

Der vertikale, auf die Wasser/Luft-Grenzfläche fokussierte, Laserstrahl kann einerseits zur punktuellen Heizung des Monolayers eingesetzt werden, andererseits als optische Pinzette, wie in Kap. 2.3 erläutert wird.

Weitere Kontraste können durch eine phasenabhängige Effizienz des verwendeten Farbstoffes entstehen. So ist in Abb. 5 die Gasphase wesentlich dunkler als die LE-Phase, obwohl die Dichteunterschiede zu gering sind, um einen derartig hohen Kontrast zu verursachen. Denkbar ist, dass dieser hohe Kontrast entweder durch eine verminderte relative Konzentration oder eben durch eine niedrigere Nachweiseffizienz des Farbstoffes in der Gasphase verursacht wird.

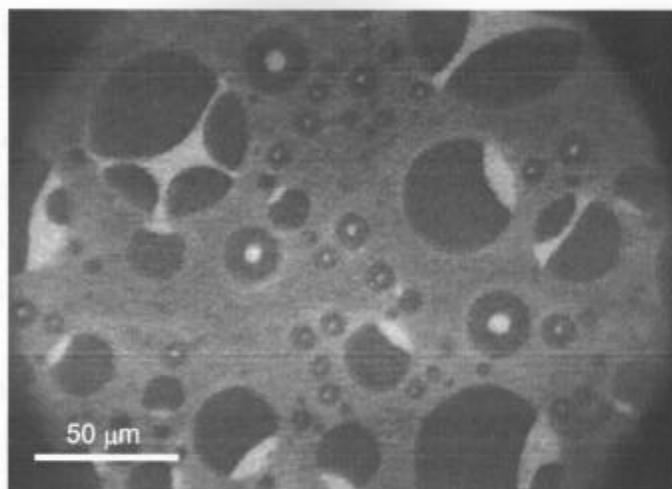


Abb. 5: Bild eines Stearinsäuremethylester-Films mit flüssig kondensierter Phase (LC), flüssig expandierter Phase (LE) und Gasphase bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ und einer Fläche pro Molekül von 28 \AA^2 . Der Fluoreszenzfarbstoff löst sich bevorzugt in der LE-Phase, die am hellsten erscheint. Die Gasphase erscheint aufgrund ihrer geringen Dichte als schwarz. Die LC-Phase besetzt Grauwerte dazwischen. Sie sind unterschiedlich, dies wird hervorgerufen durch unterschiedliche Tiltwinkel der Moleküle, vergleiche hierzu die Erläuterungen im Text.

Der grundlegende Aufbau, auf dem die eingesetzten Filmwaagen aufmontiert wurden, besteht aus einem Axiovert Mikroskop der Firma Zeiss. Die Fluoreszenzanregung erfolgte durch einen Argon-Ionenlaser auf der Linie von 465 nm und alternativ durch eine 50 W Quecksilberdampfhochdrucklampe. Bei den zum Teil hohen Temperaturen (bis 40°C) mussten Vorkehrungen getroffen werden, um die Folgen der dann zunehmenden Verdunstung von Wasser zu vermindern. Bei den Aufnahmen mit Beobachtung von oben wurde das Objektiv geheizt, um das Beschlagen zu verhindern. Bei Beobachtung von unten mit Immersionsobjektiven, die eine geringe Tiefenschärfe besitzen, musste aufgrund der Verdunstung die Höhe des Wasserspiegels ständig nachjustiert werden. Die Verdunstung wurde vermindert durch die Platzierung einer mit Indium-Zinnoxid (ITO) beschichteten Glasplatte dicht über den Monolayer. Hierdurch wurde auch die bei hohen Temperaturen zunehmende, durch Luftbewegungen bewirkte Konvektion des Monolayers vermindert.

Zusätzlich wurde ein auf die Grenzfläche fokussierter IR-Laserstrahl aus einem Nd-Yak Laser (1064 nm, Fa. Jenoptik) in den Strahlengang eingebracht. Vergleiche hierzu Abb. 4. Ein dichroitischer Spiegel blockte das IR-Licht vor der Kamera ab. Der Laserstrahl wurde

zum einen zur punktuellen Heizung des Monolayers eingesetzt, zum anderen als optische Pinzette, wie im nächsten Kapitel erläutert wird.

Neben der Fluoreszenzmikroskopie wird oft auch die Brewsterwinkelmikroskopie (BAM) eingesetzt. Sie benötigt nicht die Zugabe von Farbstoff, der eine Verunreinigung darstellt. Eingeführt wurde sie 1991 von Hönig und Möbius¹¹ und Henon und Meunier¹². Es wird die Tatsache ausgenutzt, dass Licht mit der Polarisationssebene senkrecht zur Wasseroberfläche (π -polarisiert) nicht reflektiert wird, falls man es unter einem geeigneten Winkel, dem Brewsterwinkel, auf die reine Wasseroberfläche einstrahlt. Durch die Anwesenheit eines Monolayers an der Wasser/Luft-Grenzfläche ist eine zusätzliche dünne Schicht vorhanden, die nach der Optik dünner Schichten¹³ zu Interferenzeffekten und zu Reflexionen führt, was eine Abbildung des Monolayers ermöglicht. Insbesondere getiltete Phasen werden hierdurch gut abgebildet, da die Helligkeit des Brewsterwinkelmikroskopbildes vom Azimutwinkel abhängt. Vergleiche hierzu Abb. 6 unten. Bei der Brewsterwinkelmikroskopie werden höhere Lichtleistungen benötigt, um zufriedenstellende Kontraste zu erreichen (50 mW statt 10 mW). Die höheren Lichtleistungen verursachen Artefakte durch das Aufheizen der Grenzfläche vor allem beim Beobachten von Phasenkoexistenzgebieten und dabei insbesondere von Niederdruckphasen. Bei Phasenkoexistenz weist die dichtere Phase (LE bei LE/Gas-Koexistenz, LC bei LC/LE-Koexistenz) im Bereich der aufheizenden Lichtquelle und damit im Blickfeld der Kamera einen niedrigeren Flächenanteil auf als in den übrigen Bereichen der Filmwaage.

In Abb. 6 sind Auswirkungen solcher Heizeffekte dargestellt. Sie werden dort künstlich hervorgerufen durch einen vertikal auf die Wasser/Luft-Grenzfläche fokussierten IR-Laser, wie er auch bei der optischen Pinzette eingesetzt wird. Oben sieht man das starke Wachstum der Gasphase im Phasenkoexistenzgebiet beim Einschalten des IR-Lasers im Fluoreszenzmikroskopiebild. Unten ist das sukzessive Aufschmelzen von Niedertemperaturphasen beim Intensivieren eines fokussierten Lasers im Brewsterwinkelmikroskopiebild zu sehen. Die entstehenden Modifikationen der Temperatur- und Druckverhältnisse sind quantitativ beschrieben bei Khattari¹⁴ und Wurlitzer¹⁵. Gerade im Niederdruckbereich werden durch diese Effekte beträchtliche Artefakte bei den Flächenanteilen der verschiedenen Phasen verursacht. Bei der Brewsterwinkelmikroskopie (IR-Laser strahlt vertikal von oben ein) konnte eine Erwärmung im Fokus des Lasers von 5 Kelvin pro Watt Laserleistung festgestellt werden. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau der optischen Pinzette, der im nächsten Kapitel erläutert wird, verläuft der Laser von unten nach oben. Es findet daher

keine Absorption des Lichts am Filmwaagenboden statt, so dass der genannte Wert eine obere Schranke für die Heizeffekte beim Einsatz der optischen Pinzette darstellt. Die Brewsterwinkelmikroskopie hat neben der größeren Heizeffekte den Nachteil, dass die Auflösung geringer ist, auch konnte mit dem Brewsterwinkel Aufbau keine funktionierende optische Pinzette realisiert werden, siehe hierzu Kap. 2.3. Daher wurde die Brewsterwinkelmikroskopie bei den weiteren Experimenten dieser Arbeit nicht verwendet.



Abb. 2.10: (a) Laserstrahl auf der Waage, (b) Laserstrahl auf der Waage, (c) Laserstrahl auf der Waage, (d) Laserstrahl auf der Waage, (e) Laserstrahl auf der Waage, (f) Laserstrahl auf der Waage.

Die Abbildung zeigt die Ausbreitung des Laserstrahls auf der Waage. In (a) ist der Laserstrahl als ein kleiner, heller Punkt auf der dunklen Waageoberfläche zu sehen. In den folgenden Bildern (b) bis (f) ist die Ausbreitung des Strahls zu beobachten, der sich von einem Punkt zu einer größeren, diffusen Fläche ausbreitet.

Die Abbildung zeigt die Ausbreitung des Laserstrahls auf der Waage. In (a) ist der Laserstrahl als ein kleiner, heller Punkt auf der dunklen Waageoberfläche zu sehen. In den folgenden Bildern (b) bis (f) ist die Ausbreitung des Strahls zu beobachten, der sich von einem Punkt zu einer größeren, diffusen Fläche ausbreitet.

Die Abbildung zeigt die Ausbreitung des Laserstrahls auf der Waage. In (a) ist der Laserstrahl als ein kleiner, heller Punkt auf der dunklen Waageoberfläche zu sehen. In den folgenden Bildern (b) bis (f) ist die Ausbreitung des Strahls zu beobachten, der sich von einem Punkt zu einer größeren, diffusen Fläche ausbreitet.

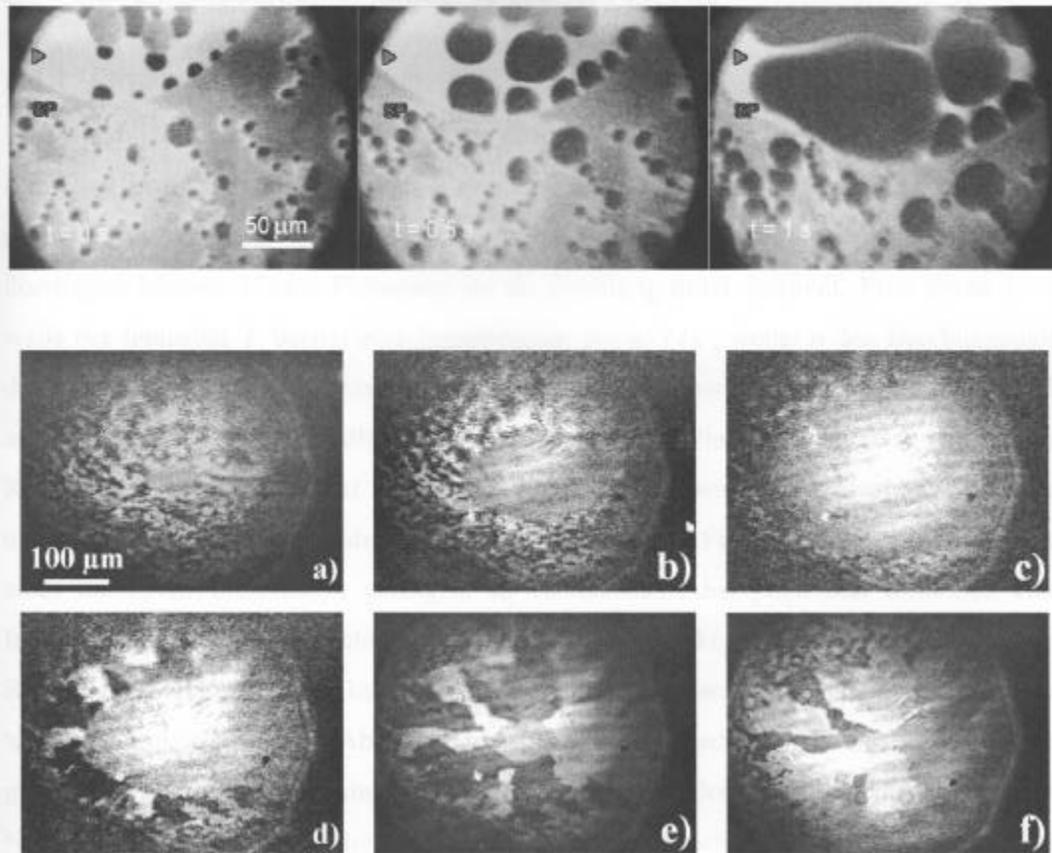


Abb. 6: Effekte lokalen Heizens mit einem IR-Laser

oben: Fluoreszenzmikroskopiebilder von Stearinsäuremethylester bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$. Zur Zeit $t = 0$ wird die lokale Laserheizung mit 0,4 Watt eingeschaltet. Die Gasbereiche (schwarz) dehnen sich aus ($t = 0 - 1$ s).

unten: in Bild a) BAM Aufnahme der L_2' Phase von Octadecanol bei $\vartheta = 3,8^\circ\text{C}$ und $\pi = 13,5$ mN/m. Die Helligkeitsunterschiede werden durch die unterschiedlichen Azimutwinkel der Moleküle verursacht, in der Mitte ist bereits ein kleiner, runder Bereich mit isotroper Helligkeit zu erkennen, der aufgrund lokaler Heizung erzeugt wird, hierbei handelt es sich um die ungetilgte LS – (ROT II) Phase.

Bild b) – c) die lokale Laserheizung wird sukzessive erhöht und die LS – (ROT II) Phase dehnt sich aus

Bild d) – f) die lokale Heizung wird vermindert, der Bereich der LS – (ROT II) Phase schrumpft und es entstehen wieder L_2' Domänen. Sie sind größer als die ursprünglichen L_2' Domänen, vergleiche hierzu Khattari¹⁴.

2.3 Mikromanipulationen mittels optischer Pinzette

2.3.1 Physikalische Grundlagen

Ein Überblick über die physikalischen Grundlagen und die verschiedenen Techniken optischer Pinzetten wird von Block¹⁶ gegeben. Seit langem ist bekannt, dass elektromagnetische Wellen einen Impuls besitzen und ihn durch Beugung auf materielle Körper übertragen können. Dieses Phänomen ist als Strahlungsdruck bekannt. Eine ebene Lichtwelle der Intensität I besitzt eine Impulsdichte $p = n \cdot I / c$, wobei n den Brechungsindex des umgebenden Mediums bezeichnet und c die Lichtgeschwindigkeit. Falls die Lichtwelle auf Objekte trifft, die wesentlich größer sind als die Wellenlänge, so lässt sich dies im Rahmen der Strahlenoptik auf elementare Weise beschreiben. Durch Brechung, Reflexion und Absorption wird der Impuls auf die Materie übertragen. Falls die Objekte in den Bereich eines intensiven Lichtstrahles gelangen, so verursachen Absorption und Reflexion einen Impuls parallel zur Strahlrichtung. Die Brechung bewirkt hauptsächlich eine Kraft in Richtung des Gradienten der Intensität, zieht die Objekte also in Bereiche höherer Strahlintensität, vergleiche hierzu Abb. 7. Unter geeigneten Bedingungen (starke Intensitätsgradienten, geeignete Brechungsindizes der Objekte) werden die Gradientenkräfte in der Nähe des Fokus größer als die Kräfte parallel zur Strahlrichtung und es werden optische Fallen, auch *optische Pinzetten* genannt, möglich.

Falls das Objekt wesentlich kleiner ist als die Wellenlänge, so wird es als Rayleigh-Partikel bezeichnet. Auch hier wirken Kräfte parallel zur Strahlrichtung. Das Licht wird durch den Partikel gestreut (Rayleigh-Streuung) und überträgt damit Impuls parallel zur Strahlrichtung auf diesen. Bei Gradienten der Lichtintensität entstehen weitere Kräfte, die das Objekt, falls es eine höhere Dielektrizitätskonstante besitzt als seine Umgebung, in Richtung des Intensitätsgradienten treiben. Sie sind analog zu den Kräften, die Dielektrika (mit höherer Dielektrizitätskonstante als ihre Umgebung) bzw. permanente und induzierte Dipole im Vakuum, in Richtung des Feldgradienten erfahren¹⁷. Unter geeigneten Bedingungen (starke Intensitätsgradienten, hohe Brechungsindizes der Objekte) ist es auch in diesem Regime möglich, optische Pinzetten, sogar mit Metallpartikeln¹⁸, zu realisieren.

Falls ein Objekt weder bedeutend größer als die Wellenlänge des Lichts ist (Strahlenoptik), noch bedeutend kleiner (Rayleigh-Partikel), so wird die theoretische Behandlung der Impulsübertragung auf das Objekt wesentlich schwieriger; die oben skizzierten vereinfachenden Betrachtungsweisen vermischen sich und die Berechnung wird kompliziert. Man

spricht bei diesem Problem von Mie-Streuung. Aufgrund von Interferenzeffekten treten dabei Mie-Resonanzen auf, die bei sehr geringen Veränderungen der Ausgangsparameter (etwa Kugelradien) große Unterschiede im übertragenen Impuls bewirken¹⁹. Aus physikalischen Gründen liegt der Arbeitsbereich der meisten optischen Fallen in diesem Regime. Falls quantitative Bestimmungen der optischen Haltekraft vonnöten sind, werden die entsprechenden Aufbauten in der Regel vorher experimentell geeicht. Rechnungen zu den Haltekraften wurden unter anderem von Wohland, Rosin, Stelzer²⁰ und neuerdings von White²¹ durchgeführt. Übereinstimmend wird berichtet, dass die lateralen Haltekraften (senkrecht zur Strahlrichtung) bedeutend höher sind als die longitudinalen Haltekraften (parallel zur Strahlrichtung). Die Differenzen zwischen Theorie und Experiment betragen nach wie vor mindestens 30 %. Zusätzlich zu den Schwierigkeiten der Theorie kommen noch die Abweichungen der Kugeln von der Idealform. Zu der komplexeren Geometrie einer optischen Pinzette an der Wasser/Luft-Grenzfläche (vergleiche Abb. 8), die in vorliegender Arbeit benutzt wird, sind bisher keine Rechnungen bekannt.

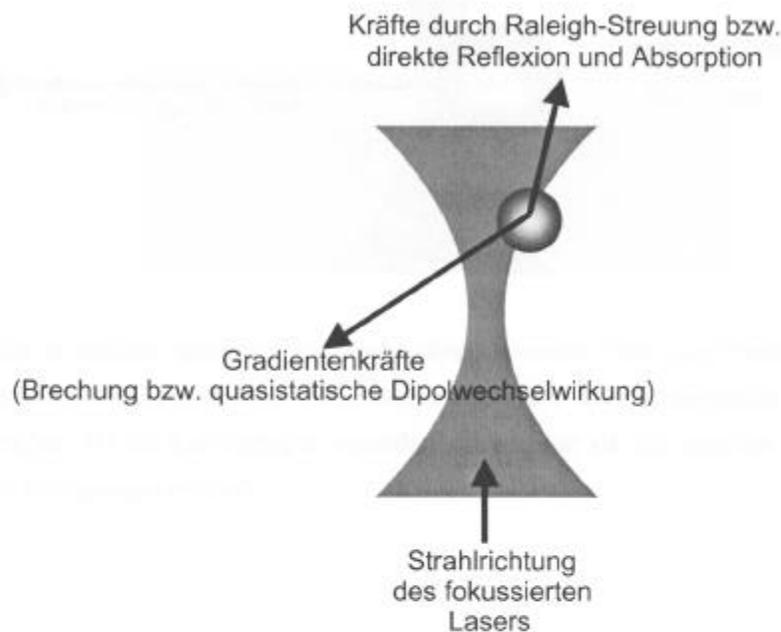


Abb. 7: Die in der Nähe eines Laserfokus auf ein Objekt hohen Brechungsindex (eingezeichnet als Kreis) wirkenden Kräfte. Bei starker Fokussierung steigen die Intensitätsgradienten und damit die Gradientenkräfte an und es entsteht eine optische Falle.

Die erste optische Falle bzw. *optische Pinzette* wurde 1970 von Ashkin mit Hilfe eines Lasers realisiert²². Es lassen sich in der Regel ca. 3 % des Impulses der Lichtwellen in Haltekräfte umsetzen¹⁶. Die Objekte, die stets einen höheren Brechungsindex aufweisen als ihre Umgebung, werden durch die genannten Kräfte in den Laserfokus gezogen, siehe hierzu Abb. 7. Angewandt wird diese Technik, um Latex - oder Silikakugeln mit Radien zwischen 25 nm und 10 μm zu bewegen. Der Anwendungsbereich optischer Pinzetten ist kaum mehr überschaubar, er reicht vom Manipulieren einzelner DNA und RNA Moleküle²³ über das rasterförmige Abscannen biologischer Objekte durch „scanning near field optical microscopy“ (SNOM²⁴) und „photonic force microscopy“ (PFM²⁵) bis hin zu direkten Manipulationen an Zellen²⁶ und zur In vitro fertilisation²⁷. Eine Übersicht über die biologischen Anwendungen wird von Swoboda und Block²⁸ und über die Anwendungen im Bereich von Kolloiden und an Grenzflächen von Grier²⁹ gegeben.

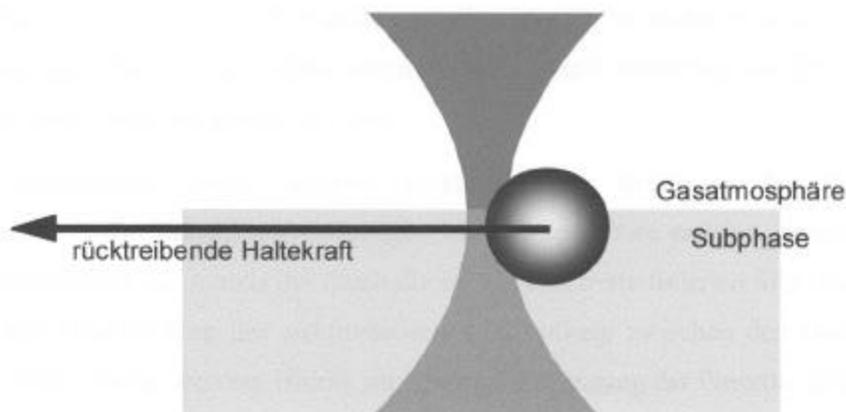


Abb. 8: Die in unserem speziellen Fall vorhandene Geometrie. Die Kugel befindet sich an der Wasser/Luft-Grenzfläche und wird bei Auslenkungen aus ihrer Ruheposition in den Fokus zurückgetrieben. Da die Kapillarkräfte wesentlich stärker sind als die optischen Kräfte, sind nur horizontale Bewegungen möglich.

2.3.2 Praktische Durchführung der Mikromanipulationen

Die Geometrie des IR-Lasers an der Wasser/Luft-Grenzfläche, die bereits in Abb. 5 dargestellt wurde, ist in Abb. 8 vergrößert dargestellt. Zusätzlich sind die Objekte, die im Laserfokus festgehalten und zur Mikromanipulation benutzt werden, schematisch eingezeichnet. Es handelt sich um Silikakugeln ($\phi = 4,8 \mu\text{m} \pm 0,5 \mu\text{m}$, Fa. Bangs Labs). Bei den Untersuchungen an Stearinsäuremethylester wurden sie bei geringem Anteil der LC-Phase gespreitet. Bei höheren Drucken ($\pi > 0,5 \text{ mN/m}$) breiten sich die Kugeln nicht gleichmäßig über den Monolayer aus. Die sonst in biologischen Experimenten meist verwendeten Latexkugeln wurden in dieser Arbeit nicht eingesetzt, da bei ihrem Herstellungsvorgang Surftanden benutzt werden und hierdurch verursachte Artefakte vermieden werden sollten. Bei den Experimenten an Stearinsäuremethylester war es nicht notwendig, die Kraft der optischen Pinzette zu kennen. Sie diente, wie eine mechanische Pinzette, als Greifwerkzeug, um die Objekte an dem gewünschten Ort zu halten bzw. in geeigneter Weise zu bewegen. Der IR-Laser wurde mit maximal 250 mW betrieben, um die Artefakte durch Heizeffekte möglichst gering zu halten.

Die Silikakugeln werden aufgrund elektrostatischer Kräfte an den Domänenrändern adsorbiert³⁰. Um Domänenvereinigungen wie in Kap. 3.3 zu erzielen, genügte es nicht, die Domänenränder nur mittels der durch die optische Pinzette fixierten Silikakugeln festzuhalten. Zur Überwindung der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Domänen mussten diese aktiv bewegt werden. Hierzu wurden im Strahlengang der Pinzette zusätzliche Spiegel angebracht, die mit Hilfe von Galvanoscannern (Fa. LSK in der Schweiz) rotiert wurden. Um die Kugeln einzufangen, wurde der Laserfokus zunächst mit einem Joystick, ähnlich wie bei Computerspielen, auf die Kugel zubewegt. Wenn er diese erreichte, wurde die Kugel im Fokus eingefangen und ließ sich mit dem Strahl mitbewegen. Dann wurde die Kugel, die sich an einer LC-Domäne anlagerte, mit einstellbarer Frequenz und Amplitude in Schwingungen versetzt, die den besten Effekt hatten, wenn sie parallel zur Flussrichtung des Monolayers durchgeführt wurden. Nach dem Ausprobieren verschiedener Weg-Zeit-Abhängigkeiten der Schwingungen (linear, quadratisch) wurden sinusförmige Weg-Zeit-Verläufe eingesetzt.

Um die Experimente durchzuführen, mussten mehrere Bilder überlagert werden: Der Monolayer wurde mit Fluoreszenzlicht abgebildet und die Silikakugeln, die brechende Objekte darstellen, mit Hilfe der zusätzlich eingesetzten normalen Mikroskopbeleuchtung.

Eine so erzielte Aufnahme ist in Abb. 9 dargestellt. Frühere Versuche mit farbstoffmarkierten Kugeln hatten viel zu hohe Helligkeiten ergeben. Die SIT-Kamera musste so weit heruntergeregelt werden, dass der Monolayer mit seiner geringeren Helligkeit nicht mehr sichtbar war³¹. Zusätzlich musste zum Einfangen und kontrollierten Bewegen der Silikakugeln die Position des Laserfokus auf dem Videobild gekennzeichnet werden. Dies wurde durch einen Genlock-Adapter erreicht, der Videobilder mit den Signalen aus der Grafikkarte eines PC überlagert. Die Position des Laserfokus, die sich aus der Stellung der Galvanoscanner ergibt, wurde aus der Grafikkarte in den Genlock-Adapter (Firma Conrad Electronics) ausgegeben und nach der Mischung des Computerbildes mit dem Videobild auf dem Bildschirm sichtbar. In Abb. 9 ist sie durch einen dunklen Kreis gekennzeichnet. Die entsprechende Software wurde mit Pascal geschrieben. Die außer den Scannern benötigte elektronische Hardware ist preiswert. Es wurde eine AD-DA (analog-digital und digital-analog) Wandlerkarte verwendet, die im einstelligen Kilohertzbereich Signale umwandelt (ADA 16-2 von der Firma ELV-Elektronik).

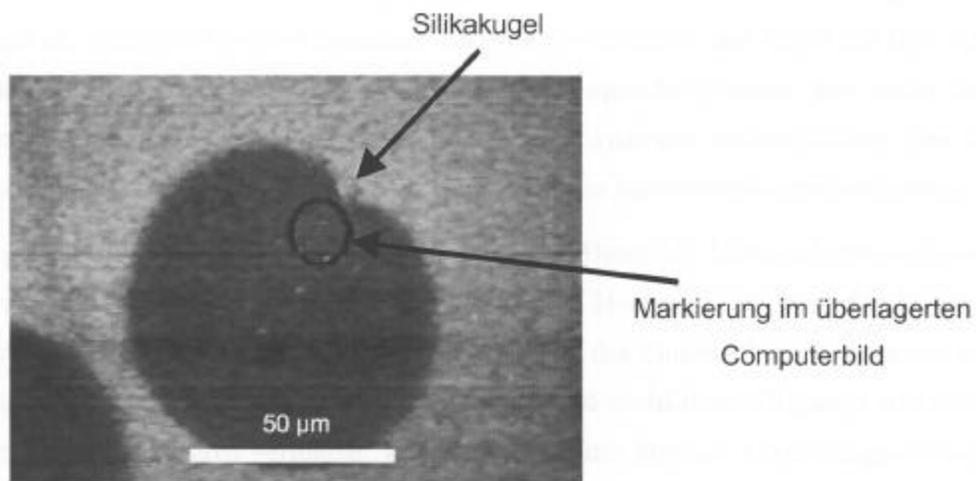


Abb. 9: Überlagerung von Fluoreszenzbild (Domänen), gewöhnlichem Mikroskopiebild (Kugel) und Computerbild (Markierung der Kugelposition) bei Stearinsäuremethylester und der Temperatur $\vartheta = 35^\circ\text{C}$.

Neben den Experimenten mit Stearinsäuremethylester, über deren Resultate in Kap. 3.2 und 3.3 berichtet wird, wurden Polyisoprenulfonate an der Wasser/Luft-Grenzfläche bei Zimmertemperatur (ca. 22°C) und bei höheren Leistungen des IR-Lasers (0,4 W) untersucht (Kap. 3.4). Aufgrund der chemischen Instabilität dieser Stoffe, die recht schnell mit Sauerstoff reagieren, wurden die Experimente unter einer Argonatmosphäre durchgeführt.

Die Stabilität erhöhte sich dabei soweit, dass ca. 90 Minuten Messzeit pro gespreitetem Film zur Verfügung standen. Es war dabei nicht möglich, mit Fluoreszenzmikroskopie einen Kontrast bei der Abbildung der Polyisoprenulfonate zu erzielen, da sie bei Drücken oberhalb 0,1 mN/m nur eine Phase ausbilden. Es musste daher auf die darin eingebetteten Silikakugeln scharfgestellt werden. Hierzu wurde die Wasserhöhe mittels einer Spritze reguliert. Aufgrund der hohen numerischen Apertur des verwendeten Objektivs, die wegen des Einsatzes der optischen Pinzette notwendig ist, betrug die Tiefenschärfe nur wenige μm . Um die Abbildung zu ermöglichen, wurde Fluoreszenzfarbstoff beigemischt und der anregende Lichtstrahl möglichst horizontal einjustiert. Eine Dejustierung der Höhe des Wasserspiegels bewirkt dann bereits eine große Verschiebung der hellsten Stelle des Fluoreszenzbildes. Hierdurch war es möglich, die Höhe des Wasserstandes auf den Arbeitsabstand des Objektivs, der 300 μm betrug, vorzujustieren, ohne die Kugeln zu sehen, die nur von Zeit zu Zeit ins Bild kamen. Mit Hilfe der Kugeln konnte dann exakt scharfgestellt werden. Der Monolayer wurde in Bewegung gesetzt und eine Kugel bei konstanter Laserleistung mit der optischen Pinzette gehalten. Bei höher werdender Geschwindigkeit riss die Kugel ab. Aus dem Quotient zwischen Abrissgeschwindigkeit und Haltekraft ließ sich der Reibungskoeffizient bestimmen. Dabei diente die optische Pinzette also nicht nur als Greifwerkzeug, sondern zum direkten Messen der viskosen Reibungskräfte. Die hierzu erforderliche Monolayerbewegung wurde mit Hilfe von Barrierenbewegungen erzeugt.

Es gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht, eine von Herrn Dr. Lautz aufgebaute Kombination von Brewsterwinkelmikroskopie und lokaler Heizung¹⁵ als optische Pinzette zu betreiben. Die Geometrie erlaubt keine Einstrahlung des Pinzettenlasers von unten, es war daher nur dessen Einstrahlung von oben möglich und deshalb nur Objektive mit kleineren numerischen Aperturen verfügbar. Dies ermöglicht nur kleinere Intensitätsgradienten und damit geringere Haltekraften. Gleichzeitig werden die Heizeffekte aufgrund von Absorption am Filmwaagenboden größer. Es gelang zwar Kugeln zu halten, die Haltekraft war aber bei vertretbaren Heizeffekten nicht groß genug, um geeignete Manipulationen am Monolayer durchzuführen. Im Allgemeinen scheint es wenig erfolgversprechend zu sein, optische Pinzetten an der Wasser/Luft-Grenzfläche mit Pinzettenlaser von oben einzusetzen. Neben den hier genannten Versuchen im Kombination mit Brewsterwinkelmikroskopie wurden von zwei anderen Gruppen optische Pinzetten mit Laserstrahl von oben an der Wasser/Luft-Grenzfläche in Kombination mit Fluoreszenzmikroskopie aufgebaut, die beide jedoch nicht zufriedenstellend arbeiteten.

3 Oberflächenscherviskositäten Grenzflächen

In Kap. 3.1 werden die hydrodynamischen Grundlagen der in Kap. 3.2 bis 3.4 präsentierten Experimente dargestellt. Zunächst wird die Hydrodynamik kleiner Reynolds-Zahlen in drei Dimensionen (in der Subphase) erläutert. Danach werden die Besonderheiten der zweidimensionalen Hydrodynamik (des Monolayers) ohne Subphasenankopplung skizziert. Es wird das zweidimensionale Analogon zur Scherviskosität, die Oberflächenscherviskosität, eingeführt. Schließlich wird auf die Kopplung von Monolayer und Subphase eingegangen. Verschiedene Messmethoden der Oberflächenscherviskosität werden kurz beschrieben und die theoretischen Ergebnisse zur Translation und Rotation von Scheiben im Monolayer zusammengestellt.

In den Kap. 3.2 und 3.4 werden kreisförmige bzw. kugelförmige Objekte im Monolayer mittels optischer Pinzette translatiert bzw. rotiert und die Kinetik mit Hilfe der in Kap. 3.1 behandelten Reibungskoeffizienten ausgewertet. In dem einen Fall wird eine LC-Domäne in LE-Matrix bei Zweiphasenkoexistenz von Stearinsäuremethylester zu kombinierter Rotation und Translation angeregt. Aus dem Verhältnis der Translations- und Rotationsreibungskoeffizienten wird eine Obergrenze für die Oberflächenscherviskosität der LE-Matrix ermittelt. Im anderen Fall wird aus der Abrissgeschwindigkeit von Silikakugeln in einem Monolayer aus Polyisoprenulfonaten dessen Oberflächenscherviskosität als Funktion des Lateraldruckes bestimmt.

In Kap. 3.3 werden mittels Mikromanipulation zwei LC-Domänen zusammengedrückt und fusioniert. Die Form der fusionierten Domäne relaxiert zu einer Kreisscheibe, aus der Auswertung der Kinetik wird die Scherviskosität der LC-Phase ermittelt.

3.1 Hydrodynamik an der Wasser/Luft-Grenzfläche

3.1.1 Grundlagen und Subphasenhydrodynamik

Substanzen verschiedener Aggregatzustände reagieren unterschiedlich auf angelegte Scherkräfte. Festkörper deformieren sich und entwickeln eine Rückstellkraft, wie sie zum Beispiel bei Federn ausgenutzt wird. Dieses Verhalten wird elastisch genannt und durch den sogenannten Elastizitätsmodul beschrieben. Flüssige und gasförmige Stoffe (Fluide) verformen sich jedoch oft, ohne eine Rückstellkraft auszubilden. Für die Verformung muss jedoch eine Arbeit aufgewandt werden, die proportional zur der Zähigkeit bzw. Viskosität η des Fluids ist, ihre Einheit ist $[\text{Ns/m}^2]$. In bestimmten Fällen kann die Viskosität auch verschwinden, dies wird Suprafluidität genannt. Kommt es zu einer Mischung von viskosem und elastischem Verhalten, so spricht man von Viskoelastizität.

Grundlegend für die Behandlung von Problemen mit viskosen Strömungen in inkompressiblen Flüssigkeiten ist die Navier-Stokes Gleichung:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot (\nabla \vec{u}) = -\frac{\nabla p}{\rho} + \frac{\eta}{\rho} \cdot \Delta \vec{u} + \frac{\vec{F}}{\rho} \quad (1)$$

\vec{u} := Geschwindigkeit

p := Druck im Fluid

ρ := spezifische Dichte des Fluids

η := dynamische Viskosität, wird oft auch mit μ bezeichnet

Detaillierte Ableitungen dieser Gleichung, auch für den Fall kompressibler Fluide, sind in vielen Lehrbüchern³² zu finden. Sie ist im Grunde genommen ein Analogon zur Newtonschen Gleichung $\vec{a} = \vec{F}/m$, wobei durch den Übergang von Punktmechanik zu Kontinuumsmechanik diskontinuierliche Massenpunkte durch kontinuierliche Dichteverteilungen $\rho(\vec{r})$ ersetzt werden. Links vom Gleichheitszeichen stehen die Beschleunigungen, welche die Flüssigkeit erfährt. Falls an einem festen Punkt sich die Geschwindigkeit mit der Zeit ändert (stationäre Strömung), so wird dies durch den ersten Term beschrieben. Der zweite Term beschreibt die Beschleunigung, die durch *räumliche* Geschwindigkeitsunterschiede hervorgerufen wird. Falls die Flüssigkeitsvolumina Geschwindigkeitskomponenten parallel zu den Geschwindigkeitsgradienten besitzen, so bringt eine Veränderung ihres Ortes eine Geschwindigkeitsveränderung und daher ebenfalls eine Beschleunigung mit sich.

Auf der rechten Seite von Gl. (1) stehen die Kräfte, die auf die Flüssigkeitsvolumina einwirken. Zum einen sind es Druckgradienten, welche die Flüssigkeit vom höheren Druck zum niedrigeren Druck treiben. Daher das negative Vorzeichen. Der nächste Term wird durch die schon erwähnten viskosen Kräfte hervorgerufen, die aufgrund von Verformungen der Flüssigkeit auftreten. Der letzte Term beschreibt äußere Kräfte, wie zum Beispiel die Schwerkraft. Zu Gl. (1) kommt als Randbedingung noch die Kontinuitätsgleichung hinzu:

$$\operatorname{div}(\rho \cdot \vec{u}) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

Bei inkompressiblen Flüssigkeiten, deren Dichte konstant bleibt, sind *beide* Terme auf der linken Seite von Gl. (2) null. Unter gewissen Bedingungen, wie zum Beispiel Geschwindigkeiten nahe der Schallgeschwindigkeit, ist jedoch die Dichte ρ eines Fluids, vor allem eines Gases, nicht mehr konstant. In dem Fall gilt auch Gl. (1) nicht mehr; der die Viskosität enthaltende Term muss modifiziert werden, zusätzlich zu Scherungen treten auch Dilatationen auf. Bei den Mikromanipulationen, die in vorliegender Arbeit vorgenommen werden, sind die entstehenden Druckdifferenzen jedoch so gering, dass solche Effekte nicht relevant werden.

Solange die Viskosität eine Konstante bleibt, spricht man von einer Newtonschen Flüssigkeit. Falls die Viskosität zu einer Funktion der Scherrate wird, so wird die entsprechende Flüssigkeit als nichtnewtonsch bezeichnet. Oft tritt nichtnewtonsches Verhalten gleichzeitig mit Viskoelastizität auf.

Gl. (1) ist anschaulich sehr plausibel, die dimensionsbehafteten Größen erschweren jedoch Ähnlichkeitsbetrachtungen. Daher werden oft entdimensionalisierte Größen- und Geschwindigkeitsskalen eingeführt. Die Längen werden alle durch eine Standardlänge L und die Geschwindigkeiten durch U geteilt. Die Zeit und der Druck werden durch Kombinationen aus den übrigen Parametern entdimensionalisiert. (Im folgenden wird gewählt: $t' := t \cdot U / L$ und $p' := p \cdot L / (\eta U)$) Es ergibt sich unter Vernachlässigung der äußeren Kräfte:

$$\frac{\partial \vec{u}'}{\partial t'} + \vec{u}' \cdot (\nabla' \vec{u}') = \frac{1}{\operatorname{Re}} (-\nabla' p' + \Delta' \vec{u}') \quad (3)$$

$$\operatorname{Re} := \text{Reynolds-Zahl} = \frac{U \cdot L \cdot \rho}{\eta}$$

Gl. (3) zeigt, dass sich Strömungen mit gleicher Reynolds-Zahl in geeignet skalierten Variablen identisch verhalten, auch wenn einzelne Parameter, wie etwa die dimensionsbehaftete Länge, sehr verschieden sind. Für stationäre Strömungen fällt der erste Term auf der linken Seite weg. Es sind dann alle Terme linear bis auf den, der die Geschwindigkeit enthält. Falls die Reynolds-Zahl sehr groß wird, so bewirkt der nichtlineare Term Instabilitäten und es ist keine stationäre Strömung mehr möglich.

In den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten sind die charakteristischen Längen und Geschwindigkeiten klein, was eine kleine Reynolds-Zahl bewirkt ($L \leq 10^{-3}$ m, $U \leq 10^{-3}$ m/s). Die Terme auf der linken Seite von Gl. (3) können vernachlässigt werden und man erhält:

$$\begin{array}{ccc} \nabla' p' = \Delta' \vec{u}' & \text{bzw.} & \nabla p = \eta \Delta \vec{u} \\ \text{(dimensionslos)} & & \text{(dimensionsbehaftet)} \end{array} \quad (4)$$

Diese Gleichung beschreibt Strömungen, in denen nur Druckunterschiede und viskose Reibungskräfte wichtig sind, Trägheitskräfte spielen keine Rolle, man spricht dabei auch von „schleichender Strömung“ bzw. „creeping flow“. Die Linearität bewirkt, dass Lösungen gegenüber einer Spiegelung der Zeit und der Raumachsen invariant bleiben. Für lineare Differentialgleichungen lassen sich sehr viel leichter Lösungen konstruieren als für nicht-lineare. Gl. (4) und Gl. (2) sind der Ausgangspunkt für die weiteren hydrodynamischen Überlegungen in dieser Arbeit. Mit ihnen wurden analytische Lösungen für klassische Probleme der Fluidmechanik gefunden. So wurde zum Beispiel für eine feste Kugel mit Radius a und der Geschwindigkeit \vec{v} die viskose Reibungskraft \vec{F} ermittelt. Es gilt:

$$\vec{F} = -6\pi \cdot \eta \cdot a \cdot \vec{v} =: -f \cdot \eta \cdot a \cdot \vec{v} \quad (5)$$

für dieses als Stokes-Reibung bekannte Problem. Der dimensionslose Proportionalitätsfaktor $f := \frac{\vec{F}}{\eta \cdot a \cdot \vec{v}}$ wird in der Hydrodynamik niedriger Reynolds-Zahlen allgemein als *Reibungskoeffizient* bezeichnet. Für eine halb eingetauchte, sich horizontal bewegende Kugel an einer reinen Wasser/Luft-Grenzfläche ergibt sich der halbe Wert $f = 3\pi$. Für eine Kreisscheibe, die sich entlang einer reinen Wasser/Luft-Grenzfläche senkrecht zu ihrer Symmetrieachse bewegt, gilt $f = 16/3$ ³².

3.1.2 Monolayer ohne Subphasenankopplung

Im Zentrum dieser Arbeit stehen hydrodynamische Probleme, bei denen die zweidimensionale Oberfläche einer dreidimensionalen Flüssigkeit Randbedingungen auferlegt. In Abb. 10 ist der aus zwei Phasen bestehende Monolayer mit unterliegender Subphase, wie er sich in den vorgestellten Experimenten in Kap. 3.2 und 3.3 aus hydrodynamischer Sicht darstellt, skizziert.

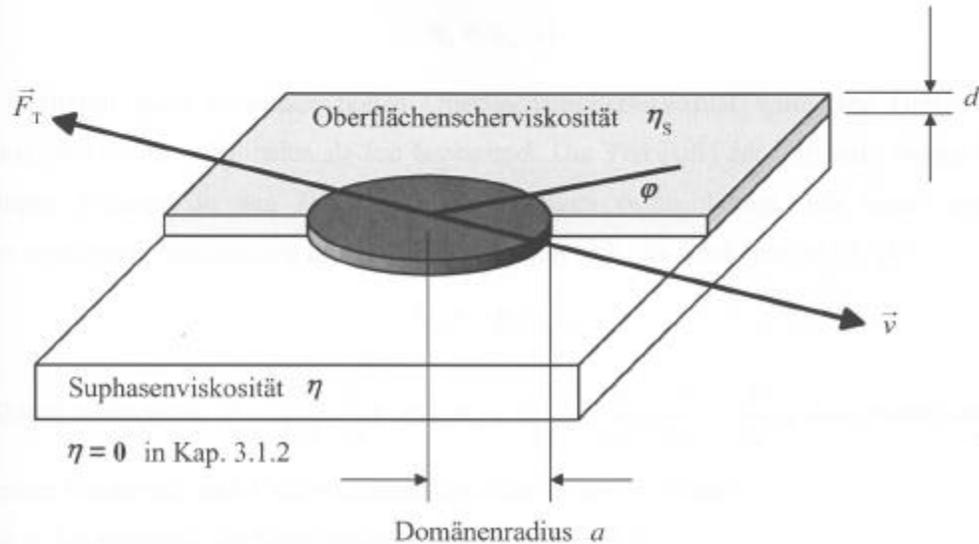


Abb. 10: Dargestellt sind die verschiedenen Phasen, die an den beobachteten Phänomenen an der Wasser/Luft-Grenzfläche beteiligt sind. Die hell eingezeichnete Subphase, die in unseren Experimenten stets aus Wasser besteht, besitzt die Viskosität η . Der Monolayer besteht aus zwei Phasen, von denen eine in Tropfen aufgebrochen ist, und die andere die Matrix bildet. Die Matrixphase besitzt die Oberflächenscherviskosität η_s , die kreisförmige Domäne wird als fest angenommen. Die vertikalen Skalen sind der Übersichtlichkeit halber weit überdimensioniert, sie sind von der Größenordnung nm, während die Domänenradien von der Größenordnung μm sind. Eine Bewegung der Domäne mit der Geschwindigkeit v bewirkt eine viskose Reibungskraft \vec{F}_T in entgegengesetzter Richtung auf die Domäne und ein Strömungsfeld \vec{u} in der Subphase und \vec{u}_s im Monolayer. Die Dicke des Monolayers und der Radius der darin eingebetteten Domäne sind mit d bzw. a bezeichnet. Es wird auch die Rotation der Domäne untersucht, der entsprechende Winkel wird mit φ bezeichnet. In diesem Kap. (3.1.2) wird der Fall $\eta = 0$ betrachtet.

In Kap. 3.1.2 wird der Fall $\eta = 0$ betrachtet, die Dynamik an der Wasser/Luft-Grenzfläche wird dann ausschließlich durch den Monolayer bestimmt. Dieser verhält sich hydrodynamisch anders als die Subphase. Der Monolayer kann sich nur in der horizontalen x - y Ebene

bewegen und geschert werden, in ihm gelten: $\partial \bar{u}_s / \partial z = 0$ und $(\bar{u}_s)_z = 0$. Hierbei sind z die vertikale, nach unten gerichtete Ortskomponente und $\bar{u}_s(x, y)$ das Geschwindigkeitsfeld des Monolayers. Daher wird er als eigene (zweidimensionale) Schicht behandelt, deren Geschwindigkeit nur von den horizontalen x - und y -Koordinaten abhängt. Die Dicke d dieser Schicht, multipliziert mit ihrer – ausschließlich lateralen – Viskosität η_{lat} ergibt die *Oberflächenscherviskosität* η_s mit der Einheit [Ns/m].

$$\eta_s = \eta_{\text{lat}} \cdot d \quad (6)$$

Im Grenzfall einer unendlich hohen Oberflächenscherviskosität wird eine Grenzfläche analog zum dreidimensionalen als fest bezeichnet. Die Viskosität der Luft wird wegen ihres geringen Betrages in den folgenden Betrachtungen vernachlässigt. Für einen solchen Monolayer ohne Ankopplung an die Subphase ergibt sich, als Analogon zu Gl. (4):

$$\nabla_s \pi = \eta_s \Delta_s \bar{u}_s \quad (7)$$

Dabei bezeichnen $\nabla_s = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y})$ und $\Delta_s = (\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2})$ den zweidimensionalen Gradienten und Vektor Laplace-Operator in der x - y Ebene.

$\pi :=$ Lateraldruck des Monolayers (definiert in Kap. 2.1)

Falls der Monolayer Temperatur- oder Materialinhomogenitäten aufweist, so sind die Druckgradienten im allgemeinen nicht mehr proportional zu den negativen Oberflächenspannungsgradienten und der Druckgradient in Gl. (7) muss durch den negativen Gradienten der Oberflächenspannung σ ersetzt werden. Es gilt weiterhin (unter Vernachlässigung der Diffusion) die Kontinuitätsgleichung:

$$\nabla_s \cdot (\rho_s \cdot \bar{u}_s) + \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = 0 \quad (8)$$

Durch makroskopische Operationen, wie äußerer Kompression oder Expansion des Monolayers mittels der Filmwaagenbarriere, kann die Dichte des Monolayers verändert werden. Die LE- und LC-Phasen zeigen jedoch ein elastisches Verhalten, wie aus den Isothermen in Abb. 2 und Abb. 3 zu erkennen ist. Hieraus kann die *Gibbs-Elastizität*,

$$E_s := - \frac{\partial \sigma}{\partial \ln(\rho)} \quad (9)$$

das zweidimensionale Analogon zur Kompressibilität, abgeschätzt werden. Sie ist größer als 0,1 mN/m. Bei den in dieser Arbeit ausgeführten Mikromanipulationen, die mit LE- und LC-Phase durchgeführt wurden, liegen die eingesetzten Kräfte im Bereich von pN. Die hierdurch bewirkten Druckunterschiede sind so gering, dass die Phasen als inkompressibel betrachtet werden können und die Dichte ρ konstant bleibt. Deshalb vereinfacht sich die Kontinuitätsgleichung (8) in unserem Falle zu:

$$\nabla_s \cdot \vec{u}_s = 0 \quad (10)$$

Eine zweidimensionale stationäre Strömung ohne Subphasenankopplung, die bei $Re = 0$ durch die Gleichungen (7) und (10) beschrieben wird, birgt eine Besonderheit, die als *Stokes Paradoxon* bzw. *Oseen Paradoxon* bekannt ist. Es ist nicht möglich, eine einzelne runde, feste Domäne, wie in Abb. 10, in stationärer Strömung durch einen unendlich ausgedehnten, inkompressiblen Monolayer, der nicht an die Subphase angekoppelt ist, bei $Re = 0$ translatorisch zu bewegen. Die entsprechenden Randbedingungen lassen sich nur für den trivialen Fall, bei dem die Geschwindigkeit überall gleich ist, erfüllen³². Für kleine Reynolds-Zahlen ($0 < Re \ll 1$) lässt sich jedoch die viskose Reibung bestimmen. Das Problem ist äquivalent zu dem in der Strömungsmechanik sehr bekannten Fall eines unendlich lang ausgedehnten Kreiszyinders mit Radius a und einer Geschwindigkeit v senkrecht zur Symmetrieachse. Für einen solchen Zylinder ergibt sich³²:

$$\frac{\vec{F}}{d} = \frac{4\pi \cdot \eta \cdot \vec{v}}{\ln\left(\frac{v \cdot a \cdot \rho}{3.7 \cdot \eta}\right)} \quad (11)$$

η := Viskosität des umgebenden Mediums

\vec{F}/d := viskose Reibungskraft \vec{F} pro Zylinderlänge d

Für unseren Fall eines Monolayers stellt d die Dicke des Monolayers in Abb. 10 dar und η die korrespondierende dreidimensionale laterale Viskosität des Monolayers. Für eine zweidimensionale Strömung im Monolayer ohne Subphasenankopplung ergibt sich damit:

$$\vec{F} = \frac{4\pi \cdot \eta_s \cdot \vec{v}_s}{\ln\left(\frac{v \cdot a \cdot \rho}{3.7 \cdot \eta_s}\right)} \quad (12)$$

In Gl. (12) stellt ρ keine Volumendichte dar, wie in Gl. (11), sondern eine Flächendichte. Aus Gl. (12) ist ersichtlich, dass für kleine Radien und Geschwindigkeiten der Reibungskoeffizient f gegen unendlich geht. Die viskose Reibungskraft ist insbesondere nicht mehr proportional zur Größe des bewegten Objekts, ein Verhalten, welches im nächsten Kapitel auch für die Kopplung von Monolayer und Subphase dokumentiert wird.

Dimova³³ berechnete die Effekte, die durch eine Kompressibilität des Monolayers hervorgerufen werden. Für die viskose Reibung eines festen, kreisförmigen Objektes mit dem Radius a in einem planaren Monolayer ohne Subphasenankopplung erhielt sie für $Re = 0$ eine analytische Lösung:

$$\vec{F} = -2\pi\bar{v}(\kappa_s + \eta_s) \left[\frac{\sqrt{q} K_1(\sqrt{q})}{K_0(\sqrt{q})} + q \right] \quad \text{mit:} \quad (13)$$

K_n := modifizierte Besselfunktionen zweiter Gattung n-ter Ordnung

$$q := \frac{E_s a^2}{D_s (\kappa_s + \eta_s)}$$

D_s := Oberflächendiffusionskonstante des Monolayers

$\kappa_s := A \frac{\partial \sigma}{\left(\frac{\partial A}{\partial t} \right)}$ ist die Dilatationsviskosität, sie ist ein Maß für die Energie, die bei Kom-

pression bzw. Expansion dissipiert wird. In der englischsprachigen Literatur wird sie als „dilatational viscosity“ bezeichnet³⁴, ihr dreidimensionales Analogon ist die „second viscosity“ bzw. „zweite Viskosität“.

Für LE-Phasen kann D_s mit $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ abgeschätzt werden³⁵. Die Reibungskoeffizienten, welche sich damit aus Gl. (13) ergeben, sind sehr viel größer als diejenigen, welche im folgenden Kapitel durch die Berücksichtigung der Subphasenankopplung bei inkompressiblem Monolayer erhalten werden. Daher sind die Effekte, die durch eine Komprimierbarkeit des Monolayers verursacht werden, nicht maßgeblich für die Mobilität der in den Experimenten dieser Arbeit manipulierten Silikakugeln bzw. Domänen. Im weiteren werden wir deshalb die Effekte, die durch eine Komprimierbarkeit des Monolayers entstehen, vernachlässigen.

3.1.3 Kopplung von Monolayer und Subphase

Bei einer Kopplung der zweidimensionalen Strömung eines inkompressiblen Monolayers an eine inkompressible, unterliegende Subphase ergeben sich die unveränderten Gleichungen:

$$0 = -\nabla p + \eta \Delta \vec{u} \quad \text{und} \quad 0 = \nabla \cdot \vec{u} \quad (14)$$

für die Subphase, sowie

$$0 = \nabla \sigma + \eta_s \Delta_s \vec{u}_s + \eta \left. \frac{\partial \vec{u}}{\partial z} \right|_{z=0} \quad \text{und} \quad 0 = \nabla_s \cdot \vec{u}_s \quad (15)$$

in Höhe des Monolayers, der sich bei $z = 0$ befindet. (Die z -Achse zeigt hierbei vertikal nach unten.) Der zusätzliche Term in Gl. (15) resultiert aus der Kopplung von Monolayer und Subphase, er berücksichtigt die Spannung auf die Grenzfläche, die durch den Subphasenfluss erzeugt wird. Eine allgemeine Formulierung, welche die Kompressibilität und die Dilatationsviskosität des Monolayers sowie die Krümmung der Grenzfläche berücksichtigt, wird von Edwards³⁴ gegeben.

Dividiert man die Oberflächenscherviskosität η_s durch die Subphasenviskosität η , so erhält man eine charakteristische Länge, den Boussinesq-Radius R_b . Ober- und unterhalb des Boussinesq-Radius sind die Flussprofile unterschiedlich. Auf der größeren Längenskala dominiert der Subphasenfluss, wogegen auf der kleineren Skala der Monolayer bestimmend wird. Teilt man die Boussinesq-Länge durch die Größenordnung des Objektes, so erhält man eine dimensionslose Kennzahl, die *Boussinesq-Zahl* B :

$$B := \frac{\eta_s}{a \cdot \eta} \quad (16)$$

Sie gibt an, welche Dissipationsprozesse jeweils dominieren, bei kleinen Boussinesq-Zahlen dominiert die Subphase, bei großem B der Monolayer. Die beiden Viskositäten sind Materialparameter und lassen sich daher nicht beliebig einstellen. Falls zum Untersuchen möglichst kleiner Oberflächenscherviskositäten die Monolayereffekte maximiert werden sollen, so muss B möglichst groß und damit die räumliche Ausdehnung der Messsonden möglichst klein gewählt werden.

Gl. (14) und (15) bilden die Grundlage für eine Vielzahl von Verfahren zur Bestimmung von Oberflächenscherviskositäten mit makroskopischen Methoden. Übersichten hierzu finden sich bei Edwards³⁴ und Miller³⁶. Üblicherweise werden Ringe, Scheiben oder Zylinder am

Monolayer angebracht und mit einer Frequenz ω rotiert oder oszilliert, während der Container, der die Subphase enthält, ruht. Eine Klasse von Messinstrumenten bestimmt direkt die viskose Reibungskraft, die aufgrund der Rotation an den Ringen, Scheiben oder Zylindern entsteht. Die andere Klasse bringt kleine Probekörper auf die Oberfläche und beobachtet deren Rotationsfrequenz. Je mehr sich die Rotationsfrequenz der Probekörper an ω annähert, desto größer ist die Oberflächenscherviskosität. Beim Kanalrheometer wird durch Druckunterschiede im Monolayer eine Strömung durch einen Kanal induziert und der Fluss im Monolayer bestimmt. Barentin³⁷ maß die hydrodynamische Reibungskraft, die sich bei der Translation einer wie in Abb. 10 in den Monolayer eingebetteten makroskopischen Scheibe ergibt. Die niedrigste mit makroskopischen Methoden messbare Oberflächenscherviskosität liegt bisher beim empfindlichsten Gerät, dem Rotationswandklingerrheometer, im Bereich von 10^{-8} Ns/m.

Für Zweiphasengebiete mit kreisrunden LC-Domänen in LE-Matrix wurden verschiedene mikroskopische Techniken zur Untersuchung der Matrixphase entwickelt. Schwartz³⁸ beobachtete das Flussprofil des Monolayers in einem Kanal anhand der Domänengeschwindigkeiten. Klingler³⁹ untersuchte die Brownsche Bewegung von Domänen. Heckl⁴⁰ sowie Wurlitzer^{41,42} beobachteten die Elektrophorese von LC-Domänen.

Eine weitere Klasse von mikroskopischen Messungen beobachtet die Relaxation deformierter Domänengrenzlinien. Aus der Kinetik kann eine Relation zwischen Linienspannung, Oberflächenscherviskosität und Subphasenviskosität ermittelt werden. Wurlitzer⁴³ deformierte Domänen mittels optischer Pinzetten, Benvegnu⁴⁴ sowie Läger⁴⁵ durch Scherfluss in der Subphase. Mann⁴⁶ nutzte Temperaturschwankungen und Manipulationen des Monolayers mittels Nadeln zur Domänen deformation und variierte zusätzlich die Subphasenviskosität und damit die Boussinesq-Zahl B . In vorliegender Arbeit wird die Relaxation deformierter Domänengrenzlinien in Kap. 3.3 untersucht.

Im Einphasengebiet brachte Petkov⁴⁷ Kugeln mit Radien im Millimeterbereich in den Monolayer. Er beobachtete die Kinetik der Glaskugeln am Rande des Monolayers, wo die Grenzfläche gekrümmt ist und Gravitationskräfte die Kugeln in Bewegung setzen. Zur Auswertung verwendete er Rechnungen über die Reibungskoeffizienten von Kugeln, die bei kleinem B in einer gekrümmten Grenzfläche in den Monolayer eingebettet sind^{48,49}.

In vorliegender Arbeit werden Silikakugeln oder Domänen mit Radien von einigen Mikrometern als Probekörper benutzt und mit optischen Pinzetten manipuliert. Nach

aufwendiger Rechnung lassen sich Reibungskoeffizienten für Translation (f_T) und Rotation (f_R) kreisrunder, in einen inkompressiblen Monolayer eingebetteter fester Scheiben wie in Abb. 10 angeben. Mit den Definitionen:

$$\vec{F} \equiv -f_T \cdot \eta \cdot a \cdot (\vec{v} - \vec{U}) \quad M_R \equiv -f_R \cdot \eta \cdot a^3 \cdot \omega \quad (17)$$

M_R := Drehmoment aufgrund viskoser Reibung bei Domänenrotation

ω := Winkelgeschwindigkeit der Domäne relativ zum Monolayer

\vec{U}, \vec{v} := Driftgeschwindigkeit des Monolayers bzw. der Domäne

erhielt Hughes⁵⁰ nach Vorarbeiten von Saffman und Delbrück^{51,52} die folgenden Resultate:

$$f_T = \frac{4\pi \cdot B}{\ln(2B) - 0,57 + \frac{4}{\pi \cdot B} - \frac{\ln(2B)}{2B^2}} \quad \text{falls } B > 2,5 \quad (18)$$

$$f_T = 8 \quad \text{falls } B = 0 \quad (19)$$

für den Translationsreibungskoeffizienten und

$$f_R = 4\pi \cdot B + \frac{32}{3} \quad \text{falls } B > 2,5 \quad (20)$$

$$f_R = 16/3 \quad \text{falls } B = 0 \quad (21)$$

für den Rotationsreibungskoeffizienten. Insbesondere folgt aus Gl. (19), dass allein die Inkompressibilität des Monolayers, auch bei einer Oberflächenscherviskosität von $\eta_s = 0$, den Subphasenfluss beträchtlich modifiziert. Der Translationsreibungskoeffizient an einer reinen Wasseroberfläche, der wie in Kap. 3.1 erwähnt, $16/3$ beträgt, erhöht sich bei $\eta_s = 0$ aufgrund der Inkompressibilität um 50 %, f_R bleibt unverändert. Für $0,1 < B < 2,5$ erhielt Hughes⁵⁰ numerische Ergebnisse, die in Abb. 11 dargestellt sind.

Sie sind eine Grundlage für die Auswertung der Experimente in Kap. 3. In Kap. 3.4 wird der Translationsreibungskoeffizient f_T verwendet, in Kap. 3.2 der Quotient f_R / f_T . De Koker⁵³ untersuchte die Modifikationen, die sich ergeben, falls die Scheiben nicht fest sind, sondern dieselbe Scherviskosität besitzen wie die umgebende Matrixphase. Bei beliebigen Boussinesq-Zahlen blieb die Verminderung des Translationsreibungskoeffizienten unter 10 %.

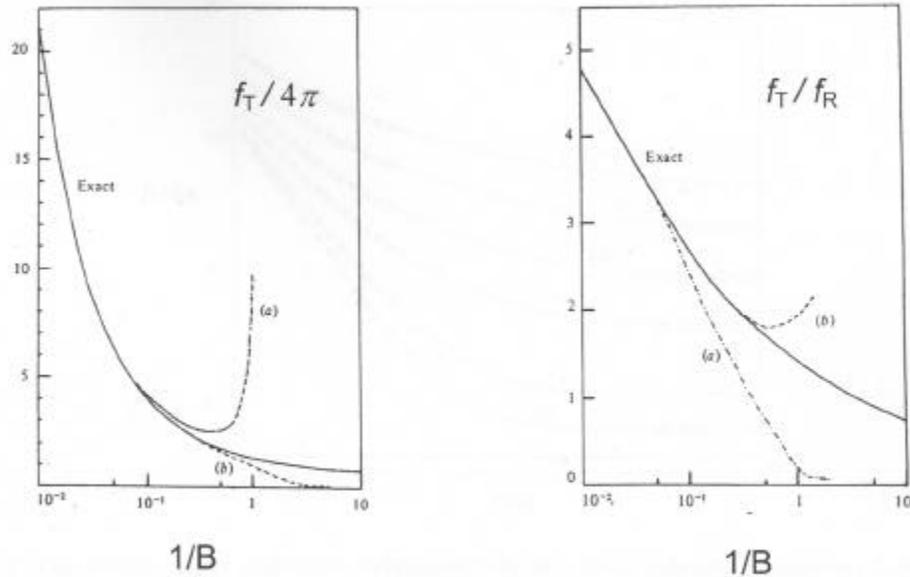


Abb. 11: Der Reibungskoeffizient f_T sowie der Quotient f_R / f_T kreisrunder fester Scheiben als Funktion von B . Die gestrichelten Linien sind Näherungslösungen. Lösung (a) ist jeweils aus Saffman⁵², Lösung (b) jeweils durch die Gl. (18) und (20) gegeben. Entnommen aus Hughes⁵⁰.

Für *Kugeln* im Monolayer, wie sie in Kap. 3.4 verwendet werden, sind bisher nur Rechnungen von Danov⁵⁴ bekannt, die den Reibungskoeffizienten für Boussinesq-Zahlen $B < 10$ bestimmten. Für die weitaus höheren Boussinesq-Zahlen, die in Kap. 3.4 auftreten, wurden in dieser Arbeit die Resultate von Hughes in Gl. (18) für eine Scheibe genommen. Danov ermittelte, dass insbesondere bei den größeren von ihm betrachteten Boussinesq-Zahlen der Reibungskoeffizient bei Kugeln, die zu mehr als der Hälfte in die Subphase eingetaucht sind, nur sehr schwach vom Kontaktwinkel der Kugeln im Wasser abhängt⁵⁴. Bei kleinen Kontaktwinkeln bildet sich im Monolayer eine Stauzone heraus, welche die kleinere Schnittfläche der Kugel mit dem Monolayer ausgleicht.

Stone und Adjari⁵⁵, sowie Evans und Sackmann⁵⁶ untersuchten die Effekte, die sich aus einer endlichen Tiefe der Subphase auf die Translationsreibung einer Scheibe ergeben. In vorliegender Arbeit wird die Tiefe der Subphase durch den Arbeitsabstand des für die optische Pinzette verwendeten Objektivs gegeben. Er beträgt $300 \mu\text{m}$. Der Radius der manipulierten Domänen in Kap. 3.2 lag um $20 \mu\text{m}$. Der Translationsreibungskoeffizient steigt bei diesem Verhältnis von Domänenradius a zu Subphasentiefe H nach Abb. 12 bei $B < 1$ um weniger als 5 % im Vergleich zur Lösung von Hughes an.

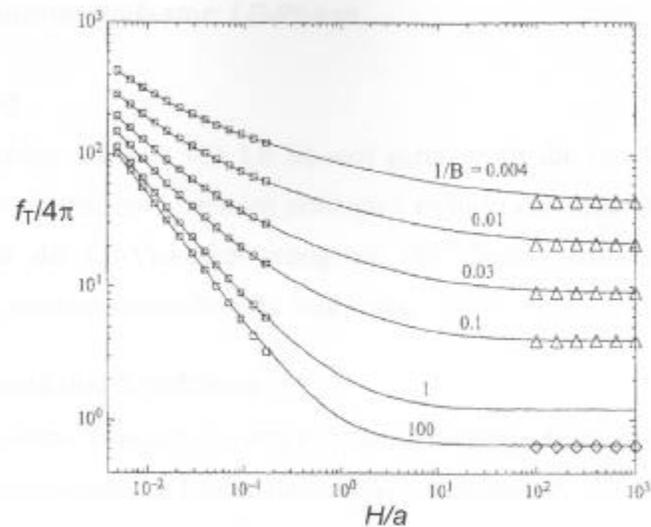


Abb. 12: Die Effekte einer endlichen Subphasentiefe bei verschiedenen Boussinesq-Zahlen, aus Stone und Adjari⁵⁵. Mit geringer werdendem Quotient aus Subphasentiefe H und Scheibenradius a steigt der Reibungskoeffizient monoton an. Die Quadrate links sind Ergebnisse aus Evans und Sackmann⁵⁶ für geringe Subphasentiefen, die Dreiecke und Quadrate rechts die Lösung von Hughes⁵⁰ für eine unendlich tiefe Subphase, die durchgezogenen Linien sind die numerisch erhaltenen Werte.

Für die höheren Boussinesq-Zahlen bis zu 3000, die in Kap. 3.4 auftreten, sind bisher keine Rechnungen zu Effekten der Subphasentiefe bekannt. Auch wurden in Kap. 3.4 Kugeln und keine Scheiben verwendet, was jedoch bei so hohen Boussinesq-Zahlen keine großen Abweichungen bewirkt. Eine vorsichtige Abschätzung aus Stone und Adjari⁵⁵ ergibt, dass sich die Translationsreibung um weniger als 30 % gegenüber Gl. (18) erhöhen sollte. Je höher die Werte von B , desto größer wird der erwartete Anstieg von f_T gegenüber Gl. (18).

3.2 Stearinsäuremethylester: LE-Phase

3.2.1 Einleitung

Die Oberflächenscherviskosität von LE ist weit geringer als die von LC. Daher sind die klassischen makroskopischen Methoden prinzipiell nicht in der Lage, mehr als eine grobe obere Grenze für die LE-Viskosität anzugeben (10^{-8} Ns/m). Bisherige mikroskopische Experimente³⁸⁻⁴⁶ erreichten etwa dieselbe Auflösung.

3.2.2 Experimente und Ergebnisse

Aus einer kombinierten Translations- und Rotationsbewegung, die in Abb. 13 dargestellt ist, wird der *Quotient* zwischen den beiden Reibungskoeffizienten, f_R / f_T bestimmt. Er ist eine umkehrbar eindeutige Funktion der Boussinesq-Zahl B , vergleiche hierzu Abb. 11. Für den Grenzfall $B = 0$ liegt f_R / f_T bei $2/3$. Der Quotient steigt monoton mit B , für $B = \infty$ gilt $f_R / f_T = \infty$. Aus f_R / f_T kann daher auf B und wegen der bekannten Parameter Subphasenviskosität und Domänenradius mit Gl. (16) direkt auf η_s geschlossen werden.

In einem kontinuierlich fließenden Stearinsäuremethylester-Monolayer im LC/LE-Koexistenzgebiet wird eine LC-Domäne an einem Punkt ihrer Grenzfläche mit Hilfe der Technik der optischen Pinzette fixiert (näheres dazu in Kap. 2.3). Der Geschwindigkeitsunterschied $\vec{U} - \vec{v}$ zwischen Monolayer und Domänenmittelpunkt führt zu einer durch f_T determinierten Kraft auf die Domäne. Diese beginnt zu rotieren, da an dem fixierten Punkt die "no slip" Bedingung gilt. Die Rotation verursacht ihrerseits eine Reibungskraft proportional zu f_R , welche der Drehung entgegenwirkt. Die Gleichsetzung dieser beiden Kräfte ergibt folgende Kinetik:

$$\ln \left[\tan \left(\frac{\varphi}{2} \right) \right] = - \frac{1}{1 + f_R / f_T} \cdot \frac{U \cdot t}{a} \quad (22)$$

φ := Winkel zwischen U und der Geraden zwischen der fixierten Stelle und dem Zentrum der Domäne

t := Zeit

Eine detailliertere Herleitung von Gl. (22) findet sich in Kap. 3.2.5.

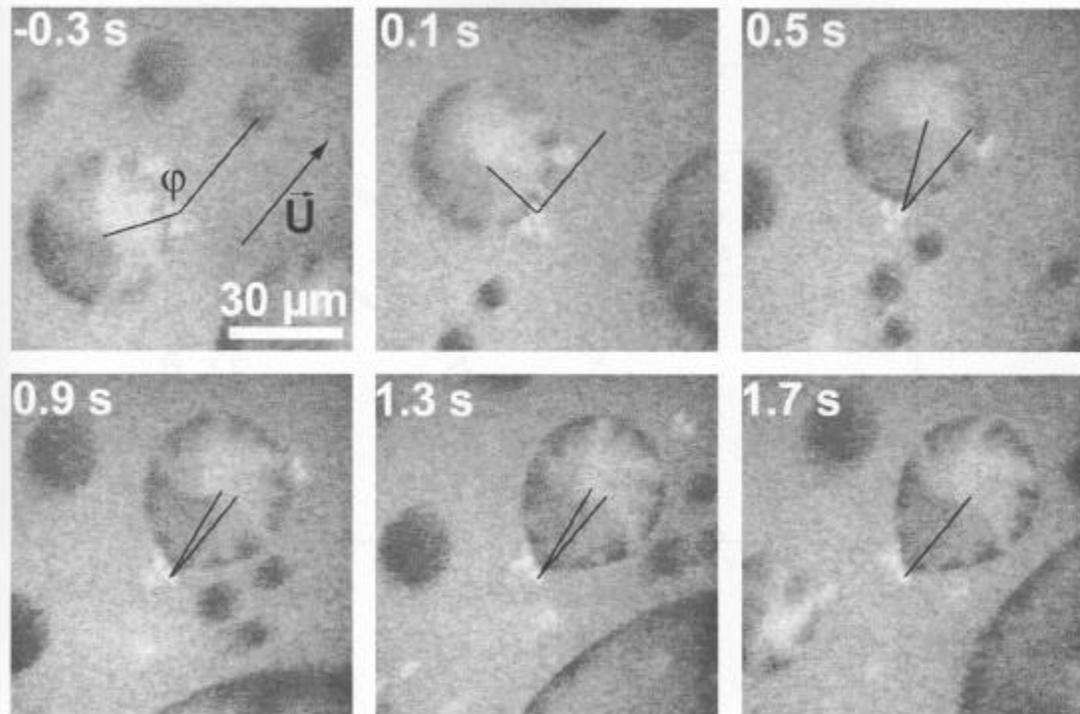


Abb. 13: Kombinierte Rotations- und Translationsbewegung einer flüssig kondensierten Domäne mit einem Radius $a = 21 \mu\text{m}$. Die Geschwindigkeit des Monolayers beträgt $U = (98 \pm 5) \mu\text{m/s}$ und die Temperatur $\vartheta = 35^\circ\text{C}$. Das Zentrum der Domäne rotiert um die Pinzette. An der Textur der Domäne ist zu erkennen, dass die Domänengrenze an der durch die optische Pinzette angepinnten Stelle keinen Schlupf hat.

Die Kinetiken der Experimente sind in Abb. 14 dargestellt. In der gewählten logarithmischen Auftragungsweise ergibt sich nach Gl. (22) eine Gerade, an deren Steigung der Quotient $f_R / f_T = 2/3 \pm 0,12$ bestimmt wird. Dies führt auf die Boussinesq-Zahl, die mit $B \leq 0,2$ abgeschätzt werden kann und mittels der Domänenradien und der Viskosität der wässrigen Subphase zu einer Obergrenze für die Oberflächenscherviskosität. Mit Hilfe der Radien ($13,5 \mu\text{m}$, $21 \mu\text{m}$) und der bekannten Viskosität von Wasser⁵⁷: $\eta = 7,25 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ für die eingestellte Temperatur von 35°C lässt sich die Obergrenze der LE-Oberflächenscherviskosität zu $2 \cdot 10^{-9} \text{ Ns/m}$ bestimmen.

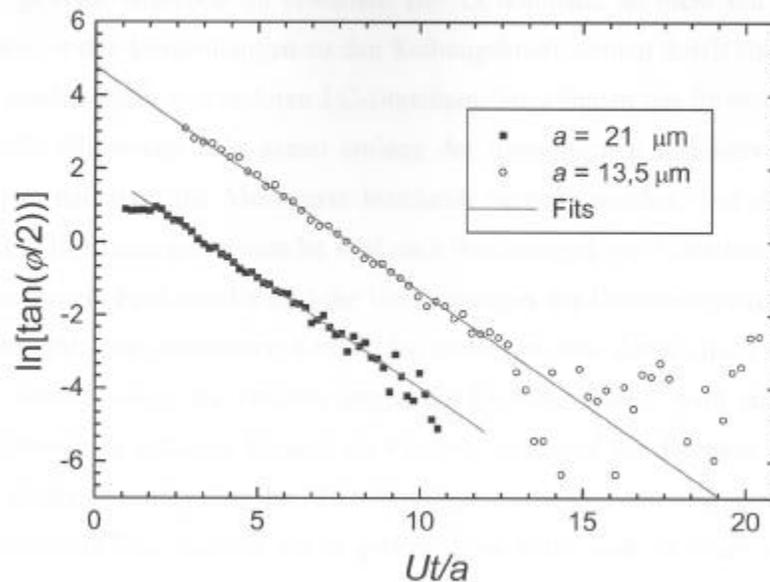


Abb. 14: Plots von $\ln(\tan(\varphi/2))$ aufgetragen gegen die entdimensionalisierte Monolayergeschwindigkeit bei zwei Domänen. Sie sind der Übersichtlichkeit halber parallel zur x -Achse verschoben. Die Messwerte folgen in beiden Fällen den eingezeichneten durchgehenden Geraden für $f_R / f_T = 2/3$, was einer Boussinesq-Zahl $B = 0$ entspricht, siehe Diskussion. Die Domänenradien betragen $21 \mu\text{m}$ bzw. $13,5 \mu\text{m}$.

3.2.3 Diskussion

Die statistischen Fehler für die Messungen sind durch die Fehler der gemessenen Winkel gegeben, welche eine Streuung der einzelnen Messwerte bewirken. Für $B = 0$ sollte die Steigung in Abb. 14 nach Gl. (22) $0,6$ betragen. Für die kleinere Domäne mit Radius $13,5 \mu\text{m}$ ergab ein Fit (Abb. 14), der im Bereich $-3 < \ln(\tan(\varphi/2)) < 3$ durchgeführt wurde, wo die statistischen Fehler gering sind, eine Steigung von $-0,612 \pm 0,007$, für die größere Domäne mit Radius $21 \mu\text{m}$ eine Steigung von $-0,602 \pm 0,02$. Die systematischen Messfehler sind in den Unsicherheiten über die Radien und die Flussgeschwindigkeit des umgebenden Monolayers begründet. Sie führen zu einer Unsicherheit von 3% in der x -Achse in Abb. 14, und damit auch in der Steigung der Messkurven, welche zu den statistischen Fehlern addiert werden muss. Hinzu kommt die Unsicherheit aus den Effekten der endlichen Subphasentiefe, die sich auf bis zu 5% belaufen können.

Außerdem sind durch die Versuchsanordnung, welche die Theorie nur unvollständig nachbildet, gewisse Artefakte zu erwarten. Die LC-Domäne ist nicht nur von LE-Phase umgeben, wie in den Berechnungen zu den Reibungskoeffizienten durch Hughes angenommen wird, sondern auch von anderen LC-Domänen. Sie könnten das Strömungsfeld stören. Da jedoch die Messwerte sehr genau entlang der theoretischen Idealkurve verlaufen, ist nicht zu erwarten, dass die Messwerte hierdurch verzerrt werden. Die elektrostatischen Kräfte der LC-Domänen untereinander sind nach Rechnungen von Wurlitzer^{41,42} vernachlässigbar. Eine weitere Fehlerquelle sind die Verformungen der Domänengrenze durch die von der optischen Pinzette ausgeübten Kräfte. Sie bewirken eine Abweichung von der Kreisform. Am Anfang, wenn die Pinzette gegen die Domäne drückt, wird eine Einbuchtung bewirkt, während im späteren Verlauf die Pinzette zieht und die Domäne gewissermaßen lang zieht. Zunächst wird daher der "Hebelarm", mit dem gedreht wird, etwas kleiner sein als der Domänenradius, nachher etwas größer. Dies sollte sich in einer asymmetrischen Abweichung von der Gerade auswirken, die bei einer exakten Kreisform der Domäne zu erwarten ist. Sie liegt jedoch offensichtlich innerhalb der statistischen Streuung unserer Messwerte. Wie in Kap. 3.1.2 gezeigt, sind Einflüsse durch eine von null verschiedene Kompressibilität des Monolayers nicht in Betracht zu ziehen.

Eine Steigerung der Messgenauigkeit durch Experimente mit kleineren Domänen, welche die Boussinesq-Zahl bei gleicher Oberflächenscherviskosität erhöhen würde, ist kaum möglich, da sich die Größe der Domänen nicht beliebig einstellen lässt. Der Radius der verwendeten Kugeln liegt bei $a = 2,4 \mu\text{m}$. Bei sehr kleinen Domänen würden die Kugeln das Strömungsprofil stören und damit Artefakte produzieren. Ein Ausweg wäre hier eventuell die Verwendung kleinerer Kugeln.

3.2.4 Zusammenfassung

Es wurde eine rein geometrische, mikroskopische Methode zum Messen von Oberflächenscherviskositäten entwickelt, die ohne zusätzliche Messungen von Linienspannungen oder Oberflächenpotentialen auskommt. Für die Oberflächenscherviskosität der LE-Phase von Stearinsäuremethylester wurde damit eine Obergrenze von $\eta_s = 2 \cdot 10^{-9} \text{Ns/m}$ bestimmt. Die hierzu korrespondierende dreidimensionale Viskositätsobergrenze, die nach Gl. (6) durch Multiplikation mit der Dicke der Monolayerschicht (10^{-9}m) erhalten wird, ergibt einen Wert von $2 \text{Pa}\cdot\text{s}$, was unterhalb der Viskosität von wasserfreiem Glycerin liegt.

Dieses Resultat liegt im Rahmen der Werte, die man erwarten würde, wenn man Ergebnisse für flüssig expandierte Phasen aus anderen Substanzen damit vergleicht. Messungen von Mann⁴⁶ ergeben für PDMS Monolayer eine Obergrenze von $\eta_s = 10^{-8}$ Ns/m. Klingler³⁹ erhielt im Rahmen der Messgenauigkeit für flüssig expandiertes DPPC und DMPE ebenfalls keinen Beitrag der Oberflächenscherviskosität zur viskosen Reibungskraft.

Wurlitzer^{41,42} lenkte LC-Domänen in LE-Matrix aus ihrer Ruhelage aus und beobachtete die aufgrund der Elektrophorese gegebene Relaxationskinetik. Er fand niedrige Geschwindigkeiten, die bei der hier ermittelten niedrigen LE-Oberflächenscherviskosität nicht konsistent mit makroskopisch bestimmten Oberflächenpotentialen sind. Hieraus lässt sich schließen, dass sich die Oberflächenpotentiale im LC/LE-Koexistenzgebiet bei Kompression bzw. Expansion ändern, vergleiche hierzu Kap. 4.4.

3.2.5 Anhang zu Kap. 3.2

Die Domänenmitte kann sich nur im Kreis um die Pinzette drehen. Dieser Sachverhalt lässt sich in ebenen Polarkoordinaten durch folgende Randbedingung ausdrücken.

$$v_r = 0; \quad \vec{v} = v_\varphi \cdot \vec{e}_\varphi$$

Die Zwangsbedingung kompensiert die r -Komponente der nach Gl. (17) aufgrund des Geschwindigkeitsunterschiedes $\vec{U} - \vec{v}$ bewirkten viskosen Reibungskraft. Die effektiv aufgrund des Geschwindigkeitsunterschiedes wirkende viskose Kraft \vec{F}_T^{eff} auf die Domäne ist daher durch die φ -Komponente gegeben:

$$\vec{F}_T^{\text{eff}} = f_T \cdot \eta \cdot a \cdot (\vec{U} - \vec{v})_\varphi = f_T \cdot \eta \cdot a \cdot (-U \sin(\varphi) - v)$$

Weil die Domänengrenze nicht an der Pinzette "entlang rutscht", gilt die "no slip" Bedingung. Eine Translation der Domäne ist deshalb nur bei gleichzeitiger Rotation möglich. Daher gilt: $\omega = \vec{v} / a$. Die effektiv wirkende viskose Kraft auf die Domänenmitte bewirkt daher ein Drehmoment M_T auf die Domäne, wobei die Hebellänge dem Radius der Domäne entspricht.

$$M_T = -a \cdot F_T^{\text{eff}} = f_T \cdot \eta \cdot a^2 \cdot (U \sin(\varphi) + a \cdot \omega)$$

Die entstehende Rotation bewirkt ihrerseits wieder nach Gl. (17) eine viskose Reibung mit dem Drehmoment:

$$M_R = -f_R \cdot \eta \cdot a^3 \cdot \omega$$

Das Gleichsetzen der beiden Drehmomente liefert:

$$\omega / \sin \varphi = \frac{-U}{a} \cdot (1 + f_R / f_T)$$

Eine Integration dieser Differentialgleichung ergibt Gl. (22), wie durch Differenzieren leicht verifiziert wird.

Aufgrund der Linearität der Navier-Stokes Gleichungen (14), (15) sind die Reibungskoeffizienten für Translation (f_T) und Rotation (f_R) entkoppelt.

3.3 Stearinsäuremethylester: LC-Phase

3.3.1 Einleitung

Die rheologischen Eigenschaften der LC-Phase im LE/LC-Koexistenzgebiet von Langmuir-Monolayern sind bisher unbekannt. Mit makroskopischen Experimenten sind nur Messungen im LC-Einphasengebiet möglich. Mikroskopische Untersuchungen wurden bisher nicht zur Untersuchung der LC-Phase im LE/LC-Koexistenzgebiet eingesetzt.

In diesem Kapitel wird die Oberflächenscherviskosität der LC-Phase analog zu Untersuchungen von Mann⁴⁶ bestimmt. Sie beobachtete die Relaxationsdynamik elongierter PDMS-Domänen. Aufgrund der Linienspannung, die eine Verminderung des Domänenumfangs P präferiert, relaxierten die Domänen zu einer Kreisform. Für den Fall einer sehr lang elongierten Domäne wurde eine lineare Abnahme der Domänenlänge ermittelt. Bei zunehmender Annäherung der Domäne an die Kreisform fand ein Übergang zu einer exponentiellen Relaxation statt. Um die Ergebnisse zu interpretieren, entwickelte Mann⁴⁶ die Theorie der Hydrodynamik solcher Relaxationen und gewann analytische Lösungen für kleine Abweichungen von der Kreisform. Damit sind Relationen zwischen Oberflächenscherviskosität, Linienspannung und Relaxationskinetik von Domänen verfügbar. Sie bilden die Grundlage zur Auswertung der in diesem Kapitel präsentierten Experimente.

Zur Ermittlung der Oberflächenscherviskosität wird die Linienspannung der elongierten Domänen benötigt. Kürzlich wurden entsprechende Untersuchungen von Wurlitzer⁵⁸ für Stearinsäuremethylester veröffentlicht. Eine LC-Domäne wurde wie in Kap. 3.2 dieser Arbeit in LE-Umgebung mittels optischer Pinzetten gegen die hydrodynamische Reibungskraft des Flusses der LE- und der Subphase fixiert. Vergleiche hierzu Abb. 28 auf S. 60. Aus der Verformung der festgehaltenen LC-Domäne ermittelte er über die Young-Gleichung das Verhältnis zwischen Linienspannung und viskoser Reibungskraft. Wurlitzer betrachtete getrennt die Linienergie W_λ und die elektrostatische Energie W_d der Domäne. Hierbei bezeichnete er $\partial W_\lambda / \partial P$ als nackte Linienspannung λ_0 und $\partial(W_\lambda + W_d) / \partial P$ bei konstanter Domänenfläche als effektive Linienspannung λ_{eff} . Für eine genauere elektrostatische Behandlung vergleiche Kap. 4.1.2 und 4.2. Aufgrund der in Kap. 3.2 ermittelten niedrigen Oberflächenscherviskosität der LE-Phase kann der Beitrag der Monolayerviskosität zur viskosen Reibung vernachlässigt werden. Damit ergibt sich aus Wurlitzer⁵⁸ für die nackte Linienspannung der LC/LE-Grenzlinie $\lambda_0 = (5,5 \pm 1) \text{ pN}$.

3.3.2 Experimente und Ergebnisse

Die von Wurlitzer aufgebaute optische Pinzette war bisher in der Lage, Objekte gegen Monolayerfluss festhalten. Durch den zusätzlichen Einsatz von drehbaren Spiegeln im Strahlengang des entsprechenden Lasers gelang es, die Pinzette kontrolliert zu bewegen. Damit sind gezieltere Manipulationen des Monolayers möglich. Man ist nicht mehr darauf angewiesen, den Fluss des Monolayers auszunutzen, sondern kann auch bei ruhigem Film agieren. Durch mechanische Kräfte, die mittels der Technik der optischen Pinzette auf eine Domäne einwirken, wird diese zu Bewegungen angeregt. Diese Bewegungen können die elektrostatische Abstoßung und die hydrodynamische Reibung bei der Annäherung zweier Domänen überwinden. Sobald sich zwei Domänen vereinigt haben, relaxiert die fusionierte Domäne aufgrund der Linienpannung zur Kreisform, wie in Abb. 15 dargestellt.

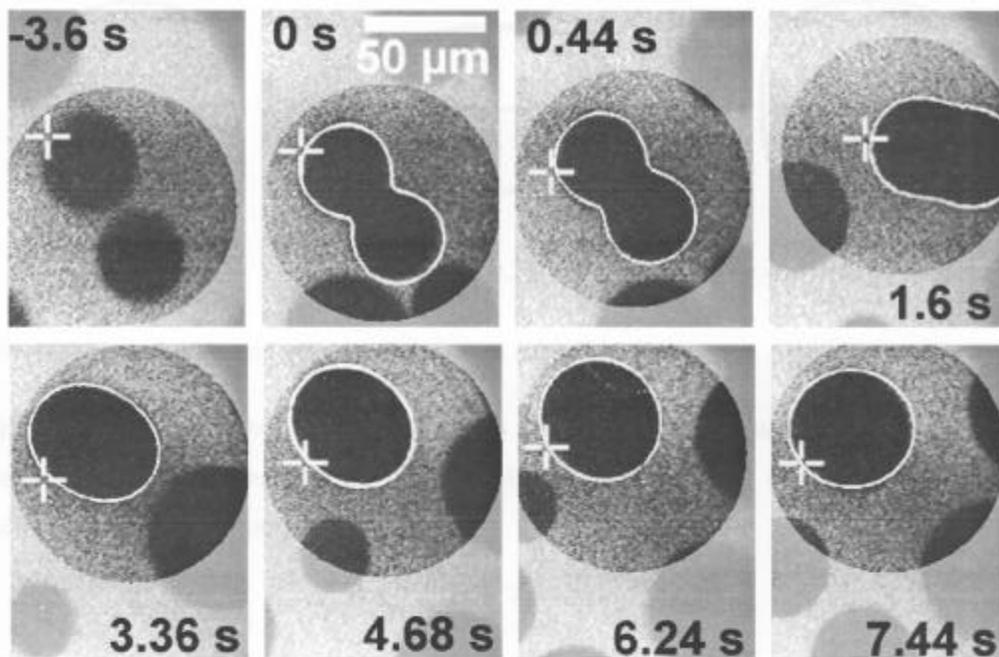


Abb. 15: Zwei LC-Domänen (im dunkel getönten Kreis) in LE-Matrixphase in Stearinsäuremethylester werden mit der optischen Pinzette zusammengedrückt und fusioniert ($t = 0$ s). Danach relaxiert die neu entstandene Domäne aufgrund der Linienpannung zu einer Kreisform mit dem Radius $a = 27 \mu\text{m}$. Der Ort der optischen Pinzette ist durch das weiße Kreuz markiert. Das Experiment wurde bei $\vartheta = 35^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die weißen Linien sind Anpassungen der Domänenform nach Gl. (23), wie im folgenden erläutert wird.

Um aus dem zeitlichen Ablauf der Relaxationskinetik die Oberflächenscherviskosität der LC-Phase zu erhalten, wurden Rechnungen im Anhang von Mann⁴⁶ hinzugezogen. Er betrachtete in ebenen Polarkoordinaten Domänen mit kleiner Abweichung von der Kreisform nach Gl. (23), wie sie in Abb. 16 veranschaulicht sind:

$$\rho(\varphi) = a[1 + \varepsilon_n \cdot \cos(n\varphi)] \quad (23)$$

ρ := ortsabhängige Entfernung des Domänenrandes vom Koordinatenursprung

a := Domänenradius

ε_n := Parameter, der die Stärke der Abweichung von der Kreisform angibt

n := Symmetrie der Abweichung

φ := Winkel in ebenen Polarkoordinaten

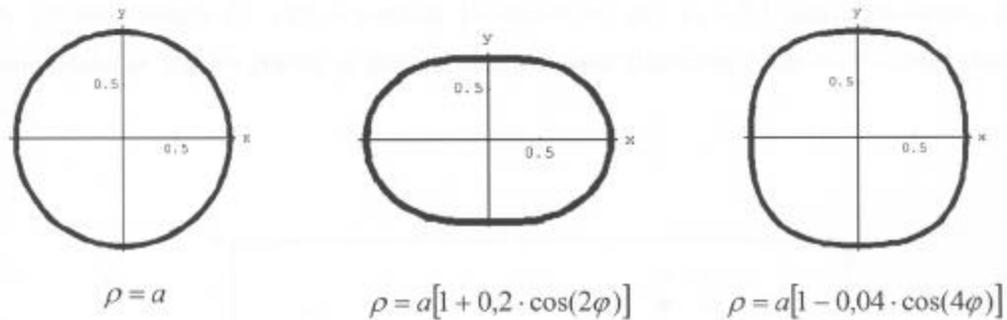


Abb. 16: Veranschaulichung von Domänenformen nach Gl. (23)

Mittels hydrodynamischer Rechnungen nach Gl. (14) und (15) und unter der Annahme verschwindender Linienelastizität gewann Mann⁴⁶ für den Fall, dass die LC-Phase die viskose Reibung dominiert, den Ausdruck:

$$\varepsilon_n = e^{-1/T_C} \quad \text{mit} \quad T_C = 2a\eta_{LC} / n\lambda_{\text{eff}} \quad (24)$$

Hierbei stellt λ_{eff} die effektive Linienspannung dar, die sich aus der zusätzlichen Einbeziehung der dipolaren Wechselwirkungsenergie W_d aufgrund der unterschiedlichen Oberflächenpotentiale der beiden Phasen ergibt. Sie ist kein Materialparameter mehr, sondern hängt von der Deformationsmode ab. Vergleiche hierzu Kap. 4.2, insbesondere die Gl. (44) und (47).

Die Fluoreszenzmikroskopiebilder wurden wie in Abb. 17 nach Gl. (23) mit $n = 2$ und $n = 4$ angepasst, nachdem sie passend gedreht wurden. Die zeitliche Abhängigkeit der angepassten Koeffizienten ist in Abb. 18 dargestellt.

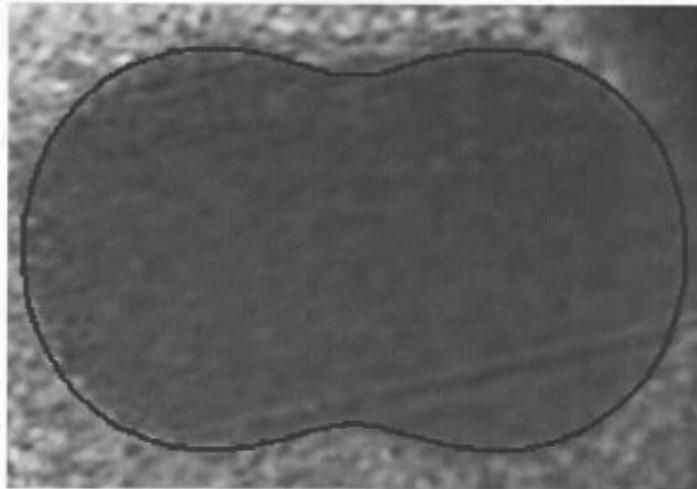


Abb. 17: Eine mittels Gl. (23) angepasste Domänenform mit $\varepsilon_2 = 0,3$ und $\varepsilon_4 = -0,04$. Die Fluoreszenzbilder wurden jeweils so gedreht, dass die große Halbachse durch die x -Achse gebildet wurde.

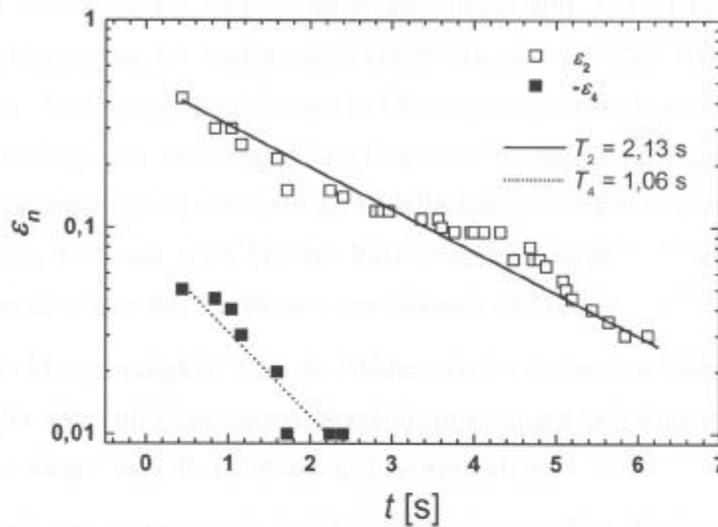


Abb. 18: Die ausgefüllten Quadrate beschreiben die Stärke des $\cos(4\varphi)$ Terms, die leeren die des $\cos(2\varphi)$ Terms als Funktion der Zeit. Für die Abklingzeiten erhält man: $T_C(\varepsilon_2) = (2,13 \pm 0,1)$ s und $T_C(\varepsilon_4) = (1,06 \pm 0,5)$ s.

Für die effektiven Linienspannungen der beiden Moden ergibt sich nach Gl. (40) und (50) $\lambda_{\text{eff}}(n=2) = (5,2 \pm 1)$ pN und $\lambda_{\text{eff}}(n=4) = (5,2 \pm 1)$ pN. Damit erhält man mit den Relaxationszeiten aus Abb. 18, dem Domänenradius $a = 27 \mu\text{m}$ aus Abb. 15 und Gl. (24) eine Viskosität der LC-Phase von $\eta_{\text{LC}} = (4 \pm 1,5) \cdot 10^{-7}$ Ns/m.

3.3.3 Diskussion

Jetzt kann noch nachgeprüft werden, ob die viskose Reibung wirklich durch die Viskosität der LC-Scheibe dominiert wird. Dazu betrachtet man die in Gl. (16) definierte Boussinesq-Zahl B . Mit der bei 35°C vorliegenden Subphasenviskosität⁵⁷ von $7,25 \cdot 10^{-4}$ Pa·s wird $B = 20$ erhalten. Es ist also klar, dass die viskose Reibung durch die LC-Phase determiniert ist. Dies wird auch bestätigt durch die Tatsache, dass ε_4 die halbe Abklingzeit besitzt, exakt, wie es durch die Theorie vorhergesagt wird. Für eine dominierende Subphase gilt nach Stone und McConnell⁵⁹:

$$T_c = \frac{\eta \cdot a^2 (2n+1)(2n-1)\pi}{\lambda_{\text{eff}} 4n^2(n^2-1)} \quad (25)$$

Die Annahme dominierender Subphasenviskosität liefert eine viel zu kleine Linienspannung. Für den Quotienten der Abklingzeiten ergibt sich dann $T_2/T_4 = 100/21 \approx 5$, was mit den gemessenen Abklingzeiten nur schwer in Übereinstimmung zu bringen ist. Daher steht fest, dass bei vorliegenden Messungen – im Gegensatz zu denen von Mann – eine Relaxation vorliegt, die entscheidend mit durch die Oberflächenscherviskosität einer der beteiligten Monolayerphasen bestimmt wird. Frühere Relaxationsmessungen⁴⁴⁻⁴⁶ arbeiteten bei vernachlässigbaren Beiträgen des Monolayers zur viskosen Reibung.

Im Rahmen der Messgenauigkeit blieb die Abklingzeit der Relaxation konstant als Funktion der Zeit. Es gibt daher im Gegensatz zu Kanalflussmessungen von Kurnaz⁶⁰ sowie Inova⁶¹ keinen Hinweis darauf, dass die LC-Phase nichtnewtonsch ist.

Analoge Experimente wurden auch im LE/Gas-Koexistenzgebiet durchgeführt (Abb. 19). Eine Gasdomäne wurde mittels optischer Pinzette durch einen Monolayer gezogen, bis sie von der Pinzette abriss. Die Glaskugel selbst ist unsichtbar. Man sieht eine durch thermische Effekte künstlich erzeugte Gasdomäne, die im Bild ortsfest bleibt, während die abgerissene Domäne zu einer Kreisform relaxiert und mit dem Monolayer weiterdriftet. Mit dem Radius der abgerissenen Domäne von $5,5 \mu\text{m}$, der Relaxationszeit $T_c = 0,2$ s und der Dominanz der Subphase aufgrund der nach Kap. 3.2 ermittelten niedrigen Oberflächenscherviskosität der

LE-Phase ergibt sich nach Gl. (25) eine effektive Linienspannung $\lambda_{\text{eff}} = 0,1 \text{ pN}$, was gut mit anderen Messungen übereinstimmt, vergleiche hierzu Kap. 4.5. Bei Heizexperimenten im LE/Gas-Koexistenzgebiet sind jedoch die Heizeffekte kritisch und die relative Auflösung recht gering, so dass der Wert mit großem Fehler behaftet ist.

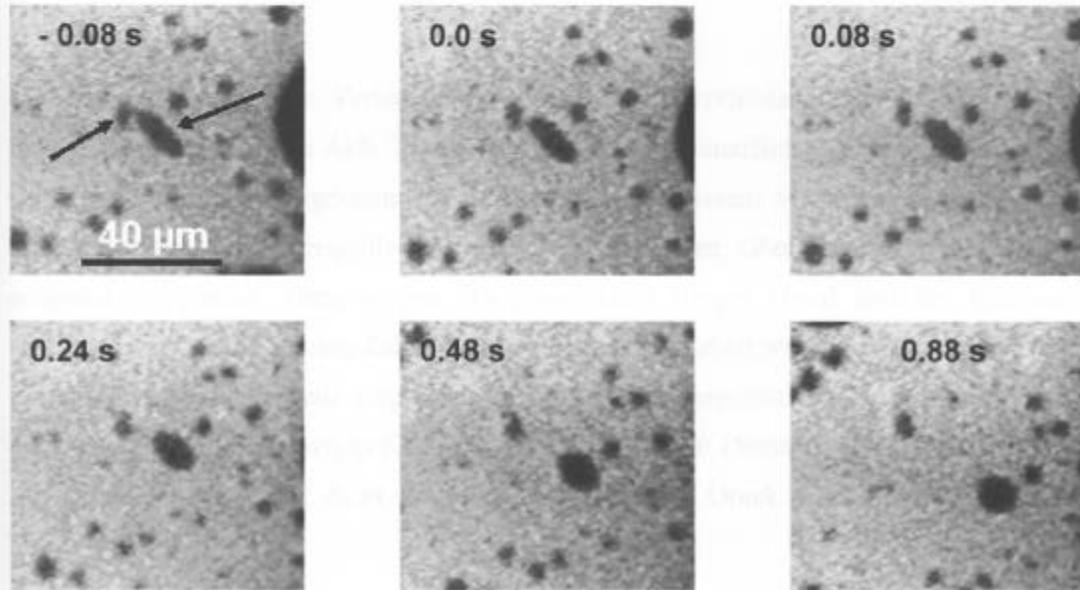


Abb. 19: Die Relaxation einer Gasdomäne in LE bei $\vartheta = 32^\circ\text{C}$. Die kleinere markierte Domäne wird durch die Heizleistung der optischen Pinzette erzeugt. Sie bleibt ortsfest. Die größere markierte Domäne löst sich, driftet ab und relaxiert zur Kreisform.

3.4 Polyisoprenulfonate

3.4.1 Einleitung

Die Veränderungen der Glasübergangstemperatur T_g und damit der Viskosität in dünnen Polymerfilmen als Funktion der Schichtdicke^{62,63,64} werden seit einiger Zeit untersucht. Je dünner die Filme werden, desto größer sind die beobachtbaren Abweichungen von den Werten im Bulk.

Untersuchungen über das Verhalten der Oberflächenscherviskosität von Polyisoprenulfonaten (Strukturformel in Abb. 20) an der Wasser/Luft-Grenzfläche wurden von Luap und Gödel⁶⁵ mittels eines Ringrheometers durchgeführt. Bei diesem Verfahren nehmen jedoch die systematischen Fehlerquellen bei geringer werdenden Oberflächenscherviskositäten aufgrund der großen Abmessungen des eingesetzten Ringes (1cm) und der hierdurch bewirkten kleinen Boussinesq-Zahlen zu. In vorliegender Arbeit wurde deshalb am gleichen System die optische Pinzette eingesetzt. Die im Zweiphasengebiet von Stearinsäuremethyl-ester eingesetzten Verfahren in Kap. 3.2 und 3.3, bei denen Domänen manipuliert wurden, sind hier nicht einsetzbar, da in diesem System bei einem Druck über 0,1 mN/m nur eine Phase vorliegt.

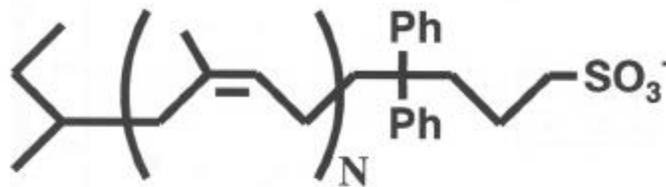


Abb. 20: Die Strukturformel der untersuchten Polyisoprenulfonate mit dem Polymerisationsgrad N .

3.4.2 Experimente und Ergebnisse

Mittels Barrierenbewegung wurde der Monolayer zu einem Fluss angeregt, während die Kugeln ($2,4 \mu\text{m}$ Radius) bei konstanter Laserleistung durch die optische Pinzette festgehalten wurden. Mit zunehmender Geschwindigkeit des Monolayers erreicht die viskose Reibungskraft die Haltekraft der optischen Pinzette und die Silikakugel reißt ab. Die Abrissgeschwindigkeit wurde gemessen. Je größer Reibungskoeffizient wird, desto kleiner wird die Abrissgeschwindigkeit. Um den Monolayer scharf zu stellen, wurde ein Prozent Label (NBD-HDA) zu den Polymeren gemischt, näheres zur experimentellen Technik der optischen Pinzette in Kap. 2.3.2.

Die Experimente wurden für zwei verschiedenen Polymerisationsgrade ($N = 140$ und 106) mit den entsprechenden molaren Massen (10 k bzw. $7,4 \text{ k}$) mit einer Laserleistung von $0,4 \text{ W}$ durchgeführt.

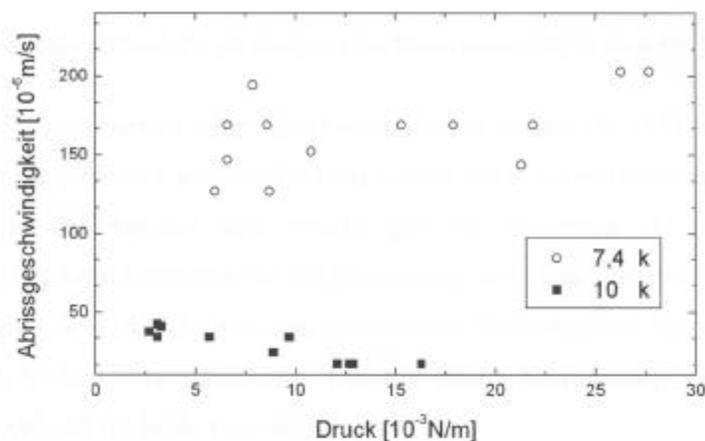


Abb. 21: Abrissgeschwindigkeiten als Funktion des Lateraldruckes. Sie sind für das Polyisopren mit dem höheren Polymerisationsgrad $N = 140$ (Quadrate) wesentlich niedriger, was höheren Reibungskoeffizienten entspricht, die durch höhere Oberflächenscherviskositäten hervorgerufen werden.

Um aus diesen Abrissgeschwindigkeiten Viskositäten zu gewinnen, wurde die hydrodynamische Theorie von Hughes⁵⁰ herangezogen. Die Beziehung (18) von S. 31 zwischen der Boussinesq-Zahl B und dem Translationsreibungskoeffizienten f_T ist in Abb. 22 graphisch dargestellt.

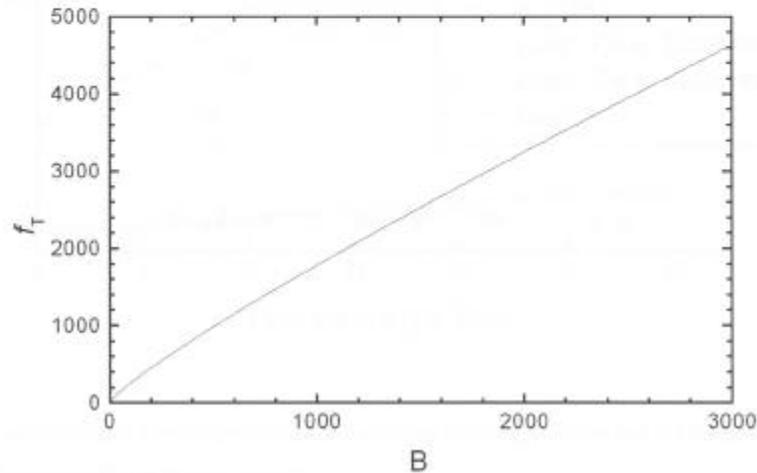


Abb. 22: Der Reibungskoeffizient f_T als Funktion der Boussinesq-Zahl B nach Gl. (18).

Damit konnten die gemessenen Abrissgeschwindigkeiten mittels Gl. (17) in Oberflächenscherviskositäten umgerechnet werden. Es fehlt jedoch noch die Normierung der Kraft der optischen Pinzette. Sie reagiert sehr sensitiv auf die Justierung der Apparatur. Zur Normierung der Haltekraft benutzten wir die Messungen von Luap⁶⁵ für das Polyisopren mit Polymerisationsgrad $N = 140$. Die von uns gemessenen Werte ergeben bei einer Haltekraft von 314 pN die beste Übereinstimmung. Die mit dieser Kalibrierung gewonnenen Ergebnisse sind in Abb. 23 für beide Polymere dargestellt.

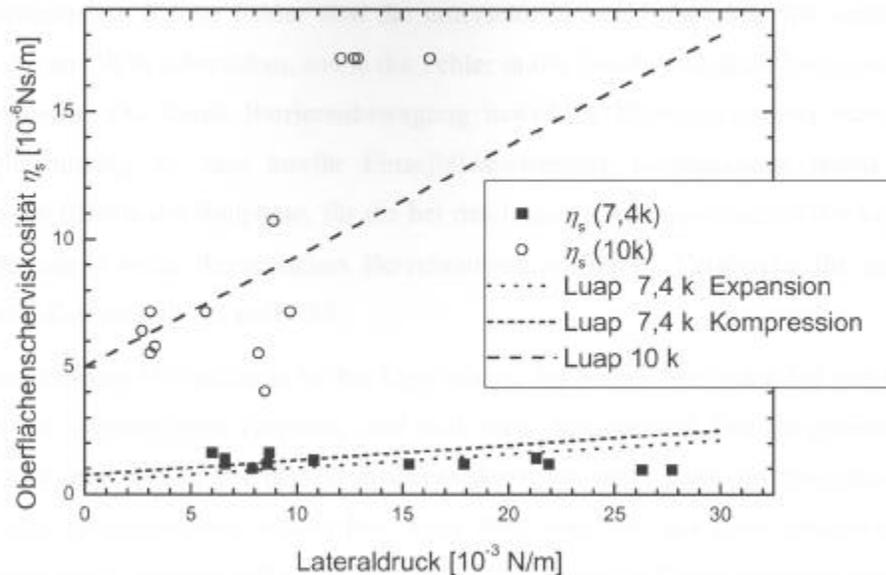


Abb. 23: Die ermittelten Oberflächenscherviskositäten im Vergleich mit den Daten von Luap fürs 10 k Polyisopren⁶⁵ und fürs 7,4 k Polyisopren⁶⁶.

Für das 10 k Polyisopren ergeben beide Messmethoden übereinstimmend einen deutlichen Anstieg der Viskosität bei zunehmendem Druck. Die Streuung der Messwerte der mikroskopischen Pinzettenmethode ist wesentlich größer. Dies liegt vor allem an der Tatsache, dass bei den Messungen in diesem Kapitel direkt die Haltekraft der optischen Pinzette auf die Kugeln in die Messung eingeht. Diese ist – wie es auch von den im Bulk eingesetzten Pinzetten bekannt ist – von Kugel zu Kugel unterschiedlich¹⁹. Für das andere Polymer ergeben beide Methoden eine wesentlich niedrigere Viskosität. Sie besitzen jedoch eine unterschiedliche Druckabhängigkeit. Mit höherem Druck steigt der von Luap gemessene Wert, während der mit der optischen Pinzette gemessene in der Tendenz eher noch sinkt. Hier ist eine deutliche Diskrepanz zu erkennen. Luap stellte fürs kürzere Polymer unterschiedliche Viskositäten fest, je nachdem ob der Monolayer während der Messung komprimiert oder expandiert wurde. Hierfür reichte die Genauigkeit der mittels der optischen Pinzette durchgeführten Experimente nicht aus.

3.4.3 Diskussion

Die Hauptursachen für die Fehler sind die unterschiedlichen Haltekräfte für verschiedene Kugeln, die um 30 % schwanken, sowie die Fehler in der Geschwindigkeitsbestimmung, die 10 % betragen. Die durch Barrierenbewegung bewirkten Monolayerströme waren nicht völlig gleichmäßig, so dass hierfür Einzelauswertung hinzugezogen wurde. Hinzu kommen die Effekte der Subphase, für die bei den hohen Boussinesq-Zahlen der vorliegenden Experimente keine theoretischen Berechnungen vorliegen. Vergleiche für niedrigere Boussinesq-Zahlen Abb. 12 auf S. 33.

Die systematischen Unterschiede in den Ergebnissen der beiden Methoden bei den höheren Drücken des kürzerkettigen Polymers sind noch nicht ganz geklärt. Das Ringrheometer ist bei den hier sehr niedrigen Oberflächenscherviskositäten nicht mehr im optimalen Messbereich. Die Gesamtreibung weicht hier nicht mehr viel von der einer inkompressiblen Oberfläche mit Viskosität null ab, so dass leicht systematische Fehler auftreten können. Es ist jedoch schwer erklärlich, warum dies nicht zu einer systematischen Abweichung für *alle* Messwerte mit der makroskopischen Methode führen sollte. Denkbar ist auch, dass bei der Methode der Abrissgeschwindigkeiten der ansteigende Druck, der aufgrund der Young-Gleichung (Gl. (26) auf S. 55) zu einem anderen Kontaktwinkel des Wassers zu den Silikakugeln führen könnte, auch eine Veränderung der Eintauchtiefe der benutzten Silikakugeln bewirkt. Damit verändert sich die viskose Reibungskraft sowohl für den Monolayer als auch für die Subphase. Es wurde in Ermangelung eines besseren Modells einfach angenommen, dass sich die Kugeln immer gleich tief im Wasser befinden. Der Translationsreibungskoeffizient f_r einer Kugel an der Wasser/Luft-Grenzfläche verändert sich nach Danov⁵⁴ nur unbedeutend, solange sie einen Kontaktwinkel zwischen 20° und 90° besitzt.

Die Zugkraft von optischen Pinzetten im Bulk wird allgemein mit der Faustformel $F = 0,03 \cdot n \cdot P/c$ abgeschätzt¹⁶, wobei n den Brechungsindex, c die Lichtgeschwindigkeit und P die Laserleistung bezeichnet. Unsere Zugkraft liegt um einen Faktor 6 höher als diese allgemeine Abschätzung. Dies lässt sich auf die Einschränkungen der Bewegungsfreiheit zurückführen, der die benutzten Silikakugeln an der Wasser/Luft-Grenzfläche ausgesetzt sind. Aufgrund der Kapillarkräfte an der Wasser/Luft-Grenzfläche ist es den Kugeln dort im Gegensatz zu Anordnungen im Bulk nicht möglich, vertikal, also parallel zur Strahlrichtung zu entweichen. Die Haltekraft einer optischen Pinzette ist bezüglich der Raumrichtungen

sehr anisotrop, die wirksamen Haltekräfte senkrecht zur Strahlrichtung sind sehr viel höher als die Haltekräfte parallel zur Strahlrichtung^{20,21}. Da der Strahlengang vertikal verläuft, muss eine entweichende Kugel an der Wasser/Luft-Grenzfläche, anders als im Bulk, die höhere transversale Haltekraft überwinden. Bisherige Untersuchungen zur Zugkraft optischer Pinzetten an der Wasser/Luft-Grenzfläche wurden von Wurlitzer¹⁵ durchgeführt. Er schob mittels der optischen Pinzette LC-Domänen im LC/LE-Koexistenzgebiet von Stearinsäuremethylester und bestimmte die Abrissgeschwindigkeit dieser Domänen. Er erhielt, abweichend von den hier durchgeführten Messungen, eine Zugkraft wie die einer entsprechenden Bulk Pinzette.

Die Voraussetzungen von Gl. (18), die zur Auswertung herangezogen wurde, sind nicht streng erfüllt, da wir es nicht wie in Kap. 3.2 mit Scheiben zu tun haben, sondern mit Kugeln, die in die Subphase hinabreichen. In den Experimenten lag die Boussinesq-Zahl B stets über 200, der hydrodynamische Widerstand wird also im ganzen Messbereich vom Monolayer dominiert. Es ist daher nicht davon auszugehen, dass der Reibungskoeffizient aufgrund des Herabreichens in die Subphase erheblich von den Werten nach Gl. (18) in Abb. 22 abweicht.

Bei niedrigen Drücken liegt die nach Gl. (6) zur Oberflächenscherviskosität des 7,4 k Polymer korrespondierende Viskosität bei $\eta_{\text{lat}} = 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, während im dreidimensionalen Bulk $\eta = 6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ gemessen wurde. Für das längerkettige Polymer betragen die entsprechenden Werte⁶⁶ $\eta_{\text{lat}} = 500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ und $\eta = 10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Sie liegen daher beim kürzeren Polymer dichter beieinander, was aufgrund der hier präsentierten Messungen bestätigt wurde.

Interessant wäre ein gezieltes Studium der Effekte des Polymerisationsgrades auf die Viskosität. Hierfür kämen im wesentlichen kürzerkettige Polysioprene in Frage, die längerkettigen sind aufgrund ihrer höheren Oberflächenscherviskosität auch mit makroskopischen Methoden zugänglich und bereits untersucht⁶⁵. Leider stehen jedoch zur Zeit keine kürzerkettigen Polymere derselben Charge mehr zur Verfügung. Im Grunde sind die verwendeten Polysioprene nicht unbedingt die besten Kandidaten hierfür, da sie experimentell schwer handhabbar, weil instabil sind. Sie zerfallen unter Sauerstoffeinfluss sehr rasch, so dass sie unter Argonatmosphäre auf die Filmwaage gespreitet werden mussten. Selbst dann sind sie immer noch nicht völlig stabil, so dass nach dem Spreiten nur wenig Zeit zur Verfügung (ca. 1,5 Stunden) stand, um die Experimente durchzuführen. Hier wäre es relativ leicht durchführbar, ähnliche Messungen mit anderen, weniger unbeständigen Substanzen

durchzuführen. Die Wahl der untersuchten Substanzen war bedingt durch die Tatsache, dass sich ihre Kettenlänge bei sehr geringer Polydispersität sehr gut einstellen lässt.

3.4.4 Zusammenfassung

Es konnten zum ersten Mal mit mikroskopischen Methoden Monolayerviskositäten in Einphasengebieten gemessen werden. Die Ergebnisse wurden mit makroskopischen Methoden verglichen und die Haltekraft von optischen Pinzetten an der Wasser/Luft-Grenzfläche konnte geeicht werden. Es ergab sich eine sechs mal höhere Haltekraft als üblicherweise mit optischen Pinzetten erzielt wird. Beim kürzerkettigen Polyisopren liegen die Bulkviskosität η und die nach Gl. (6) zur Oberflächenscherviskosität korrespondierende Scherviskosität η_{st} dichter beieinander als beim längerkettigen Polyisopren.

4 Benetzung

In Kap. 4.1.1 wird eine kurze Einführung in die Benetzung gegeben. In Kap. 4.1.2 wird die Themenstellung auf die untersuchten Langmuir-Filme eingeschränkt. Die Auswirkungen der in Langmuir-Filmen auftretenden langreichweitigen dipolaren Wechselwirkungen werden ohne aufwendige Mathematik diskutiert.

Danach werden in Kap. 4.2 die mathematischen Grundlagen für die dipolare Wechselwirkung in dipolaren Schichten im allgemeinen und in Langmuir-Monolayern im speziellen dargelegt. Die Auswirkungen der dipolaren Wechselwirkung auf die Linienspannungen und Strukturen in Langmuir-Filmen werden aufgezeigt. Kap. 4.2 enthält recht aufwendige Mathematik, es kann beim ersten Durchlesen ausgelassen werden.

Kap. 4.3 und 4.4 untersuchen das Auftreten und die Oberflächenpotentiale der in den Benetzungsstudien beteiligten Phasen.

Kap. 4.5 behandelt die sich ausbildenden Gleichgewichtsformen bei dipolarer Benetzung. Es wird gezeigt, dass die von der Theorie vorhergesagten Gleichgewichtsformen vom Experiment bestätigt werden.

In Kap. 4.6 werden Spreitkinetiken in unserem System beobachtet.

In Kap. 4.7 wird ein Modell vorgestellt, welches partiell benetzende Tropfen in Langmuir Monolayern als Kreiskappen annähert, in Kap. 4.8 werden die dazu korrespondierenden Experimente dargestellt, diskutiert und mit dem Modell verglichen.

4.1 Grundlagen

4.1.1 Allgemeines

Grundlegend ist der Begriff der Grenzfläche (Abb. 24). Es handelt sich hierbei um eine Fläche, die zwei unterschiedliche Phasen voneinander trennt. Phasen sind Bereiche homogener Materieansammlungen. Der Begriff unterschiedlich bezieht sich bei Phasen entweder auf eine unterschiedliche Komponentenzusammensetzung (relative Anteile chemischer Verbindungen) oder unterschiedliche Aggregatzustände. Die beiden Phasen können sich in einem oder auch in mehreren der beiden Kriterien unterscheiden. Ein Beispiel hierfür ist die Wasser/Luft-Grenzfläche. Das Wasser ist flüssig und besteht aus Wassermolekülen, während die Luft aus einem Gemisch verschiedener Stoffe besteht.

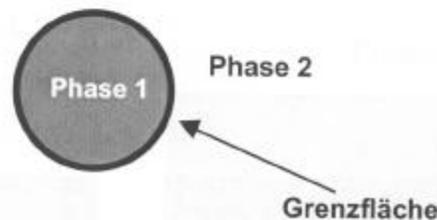


Abb. 24: Ein Schnitt durch einen Tropfen der Phase 1, die umgebende Phase 2 und die dazwischen befindliche Grenzfläche.

Zum Aufbau einer stabilen Grenzfläche wird Energie benötigt. Die hierdurch definierte Größe wird als Grenzflächenspannung σ [J/m^2], zwischen flüssiger und gasförmiger Phase auch als Oberflächenspannung bezeichnet. Der Begriff ‚Spannung‘ erklärt sich daraus, dass sich das Phänomen für den Experimentator meist darstellt als die Kraft, mit der die in der Regel fluide Grenzfläche an einem Rand mit einer bestimmten Länge zieht. Daher kann man die Grenzflächenspannung zwischen fluiden Phasen auch als eine Kraft/Länge [N/m] erfahren.

Gegeben sei ein Punkt, an dem drei Phasen wie in Abb. 25 links aufeinandertreffen. Damit der Kontaktwinkel bei fluiden Phasen stabil bleibt, muss die Summe aller durch die Grenzflächenspannungen bewirkten Kräfte null betragen. Falls die Phase 3 fest und eben ist und die Kräfte senkrecht zu ihrer Oberfläche kompensiert, so ergibt sich damit die Young-Gleichung:

$$\cos \alpha = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} \quad (26)$$

Die Grenzflächenspannungen sowie die sich daraus ergebenden Kontaktwinkel hängen nur von der Zusammensetzung der Phasen und von Druck und Temperatur ab. Sie sind Materialparameter.

Solange die Grenzflächenspannungen Werte annehmen, mit denen sich Gl. (26) erfüllen lässt, ist es möglich, dass drei Phasen an einem Punkt auf Dauer zusammenkommen, dieser Fall wird als partielle Benetzung bezeichnet. Falls eine der Spannungen größer ist als die beiden anderen zusammen, können die Bedingungen nicht erfüllt werden. Dann laufen zwei Phasen aneinander breit, dieser Fall ist als vollständige Benetzung bekannt.

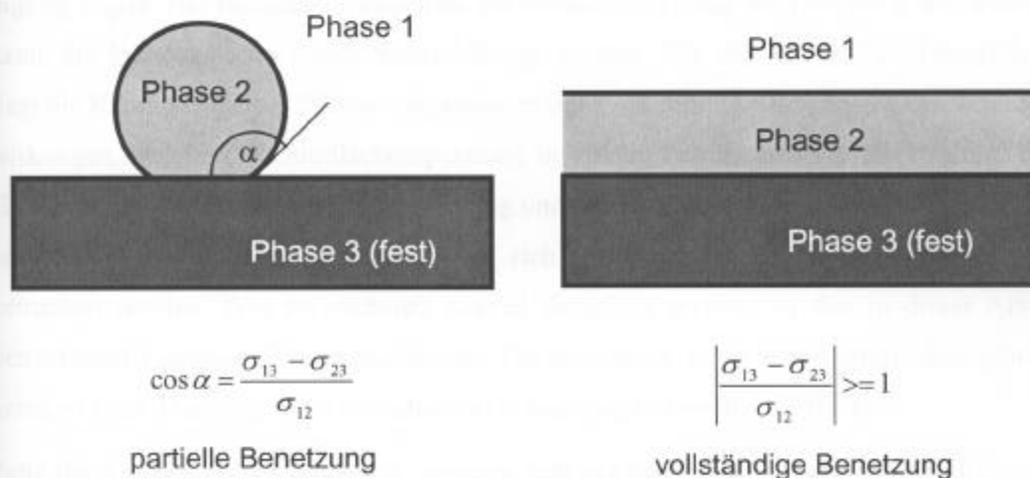


Abb. 25: Die beiden Fälle, die sich aus den Grenzflächenspannungen ergeben. Die $\sigma_{i,j}$ sind die Grenzflächenspannungen zwischen den entsprechenden Phasen, α ist der Kontaktwinkel.

Typische Benetzungsstrukturen zeichnen sich jedoch nicht nur durch den Winkel aus, den die Phasen zueinander bilden. Die freien Oberflächen sind im allgemeinen gekrümmt; je kleiner die Benetzungsstrukturen, desto größer die Krümmung K . Sie ist proportional zu den Druckunterschieden $p_i - p_j$ zwischen den einzelnen Phasen. Es gilt die Laplacesche Formel:

$$|p_i - p_j| = \sigma_{i,j} \cdot K \quad (27)$$

Falls keine äußeren Kräfte auf die Grenzfläche einwirken, so ist der Druck innerhalb der Phasen konstant und es bilden sich Grenzflächen mit konstanter Krümmung heraus. Aufgrund der Gravitationskräfte wird zusätzlich der hydrostatische Druck bewirkt, er skaliert linear mit der Höhe und der Dichte der entsprechenden Phase. Dichteunterschiede zwischen den einzelnen Phasen bewirken deshalb Gradienten in der Druckdifferenz und damit nach Gl. (27) eine Verformung der Grenzflächen. Ein Maß dafür, wie stark die Benetzungsstrukturen durch den hydrostatischen Druck bestimmt werden, ist die Kapillarlänge l :

$$l := \sqrt{\frac{2\sigma_{i,j}}{g \cdot (\rho_i - \rho_j)}} \quad (28)$$

wobei ρ die spezifische Dichte der beteiligten Phasen und g die Gravitationsbeschleunigung angibt. Bei statischen Strukturen, die wesentlich kleiner sind als die Kapillarlänge, kann der hydrostatische Druck vernachlässigt werden. Für die Wasser/Luft-Grenzfläche liegt die Kapillarlänge bei Zimmertemperaturen um 3 – 4 mm. Die Reichweite der Wechselwirkungen, welche die Oberflächenspannung bewirken, beträgt weniger als 100 nm. Die Größenskala für Gravitationswechselwirkung und Oberflächenspannung sind daher separiert und die Wechselwirkungen beeinflussen sich nicht gegenseitig, sie können getrennt betrachtet werden. Wie im nächsten Kapitel dargelegt, werden an den in dieser Arbeit betrachteten Langmuir-Filmen molekulare Dipolmomente nicht abgeschirmt, dort gibt es keine so klare Trennung mehr zwischen kurz- und langreichweitigen Effekten.

Falls die Tropfen nicht mehr ruhen, sondern sich auf dem Substrat bewegen, modifizieren sich die Gesetze der statischen Benetzung. Bei langsamem Vor- und Rückschreiten einer Phase bilden sich jeweils der *vorschreitende Kontaktwinkel* und der *rückschreitende Kontaktwinkel* aus, die sich unterscheiden können, vergleiche hierzu Abb. 26. Diese Erscheinung ist als *Kontaktwinkelhysterese* bekannt. Der statische Kontaktwinkel kann sich zwischen vor- und rückschreitendem Kontaktwinkel ausbilden, er hängt von der Vorgeschichte des Systems ab. Daher kann er von dem durch die Young-Gleichung (26) gegebenen Gleichgewichtskontaktwinkel abweichen. Bei schnellem Vor- bzw. Rückschreiten wird vom dynamischen Kontaktwinkel gesprochen, er ist geschwindigkeitsabhängig. Die Ursachen dieser experimentell gut belegten Phänomene werden noch diskutiert.

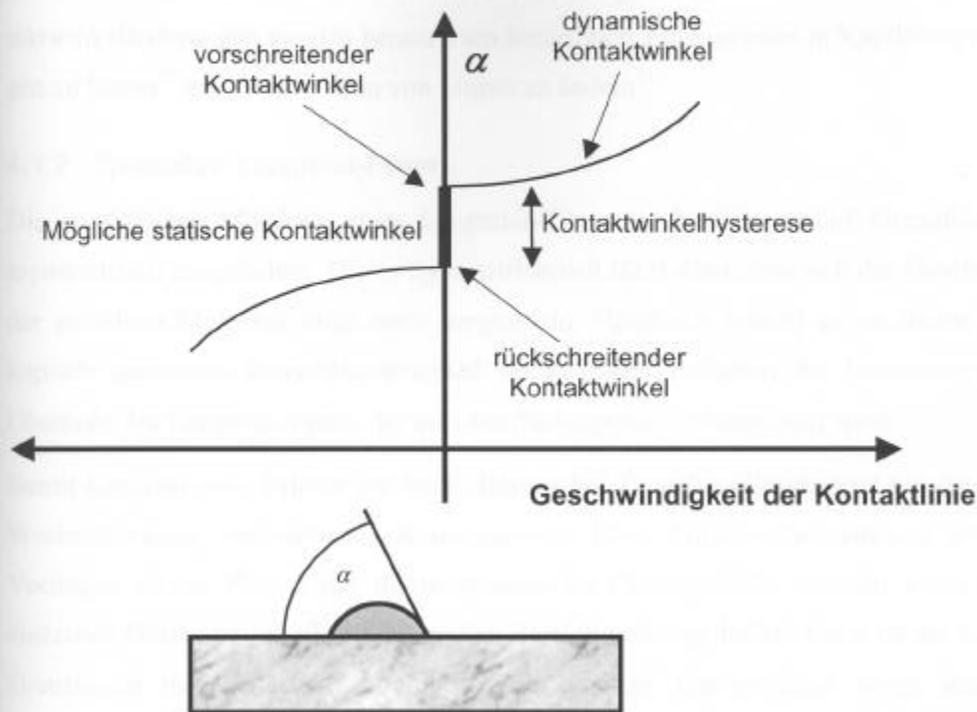


Abb. 26: Das Verhalten des Kontaktwinkels α bei vor- und rückschreitenden Tropfen.

Die Linie, an der die drei Phasen aufeinander treffen, ist bekannt als *Kontaktlinie* oder auch als *Benetzungslinie*. Oft wird ihr eine eigene Linienspannung zugeschrieben, die im Zusammenspiel mit Heterogenitäten des festen Substrates und der besonderen hydrodynamischen Situation an der Kontaktlinie die Kontaktwinkelhysterese und die dynamischen Kontaktwinkel beeinflusst. Auch gibt es Untersuchungen, die eine Veränderung der Phaseneigenschaften und die Herausbildung von dünnen, oberflächenstabilisierten Phasen (Precursor) in der Nähe einer Grenzfläche theoretisch vorhersagen und auch experimentell belegen. Diese Veränderungen sind auch bei der Untersuchung kolloidaler Systeme von Bedeutung, da dort große Teile jeder Phase den Einfluss der anderen Phasen spüren. Eine Übersicht über diese Phänomene findet sich bei de Gennes⁶⁷ und Berg⁶⁸.

In jüngerer Zeit wurden Untersuchungen durchgeführt, bei denen das feste Substrat nichtleitend und sehr dünn ist. Unter dem Substrat befindet sich eine leitende Schicht. Zwischen der leitenden Schicht und der leitenden fluiden Phase wird eine elektrische Spannung angelegt, was zu einer Veränderung des Kontaktwinkels führt. Die grundlegenden Mechanismen dieses zufällig entdeckten Effektes werden unter dem Stichwort *electrowetting* noch

diskutiert⁶⁹, es findet aber eine intensive Forschung auf diesem Gebiete statt. Die Kontaktwinkeländerungen werden benutzt, um kontrolliert Flüssigkeiten in Kapillaren hochsteigen zu lassen⁷⁰ und Brennweiten von Linsen zu ändern⁷¹.

4.1.2 Spezialfall: Langmuir-Filme

Die amphiphilen Moleküle eines Langmuir-Films an der Wasser-Luft/Grenzfläche sind asymmetrisch ausgerichtet. Dieser Symmetriebruch führt dazu, dass sich die Dipolmomente der einzelnen Moleküle nicht mehr wegmitteln. Hierdurch kommt es zu einem makroskopisch messbaren Potentialunterschied ΔV zwischen der Unterseite und der Oberseite des Langmuir-Films, der als Oberflächenpotential bezeichnet wird.

Damit kommen neue Effekte ins Spiel. Bereits bei Zweiphasenkoexistenz hat die dipolare Wechselwirkung weitreichende Konsequenzen. Ohne Dipolwechselwirkung wird beim Vorliegen zweier Phasen das thermodynamische Gleichgewicht erreicht, wenn sich die einzelnen Phasen zu jeweils einem großen Bereich vereinigt haben. Dann ist die Länge der Grenzlinien bzw. -flächen minimiert. Die dipolare Energiedichte steigt jedoch mit zunehmender Domänengröße an. Es wird ab einer gewissen Domänengröße energetisch günstiger, zwei kleine Domänen zu bilden als eine große. Aus diesem Wechselspiel zwischen Linienspannungen und Dipolwechselwirkungen entwickelt sich deshalb die für Langmuir-Filme typische kolloidale Struktur. Aus diesem Modell lassen sich auch die Gleichgewichtsgrößen der Domänen bestimmen, siehe dazu Kap. 4.2.2.

Bei stärkerem Einfluss der dipolaren Wechselwirkung kommt es zu Instabilitäten der einzelnen Domänen aufgrund ihrer elektrostatischen *Selbstwechselwirkung*. Eine Vielzahl von Experimenten und theoretischen Rechnungen dazu wurden von McConnell^{1,72} durchgeführt. Falls die Phasen in etwa hälftige Flächenanteile aufweisen, kommen sich die Domänen recht nahe und spüren die Felder der benachbarten Domänen. Damit werden Elongationen noch weiter begünstigt. Dies führt nach McConnell⁷³ und Vanderbilt⁷⁴ zu streifenförmigen Domänen. In der vorliegenden Arbeit wurden elongierte Domänen wie in Abb. 27 bei LE/Gas-Koexistenz beobachtet. Für LC/LE-Koexistenz bzw. LC/Gas-Koexistenz konnte in der vorliegenden Arbeit ein solches Phänomen jedoch nicht beobachtet werden.

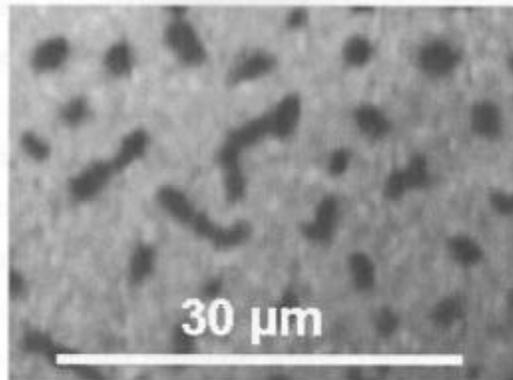


Abb. 27: Gasdomänen in LE-Matrix in Stearinsäuremethylester bei $\vartheta = 27^\circ\text{C}$. Unter dem Einfluss der dipolaren Wechselwirkungen fluktuieren und elongieren die Domänengrenzen.

Die Grenzlinien in Abb. 27 tendieren offensichtlich nicht mehr dazu, sich zu verkürzen. Das klassische Bild der stets positiven Linienspannung als Materialparameter wird modifiziert. Eine mathematische Behandlung, die in Kap. 4.2 dargelegt wird, ergibt folgende Resultate:

- 1) die dipolare Energie W_d kann in einen kurzreichweitigen und einen langreichweitigen Anteil aufgespalten werden.
- 2) Der kurzreichweitige Anteil von W_d ist proportional zum Umfang der Domänen, er kann als Absenkung der Linienspannung interpretiert werden. Die "nackte Linienspannung" λ_0 , die sich ohne die dipolare Wechselwirkung herausbilden würde, kann nicht beobachtet werden. Es gilt:

$$\lambda = \lambda_0 - \tilde{\mu}^2 \quad (29)$$

wobei der Materialparameter λ im weiteren als Linienspannung bezeichnet wird. Der Materialparameter $\tilde{\mu}^2$ gibt die Stärke der dipolaren Wechselwirkung an, er ist genauer in Gl. (40) auf S. 65 charakterisiert.

- 3) Der langreichweitige Anteil der dipolaren Wechselwirkung zeigt keine einfache Abhängigkeit von der Domänengröße bzw. Grenzlinienlänge, er ist form- und größenabhängig und begünstigt die in Abb. 27 sichtbaren Elongationen. Die Berücksichtigung des langreichweitigen Anteils führt zu einer weiter abgesenkten Rückstellkraft der Grenzlinien gegenüber Deformationen. Sie wird durch eine effektive Linienspannung λ_{eff} beschrieben, die keinen Materialparameter mehr darstellt, sondern form- größen- und deformationsmodenabhängig ist.

Der Einfluss der dipolaren Wechselwirkung auf den Winkel θ , den eine Punktkraft an einer Domänengrenzlinie wie in Abb. 28 bewirkt, wurde von Wurlitzer⁵⁸ mit derselben experimentellen Technik wie in Kap. 3.2 dieser Arbeit untersucht. Aus der Geschwindigkeit des fließenden Monolayerfilmes lässt sich die hydrodynamisch wirksame Kraft F_η auf die Domänengrenzlinie ermitteln. Sie wurde, wie im Kräfte Dreieck in Abb. 28 dargestellt, mit der entgegenwirkenden Systemkraft der Domäne gleichgesetzt. Die durch die dipolare Wechselwirkung hervorgerufene Modifikation von θ ergab sich aus der Differenz $\lambda - \lambda_{\text{eff}}$, die für die vorliegende Geometrie berechnet wurde. Da λ_{eff} kleiner ist als λ , bewirkt die dipolare Wechselwirkung eine Verkleinerung des Winkels θ . Der Gedanke liegt nahe, dies auch für den Fall einer partiell benetzenden dipolaren Domäne bei Dreiphasenkoexistenz ins Auge zu fassen. Da λ_{eff} kein Materialparameter ist, sondern von der Form und Größe der Domänen abhängt, sollten aufgrund der Young-Gleichung auch die Kontaktwinkel partiell benetzender Tropfen (Domänen) von ihrer Form und Größe abhängen. Können sich auch die Kontaktwinkel partiell benetzender dipolarer Tropfen unter der Einwirkung der dipolaren Wechselwirkung verändern? Diese Frage wird in den folgenden Kapiteln untersucht.

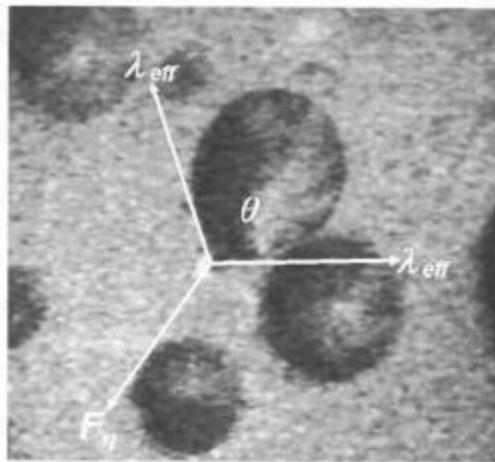


Abb. 28: Die Verformung einer LC-Domäne in LE-Matrixphase durch eine Punktkraft. Aufgenommen in Stearinsäuremethylester bei $\vartheta = 35^\circ$.

4.2 Dipolare Wechselwirkung in Langmuir-Filmen

4.2.1 Dipolare Schichten

Eine leicht verständliche Einführung in die Elektrostatik wird durch Macke⁷⁵ gegeben. Zwei elektrische Dipole im Vakuum (Dielektrizitätskonstante ϵ_0) mit den Dipolmomenten \vec{p}_1, \vec{p}_2 und dem Abstandsvektor $\vec{r} = \vec{r}_{1,2} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ besitzen die dipolare Wechselwirkungsenergie:

$$W_d = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{p}_1 \cdot \vec{r})(\vec{p}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \quad (30)$$

Falls die Dipolmomente gleich groß, parallel zueinander und senkrecht zu ihrem Abstandsvektor ausgerichtet sind, so vereinfacht sich dies zu:

$$W_d = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p^2}{r^3} \quad (31)$$

In Langmuir Monolagen im Koexistenzgebiet liegen die molekularen Dipole oft zueinander ausgerichtet vor und bilden eine dipolar geladene Schicht. Auf Effekte durch getiltete Dipole wird später in Kap. 4.2.1 eingegangen. Unterschiedliche Phasen besitzen im allgemeinen unterschiedliche Dipoldichten und -momente, es werden Domänen, also zusammenhängende Bereiche gleicher Dipoldichte und -momente, zusammengefasst (Abb. 29). Wir werden in folgenden zwei Arten dipolarer Wechselwirkung unterscheiden:

“dipolare *Selbstwechselwirkungsenergie*” $W_d^{I,I}$ einer Domäne (I): Sie wird bewirkt durch die Wechselwirkung der Dipole jeweils *einer* Domäne.

“dipolare *Interwechselwirkungsenergie*” $W_d^{I,J}$ zweier Domänen (I, J): Sie entsteht durch die Dipolwechselwirkung *zwischen* jeweils zwei Domänen.

Falls die einbettende Matrixphase kein Dipolmoment besitzt, so ergibt sich die Selbstwechselwirkungsenergie aus der Aufsummierung der Wechselwirkungen zwischen den Einzeldipolen:

$$W_d^{I,I} = \frac{p_i^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < i'} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|^3} = \frac{1}{2} \frac{p_i^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq i'} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{i'}|^3} \quad (32)$$

Hierbei ist p_i das Dipolmoment der Einzeldipole der Domäne I . Der Faktor $\frac{1}{2}$ hinter dem letzten Gleichheitszeichen ist durch die doppelte Berücksichtigung jedes Terms bedingt,

falls für die Summationsindizes $i > i'$ möglich wird. Für die Interwechselwirkung erhält man analog:

$$W_d^{i,j} = \frac{p_i \cdot p_j}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} \quad (33)$$

Bei der Interwechselwirkung werden die beiden Summierungen über die Dipole unterschiedlicher Domänen ausgeführt.

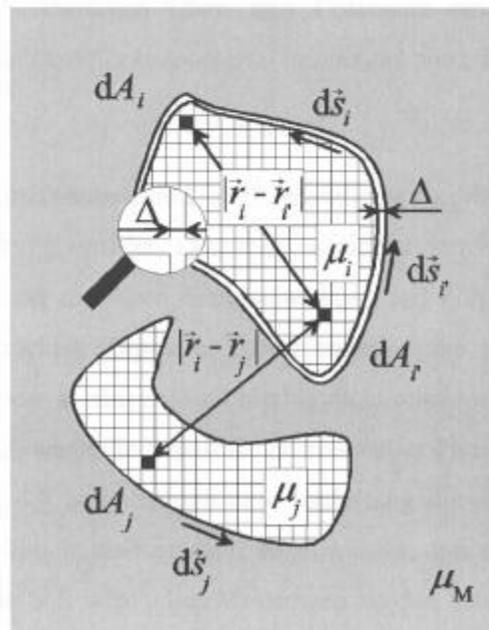


Abb. 29: Veranschaulichung der Dipolwechselwirkungen zweier Domänen I, J in Monolagen. Zu I bzw. J gehörende Größen sind mit i bzw. j indiziert. Vergleiche hierzu die Erläuterungen im Text. Entnommen aus Wurlitzer⁴².

Zur praktischen Berechnung wird in der Regel von Summen zu Integralen übergegangen⁷⁶. Falls zwei Domänen sich berühren oder identisch sind, treten wegen der verschwindenden Abstände, die sich aus einer kontinuierlichen Dichte ergeben, Divergenzen auf. Um sie zu vermeiden, wird in der Regel zum Abstandsquadrat r^2 ein Cutoffparameter Δ^2 hinzuaddiert, wobei Δ den minimalen Abstand benachbarter Dipole bezeichnet. In unserem System (Stearinsäuremethylester) liegt dieser Abstand bei ca. 0,6 nm, es gilt daher für beobachtbare Domänen $\Delta^2 \ll A$, wobei A die Domänenfläche bezeichnet. Mit der Ersetzung von Ein-

zeldipolen durch Dipolflächendichten μ ergibt sich für Domänen mit den Flächen A_i bzw. A_j :

$$W_d = \frac{1}{m} \cdot \frac{\mu_i \mu_j}{4\pi\epsilon_0} \int_{A_i} \int_{A_j} \frac{dA_i dA_j}{\sqrt{(\vec{r}_j - \vec{r}_i)^2 + \Delta^2}^3} \quad (34)$$

Hierbei wird für die Selbstwechselwirkung ($I = J$), wie aus dem zusätzlichen Faktor $\frac{1}{2}$ in Gleichung (32) hervorgeht, die sogenannte Multiplizität $m = 2$, ansonsten gilt $m = 1$.

Der Potentialsprung ΔV zwischen Ober- und Unterseite einer Dipolschicht, der bei Langmuir-Filmen auch als *Oberflächenpotential* bezeichnet wird, beträgt:

$$\Delta V = \mu / \epsilon_0 \quad (35)$$

Falls die einbettende Matrixphase eine Dipolflächendichte μ_M besitzt, so muss zusätzlich noch deren Wechselwirkung mit den Domänen betrachtet werden. In dieser Arbeit wird jedoch nur der Einfluss der dipolaren Wechselwirkung auf Form, Position und Stabilität dipolarer Domänen betrachtet. Dipolare Energiebeiträge, die *nur* von der Fläche der verschiedenen Phasen *linear* abhängen, sind hierbei nicht relevant¹. Die relevanten Energiebeiträge ändern sich nicht, wenn die Dipolflächendichte aller Phasen um dieselbe Konstante verändert wird. In Kap. 4.9 befindet sich eine Herleitung dieses Theorems. Zur Vereinfachung ist es allgemein üblich, die Konstante so zu wählen, dass die Dipolflächendichte der einbettenden Matrixphase null wird¹. Bei Messungen zu den behandelten Fragestellungen, bei denen das Oberflächenpotential ΔV bestimmt wird (Kap. 4.4), müssen deshalb nur die *Differenzen* des Oberflächenpotentials der Domänen zur Matrixphase bestimmt werden und nicht der gesamte Potentialsprung. Wir erhalten damit:

$$W_d = \frac{1}{m} \cdot \frac{(\mu_i - \mu_M)(\mu_j - \mu_M)}{4\pi\epsilon_0} \int_{A_i} \int_{A_j} \frac{dA_i dA_j}{\sqrt{(\vec{r}_j - \vec{r}_i)^2 + \Delta^2}^3} \quad (36)$$

In der Literatur¹ wird oft eine Umformung dieses doppelten Flächenintegrals mittels der Anwendung des Gaußschen Integralsatzes der Ebene^{76,77} und der Aufsummierung der sich daraus ergebenden Terme⁷⁸ in ein Doppellinienintegral über die Domänenränder $S_i = \partial A_i$ und $S_j = \partial A_j$ benutzt:

$$W_d^{i,j} = \frac{(\mu_i - \mu_M) \cdot (\mu_j - \mu_M)}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{-1}{m} \oint_{S_i} \oint_{S_j} \frac{d\vec{s}_i \cdot d\vec{s}_j}{\sqrt{(\vec{r}_j - \vec{r}_i)^2 + \Delta^2}} + \delta_{ij} \left(\frac{A}{\Delta} - \oint_S ds \right) \right\} \quad (37)$$

Diese Umformung ist gültig für $\Delta^2 \ll A$, was bei uns gewährleistet ist, da die beobachtbaren Domänenradien mehr als 3 Größenordnungen über der Cutofflänge $\Delta = 6 \text{ \AA}$ liegen. In den Selbstwechselwirkungstermen mit dem Vorfaktor δ_{ij} (Kroneckersymbol) sind die Indizes weggelassen, da sie sich dort erübrigen. Der flächenproportionale Term vor dem einfachen Linienintegral entspricht der Energiedichte eines Plattenkondensators und wird wie die oben erwähnten flächenproportionalen Terme in den folgenden Betrachtungen vernachlässigt. Das einfache Linienintegral ist proportional zum Umfang der Domäne und kann daher als Beitrag zur Linienspannung interpretiert werden. Falls sich bei Interwechselwirkung die beiden Domänen nicht berühren, ist der Cutoffparameter nicht erforderlich.

Die hier betrachteten Dipole im Langmuir-Film befinden sich nicht, wie bisher vereinfachend vorausgesetzt wurde, im Vakuum, sondern an der Wasser/Luft-Grenzfläche, also zwischen zwei Medien mit den relativen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_L = 1$ (Luft) und $\epsilon_W = 80$ (Wasser). In der Oberflächenschicht des Wassers kann die Dielektrizitätskonstante auch niedriger sein, es wurden Werte von $\epsilon = 7 - 65$ publiziert^{79,80}. Die elektrostatischen Felder modifizieren sich, wie auf elementare Weise mittels der Kelvinschen Methode der Spiegelladungen verständlich wird. Die Spiegelladungen eines ungetilteten Dipols bewirken wieder ein Dipolfeld in gleicher Richtung. Die Felder von Dipolkomponenten parallel zur Ebene werden aufgrund der Spiegelladungen und der hohen relativen Dielektrizitätskonstante des Wassers zum größten Teil zu Quadrupolfeldern, ihr Effekt ist daher kurzreichweitig und zum größten Teil in der Linienspannung integriert, die ebenfalls kurzreichweitige Kräfte zum Ursprung hat⁸¹. Untersuchungen zu den Auswirkungen getilteter Dipole auf Domänenformen wurden von Mayer⁸² sowie von Moy⁷⁶ durchgeführt, messbare Auswirkungen ergaben sich erst, wenn sich die Domänengröße nahe der im nächsten Kapitel behandelten Instabilitäten befindet. In den vorliegenden Untersuchungen in Kap. 3.3 ist nur die LC-Phase getiltet, jedoch nicht in der Nähe einer Instabilität, so dass keine Auswirkungen hierdurch zu erwarten sind. Die Untersuchungen in Kap. 4.5 und 4.8 betreffen die Formen ungetilteter elongierter LE-Phase oder Gasphase. Auch hierbei ist kein langreichweitiger Einfluss getilteter Dipolmomente zu erwarten.

Das gängige Modell zur molekularen Interpretation des Oberflächenpotentials wurde durch Demchak und Fort⁸³ eingeführt. Das Oberflächenpotential setzt sich danach aus trennbaren Einzelbeiträgen der Kopfgruppe und des Kettenbereichs der amphiphilen Moleküle (μ_{Kopf} bzw. μ_{Kette}) und der Subphase (μ_s) mit den dazugehörigen relativen Dielektrizitätskonstanten zusammen.

$$\Delta V = \frac{1}{\epsilon_0} \left(\frac{\mu_{\text{Kopf}}}{\epsilon_{\text{Kopf}}} + \frac{\mu_{\text{Kette}}}{\epsilon_{\text{Kette}}} + \frac{\mu_s}{\epsilon_s} \right) \quad (38)$$

Nach Riviere⁸¹ spielt diese Modifikation und die verminderte Dielektrizitätskonstante an der Wasser/Luft-Grenzfläche jedoch keine Rolle für die Stärke der langreichweitigen Wechselwirkung. Mittels der Methode der Kelvinschen Spiegelladungen gelangt man zu folgender Modifikation für die dipolare Energie⁸¹:

$$W_d = W_d(\text{Vakuum}) \cdot \frac{2\epsilon_L \cdot \epsilon_W}{\epsilon_L + \epsilon_W} \quad (39)$$

Mit der folgenden Definition:

$$\tilde{\mu}_{i,j}^2 := \frac{\epsilon_0}{4\pi} \frac{2\epsilon_L \cdot \epsilon_W}{\epsilon_L + \epsilon_W} \cdot (\Delta V_i - \Delta V_M) \cdot (\Delta V_j - \Delta V_M) \quad (40)$$

gelangt man für die form- und positionsabhängige dipolare Wechselwirkungsenergie zu den Ausdrücken:

$$W_d^{i,j} = \tilde{\mu}_{i,j}^2 \left\{ \frac{-1}{m} \oint_{S_j} \oint_{S_i} \frac{d\vec{s}_i \cdot d\vec{s}_j}{\sqrt{(\vec{r}_j - \vec{r}_i)^2 + \Delta^2}} - \delta_{ij} \cdot \oint d\vec{s} \right\} = \frac{\tilde{\mu}_{i,j}^2}{m} \int_{A_i} \int_{A_j} \frac{dA_i dA_j}{\sqrt{(\vec{r}_j - \vec{r}_i)^2 + \Delta^2}} \quad (41)$$

Die Größe $\tilde{\mu}_{i,j}$ wird in dieser Arbeit nach Wurlitzer⁵⁸ und McConnell⁸⁴ als *Dipoldichtedifferenz* bezeichnet. Gleichung (41) wird in den meisten bisherigen Publikationen zum Thema dipolare Wechselwirkung und auch in dieser Arbeit als Ausgangspunkt für die weiteren Betrachtungen genommen. Ein alternativer Ansatz umgeht die durch den Übergang von Summen zu Integralen bewirkten Divergenzen durch die Multiplikation des Abstandes $|\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ mit einer Heavyside Funktion^{81,85,86,88} mit einer Abschneidelänge δ . Um mathematische Äquivalenz zu der hier vorgestellten Methode zu gewährleisten⁸⁷, muss dann gewählt werden $\Delta = 2\delta / e$.

4.2.2 Dipolare Selbstwechselwirkung

Um ein Molekül aus dem Innern einer Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen, muss aufgrund kurzreichweitiger Wechselwirkungen Energie aufgebracht werden. In gleicher Weise erfordert die Überführung eines Moleküls vom Innern einer Domäne in Langmuir Filmen (2d "Volumen") an den Domänenrand (2d "Oberfläche") eine Energie. Sie ist eng mit der Linienspannung verknüpft, dem zweidimensionalen Analogon der Oberflächenspannung. Die reine Linienenergie W_λ einer Domäne ergibt sich aus dem Produkt der "nackten" Linienspannung und dem Umfang P einer Domäne:

$$W_\lambda = \lambda_0 \int ds = \lambda_0 P \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_0 = \frac{\partial W_\lambda}{\partial P} \quad (42)$$

Aus Gl. (41) ist ersichtlich, dass sich aus der dipolaren Energie ein Term abseparieren lässt, der wie die Linienenergie proportional zum Umfang der Domäne ist. Die Summe von formabhängiger dipolarer Selbstenergie und Linienenergie lässt sich daher mit der Definition der Linienspannung λ :

$$\lambda := \lambda_0 - \tilde{\mu}^2 \quad (43)$$

in der Formulierung mittels Linienintegralen [Gl. (41) links] zusammenfassen⁷². In folgender Gleichung ist die Summe aus formabhängiger dipolarer Selbstenergie und Linienenergie in den beiden alternativen Formulierungen (Linienintegrale bzw. Flächenintegrale) angegeben.

$$W := W_d + W_\lambda = \frac{-\tilde{\mu}^2}{2} \oint_{S_i} \oint_{S_r} \frac{d\vec{s}_i \cdot d\vec{s}_r}{\sqrt{(\vec{r}_r - \vec{r}_i)^2 + \Delta^2}} + \lambda P = \frac{\tilde{\mu}^2}{2} \int_{A_i} \int_{A_r} \frac{dA_i dA_r}{\sqrt{(\vec{r}_r - \vec{r}_i)^2 + \Delta^2}} + \lambda_0 P \quad (44)$$

Für den Spezialfall einer kreisförmigen Einzeldomäne mit dem Radius R erhält man⁷²:

$$W = -2\pi R \tilde{\mu}^2 \cdot \ln\left(\frac{8R}{e^2 \Delta}\right) + 2\pi R \lambda \quad (45)$$

Hieraus lässt sich leicht die Flächenenergiedichte kreisförmiger, nur mit sich selbst wechselwirkender Domänen bestimmen. Sie wird minimal beim *Gleichgewichtsradius*⁷² R_{eq} :

$$R_{eq} = \frac{e^3 \Delta}{8} \exp\left(\frac{\lambda}{\tilde{\mu}^2}\right) = \frac{e^2 \Delta}{8} \exp\left(\frac{\lambda_0}{\tilde{\mu}^2}\right) \quad (46)$$

Die Existenz dieses Minimums ist die Ursache dafür, dass im thermodynamischen Gleichgewicht im Phasenkoexistenzgebiet flüssiger Phasen in Langmuir-Filmen unter dem Einfluss dipolarer Felder stets eine Phase in Tropfen aufbricht und die typischen Strukturen auf Mikrometerskala vorliegen.

Untersuchungen zur Gleichgewichtsgröße kreisförmiger Domänen bei Einbeziehung dipolarer Wechselwirkung zwischen den Domänen (Interwechselwirkung) als Funktionen des Phasenanteils im Koexistenzgebiet wurden von McConnell⁷³ und Wurlitzer^{42,88} durchgeführt. Der Gleichgewichtsradius R_{eq} wächst mit zunehmendem Phasenanteil der Tropfenphase. Der Gleichgewichtsradius wird jedoch nach Untersuchungen von de Koker und McConnell^{89,90,91} nicht immer schnell erreicht, mitunter bleibt der Monolayer für sehr lange Zeit in metastabilen Zuständen.

Außer dem typischen Aufbrechen einer Phase in Einzeltropfen verursacht die dipolare Wechselwirkung in Langmuir-Monolagen noch ein weiteres Phänomen. Die Selbstwechselwirkungsenergie ist für elongierte Domänen geringer als für kreisförmige und die gebildeten Einzeltropfen werden unter zunehmendem Einfluss der dipolaren Selbstwechselwirkung instabil. Um die rücktreibende Kraft einer dipolaren Domäne einer gegebenen Fläche und Form gegenüber einer bestimmten Deformationsmode (Abb. 30) zu charakterisieren, wird die Funktionalableitung gebildet. Sie wird auch als *effektive Linienspannung* λ_{eff} bezeichnet⁵⁸:

$$\lambda_{eff} [\vec{r}(s), \delta\vec{r}(s)] = \left. \frac{\delta W}{\delta P} \right|_A \quad (47)$$

Die allgemeine Berechnung von λ_{eff} ist nichttrivial, für eine beliebig geformte Domäne mit der Fläche A lässt sich aussagen^{58,92}:

$$\lambda_{eff} = \lambda - \tilde{\mu}^2 \left(\ln \left(\frac{\sqrt{A/\pi}}{\Delta} \right) + I^S \right) \quad (48)$$

Der letzte Term I^S hängt nur von Form und Deformationsmode ab und der logarithmische Term nur von der Fläche. Je größer die Domäne wird, desto geringer werden die rücktreibenden Kräfte gegen Verformungen, da λ_{eff} aufgrund des logarithmischen Terms mit zunehmender Fläche monoton fällt. Falls λ_{eff} gegenüber einer Deformationsmode unter den Wert null fällt, so wird die Domäne instabil und elongiert.

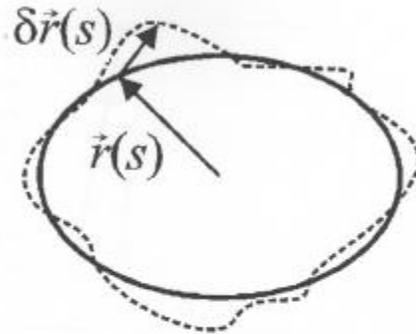


Abb. 30: Veranschaulichung einer möglichen Verformungsmoden einer Domäne. Bei der vollständigen Integration der Dipolwechselwirkung in die Linienspannung wird diese nichtlokal und ist nach Gl. (47) über ein Funktional darzustellen. Sie hängt von der Größe, der Form und der Deformationsmode der Domäne ab.

Für harmonische Deformationsmoden eines Kreises mit $r = r_0 [1 + \varepsilon \cdot \cos(n\alpha)]$, wobei ε die Amplitude der Auslenkung, n die Symmetrieordnung und α den umlaufenden Winkel angibt, lässt sich ein mit zunehmender Symmetrieordnung monoton steigender kritischer Radius R_n für den Übergang zur Instabilität angeben^{72,93,94,95}:

$$R_n = \frac{\Delta}{8} \exp(Z_n) \cdot \exp\left(\frac{\lambda}{\tilde{\mu}^2}\right) \quad (49)$$

mit $Z_2=10/3$, $Z_3=11/3$, $Z_4=98/25$ etc. Damit liegen die R_n nur wenig über dem Gleichgewichtsradius R_{eq} , es gilt: $R_n = (R_{eq}) \cdot \exp(Z_n - 3)$.

Für die effektive Linienspannung eines Kreises mit dem Radius R gegenüber harmonischen Deformationsmoden lässt sich angeben^{72,92}:

$$\lambda_{\text{eff}} = \tilde{\mu}^2 \ln \frac{R_n}{R} \quad (50)$$

Mayer und Vanderlick⁹⁶ berechneten mittels Variationsrechnung die Domänenformen minimaler Energie wie in Abb. 31 dargestellt.

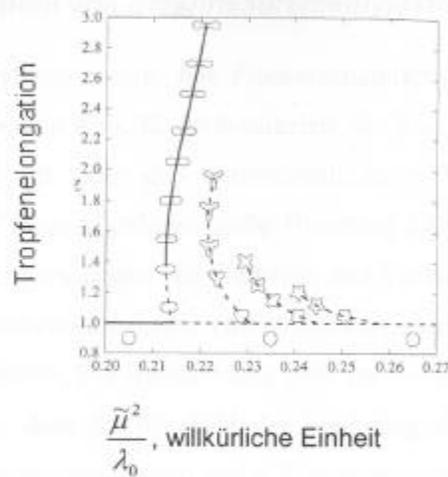


Abb. 31: Die sich mit zunehmendem Oberflächenpotential ausbildenden Übergänge zu elongierten Domänenformen. Entnommen aus Mayer und Vanderlick⁹⁶.

McConnell⁷³ sowie Vanderbilt⁷⁴ kamen aufgrund theoretischer Überlegungen zu dem Schluss, dass im thermodynamischen Gleichgewicht bei etwa gleichem Anteil der beiden Phasen im Koexistenzgebiet Übergänge zu Streifenphasen bzw. elongierten Domänen stattfinden sollten. In Abb. 27 sind derart geformte Strukturen für Stearinsäuremethylester dokumentiert.

4.3 Phasenverhalten von Stearinsäuremethylester

In Stearinsäuremethylester wurde mit Fluoreszenzmikroskopie über einen ausgedehnten Temperaturbereich, wie in Abb. 32 grob skizziert, die Koexistenz von drei Phasen beobachtet. Das Phänomen tritt unter den unterschiedlichsten Bedingungen auf verschiedenen Filmwaagen auf. Es weist allerdings große Hysterese Effekte auf. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit Messungen von Gutberlet und Vollhardt⁹⁷, die in Stearinsäuremethylester mit Brewsterwinkelmikroskopie Dreiphasenkoexistenz über einen Temperaturbereich von 29 – 32°C feststellten. Die Beobachtung steht im Widerspruch zur Gibbschen Phasenregel. Sie sagt voraus, dass für die Zahl der Freiheitsgrade F im Phasendiagramm eines Systems mit P verschiedenen Phasen und K Komponenten $F = K - P + 2$ gilt. Für den Fall eines Einkomponentensystems können drei Phasen im Gleichgewicht somit nur an einem Punkt im Phasendiagramm koexistieren. Gutberlet und Vollhardt⁹⁷ legten sich auf die Gültigkeit der Gibbschen Phasenregel fest und nahmen daher Artefakte als Ursache für die Beobachtung an. Sie wiesen auf Temperaturunterschiede innerhalb der Filmwaage mit daraus resultierenden thermischen Ungleichgewichten hin. Außerdem fanden sie die LE-Phase in Übereinstimmung mit uns (Abb. 33 a auf S. 74) in schaumartiger Form, was nach allgemeiner Ansicht auf ein thermodynamisches Ungleichgewicht hindeutet.

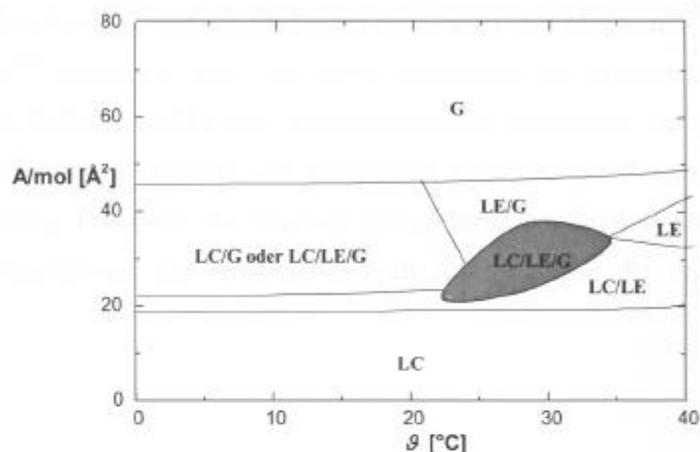


Abb. 32: Phasendiagramm (Dichte gegen Temperatur) von Stearinsäuremethylester, erstellt mit Fluoreszenzmikroskopie. Die Dreiphasenkoexistenz erstreckt sich über ca. 13°C.

Eine Arbeit von Mann⁹⁸ zeigt jedoch experimentell, dass die Stabilität zweidimensionaler Schäume in Langmuir-Filmen beeinflusst wird durch die Differenzen der Oberflächenpo-

tentiale der beteiligten Phasen. Bei ansteigenden Oberflächenpotentialdifferenzen werden zweidimensionale Schäume stabiler. Vergleiche hierzu auch Kap. 4.2.2 dieser Arbeit.

Auch von der Thermodynamik her ist eine Abweichung von der Phasenregel plausibel. Bei ihrer Ableitung wird vorausgesetzt, dass die Energie einer Phase eine extensive Größe ist. Dies ist aufgrund der dipolaren Wechselwirkung in Langmuir-Filmen nicht mehr der Fall, vergleiche hierzu etwa Gl. (45). Die Verletzung der Gibbschen Phasenregel lässt sich jedoch auch durch einfache Betrachtungen plausibel machen. Wie seit langem bekannt, steigt der Oberflächendruck in Langmuir-Filmen im Zweiphasengebiet unter Kompression oft an. Daher sind die Zweiphasengebiete im p - T Phasendiagramm keine scharfen Linien mehr, sondern über einen gewissen Bereich verschmiert, was der Phasenregel widerspricht. Im nächsten Kapitel wird gezeigt, dass auch die Differenz der Oberflächenpotentiale der Phasen im Koexistenzgebiet LC/LE nicht mehr konstant ist, was eine weitere Verletzung der Phasenregel darstellt.

Für den verwendeten Stearinsäuremethylester ist vom Hersteller eine Reinheit von mindestens 99 % angegeben, was natürlich Verunreinigungen zulässt. Zum Monolayermaterial muss zusätzlich Fluoreszenzfarbstoff zugegeben werden, um überhaupt Fluoreszenzmikroskopie durchführen zu können, was als Zugabe einer weiteren Komponente aufgefasst werden muss.

Benetzung in Langmuir-Filmen wurde bisher von Hagen und McConnell⁹⁹ sowie Perkovic und McConnell¹⁰⁰ untersucht. Der Film setzte sich hierbei aus Mischungen von Phospholipiden (DMPC, DPPC, DphPE) und Dihydrocholesterol zusammen. Bei geeigneter Fläche pro Molekül, Mischungsverhältnis und Temperatur liegen zwei flüssigexpandierte Phasen und eine gasanaloge Phase vor, die einander partiell benetzen. Diese Publikationen nahmen jedoch keine Betrachtung der langreichweitigen Auswirkungen der dipolaren Wechselwirkungen vor.

4.4 Oberflächenpotentiale

Für die vorliegende Arbeit kommt es nach Gl. (40) und (41) nicht auf die absoluten Oberflächenpotentiale, sondern nur auf die *Differenzen* zwischen den Oberflächenpotentialen der verschiedenen Phasen an. Im folgenden wird deshalb der Übersichtlichkeit halber das Oberflächenpotential der stark expandierten Gasphase der Langmuir-Filme mit null angesetzt.

Die ersten makroskopischen Untersuchungen zu den Oberflächenpotentialen in unserem System (Stearinsäuremethylester) wurden von Alexander und Schulman⁶ bereits 1937 durchgeführt. Sie erzielten schon eine qualitative Übereinstimmung mit den späteren Resultaten. Oliveira¹⁰¹ bestimmte 1997 ebenfalls das Oberflächenpotential von Stearinsäuremethylester als Funktion der Fläche pro Molekül. Für reine LC-Phase erhielt er $\Delta V_{LC} - \Delta V_G = 500$ mV bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$. Aus den makroskopischen Messungen allein kann jedoch nur beim Vorliegen *einer* Phase direkt auf das spezifische Oberflächenpotential dieser Phase geschlossen werden. Bei Koexistenz mehrerer Phasen wird über das Oberflächenpotential der vorhandenen Phasen gemittelt. Vor allem, wenn die lever rule (konstante Fläche pro Molekül und Oberflächenpotential für jeweils eine Phase während der Kompression) in Frage gestellt ist, wird die Bestimmung der Potentiale der einzelnen Phasen schwierig und ungenau.

Wurlitzer⁴² führte dieselben Messungen durch und erhielt gute Übereinstimmung mit Oliveira. Im für diese Arbeit interessanten Dreiphasengebiet bei 25°C erhielt er (505 ± 10) mV fürs Oberflächenpotential der reinen LC-Phase. Zusätzlich kombinierte er die Messung des makroskopischen Oberflächenpotentials bei verschiedenen Flächen pro Molekül mit der direkten Messung des Flächenanteils der beteiligten Phasen mittels Fluoreszenzmikroskopie¹⁰². Damit konnte er neben dem Oberflächenpotential der LC-Phase die Oberflächenpotentiale für die einzelnen Phasen im Dreiphasengebiet LC/LE/Gas bestimmen, vergleiche hierzu Tabelle 1 am Ende des Kapitels.

Im Zweiphasengebiet LC/LE und einer Temperatur von 35°C , bei der die Experimente von Kap. 3.2 und 3.3 durchgeführt wurden, erhielt Wurlitzer⁴¹ für die Differenz der Oberflächenpotentiale der LE- und der LC-Phase $\Delta V_{LC} - \Delta V_{LE} = (380 \pm 40)$ mV. Der Wert steht im Widerspruch zu Experimenten von Wurlitzer^{41,42}, der die Driftgeschwindigkeit runder LC-Domänen in LE-Matrixphase aufgrund der dipolaren Wechselwirkung bestimmte. Bei einer vernachlässigbaren Oberflächenscherviskosität der LE-Phase, die aufgrund der

Ergebnisse des Kap. 3.2 feststeht, sind die Driftgeschwindigkeiten geringer, als es aufgrund der Oberflächenpotentiale zu erwarten ist. Diese Diskrepanz wird von Wurlitzer⁴² damit erklärt, dass im LC/LE-Koexistenzgebiet bei 35°C die "lever rule" nicht mehr gilt. Für vernachlässigbare LE-Oberflächenscherviskosität erhielt er $\Delta V_{LC} - \Delta V_{LE} = (180 \pm 40)$ mV. Die Interpretation der Experimente der vorliegenden Arbeit wird hierdurch nicht beeinflusst, da die Ergebnisse in Kap. 3.2 unabhängig von den Oberflächenpotentialen sind und die Ergebnisse von Kap. 3.3 nur sehr marginal davon berührt werden.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit wurde von Heinig eine Diplomarbeit⁸⁵ durchgeführt, in der die Texturen von Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen im Dreiphasengebiet, wie in Abb. 33 a und b, im Hinblick auf das lokale Kräftegleichgewicht ausgewertet wurden. Die Domänen erfahren nach Gl. (41) dipolare Kräfte von benachbarten LE und LC-Gebieten. Im Gleichgewicht muss die elektrostatische Nettokraft auf jeweils eine Domäne null werden. Falls die beiden Phasen ungleich um die betrachteten Domänen verteilt sind, so ergeben die getrennten Bilanzen für die von LC- und LE-Gebieten ausgeübte Kraft jeweils einen verbleibenden Nettobeitrag. Die Gleichsetzung der getrennten Beiträge der LE und der LC-Phase liefert das in Gl. (51) definierte Verhältnis β der Oberflächenpotentialdifferenzen.

$$\beta := \frac{\Delta V_{LE} - \Delta V_G}{\Delta V_{LC} - \Delta V_G} \quad (51)$$

Es wurden zwei verschiedene Geometrietypen ausgewertet, einmal Einzeldomänen in Abb. 33 a und einmal Verarmungszonen von LE-Domänen in der Nähe der LC-Phase, wie in Abb. 33 b. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es wird innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Methoden erreicht. Für die weiteren Untersuchungen wird in dieser Arbeit verwendet: $\Delta V_{LC} = 505$ mV, $\Delta V_{Gas} = 95$ mV und $\Delta V_{LE} = 240$ mV. Die in Gl. (40) nach Abb. 29 definierten Dipoldichtedifferenzen mit Gas als Matrixphase betragen damit: $\tilde{\mu}_{LC,LE}^2 = 0,084$ pN und $\tilde{\mu}_{LE,LE}^2 = 0,03$ pN. Für LE als Matrixphase erhält man: $\tilde{\mu}_{Gas,LC}^2 = -0,054$ pN und $\tilde{\mu}_{Gas,Gas}^2 = 0,03$ pN. Diese Werte werden bestätigt durch Untersuchungen der Elektrophorese bei LC/LE/Gas-Koexistenz und $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ von Wurlitzer^{41,42} analog zu den oben erwähnten.

Eingesetzte Methode	ΔV_{LC} [mV]	ΔV_{LE} [mV]	ΔV_G [mV]	$\beta = \frac{\Delta V_{LE} - \Delta V_G}{\Delta V_{LC} - \Delta V_G}$
Kelvinprobe ^{42,102}	505 ± 10	230 ± 100	95 ± 50	$0,32 \pm 0,33$
Einzeldomäne ^{85,102}	-----	-----	-----	$0,45 \pm 0,2$
Verarmungszone ^{85,102}	-----	-----	-----	$0,25 \pm 0,05$

Tabelle 1: Die mit den verschiedenen Methoden ermittelten Werte für die Oberflächenpotentiale der einzelnen Phasen bei LC/LE/Gas Koexistenz und $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

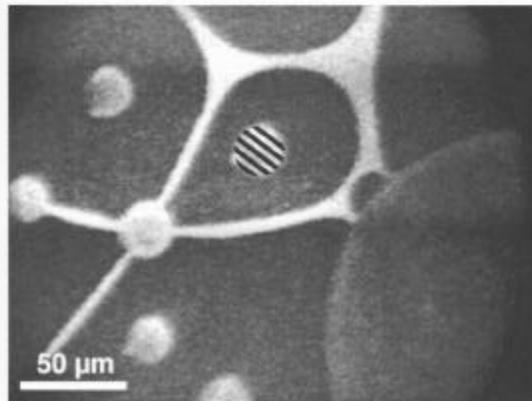


Abb. 33 a: *Einzeldomäne*

Aus der Gleichgewichtsposition der gestreiften Domäne wird auf den Quotienten β der Oberflächenpotentialdifferenzen geschlossen.

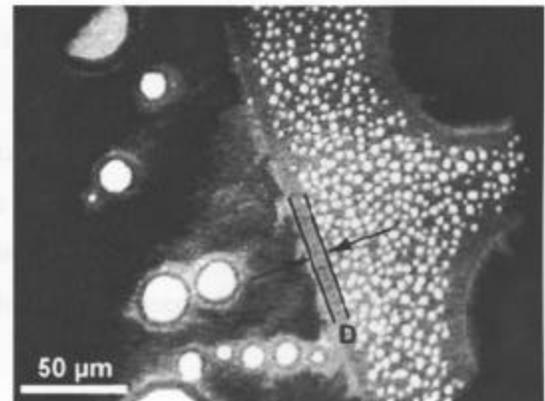


Abb. 33 b: *Verarmungszone*

Das Verhältnis der Oberflächenpotentialdifferenzen wird aus der ungleichen Verteilung der kleinen Domänen bestimmt. Aus Heinig¹⁰².

4.5 Gleichgewichtsform partiell benetzender Tropfen

Im Dreidimensionalen sind Tropfensiometer eine weitverbreitete Messmethode zur Bestimmung von Oberflächenspannungen. Aufgrund der Schwerkraft entstehen im Tropfen Druckunterschiede, die aufgrund der Laplaceschen Gleichung (27) zu ortsabhängigen Krümmungen und damit zu Abweichungen von der idealen Kugelform führen. Aus der Größe dieser Abweichungen lassen sich das Verhältnis von Schwerkraften und Grenzflächenspannungen bestimmen, was bei bekannten Schwerkraften die Oberflächenspannung ergibt. In unserem System spielt die Schwerkraft keine Rolle, sie wird durch dipolare Kräfte ersetzt. Im Unterschied zur Gravitation wirken hierbei die Tropfen zusätzlich auf sich selbst. Deshalb hängt der Druckgradient, der die ortsabhängige Krümmung bewirkt, auch von der Form des Tropfens selbst ab. In Abb. 27 (S. 59) und in Kap. 4.2.2, insbesondere in Abb. 31 (S. 69) wurden die hieraus resultierenden Verformungen freier, nichtbenetzender Tropfen im Zweiphasengebiet beschrieben.

In diesem Kapitel wird die Form partiell benetzender, stark deformierter dipolarer Tropfen wie in Abb. 34 betrachtet. Ein LE-Tropfen der Höhe H hängt an einer LC-Halbebene. Die dipolaren Energien erhält man aus Gl. (41) mittels der in Gl. (40) definierten Dipoldichtedifferenz $\tilde{\mu}$ der Oberflächenpotentiale der einzelnen Phasen, die in Kap. 4.4 behandelt wurden.

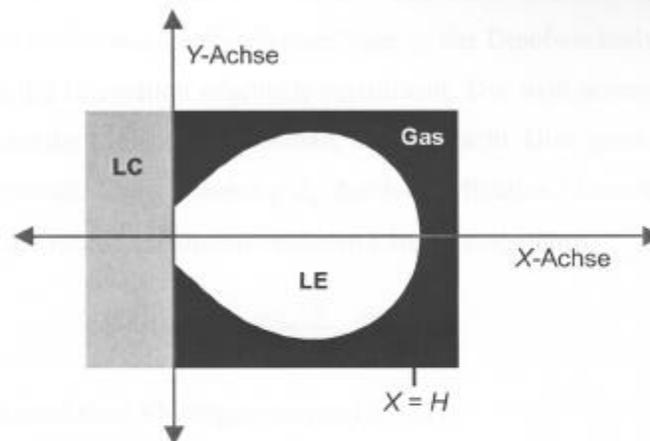


Abb. 34: Skizze eines hängenden LE-Tropfens an einer LC-Halbebene

Zur Formanpassung wird der Lagrange-Formalismus angewendet. Nach Gl. (41) ergibt sich für die zu minimierende Summe W_L aus dipolarer Wechselwirkungsenergie und Linienenergie:

$$\begin{aligned}
 W_L = & 2\lambda_0 \int_{x_{\min}}^H \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx \\
 & + \tilde{\mu}_{LC,LE}^2 \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{x_{\min}}^H dx \int_{-R}^0 dx' \int_{-y(x)}^{y(x)} dy \int_{-R}^R dy' \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + \Delta^2}} \\
 & + \frac{\tilde{\mu}_{LE,LE}^2}{2} \int_{x_{\min}}^H dx \int_{-y}^y dy \int_{x_{\min}}^H dx' \int_{-y'}^{y'} dy' \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + \Delta^2}} \\
 & + 2\gamma \int_{x_{\min}}^H y dx.
 \end{aligned} \tag{52}$$

Der erste Term beschreibt die Linienenergie der LE/Gas-Grenzlinie, der zweite die Energie der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen dipolarer Halbebene und Tropfen, der dritte die dipolare Selbstwechselwirkungsenergie des Tropfens in der Gasphase. Der vierte Term besteht aus dem Produkt eines Lagrange-Parameters γ mit der Tropfenfläche. Er wird als Nebenbedingung hinzugefügt, um die Fläche des Tropfens zu regulieren.

Der dipolare Selbstenergieterm wird zunächst vernachlässigt und die Integration wird nicht von $x = 0$ bis zu $x = H$, sondern nur von $x = x_{\min}$ bis $x = H$ durchgeführt. Dabei gilt: $\Delta \ll x_{\min} \ll H$. Damit kann die Abschneidelänge Δ der Dipolwechselwirkung vernachlässigt werden, was die Integration erheblich vereinfacht. Die Selbstenergie wird ersatzweise im ersten Term, der die Linienenergie enthält, untergebracht. Dies geschieht hier näherungsweise, indem die nackte Linienspannung λ_0 durch die effektive Linienspannung λ_{eff} ersetzt wird. Es werden die folgenden dimensionslosen Längen eingeführt:

$$\tilde{x} := \frac{x}{H}, \quad \tilde{y} := \frac{y}{H}$$

Damit ergibt sich nach dem Abintegrieren von Gl. (52):

$$\frac{W_L}{2H\tilde{\mu}_{LC,LE}^2} = \int_{x_{\min}/H}^1 \left[\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\tilde{\mu}_{LC,LE}^2} \sqrt{1 + \left(\frac{d\tilde{y}}{d\tilde{x}}\right)^2} + \frac{2}{\tilde{x}} \tilde{y}(\tilde{x}) + \frac{\gamma H}{\tilde{\mu}_{LC,LE}^2} \tilde{y}(\tilde{x}) \right] d\tilde{x}$$

Hieraus erhält man die folgende Euler-Lagrange Gleichung:

$$\frac{\tilde{y}''}{[1 + \tilde{y}'^2]^{\frac{3}{2}}} = \frac{2}{\tilde{x}\tilde{\lambda}} + \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\lambda}} \quad (53)$$

$$\text{mit } \tilde{\lambda} := \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\tilde{\mu}_{\text{LC,LE}}^2}; \quad \tilde{\gamma} := \frac{\gamma H}{\tilde{\mu}_{\text{LC,LE}}^2}; \quad \tilde{y}' := \frac{\partial \tilde{y}}{\partial \tilde{x}}; \quad \tilde{y}'' := \frac{\partial^2 \tilde{y}}{\partial \tilde{x}^2}$$

Auf der linken Seite des Gleichheitszeichens steht die Krümmung der Grenzlinie. Auf der rechten der Lagrange-Parameter mit Vorfaktor sowie ein x -abhängiger Term, der von der dipolaren Wechselwirkung des Tropfens mit der Halbebene herrührt und für die Abweichung der Tropfenform von der Kreiskappenform sorgt. Mit der Integration von Gl. (53) und der Ausnutzung von $\tilde{y}'|_{\tilde{x}=1} = -\infty$, sowie Gleichungsumstellung, erhält man:

$$\tilde{y}'(\tilde{x}') = \frac{\text{sign}[B(\tilde{x})]}{\sqrt{\frac{1}{[B(\tilde{x})]^2} - 1}} \quad \text{mit } B(\tilde{x}) = -1 + \frac{2}{\tilde{\lambda}} \ln(\tilde{x}) + \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{\lambda}} (\tilde{x} - 1) \quad (54)$$

Gl (54) kann numerisch integriert werden. In Abb. 35 ist ein Tropfen der Höhe $H = 55 \mu\text{m}$ mit Fit dargestellt. Der erhaltene Wert $\lambda_{\text{eff}} = 0,17 \text{ pN}$ bei $\gamma = 1,24 \cdot 10^{-8} \text{ N/m}$ ist etwas höher als der Wert $\lambda_{\text{eff}} = 0,1 \text{ pN}$, den Wurlitzer⁴² mit einem Simultanfit zweier weniger elongierter LE-Tropfen in einer Matrix aus Gasphase an unterschiedlichen Substraten (LE und LC) erhielt. Er stimmt jedoch innerhalb der Fehlergrenzen mit diesem und mit dem Wert $0,1 \text{ pN}$ aus Kap. 3.3.2 dieser Arbeit überein, der mittels einer Relaxationsmessung erzielt wurde. Bei etwas höheren Temperaturen erhielt Wurlitzer^{42,43} mit einer dynamischen Messung $0,4 \text{ pN}$. Die Fehlergrenzen sind bei der Methode des hängenden Tropfens beträchtlich, da die in Abb. 34 skizzierten Randbedingungen nicht genau erfüllt werden können und die Oberflächenpotentiale mit großen Fehlern behaftet sind. Es ist nicht möglich, den Tropfen wirklich genau anzupassen, der numerisch berechnete Tropfen ist stets breiter als der experimentell beobachtete und der x -Wert der größten Tropfenbreite ist beim numerischen Tropfen stets kleiner. Dies ist zu erwarten, da bei der Anpassung die dipolare Selbstwechselwirkung des Tropfens bisher nicht berücksichtigt wurde.

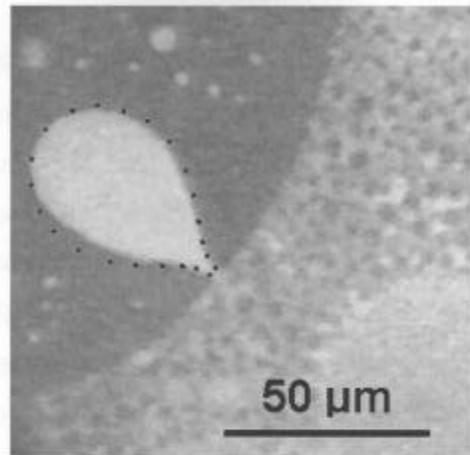


Abb. 35: Ein partiell benetzender, stark deformierter LE-Tropfen, der bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ an einer LC-Wand hängt und in Gasphase eingebettet ist. Seine Form wird mit einer Fitkurve (schwarze Punkte) nach Gl. (54) angepasst. Die leicht asymmetrische Form des Tropfen wird durch Grenzlinienfluktuationen hervorgerufen, die sich aufgrund der niedrigen Linienspannung ausbilden.

Um die Korrekturen durch den Einfluss der Selbstwechselwirkung zu bestimmen, wurde in einer Diplomarbeit von P. Heinig⁸⁵, die im Rahmen der hier vorgestellten Thematik durchgeführt wurde, die Selbstwechselwirkung mit berücksichtigt. An den einzelnen Stellen des Tropfens in Abb. 35 wurde der aus Gl. (27) folgende Laplace-Druck aufgrund der Tropfenkrümmung bestimmt. Dieser wurde mit dem elektrostatischen Druck verglichen, der sich aufgrund der dipolaren Wechselwirkung des Tropfens mit sich selbst und mit der Halbebene ergab. Die experimentelle Kurve stimmte mit der Simulation über die gesamte LE/Gas-Phasengrenze am besten überein, wenn für das in Gl. (51) definierte Verhältnis $\beta = 0,36$ und für die Linienspannung $\lambda_{\text{eff}} = 0,3$ pN gewählt wurde.

Die komfortabelste Lösung des theoretischen Problems der Selbstwechselwirkung wäre ein funktionierender Algorithmus zur Bestimmung der Tropfenform aus den einzugebenden Parametern Δ , $\tilde{\mu}_{\text{LC,LC}}^2$, $\tilde{\mu}_{\text{LC,LE}}^2$, λ_0 , H . Der Selbstwechselwirkungsterm in Gl. (51) lässt sich jedoch nur zweimal analytisch integrieren und die Euler-Lagrange Gleichung (54) wird dann zu einer Integrodifferentialgleichung. Da die Abschneidelänge Δ klein im Vergleich zur Tropfengröße ist, weist der Integrand sehr scharfe Maxima auf und das Selbstwechselwirkungsintegral lässt sich nur schwer numerisch auswerten. Untersuchungen hierzu wurden von Heinig durchgeführt¹⁰³.

4.6 Spreitkinetiken

Zur Beobachtung einer Spreitkinetik in Langmuir-Monolayern ist es ratsam, ein lokales Ungleichgewicht langsam zu präparieren. Eine zu schnelle Expansion oder Kompression würde Strömungen verursachen und Bewegungen des Monolayers erzeugen, die die Bildschärfe beeinträchtigen, die Texturen eventuell verzerren und die zu betrachtenden Gebiete aus dem Blickfeld der Optik bringen. Das Gleiche gilt auch für schnelles, punktuell Aufheizen und Abkühlen des Monolayers mittels der optischen Pinzette wie in Abb. 6 oben auf Seite 14. Das gewünschte, langsam hergestellte Ungleichgewicht lässt sich zum Beispiel erreichen, indem eine vollständig benetzende Gasphase aufgrund einer Kompression des Monolayers dünner und dünner wird, bis sie reißt. Dann entstehen an der Aufrisstelle zwei zurückspreitende LE/Gas-Grenzlinien.

In Abb. 36 wird eine solche Kinetik dargestellt. Es liegt hier nur ein geringer Anteil an Gasphase vor. Im wesentlichen haben wir es mit LC und LE zu tun. Im ersten Bild erkennt man gar nicht genau, dass sich zwischen der LC-Phase und der LE-Phase eine vollständig benetzende Gasphase befindet. Die markierte Domäne ist dort noch nicht als LC zu identifizieren, im ersten Moment liegt nahe, dass sie aus Gas besteht. Nach einer Sekunde ist zu erkennen, wie die Gasphase an den durch Pfeilen markierten Bereichen zurückspreitet. Erst jetzt ist die Gasphase identifizierbar. Es ist häufig schwer, zwischen Gasphase und später angelagertem LC zu unterscheiden, da später angelagerte LC-Bereiche unter Umständen eine niedrigere Farbstoffkonzentration aufweisen, was sie im Fluoreszenzmikroskop dunkler erscheinen lässt und zu Verwechslungen mit der Gasphase führen kann. Aufgrund der schnellen Kinetik ist jedoch klar, dass es sich hier um Gasphase handelt.

Nach 1,96 Sekunden ist die Gasphase auf beiden Seiten schon ein Stück weiter zurückspreitet. Auf der linken Seite ist ansatzweise zu erkennen, wie die Gasphase auch auf der anderen Seite zurückspreitet. Nach 4,36 Sekunden ist langsam zu erkennen, dass die markierte Domäne aus LC bestehen muss, sie befindet sich jetzt in der Nähe des drei-Phasen Punktes und nimmt Einfluss auf das Zurückspreiten der Gasphase. Sie verlangsamt durch ihren hydrodynamischen Widerstand das Zurückspreiten. Es formt sich allmählich eine Gasdomäne, die sich nach 7,12 Sekunden zu einer Kreiskappe ausgeformt hat. Die entstandene Gasdomäne erreicht jetzt langsam ihre Gleichgewichtsform. An der jetzt besseren Schärfe ist auch ohne genaues Ausmessen zu erkennen, dass die Spreitkinetik jetzt viel langsamer geworden ist. Danach bleibt die Form der Gasdomäne recht beständig, nur die LC-Domäne bewegt sich noch. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zu dem großen

LC-Bereich im unteren Bildteil vergrößert sie ihre Entfernung gegenüber dem großen LC-Bereich, indem sie sich gegenüber positioniert. Wegen der bei diesem Experiment verwendeten geringen Vergrößerung und der Verschmierung der Bilder bei Bewegung lassen sich keine Angaben über die dynamischen Kontaktwinkel machen. Die Spreitgeschwindigkeit der Gasphase beträgt im Maximum $20 \mu\text{m/s}$.



Abb. 10: Die dynamische Ausbreitung der Gasphase bei $20 \mu\text{m/s}$.

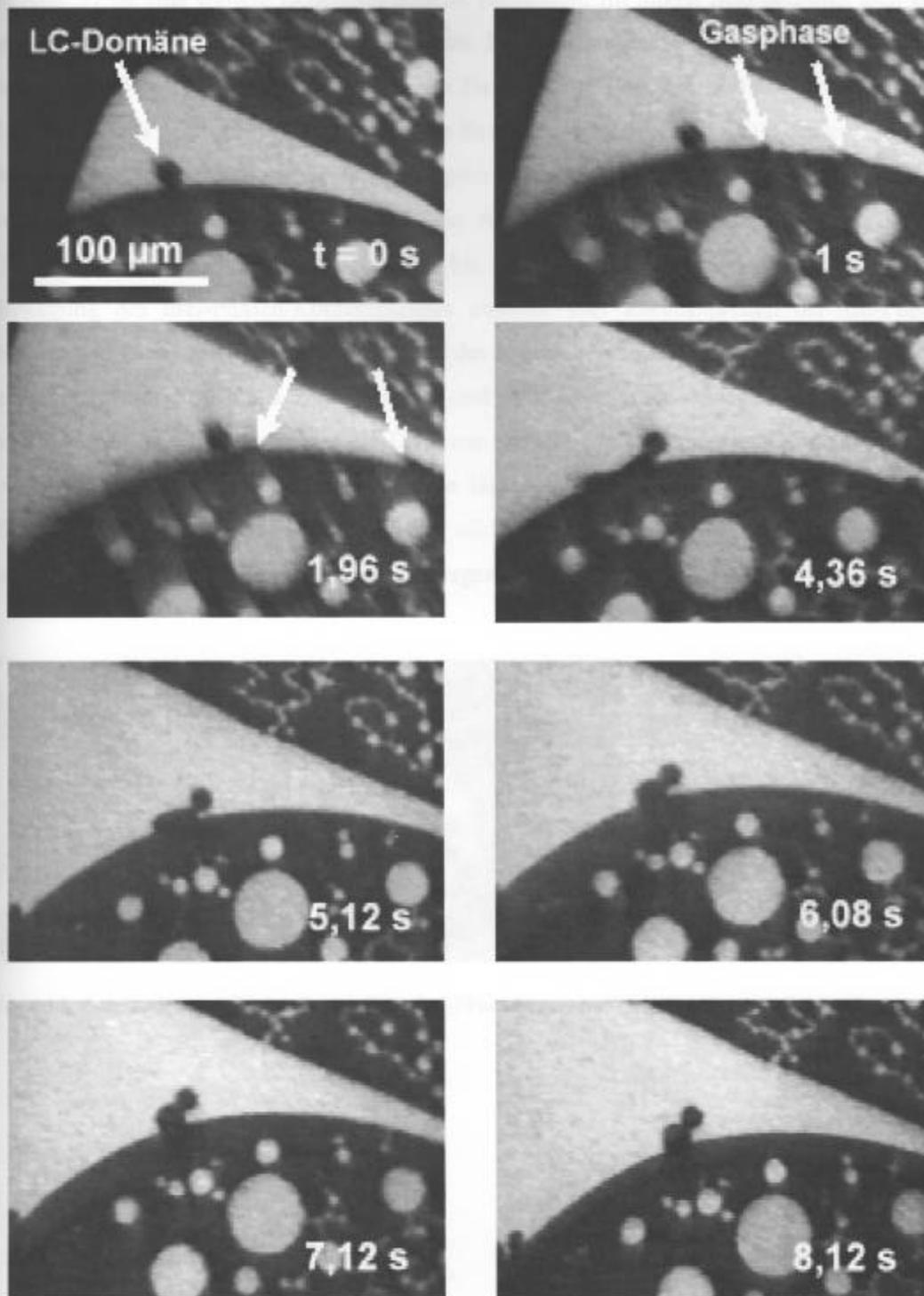


Abb. 36: Die Kinetik zurückspreitender Gasphase bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$

In Abb. 37 ist eine weitere Benetzungskinetik dargestellt. Im linken Bild befinden sich ein großer und ein kleiner LE-Tropfen, die das LC-Substrat beide partiell benetzen, dicht beieinander. Die Textur wurde durch lokales Heizen mittels der des IR-Lasers erzeugt. Der Laser ist bereits wieder ausgeschaltet und die Struktur relaxiert langsam. Die beiden Tropfen beginnen sich dann plötzlich zu einem Tropfen zu vereinigen. Der Kontaktwinkel auf der rechten Seite des kleineren Tropfens ist in Abb. 38 als Funktion der Zeit dargestellt. Zunächst liegt er recht konstant bei 46° , bis die Vereinigung und damit eine schnelle Bewegung des drei-Phasen-Kontaktpunktes einsetzt. Das Zurückspreiten der LE-Phase bewirkt wie zu erwarten eine Verminderung des Kontaktwinkels. Am Ende der Tropfenvereinigung kommt die Kinetik zum Stillstand und es bildet sich ein statischer Kontaktwinkel von etwa 63° aus. Erstaunlich ist die Differenz von ca. 17° zwischen den Kontaktwinkeln vor- und nach der Tropfenvereinigung. Sie lässt sich jedoch im Rahmen der dipolaren Benetzungstheorie für Kreiskappen, die im nächsten Kapitel dargelegt wird, erklären und wird von ihr qualitativ sogar zwingend vorhergesagt.

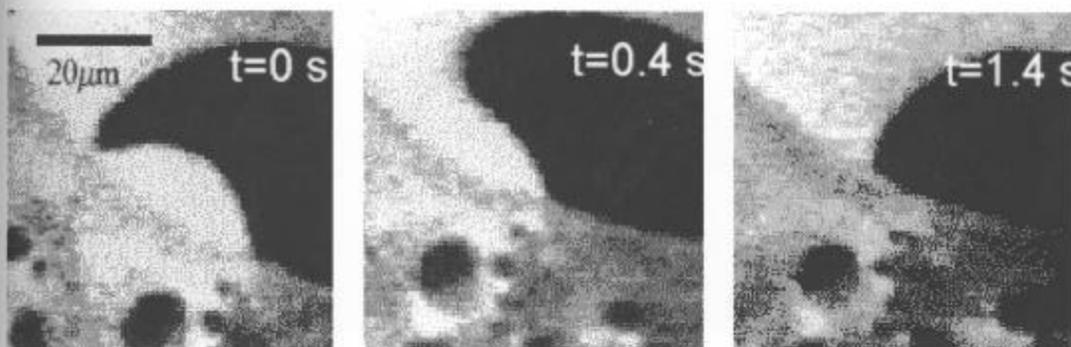


Abb. 37: Zwei sich vereinigende, partiell die LC-Phase benetzende LE Tropfen bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$

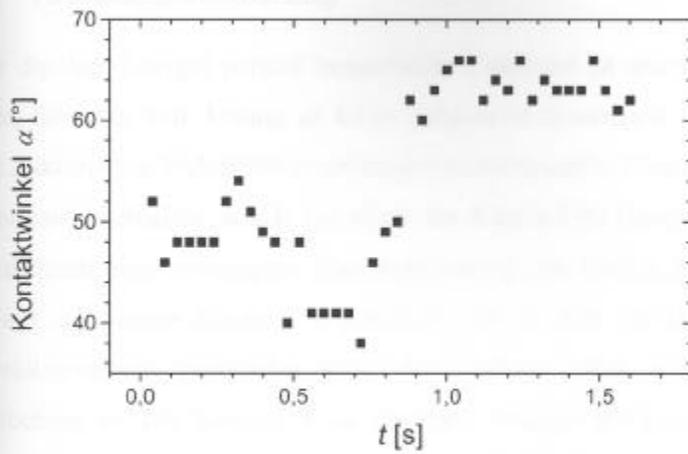


Abb. 38: Der Kontaktwinkel aus Abb. 37 als Funktion der Zeit. Die Bestimmung der Winkel wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von Dipl.-Phys. Peter Heinig⁸⁵ durchgeführt.

4.7 Kreiskappennäherung

Die dipolare Energie partiell benetzender Domänen ist analytisch recht schwer zu behandeln, da dabei von Anfang an keine sphärische Symmetrie herrscht, wie bei den in Kap. 4.2.2 skizzierten Stabilitätsbetrachtungen zu kreisrunden Domänen. Um dennoch analytische Resultate zu erhalten, wurde von Herrn Dr. Khattari die Geometrie vereinfacht. Der Tropfen wird durch eine erzwungene Kreiskappenform mit Radius R , Kontaktwinkel α und sich daraus ergebender Fläche A angenähert, wie in Abb. 25 links auf Seite 55, falls diese zweidimensional verstanden wird. Als Substrat nahm er eine feste zweidimensionale Halbebene an. Die Summe W aus dipolarer Energie und Linienenergie berechnete er nach Gl. (44) in der Formulierung durch Linienintegrale im Rahmen einer asymptotischen Näherung mit dem Gültigkeitsbereich $\Delta \ll \sqrt{A}$, wobei Δ die Cutofflänge der dipolaren Wechselwirkung und A die Fläche des Tropfens bezeichnet. Damit erhielt er Gl. (55) für die Summe aus dipolarer Energie und Linienenergie. Eine detaillierte Herleitung ist zur Publikation eingereicht¹⁰⁴.

$$\begin{aligned} \frac{W}{2R} = & \lambda_0 [\alpha - (S+1) \cdot \sin(\alpha)] \\ & - \tilde{\mu}_{2,2}^2 \left[\sin(\alpha) \cdot \ln \left\{ \frac{8R \cdot \sin^3(\alpha/2)}{\Delta \cdot \cos(\alpha/2)} \right\} + \alpha \cdot \ln \left\{ \frac{8R}{\Delta \cdot e} \right\} + \text{Im} \left\{ di \log(1 + e^{i\alpha}) - di \log(1 - e^{i\alpha}) \right\} \right] \\ & + 2\tilde{\mu}_{2,3}^2 \left[-\alpha \cdot \cos(\alpha) + \sin(\alpha) \cdot \ln \left\{ \frac{2R \cdot \sin^2(\alpha)}{\Delta} \right\} \right] \end{aligned} \quad (55)$$

Die Faktoren $\tilde{\mu}_{2,2}$ bzw. $\tilde{\mu}_{2,3}$ sind die nach Gl. (40) (S. 65) und Abb. 29 (S. 62) definierten Dipoldichtedifferenzen für die dipolare Selbstwechselwirkung des Tropfens bzw. die Wechselwirkung zwischen Tropfen und Substrat, wobei die Phasen wie in Abb. 25 (S. 55) nummeriert sind. Die Linienspannung λ_0 ist die nach Gl. (42) definierte nackte Linienspannung zwischen Phase 1 und Phase 2 in Abb. 25. Die $di \log$ Funktion, die auch als Spence-Integral bekannt ist, ist ein Spezialfall des Polylogarithmus und wird beschrieben von Abramowitz¹⁰⁵:

$$di \log(x) := - \int_1^x \frac{\ln(t)}{t-1} dt \quad (56)$$

S ist ein dimensionsloser Spreitkoeffizient, er ist definiert durch:

$$S := \cos(\alpha_0) - 1, \quad (57)$$

wobei α_0 den Kontaktwinkel bezeichnet, der sich ohne die Einbeziehung der dipolaren Wechselwirkung aus dem zweidimensionalen Analogon der Young-Gleichung (26) ergibt. Die erste Zeile in Gl. (55) stellt die Linienenergie dar, die zweite die dipolare Selbstwechselwirkungsenergie des Tropfens, die dritte die dipolare Wechselwirkungsenergie zwischen Tropfen und Substrat. Hilfreich zur Berechnung der Energien als Funktion der Fläche ist folgende Formel für Kreisabschnitte, wobei der Winkel α im Bogenmaß genommen wird:

$$R = \sqrt{\frac{A}{\alpha - 1/2 \cdot \sin(2\alpha)}} \quad (58)$$

Zur näheren Analyse von Gl. (55) ist zunächst einmal in Abb. 39 die reine Linienenergie bei konstanter Linienspannung λ_0 als Funktion des Kontaktwinkels aufgetragen. Für den Fall partieller Benetzung ($0 < \alpha_0 < 180^\circ$) besitzt sie stets ein einziges Minimum, dessen Winkel durch die Young-Gleichung gegeben ist. Für 180° beträgt die Linienenergie stets $W_\lambda = 2\pi R \lambda_0$. Falls $\alpha_0 > 0$, so geht die Linienenergie für $\alpha \rightarrow 0$ gegen unendlich, da dann der Umfang des Tropfens und damit die Linienlänge sehr groß wird.

In Abb. 40 sind die beiden dipolaren Wechselwirkungsenergien als Funktion des Kontaktwinkels α für $\tilde{\mu}_{2,2} = \tilde{\mu}_{2,3}$ aufgetragen. Beide gehen ebenfalls für kleine Winkel gegen unendlich. Der Vorfaktor $\tilde{\mu}_{2,2}^2$ der Selbstwechselwirkungsenergie hat immer ein positives Vorzeichen und die Selbstwechselwirkungsenergie steigt stets streng monoton an. Falls nur der Tropfen dipolar geladen ist ($\tilde{\mu}_{2,3} = 0$), so existiert keine dipolare Wechselwirkung zwischen Tropfen und Wand. Dann bewirkt die dipolare Ladung des Tropfens stets eine Verminderung des Gleichgewichtskontaktwinkels α_p . Diese Auswirkung unterscheidet sich von derjenigen auf isolierte Tropfen bei Zweiphasenkoexistenz. Dort setzt erst ab einer Einsatzschwelle eine Verformung ein, vergleiche hierzu Gl. (49).

Die Wechselwirkung zwischen Tropfen und Substrat wechselt ihr Vorzeichen mit dem Vorzeichen von $\tilde{\mu}_{2,3}^2$. Falls das Oberflächenpotential der Matrix zwischen dem des Tropfens und des Substrates liegt, wie in unserem System im Falle von Gastropfen an LC, so entsteht eine attraktive Wechselwirkung zwischen Tropfen und Substrat und das Vorzeichen von $\tilde{\mu}_{2,3}^2$ wird negativ. Falls das Oberflächenpotential des Tropfens zwischen den beiden anderen Oberflächenpotentialen liegt, so wird das Vorzeichen positiv und Wand und Tropfen stoßen einander ab. Falls $\tilde{\mu}_{2,3}^2 \neq 0$, so gilt auch stets $\tilde{\mu}_{2,2}^2 \neq 0$. Bei gleichstarken Dipoldichtediffer-

enzen mit gleichem Vorzeichen, wie in Abb. 40, heben sich die beiden Wechselwirkungen gegenseitig bis auf einen kleinen Betrag auf, ansonsten kommt es bei $\alpha = 0$ zu einer Singularität der Dipolenergie.

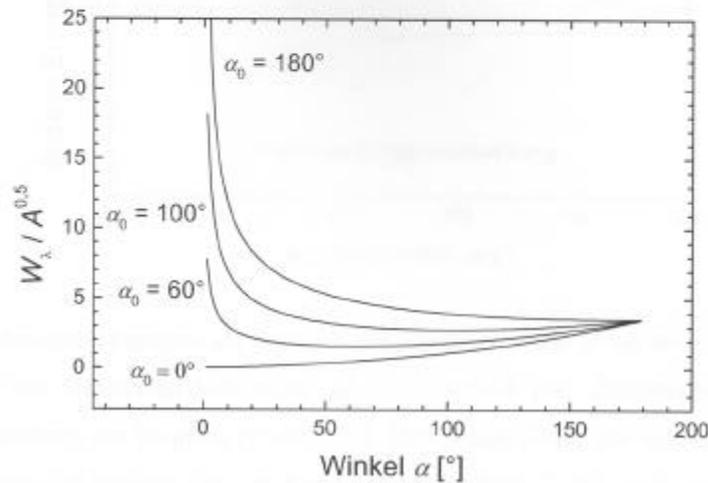


Abb. 39: Die Linienenergie einer partiell benetzenden Kreiskappe der Fläche A für verschiedene α_0 bei konstanter Linienspannung λ_0 zwischen Tropfen- und Matrixphase nach Gl. (55). Die Einheit der Linienenergie in der Abszisse beträgt $\lambda_0 / (2\sqrt{\pi})$ aufgrund der Division durch die Wurzel der Tropfenfläche A . Falls keine zusätzliche Wechselwirkung vorliegt, stellt sich der Gleichgewichtswinkel beim Minimum der Linienenergie ein, das durch die Young-Gleichung (26) gegeben ist.

Abb. 41 zeigt einen Plot für die Summe aus dipolarer Energie und Linienenergie für $\tilde{\mu}_{2,2} = 0,03 \text{ pN}$ und $\tilde{\mu}_{2,3}^2 = 0,0265 \text{ pN}$ für eine Tropfengröße von $100 \mu\text{m}^2$ bei verschiedenen Linienspannungen λ_0 . Entscheidend für die Kurvenform ist der Quotient zwischen Linienspannung und dem Quadrat der Dipoldichtedifferenzen. Für große Linienspannungen zeigen derartige Plots einen ähnlichen Verlauf wie die in Abb. 39, wo nur die Linienenergie geplottet ist. Es existiert ein einfaches Minimum der Energie, welches den Gleichgewichtskontaktwinkel α_g bezeichnet, der sich mit kleiner werdender Linienspannung immer mehr gegenüber α_0 verschiebt. Bei weiterer Verkleinerung der Linienspannung kann sich der qualitative Verlauf der Energie ändern. In Abb. 41 ist dargestellt, wie ein Minimum zu einem Sattelpunkt wird und schließlich bei weiter fallender Linienspannung zwei Minima entstehen.

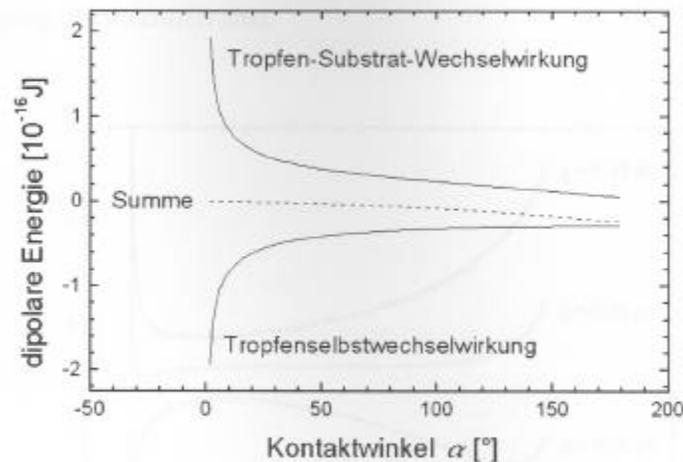


Abb. 40: Die dipolaren Energien als Funktion des Kontaktwinkels α bei einer Tropfenfläche von $100 \mu\text{m}^2$ und den Dipoldichtedifferenzen $\tilde{\mu}_{2,2}^2 = \tilde{\mu}_{2,3}^2 = 0,08 \text{ pN}$. Aufgetragen ist die dipolare Selbstwechselwirkung des Tropfens [Phase 2, Gl. (55) zweite Zeile], die dipolare Wechselwirkung zwischen Tropfen und Substrat [Phasen 2 und 3, Gl. (55) dritte Zeile], sowie die gesamte dipolare Energie, die sich aus deren Summe ergibt. Die Einzelterme hängen nur logarithmisch von dem Quotienten R/Δ ab, der die Tropfengröße kennzeichnet. Die Form der Graphen ändert sich daher nur wenig bei Veränderungen der Tropfengröße. Die Selbstwechselwirkung steigt stets monoton als Funktion von α , sie bewirkt daher eine Verringerung des Gleichgewichtskontaktwinkels. Der Faktor $\tilde{\mu}_{2,3}^2$ kann positives oder negatives Vorzeichen annehmen, und daher sowohl eine Verringerung als auch eine Erhöhung des Gleichgewichtskontaktwinkels bewirken. Der Gesamteffekt der dipolaren Wechselwirkung hängt von Vorzeichen und Stärke der beiden Dipoldichtedifferenzen ab. In Abb. 40 fällt die dipolare Gesamtenergie streng monoton und bewirkt daher eine Erhöhung des Gleichgewichtswinkels.

In Abb. 42 ist die Abhängigkeit des Gleichgewichtskontaktwinkels von der Tropfenfläche für attraktive dipolare Wechselwirkung zwischen Tropfen und Substrat geplottet. Die dipolaren Energien wachsen mit zunehmender Tropfengröße schneller an als die Linienenergie. Dies bewirkt mit zunehmender Tropfengröße eine immer größere Dominanz der dipolaren Energie. Bei einem "ungestörten" Kontaktwinkel $\alpha_0 = 180^\circ$ bewegt sich der Gleichgewichtskontaktwinkel mit zunehmender Tropfengröße immer stärker auf 0° hin. Für starke repulsive Wechselwirkung (nicht geplottet) ergibt sich der gegenteilige Verlauf, mit zunehmender Tropfengröße steigt der Kontaktwinkel an. Dies steht in Übereinstimmung mit

den unterschiedlichen Kontaktwinkeln, die in Abb. 38 für LE-Tropfen vor- und nach einer Tropfenvereinigung dokumentiert sind.

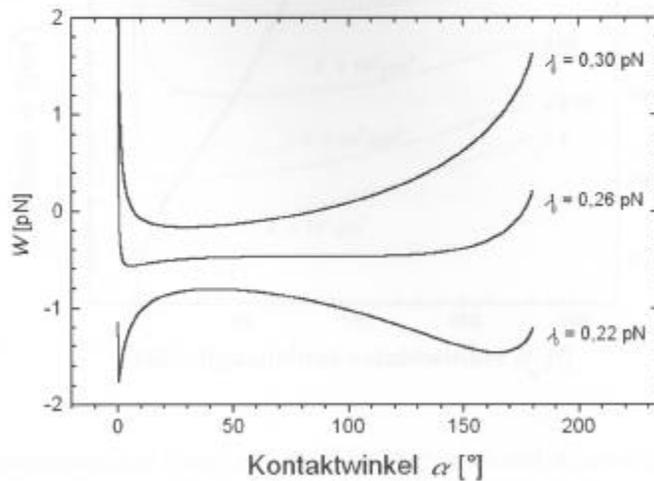


Abb. 41: Die Energie W nach Gl. (55) als Funktion des Kontaktwinkels bei $\tilde{\mu}_{2,2}^2 = 0,03$ pN und $\tilde{\mu}_{2,3}^2 = 0,0265$ pN, $A = 100$ μm^2 , $\Delta = 6$ nm, verschiedenen Linienspannungen und $S = -0,2$. Je größer die Linienspannungen, desto mehr ähnelt die Kurve denjenigen in Abb. 40, sie weist bei $\lambda_0 = 0,26$ pN ein klares Minimum beim Gleichgewichtskontaktwinkel aus. Bei niedriger werdender Linienspannung wird die Kurvenform mehr und mehr durch die dipolare Wechselwirkung dominiert. Bei $\lambda_0 = 0,26$ pN bildet sich ein Sattelpunkt heraus. Weiteres Absinken der Linienspannung führt zu zwei Minima, die bei weiter abfallender Linienspannung immer weiter zu 0° bzw. 180° wandern. Die dipolare Wechselwirkung führt daher bei bestimmten Parametern zu instabilen Kontaktwinkeln.

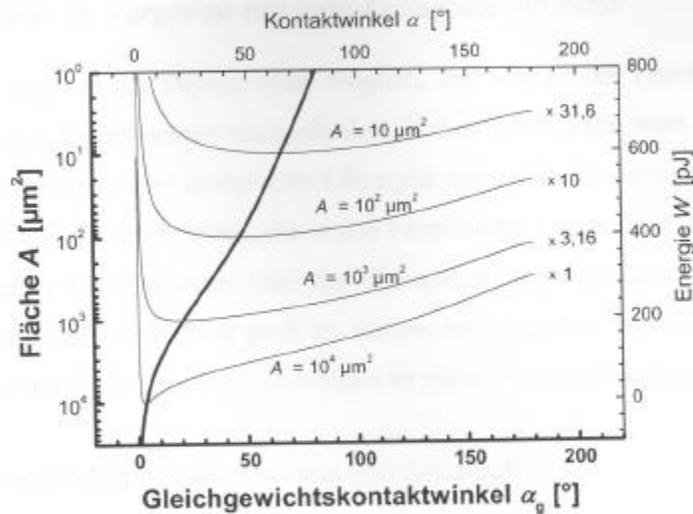


Abb. 42: Die Relation zwischen Tropfenfläche und Gleichgewichtskontaktwinkel α_g für die in Kap. 4.4 ermittelten Dipoldichtedifferenzen bei Gastropfen, die in LE-Matrix ein LC-Substrat partiell benetzen ($\tilde{\mu}_{2,2}^2 = 0,03 \text{ pN}$; $\tilde{\mu}_{2,3}^2 = -0,055 \text{ pN}$), einer nackten Linienspannung $\lambda_0 = 0,8 \text{ pN}$, dem Spreitkoeffizienten $S = -2$ (was einem "ungestörten" Kontaktwinkel von 180° entspricht) und der dipolaren Abschneidelänge $\Delta = 0,6 \text{ nm}$ ist fett eingezeichnet. Die entsprechenden Achsen befinden sich unten und links.

Sie ist gewonnen aus der numerischen Bestimmung der Minima, die sich aus der Energie als Funktion des Kontaktwinkels nach Gl. (55) ergeben. Die entsprechenden Graphen sind für $A = 10, 100, 1000, 10000 \mu\text{m}^2$ dünn eingezeichnet; die entsprechende Energie- bzw. Winkelachse befinden sich rechts bzw. oben. Der Übersichtlichkeit halber sind die Energiewerte für die verschiedenen Flächen mit den angegebenen Faktoren neben den Graphen skaliert und so vertikal angeordnet, dass sich die Energieminima in Höhe der entsprechenden Fläche der linken Achse befinden.

4.8 Experimente im Vergleich mit dem Kreiskappenmodell

Es ist hier, wie meist in der Physik, nicht möglich, das Modell der Theorie mit absoluter Genauigkeit in den Experimenten nachzubilden. Insbesondere kann man keine unendlich ausgedehnten Halbebenen (die analytische Lösungen ermöglichen) erzeugen. Dies steht im Widerspruch zur kolloidalen Struktur, die in den betrachteten Langmuir-Filmen vorliegt. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Grenzlinien stets gebogen und die Gebiete einheitlicher Phase sind nur endlich groß. Es werden im folgenden Experimente präsentiert, bei denen die theoretischen Modellvorstellungen so gut wie möglich nachgebildet werden.

4.8.1 Flächenabhängiger Kontaktwinkel von Gastropfen

Es wird der Kontaktwinkel einer partiell benetzenden Gasdomäne im Dreiphasengebiet LC/LE/Gas ausgewertet. Die Fläche der Gasdomäne wird durch eine schnelle Expansion der dem Monolayer zur Verfügung stehenden Gesamtfläche mittels Barrierenbewegungen erhöht. Durch eine solche Expansion erhöht sich der Anteil der Gasphase, was zum Wachstum und zur Nukleation von Gasdomänen führt. In Abb. 43 sind verschiedene Stufen des Wachstums einer solchen Gasdomäne dargestellt. Zu erkennen ist im linken Bild eine dunkle Gasdomäne, die in eine LE-Matrix eingebettet ist und die LC-Phase rechts partiell benetzt. An der von der LC-Wand abgeneigten Seite der Gasblase befinden sich mehrere unterschiedlich große LC-Domänen. Diese Konfiguration stellt sich deshalb ein, weil die kleinen LC-Domänen von dem dipolaren Feld des großen LC-Gebietes abgestoßen werden. Die gemittelte Dichte der Moleküle beträgt $0,25 \text{ nm}^2$ pro Molekül. Auf dem mittleren und rechten Bild sieht man, wie die Domäne innerhalb von 30 Sekunden auf mehr als die doppelte Fläche anwächst.

In Abb. 42 im vorhergehenden Kapitel ist der theoretische Gleichgewichtskontaktwinkel einer partiell benetzenden Domäne für ähnliche Parameter wie fürs Experiment von Abb. 43 (Dipoldichtedifferenzen nach Kap. 4.4; Cutofflänge $\Delta = 0,6 \text{ nm}$; Linienspannung $\lambda_0 = 0,8 \text{ pN}$) geplottet. Der Spreitkoeffizient ist nicht allgemein bekannt, es wurde für den Plot $S = -2$ gewählt, was einem "ungestörten" Kontaktwinkel von 180° entspricht. Der Gleichgewichtswinkel nimmt mit zunehmender Größe der Domäne ab.

Der Kontaktwinkel der experimentell beobachteten Gasdomäne (Abb. 43) ist in Abb. 44 als Funktion der Tropfenfläche geplottet. Er verhält sich qualitativ so, wie es der Theorieplot aus Abb. 42 vorhersagt. Am Anfang beträgt er deutlich über 100° , am Ende liegt er ungefähr

bei 90° . Diese Veränderung kann nicht durch die klassische Kontaktwinkelhysterese verursacht worden sein, da hierbei ein vorschreitender Tropfen einen mindestens ebenso großen Kontaktwinkel einnimmt wie ein ruhender. Dies würde eine Winkeländerung mit umgekehrtem Vorzeichen bewirken. Auf dem unteren Bild, auf dem der Tropfen die größte Fläche besitzt, ist zu erkennen, dass er auch seine Form geändert hat. Er ist jetzt nicht mehr kreiskappenförmig, sondern, ähnlich wie ein größerer sitzender Tropfen unter Gravitations Einfluss, etwas breiter als es der Kreiskappenform entspricht.

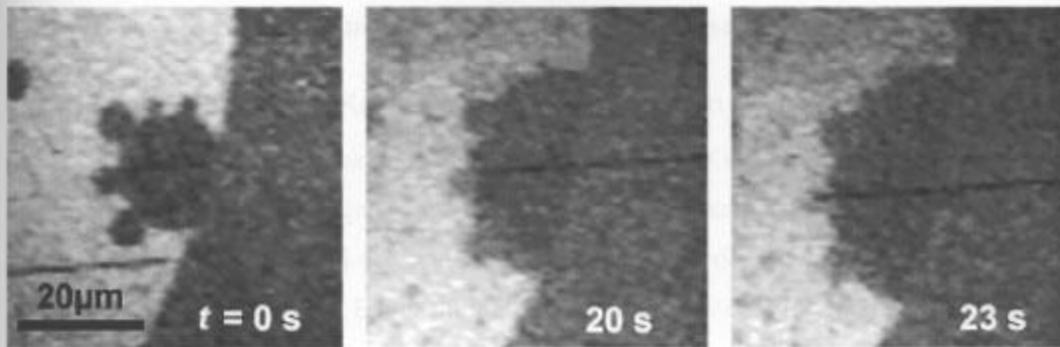


Abb. 43: Eine Gasdomäne bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$, die aufgrund von schneller isothermer Expansion rasch wächst. Sie ändert dabei ihre Form und ihren Kontaktwinkel.

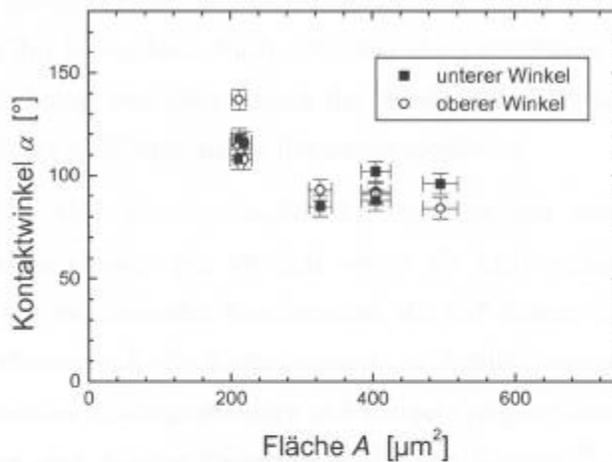


Abb. 44: Die Abhängigkeit des Kontaktwinkels α des partiell benetzenden Gastropfens von der Tropfenfläche A . Bei größeren Flächen verliert der Tropfen seine Kreiskappenform, der Kontaktwinkel geht gegen einen konstanten Wert, hier ca. 90° .

Es stellt sich jetzt noch die Frage, ob die Stellen, an denen drei Phasen zusammentreffen, angepinnt sein könnten. Bei dreidimensionaler Benetzung ist dies ein vieluntersuchtes Phänomen⁶⁷. In unserem System sind jedoch die Stellen, an denen drei Phasen in Kontakt kommen, keine Linien, sondern Punkte, daher ist hier kein Analogon zu dem in drei Dimensionen viel untersuchten Phänomen des Anpinnens aufgrund der Linienspannung möglich. In den Originalvideos, die die Dynamik eher sichtbar machen als unbewegte Bilder, sind auch Fluktuationen der LE/Gas-Grenzlinie, insbesondere am Kontaktpunkt, klar zu erkennen. Damit sind „Anpinn-Effekte“ ausgeschlossen. Hierdurch wird aber auch der relativ große Fehler in den gemessenen Kontaktwinkeln verursacht.

4.8.2 Flächenabhängiger Kontaktwinkel von LE-Tropfen

Anders als bei der Kontaktwinkelabhängigkeit von isolierten Gasdomänen ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, individuelle LE-Domänen während kontinuierlicher Flächenänderung im Blickfeld der Optik zu behalten. Die für den Vergleich von Experiment und Theorie wünschenswerte Beobachtung des kontinuierlichen Wachstums von isolierten LE Einzeldomänen ist eine schwierige Angelegenheit, da Kompression oder Expansion des Monolayers sich nicht sehr schnell auf die Größe der LE-Domänen auswirkt. Ein Ausweg hierfür wäre eventuell die Beobachtung des Monolayers von oben. Dann sind Objektiv und Filmwaage nicht mehr fest verbunden und es kann den Bewegungen der Domäne über längere Zeit nachgefolgt werden, jedoch beschlagen dabei sehr leicht die Objektive, mit denen man den Film beobachtet. Auch erreichen die verfügbaren heizbaren Objektive, welche zur Beobachtung von oben, durch das Medium Luft hindurch, zur Verfügung standen, eine geringere Auflösung als die Immersionsobjektive.

Deshalb werden in Abb. 45 *verschiedene* LE-Domänen mit unterschiedlicher Fläche betrachtet. Bei hohen Flächen pro Molekül netzen die LE-Domänen mit sehr geringen Kontaktwinkeln. Mit zunehmender Kompression, die auf Kosten des Flächenanteils der Gasphase geht, erhöhen sich die Kontaktwinkel. Schließlich entnetzen die LE-Tropfen. Innerhalb der entnetzten LE-Tropfen bilden sich kleinere eingeschlossene Gasdomänen aus, die leicht elongiert sind. Neuere Experimente, die von Khattari¹⁰⁶ durchgeführt wurden, kommen zu denselben Resultaten. Er behielt während sehr schneller Kompressionen individuelle Tropfen im Blickfeld. Die vorgestellte Theorie in Kap. 4.7 sagt voraus, dass sich der Kontaktwinkel der LE-Tropfen mit zunehmender Tropfengröße erhöhen muss, was schließlich zur Entnetzung führt. Dies stimmt mit den Beobachtungen aus Abb. 45 überein.

Auch die Beobachtung elongierter Domänen wird durch die Theorie nahegelegt, vergleiche hierzu Abb. 27 auf S. 59 und die Erläuterungen dazu im Text.

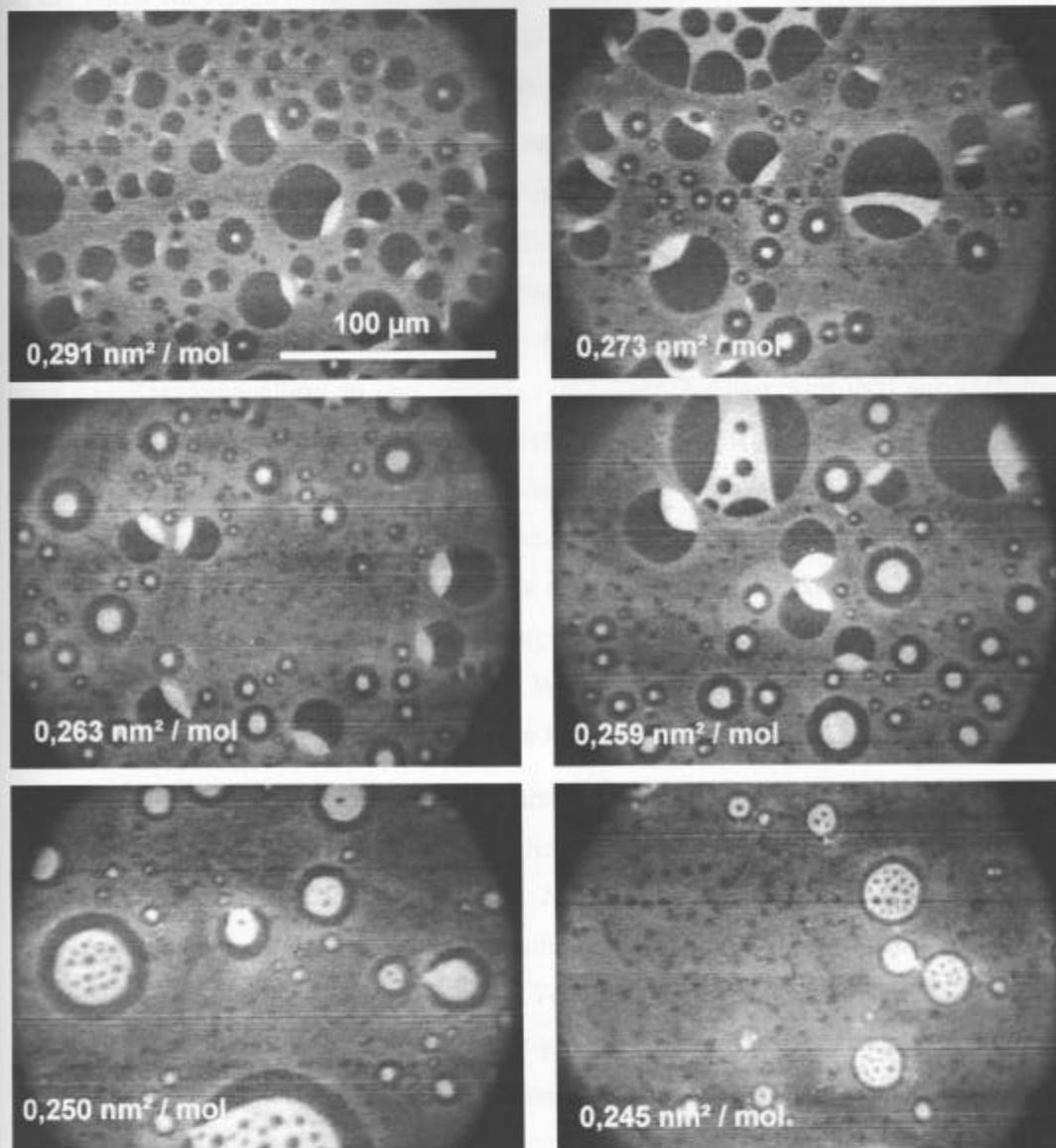


Abb. 45: Die Veränderung des Kontaktwinkels von LE-Domänen als Funktion der Flächenverhältnisse bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$. Je kleiner der Flächenanteil der LE-Domänen in der jeweiligen Gasmatrix ist, desto geringer ist ihr Kontaktwinkel. Falls die LE-Domänen einen größeren Flächenanteil einnehmen so beginnen sie zu entnetzen. Innerhalb der großen, entnetzten LE-Domänen bilden sich kleinere, darin eingeschlossene Gasdomänen.

4.8.3 LE-Tropfen – Kontaktwinkelinstabilität

Man erkennt im ersten Bild in Abb. 46 eine typische Dreiphasenstruktur. Der IR-Laser heizt an der durch ein Kreuz markierten Stelle. Dort sind große Wirkungen (Verformungen der Texturen) zunächst nicht zu erkennen, da diese vor allem dann auftreten, wenn der Laser auf eine Gasdomäne fokussiert ist. Im zweiten Bild sind alle Strukturen aufgrund des Monolayerflusses nach unten verschoben. Eine bereits im ersten Bild sichtbare Gasdomäne befindet sich jetzt im Laserfokus und hat sich daher stark vergrößert. Der aus LE bestehende Schaum darin wird hierdurch stark gedehnt. Im dritten Bild ist zu erkennen, dass ein aus LE bestehender Streifen durchgeschnitten wurde. Die beiden Teile, die bisher durch die schaumartige Struktur der LE-Phase elongiert waren, streben jetzt aufgrund der Linienspannung eine Kreiskappenform an und verkürzen sich. Der IR-Laser wird jetzt ausgeschaltet. Im vierten Bild, bereits 80 Millisekunden später, beginnt bereits der untere Teil an der LC-Phase breit zulaufen. Der obere Teil bildet dagegen einen großen Kontaktwinkel aus. Im fünften Bild, nach weiteren 600 Millisekunden, hält der obere Tropfen immer noch denselben hohen Kontaktwinkel, während der untere einen niedrigen Kontaktwinkel deutlich unter 90° ausgebildet hat. Erst nach einer relativ langen Zeit springt der Kontaktwinkel des oberen Tropfens sehr schnell zu einem niedrigeren Wert, was in Abb. 46 unten in vergrößertem Maßstab dargestellt ist. Dieses ungewöhnliche Phänomen harret einer Erklärung:

Mit Hilfe des scharf fokussierten IR-Laserstrahls der optischen Pinzette wurde der relativ rasch fließende Monolayer punktweise aufgeheizt. Hierdurch wurden die Texturen aus dem thermodynamischen Gleichgewicht gebracht. Nach herkömmlicher Auffassung ändert sich durch eine kontinuierliche Aufheizung (kontinuierlich steigende Temperatur) und darauf folgende Abkühlung (kontinuierlich fallende Temperatur) der Kontaktwinkel von Domänen kontinuierlich, da die Linienspannungen stetig von der Temperatur abhängen. In unserem Falle jedoch „springt“ der Kontaktwinkel beinahe diskontinuierlich von einem Wert auf den anderen. Dies ist durch die Annahme mehrerer Energieminima zu erklären, wie sie gerade von der Theorie in Kap. 4.7 vorhergesagt wird. Vergleiche hierzu insbesondere Abb. 41. Bei kontinuierlicher Veränderung der Parameter kann aus einem Energieminimum ein Sattelpunkt entstehen, woraus zwangsläufig eine Relaxationsbewegung folgt.

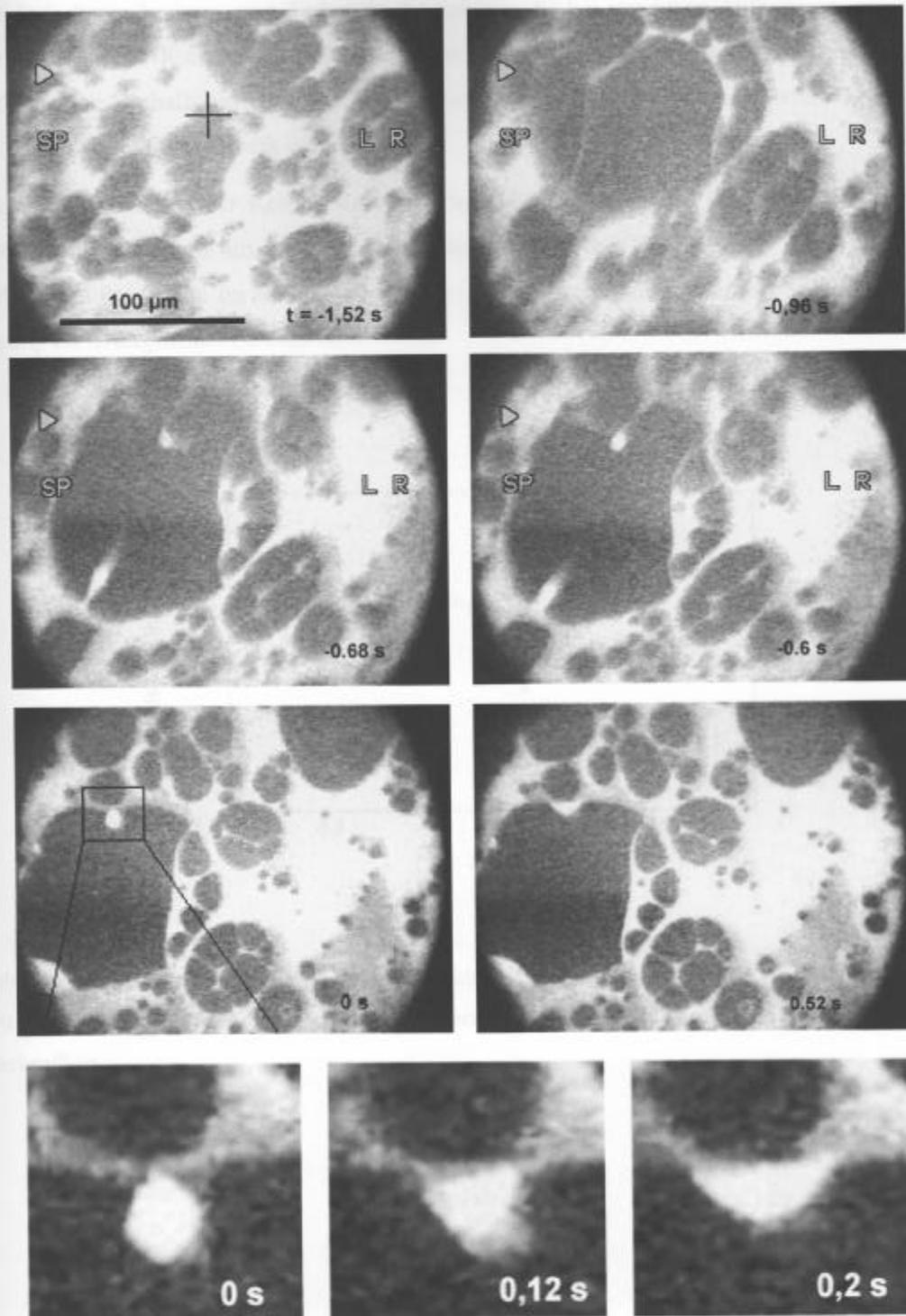


Abb. 46: Die Kinetik eines instabilen LE-Tropfens bei $\vartheta = 25^\circ\text{C}$. Unten ist das eingerahmte Gebiet des fünften oberen Bildes vergrößert dargestellt. Der Ort der punktuellen Laserheizung ist im ersten Bild mit einem schwarzen Kreuz markiert.

Die Aufnahmen besitzen zum Teil nicht die Schärfe, die bei statischen Aufnahmen erreichbar ist, da die SIT-Kamera das Licht über einen relativ großen Zeitraum integriert und daher nachleuchtet. Deshalb werden die schnell bewegten Grenzlinien unscharf. Hieran lässt sich die Dynamik der Spreitkinetik erkennen.

Der zeitliche Verlauf der Kontaktwinkel ist in Abb. 47 dargestellt. Die Bestimmung der Kontaktwinkel erfolgte im Rahmen einer Diplomarbeit von Peter Heinig⁸⁵, die wie die vorliegende Promotion im Rahmen des Schwerpunktsprogramms *Benetzung und Struktur-
bildung an Grenzflächen* durchgeführt wurde.

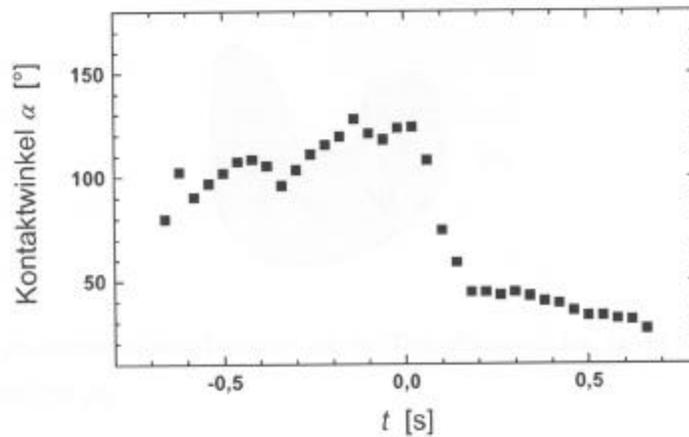


Abb. 47: Quantitative Auswertung der Kontaktwinkel des LE-Tropfens aus Abb. 46 als Funktion der Zeit. Die Bestimmung der Winkel wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von Dipl.-Phys. Peter Heinig durchgeführt.

4.9 Anhang zu Kap. 4.2.1

Die formabhängige elektrostatische Energie dipolarer Flächen

Es wird zunächst von der dipolaren Energie einer Einzeldomäne ausgegangen. Zur Berechnung der dipolaren Energie einer solchen Domäne mit Dipolflächendichte μ_1 , die in eine ungeladene Fläche eingebettet ist, genügt Gl. (34). Falls die Domäne jedoch von einem Gebiet mit ebenfalls nichtverschwindender Dipolflächendichte μ_Λ umgeben ist, so ist die formabhängige dipolare Energie der Domäne nicht auf Anhieb klar. Als Veranschaulichung dient Abb. 48:

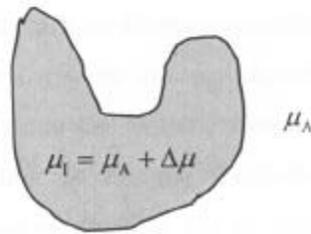


Abb. 48: Eine zweidimensionale Domäne mit der Dipolflächendichte μ_1 in einer Umgebung mit der Dipolflächendichte μ_Λ .

Es wird bei der folgenden Betrachtung davon ausgegangen, dass der äußere Bereich sehr viel größer als der innere Bereich ist, er wird als unendlich groß angenommen. In der Realität ist er mit der Filmwaagenfläche zu identifizieren. Der Übersichtlichkeit halber wird in der folgenden Betrachtung der Integrand weggelassen. Es ergibt sich für die dipolare Gesamtenergie einschließlich der Umgebung:

$$W_{\text{el-stat}}(\text{Domäne} + \text{Umgebung}) = \frac{1}{2} \mu_1^2 \iint_{I I} + \mu_1 \mu_\Lambda \iint_{\Lambda I} + \frac{1}{2} \mu_\Lambda^2 \iint_{\Lambda \Lambda}$$

Zur Ermittlung der formunabhängigen Energie ist hiervon die elektrostatische Energie abzuziehen, die bei $\mu_1 = \mu_\Lambda$ gilt. Sie beträgt:

$$W_{\text{el-stat}}(\text{Domäne identisch zu Umgebung}) = \frac{1}{2} \mu_\Lambda^2 \iint_{I I} + \mu_\Lambda^2 \iint_{\Lambda I} + \frac{1}{2} \mu_\Lambda^2 \iint_{\Lambda \Lambda}$$

Durch Subtraktion ergibt sich dann die zusätzliche elektrostatische Energie aufgrund der anderen Dipolflächendichte der Domäne:

$$W_{\text{el-stat}}(\text{Domäne}) = \frac{1}{2}(\Delta\mu)^2 \iint_1 + (\Delta\mu)\mu_A \int_{A+1} \int_1$$

Das zweite Doppelintegral ist translationsinvariant. Sein Wert ist direkt proportional zur Domänenfläche und damit für unsere Betrachtungen nicht relevant. Damit erhalten wir für die formabhängige elektrostatische Energie der Domäne:

$$W_{\text{el-stat}}(\text{formabhängig}) = \frac{1}{2}(\Delta\mu)^2 \iint_1$$

Wie aus obiger Gleichung hervorgeht, macht es keinen Unterschied, wenn zur Dipolflächendichte innerhalb und außerhalb der Domäne dieselbe Konstante hinzugefügt wird. Es kommt nur auf den *Betrag der Differenz* $\Delta\mu$ der Dipolflächendichten von Domäne und Umgebung an. Dies gilt auch, wenn die Dipolflächendichte der Domäne geringer als die Dipolflächendichte der Umgebung ist. Für die Wechselwirkungsenergie zwischen unterschiedlichen Domänen (Interwechselwirkung) wie in Abb. 29 werden die Vorzeichen von $\Delta\mu$ wichtig, es folgt Gl. (36).

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Langmuir-Filme an der Wasser/Luft-Grenzfläche untersucht. Ziel war zum einen die Bestimmung der viskosen Eigenschaften dieser Filme und zum anderen die Aufklärung ihres ungewöhnlichen zweidimensionalen Benetzungsverhaltens bei Dreiphasenkoexistenz.

Hierzu wurden die Filme durch Fluoreszenzmikroskopie visualisiert und mit Barrierenbewegungen sowie einem vertikalen, auf die Wasser/Luft-Grenzfläche fokussierten IR-Laser manipuliert. Der IR-Laser, der bereits von Wurlitzer¹⁵ aufgebaut wurde, diente dabei sowohl zur punktuellen Heizung der Filme, als auch zur Kraftausübung mittels der Technik der optischen Pinzette.

5.1 Oberflächenscherviskositäten

Der Reibungskoeffizient eines Objektes an der inkompressiblen viskosen Oberfläche einer inkompressiblen Flüssigkeit wird durch die Scherviskosität η der Flüssigkeit und die zweidimensionale Oberflächenscherviskosität η_s bestimmt. Je kleiner bei gegebenen Viskositäten das Objekt wird, desto größer ist der durch die Oberflächenscherviskosität verursachte relative Anstieg des Reibungskoeffizienten. Ein Maß für diesen Anstieg ist durch die Boussinesq-Länge $r_b = \eta_s / \eta$ gegeben. Für Objekte, die größer sind als r_b wird der Reibungskoeffizient hauptsächlich durch η bestimmt, für kleinere Objekte durch η_s . Daher sind kleine Probeobjekte besonders gut geeignet, um niedrige Oberflächenscherviskositäten zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit wurde zu diesem Zweck Mikromanipulation mittels der Technik der optischen Pinzette angewandt. Hiermit ist die Ausübung punktueller Kräfte ohne großräumige Störung der Strömungen möglich. Es wurden drei verschiedene Verfahren entwickelt.

1. Im LC/LE-Koexistenzgebiet eines Langmuir-Films aus Stearinsäuremethylester wurde bei fließendem Monolayer der Rand einer LC-Domäne punktuell fixiert. Die Domäne führte daraufhin eine kombinierte Translation und Rotation aus. Aus der beobachteten Kinetik lässt sich der Quotient aus dem Rotationsreibungskoeffizienten und dem Translationsreibungskoeffizienten bestimmen. Hieraus konnte für die Oberflächenscherviskosität der LE-Phase eine obere Grenze von $\eta_s = 2 \cdot 10^{-9}$ Ns/m abgeschätzt werden.

2. Ebenfalls im LE/LC-Koexistenzgebiet von Stearinsäuremethylester wurden zwei kreisrunde LC-Domänen aneinander gepresst, bis sie fusionierten. Die neu entstandene Domäne relaxiert aufgrund der Linienspannung, die eine Minimierung des Domänenumfangs anstrebt, zu einer Kreisform. Aus der Relaxationszeit lässt sich der Quotient zwischen Linienspannung und Viskositäten bestimmen. Es konnte gezeigt werden, dass die viskose Reibung durch die Oberflächenscherviskosität der LC-Phase bestimmt wird. Bei einer bekannten Linienspannung⁵⁸ von $(5,2 \pm 1)$ pN ergab sich $\eta_s = (4 \pm 1,5) 10^{-7}$ Ns/m. Die Oberflächenscherviskosität der LC-Phase ist damit um wenigstens zwei Größenordnungen höher als die der LE-Phase.
3. In Monolayern aus Polyisoprenulfonaten mit zwei verschiedenen Polymerisationsgraden ($N = 140$ und $N = 106$) wurden Silikakugeln im Fokus der optischen Pinzette gefangen. Anschließend wurde der Monolayer durch Barrierenbewegungen in einen Fluss versetzt, bis die Kraft der optischen Pinzette bei zunehmender Geschwindigkeit nicht mehr ausreichte, die Kugel zu halten und diese abriss. Aus der Abrissgeschwindigkeit wurde die Oberflächenscherviskosität der Polymere als Funktion des Oberflächendruckes bestimmt. Die Kraft der optischen Pinzette wurde durch Vergleichsmessungen mit einem Ringrheometer kalibriert. Die beiden Messmethoden zeigen grundsätzlich dieselben Größenordnungen ($\eta_s = 10^{-5}$ Ns/m bzw. 10^{-6} Ns/m), bei dem kürzerkettigen Polymer ist jedoch die Abhängigkeit der Oberflächenscherviskosität vom Oberflächendruck bei den beiden Methoden verschieden.

Die Methoden der kombinierten Domänentranslation und -Rotation sowie der Domänenformrelaxation nach einer Fusion ermöglichen die Bestimmung der Oberflächenscherviskositäten *beider* Phasen im Zweiphasenkoexistenzgebiet. Bisherige Messungen beruhten auf der Analyse der Brownschen Molekularbewegung³⁹ oder der Elektrophorese^{40,41,42} von Domänen und der Kinetik deformierter Domänen⁴⁶ sowie der Analyse des Flussprofils³⁸ in sehr schmalen Kanälen. Die kleinste prinzipiell messbare Oberflächenscherviskosität betrug hierbei $\eta_s = 10^{-8}$ Ns/m. Mit der kombinierten Domänentranslation und -Rotation wurde diese Grenze um einen Faktor 5 unterschritten. Ihr besonderer Vorteil ist, dass sie rein geometrisch und daher mit weniger Voraussetzungen behaftet ist, als die bisher empfindlichsten Methoden.

Die sehr niedrige obere Grenze für die LE Oberflächenscherviskosität erlaubt auch die genauere Interpretation dynamischer Messungen von Wurlitzer. Elektrophoreseuntersuchungen^{41,42} führen zu dem Schluss, dass die Oberflächenpotentialdifferenz der LC- und der LE-Phase im LC/LE-Phasenkoexistenzgebiet keine Konstante mehr ist, sondern eine Funktion der pro Molekül zur Verfügung gestellten Fläche. Dynamische Bestimmungen der Linienspannungen⁴³ liefern präzise Werte.

5.2 Benetzung

Nach einleitenden Kapiteln und der Darstellung von Benetzungskinetiken wurden die Oberflächenpotentiale der an der Benetzung beteiligten LC-, LE- und Gasphase in Stearinsäuremethylester untersucht. Weiterhin wurden drei Phänomene beobachtet, die fürs Benetzungsverhalten ungewöhnlich sind.

- partiell an LC-Phase benetzende Gasblasen verringern mit zunehmender Größe ihren Kontaktwinkel
- partiell benetzende LE-Tropfen erhöhen mit zunehmender Größe ihren Kontaktwinkel, hierdurch kann auch Entnetzung auftreten
- es treten Kontaktwinkelinstabilitäten auf, metastabile Tropfen können ihren Kontaktwinkel sprunghaft ändern

Dieses Verhalten steht im Einklang mit Rechnungen von Ziad Khattari¹⁰⁴, der die Auswirkungen der elektrostatischen Wechselwirkungen untersuchte, die durch die Oberflächenpotentiale verursacht werden.

Weiterhin wurde die Form eines aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen stark elongierten partiell benetzenden LE-Tropfens angepasst. Die Gleichgewichtsformen auch stark elongierter partiell benetzender LE-Tropfen verhalten sich so, wie es nach dem Modell der dipolaren Wechselwirkung von McConnell¹ zu erwarten ist. Hiermit wurde die Gültigkeit des Modells auch für Benetzungsstudien bestätigt.

6 Ausblick

6.1 Oberflächenscherviskositäten

Das Verfahren zur Bestimmung von Oberflächenscherviskositäten mittels Abrissgeschwindigkeiten ist bei weitem noch nicht ausgereizt. Zum einen wurde bei der Domänenformrelaxation die Technik der kontrolliert beweglichen Pinzette an der Wasser/Luft-Grenzfläche eingeführt, die den Wiedereinfang von Kugeln ermöglicht. Die Bestimmung der Viskosität durch Abrissgeschwindigkeiten könnte damit im gesamten Messbereich mit ein- und derselben Kugel durchgeführt werden. Damit ließe sich ein Hauptproblem, die individuell verschiedene Haltekraft der Silikakugeln, beseitigen und die Streuung der Messwerte vermindern. Zum anderen wurden die hier präsentierten Messungen an der oberen Grenze des Messbereiches durchgeführt, die optischen Haltekräfte mussten hoch eingestellt werden. Die prinzipielle untere Grenze der mit Abrissgeschwindigkeiten bestimmbaren Oberflächenscherviskositäten liegt etwa in dem Bereich, wo die Boussinesq-Länge dem Radius der Probeobjekte (Silikakugeln, $R = 2 \mu\text{m}$) entspricht. Es ergeben sich hieraus ca. $2 \cdot 10^{-9} \text{Ns/m}$, was um einen Faktor 5 niedriger liegt, als die bisher genaueste Methode (Rotationswandklingenrheometer, vgl. Kap. 3.1.3).

Die Technik der Domänenfusion ließe sich ausbauen. Falls man zwei Domänen A und B verschmilzt, wobei A ein Protein enthält und B das hierfür spezifische Enzym, so kann bei unterschiedlicher Markierung von A und B durch verschiedene Farbstoffe nicht nur die anschließende Formrelaxation, sondern auch die ablaufende chemische Reaktionskinetik beobachtet werden. Damit könnten Rückschlüsse auf die entsprechenden Reaktionskinetiken in den kürzlich entdeckten Domänenstrukturen biologischer Membranen¹⁰⁷ gezogen werden.

6.2 Benetzung

Es wurden Benetzungsphänomene an einem neuartigen System untersucht. Die auftretenden Phasen sind zweidimensional. Bei der üblichen dreidimensionalen Benetzung treffen die drei verschiedenen Phasen makroskopisch gesehen in einer Linie, der sogenannten Kontaktlinie, zusammen; in unserem System in einem Punkt. Es gibt deshalb bei uns kein Analogon zu der bei dreidimensionaler Benetzung wichtigen Linienspannung (der Kontaktlinie) und den hieraus auftretenden Komplikationen. Dies stellt eine Vereinfachung dar, es besteht somit die Hoffnung, in unserem System die elementaren Phänomene der Benetzung separiert studieren zu können. Dies auch deshalb, weil sich unser System mit Immersionsobjektiven mit hoher Auflösung beobachten lässt. In der hier durchgeführten Arbeit konnten dynamische Benetzungsphänomene nur mit geringer Bildschärfe beobachtet werden, da wir eine wässrige Subphase mit niedriger Viskosität benutzten. Die dynamischen Phänomene waren deshalb zu schnell, um mit der aus technischen Gründen niedrigen zeitlichen Auflösung der verwendeten Kamera detektiert zu werden. Bei Einsatz einer höherviskosen Subphase, etwa Glycerin, könnten diese Schwierigkeiten behoben werden.

Die andere ungewöhnliche Eigenschaft des Systems ist durch die langreichweitige dipolare Selbstwechselwirkung gegeben. Zur Zeit werden dreidimensionale Benetzungssysteme mit elektrostatischer langreichweitiger Wechselwirkung unter dem Stichwort „elektrowetting“ intensiv untersucht⁶⁹ und es wurden bereits kommerzielle Anwendungen realisiert^{70,71}. Sie nutzen Effekte analog zu denen unseres Systems aus, wie Veränderungen von Kontaktwinkel und Tropfenform aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen. Wie kürzlich auf einer Konferenz zusammengefasst wurde¹⁰⁸, ist jedoch die zugrundeliegende Physik hierzu noch völlig unklar. In dieser Arbeit konnten einige Zusammenhänge zwischen Elektrostatik und Tropfenform aufgeklärt werden, es bietet sich an, die verwendeten Konzepte auch beim elektrowetting anzuwenden.

7 Literaturverweise

¹ H. M. McConnell

Structures and transitions in lipid monolayers at the air-water interface
Annu. Rev. Phys. Chem. **42**, 171 – 195 (1991)

² A. W. Adamson

Physical chemistry of surfaces
Wiley, New York (1990)

³ G. Roberts

Langmuir-Blodgett-films
Plenum Press, New York (1990)

⁴ R. Heger, W. A. Goedel

Hydrophobic polymer melt, tethered to the water surface-monolayers of polyisoprenes with sulfonate head groups
Macromolecules **29**, 8912 – 8921 (1996)

⁵ W. Harkins, E. J. Fischer

Contact potentials and the effects of unimolecular films on surface potentials. I. Films of acids and alcohols
J. Chem. Phys. **1**, 852 – 862 (1933)

⁶ A. Alexander, J. Schulman

Orientation in films of long-chain esters
Proc. Roy. Soc. Ser. A **161**, 115 – 127 (1937)

⁷ V. L. Kaganer, H. Möhwald, P. Dutta

Structure and phase transitions in Langmuir monolayers
Rev. Mod. Phys. **71**, 779 – 819 (1999)

⁸ M. Lösche, E. Sackmann, J. Möhwald

A fluorescence microscopic study concerning the phase-diagram of phospholipids
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87**, 848 – 852 (1983)

⁹ V. von Tscharner, H. M. McConnell

An alternative view of phospholipid phase-behavior at the air-water-interface, microscope and film balance studies
Biophys. J. **36**, 409 – 419 (1981)

¹⁰ V. T. Moy, D. J. Keller, H. E. Gaub, H. M. McConnell

Long-range molecular orientational order in monolayer solid domains of phospholipid
J. Phys. Chem. **90**, 3198 – 3202 (1986)

¹¹ D. Hönig, D. Möbius

Direct visualization of monolayers at the air-water interface by Brewster angle microscopy
J. Phys. Chem. **95**, 4590 – 4592 (1991)

¹² S. Hénon, J. Meunier

Microscope at the Brewster-angle – direct observation of 1st-order phase-transitions in monolayers
J. Rev. Sci. Instrum. **62**, 936 – 939 (1991)

- ¹³ M. V. Klein, T. E. Furtak
Optik; Kap. 5: Interferenz
Springer (1988)
- ¹⁴ Z. Khattari, P. Steffen, Th. M. Fischer
Two dimensional crystal growth in an octadecanol Langmuir monolayer using radial temperature gradients
in Vorbereitung
- ¹⁵ S. Wurlitzer, C. Lautz, M. Liley, C. Duschl, Th. M. Fischer
Micromanipulation of Langmuir monolayers with optical tweezers
J. Phys. Chem. B **105**, 182 – 187 (2001)
- ¹⁶ J. K. Foskett, S. Grinstein
Kap. 15 *Optical tweezers: A new tool for biophysics* (S. M. Block)
in "Noninvasive techniques in cell biology"; Wiley & Sons (1990)
- ¹⁷ R. P. Feynman
Band 2, Kapitel 10: *Dielectrics*
in "The Feynman lectures on physics"; Addison Wesley (1964)
- ¹⁸ K. Svoboda, S. M. Block
Optical trapping of metallic rayleigh particles
Optics Letters **19**, 930 – 932 (1994)
- ¹⁹ A. Ashkin, J. M. Dziedzic
Observation of resonances in the radiation pressure on dielectrics spheres
Phys. Rev. Lett. **38**, 23, 1351 – 1354 (1977)
- ²⁰ T. Wohland, A. Rosin, E. H. K. Stelzer
Theoretical determination of the influence of the polarization on forces exerted by optical tweezers
Optik **102**, 4, S. 181 – 190 (1996)
- ²¹ D. A. White
Numerical modeling of optical gradient traps using the vector finite element method
J. Comp. Phys. **159**, 13 – 37 (2000)
- ²² A. Ashkin
Acceleration and trapping of particles by radiation pressure
Phys. Rev. Lett. **24**, 156 – 160 (1970)
- ²³ T. T. Perkins, S. R. Quake, D. E. Smith, S. Chu
Relaxation of a single DNA molecule observed by optical microscopy
Science **264**, 822 – 826 (1994)
- ²⁴ H. M. Hertz, L. Malmqvist, L. Rosengren
Optically trapped non-linear particles as for scanning near-field optical microscopy
Ultramicroscopy **57**, 309 – 312 (1995)

- ²⁵ E. L. Florin, A. Pralle, J. K. H. Hörber, E. H. K. Stelzer
Photonic force microscope based on optical tweezers and two-photon excitation for biological applications
J. Struct. Biol. **119**, 202 – 211 (1997)
- ²⁶ J. Guck, R. Ananthkrishnan, T. J. Moon, C. C. Cunningham, J. Käs
Optical deformability of soft biological dielectrics
Phys. Rev. Lett. **84**, 5451 – 5454 (2000)
- ²⁷ S. Seeger, N. Leclerc, E. H. K. Stelzer
Photonische Pinzette und Nanoskalpell
BIOforum **17**, 417 – 421 (1994)
- ²⁸ K. Svoboda, S. M. Block
Biological applications of optical forces
Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct. **23**, 247 – 295 (1994)
- ²⁹ D. G. Grier
Optical tweezers in colloid and interface science
Curr. Opinion in Colloid & Interface science **2**, 264 – 270 (1997)
- ³⁰ P. Nassoy, W. R. Birch, D. Andelman, F. Rondelez
Hydrodynamic mapping of two-dimensional electric fields in monolayers
Phys. Rev. Lett. **76**, 455 - 458 (1996)
- ³¹ Persönliche Mitteilungen von Dr. Stefan Wurlitzer
- ³² L. D. Landau, E. M. Lifschitz; Lehrbuch der theoretischen Physik
Band 6: *Hydrodynamik*
Akademie Verlag (1991)
- R. P. Feynman
Band 2, Kap. 40 und 41: *The flow of water*
in "The Feynman lectures on physics"; Addison Wesley (1964)
- D. J. Tritton
Physical fluid dynamics
Oxford University Press Inc. (1988)
- J. Happel, H. Brenner
Low reynolds number hydrodynamics
Martinus Nijhoff Publishers (1983)
- ³³ R. Dimova, K. Danov, B. Pouligny, I. B. Ivanov
Drag of a solid particle trapped in a thin film or at an interface: influence of surface viscosity and elasticity
J. Colloid Interf. Science **226**, 35 – 43 (2000).
- ³⁴ D. A. Edwards, H. Brenner, D. T. Wasan
Interfacial transport processes and rheology
Butterworth-Heinemann (1991)

- ³⁵ P. Tamada, S. Kim, H. Yu
Lateral diffusion of a probe lipid in biphasic phospholipid monolayers: liquid/gas coexistence films
Langmuir **9**, 1545 – 1550 (1993)
- ³⁶ R. Miller, R. Wüstneck, J. Krägel, G. Kretzschmar
Dilational and shear rheology of adsorption layers at liquid interfaces
Colloids and Surfaces A, **111**, 75 – 118 (1996)
- ³⁷ C. Barentin, C. Ybert, J. M. di Meglio, J. F. Joanny
Surface shear viscosity of Gibbs and Langmuir monolayers
J. Fluid Mech. **397**, 331 – 349 (1999)
- ³⁸ D. K. Schwartz, C. M. Knobler, R. Bruinsma
Direct observation of Langmuir monolayer flow through a channel
Phys. Rev. Lett. **73**, 2841 – 2844 (1994)
- ³⁹ J. F. Klingler und H. M. McConnell
Brownian motion and fluid mechanics of lipid monolayer domains
J. Phys. Chem. **97**, 6096 – 6100 (1993)
- ⁴⁰ W. M. Heckl, A. Miller, H. Möhwald
Electric-field induced domain movement in phospholipid monolayers
Thin Solid films **159**, 125 – 132 (1988)
- ⁴¹ S. Wurlitzer, H. Schmiedel, Th. M. Fischer
Domain electrophoresis in Langmuir monolayers
(in Vorbereitung)
- ⁴² S. Wurlitzer
Statische und dynamische Eigenschaften von Mikrostrukturen in Langmuir-Monolagen
Dissertation, Uni Leipzig (2001)
- ⁴³ S. Wurlitzer, P. Steffen, Th. M. Fischer
Line tension of Langmuir monolayer phase boundaries determined with optical tweezers
J. Chem. Phys. **112**, 5915 – 5918 (2000)
- ⁴⁴ D. J. Benvegnu, H. M. McConnell
Line tension between liquid domains in monolayers
J. Phys. Chem. **96**, 6820 – 6824 (1992)
- ⁴⁵ J. Läger, C. R. Robertson, C. W. Frank, G. G. Fuller
Deformation and relaxation processes of mono- and bilayer domains of liquid crystalline Langmuir films on water
Langmuir **12**, 5630 – 5635 (1996)
- ⁴⁶ E. K. Mann, S. Henon, D. Langevin, J. Meunier, L. Leger
Hydrodynamics of domain relaxation in a polymer monolayer
Phys. Rev. E **51**, 5708 – 5720 (1995)

- ⁴⁷ J. T. Petkov, K. D. Danov, N. D. Denkov, R. Aust, F. Durst
Precise method for measuring the shear surface viscosity of surfactant monolayers
Langmuir **96**, 12, 2650 – 2653 (1996)
- ⁴⁸ J. D. Petkov, N. D. Denkov, K. Danov, O. D. Velev, R. Aust, R. Durst
Measurement of the drag coefficient of spherical particles attached to fluid interfaces
J. Coll. Interf. Science **172**, 147 – 154 (1995)
- ⁴⁹ K. D. Danov, R. Dimova, B. Pouligny
Viscous drag of a solid sphere straddling a spherical or flat surface
Phys. Fluids **12**, 2711 – 2722 (2000)
- ⁵⁰ B. D. Hughes, B. A. Pailthorpe, L. R. White
The translational and rotational drag on a cylinder moving in a membrane
J. Fluid Mech. **110**, 349 – 372 (1981)
- ⁵¹ P. G. Saffman, M. Delbrück
Brownian motion in biological membranes
Proc. Nat. Acad. Sci. (USA), **72**, 3111 – 3113 (1975)
- ⁵² P. G. Saffman
Brownian motion in thin sheets of viscous fluid
J. Fluid Mech. **73**, 593 – 602 (1976)
- ⁵³ R. de Koker
Domain structures and hydrodynamics in lipid monolayers
Dissertation Stanford University (1996)
- ⁵⁴ K. Danov, R. Aust, F. Durst, U. Lange
Influence of the surface viscosity on the hydrodynamic resistance and surface diffusivity of a large brownian particle
J. Colloid Interf. Science **175**, 36 – 45 (1995)
- ⁵⁵ H. S. Stone, A. Adjari
Hydrodynamics of particles embedded in a flat surfactant layer overlying a subphase of finite depth
J. Fluid Mech. **369**, 151 – 173 (1998)
- ⁵⁶ E. Evans, E. Sackmann
Translational and rotational drag coefficients for a disk moving in a liquid membrane associated with a rigid substrate
J. Fluid Mech. **194**, 553 – 561 (1988)
- ⁵⁷ Landolt Börnstein IV/1
Springer, 6. Auflage, Berlin (1955)
- ⁵⁸ S. Wurlitzer, P. Steffen, M. Wurlitzer, Z. Khattari, Th. M. Fischer
Line tension in Langmuir monolayers probed by point forces
J. Chem. Phys. **113**, 3822 – 3828 (2000)

- ⁵⁹ H. A. Stone, H. M. McConnell
Hydrodynamics of quantized shape transitions of lipid domains
Proc. R. Soc. Lond. A **448**, 97 – 111 (1995)
- ⁶⁰ M. L. Kurnaz, D. K. Schwartz
Channel flow in a Langmuir monolayer: unusual velocity profiles in a liquid-crystalline mesophase
Phys. Rev E **56**, 3378 – 3384 (1997)
- ⁶¹ A. Ivanova, M. L. Kurnaz, D. K. Schwartz
Temperature and flow rate dependence of the velocity profile during channel flow of a Langmuir monolayer
Langmuir **15**, 4622 – 4624 (1999)
- ⁶² J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory
Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films
Europhys. Lett. **27**, 59 – 64 (1994)
- ⁶³ D. S. Fryer, P. F. Nealey, J. J. de Pablo
Thermal probe measurements of the glass transition temperature for ultrathin polymer films as a function of thickness
Macromolecules **33**, 6439 – 6447 (2000)
- ⁶⁴ S. Herminghaus, K. Jacobs, R. Seemann
The glass transition of thin polymer films: some questions, and a possible answer
Preprint server: <http://ttt.lanl.gov/ps/cond-mat/0104427>
- ⁶⁵ C. Luap, W. A. Goedel
Linear viscoelastic behavior of end-tethered polymer monolayers at the air/water interface
Macromolecules **34**, 1343 – 1351 (2001)
- ⁶⁶ Persönliche Mitteilungen von Dr. habil Werner Goedel
- ⁶⁷ P. G. de Gennes
Wetting: statics and dynamics
Rev. Mod. Phys. **57**, 827 – 863 (1985)
- ⁶⁸ J. C. Berg
Wettability
Marcel Dekker Inc. (1993)
- ⁶⁹ V. Peykov, A. Quinn, J. Ralston
Electrowetting: a model for contact angle saturation
Colloid. Polym. Sci. **278**, 789 – 793 (2000)
- ⁷⁰ M. W. J. Prins, W. J. J. Welters, J. W. Weekamp
Fluid control in multichannel structures by electrocapillary pressure
Science **291**, 277 – 280 (2001)
- ⁷¹ B. Berge, J. Peseux
Variable focal lens controlled by an external voltage: an application of electrowetting
Eur. Phys. J. E **3**, 159 – 163 (2000)

- ⁷² K. Y. Lee, H. M. McConnell
Quantized symmetry of liquid monolayer domains
J. Phys. Chem. **97**, 9532 – 9539 (1993)
- ⁷³ H. M. McConnell
Theory of hexagonal and stripe phases in monolayers
Proc. Nat. Acad. Sci. USA **86**, 3452 – 3455 (1989)
- ⁷⁴ K. O. Ng, D. Vanderbilt
Stability of periodic domain structures in a two-dimensional dipolar model
Phys. Rev. B **52**, 2177 – 2183 (1995)
- ⁷⁵ W. Macke
Elektromagnetische Felder, Ein Lehrbuch der theoretischen Physik
Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig (1963)
- ⁷⁶ H. M. McConnell, V. T. Moy
Shapes of finite two-dimensional lipid domains
J. Phys. Chem. **92**, 4520 – 4225 (1988)
- ⁷⁷ I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew
Taschenbuch der Mathematik
Verlag Harry Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, (1987)
- ⁷⁸ H. M. McConnell, R. de Koker
Note on the theory of the sizes and shapes of lipid domains in monolayers
J. Phys. Chem. **96**, 7101 – 7103 (1992)
- ⁷⁹ P. Dynarowicz
Recent developments in the modeling of the monolayers structure at the water/air interface
Adv. Colloid Interface Sci. **45**, 215 – 241 (1993)
- ⁸⁰ J. G. Petrov, E. E. Polymeropoulos, H. Möhwald
Three-capacitor model for surface potential of insoluble monolayers
J. Phys. Chem. **100**, 9860 – 9869 (1996)
- ⁸¹ S. Riviere, S. Henon, J. Meunier, G. Albrecht, M. M. Boissonnade, A. Baszkin
Electrostatic pressure and line tension in a Langmuir monolayer
Phys. Rev. Lett. **75**, 2506 – 2509 (1995)
- ⁸² M. A. Mayer, T. K. Vanderlick
Calculation of shapes of dipolar domains in two-dimensional films: effect of dipole tilt
J. Chem. Phys. **103**, 22, 9788 – 9794 (1995)
- ⁸³ R. J. Demchak, T. Fort Jr.
Surface dipole moments of close-packed un-ionized monolayers at the air-water interface
J. Colloid Interface Sci. **46**, 191 – 203 (1974)
- ⁸⁴ H. M. McConnell, P. A. Rice, D. J. Benvegnu
Brownian motion of lipid domains in electrostatic traps in monolayers
J. Phys. Chem. **94**, 8965 – 8968 (1990)

-
- ⁸⁵ Peter Heinig
Kontaktwinkeldynamik im Dreiphasengebiet eines Langmuirfilmes
Diplomarbeit, Universität Leipzig (2000)
- ⁸⁶ M. A. Mayer, T. K. Vanderlick
Monte Carlo simulations of the shapes of domains in phospholipid monolayers
Phys. Rev. E. **55**, 1106 – 1119 (1997)
- ⁸⁷ M. A. Mayer, T. K. Vanderlick
Shape transitions of domains in insoluble monolayers: derivation and use of computationally efficient formulations of the electrostatic energy
Langmuir **8**, 3131 – 3136 (1992)
- ⁸⁸ S. Wurlitzer, T. Fischer, H. Schmiedel
Equilibrium size of circular domains in Langmuir monolayers
in Vorbereitung
- ⁸⁹ H. M. McConnell, R. de Koker
Equilibrium thermodynamics of lipid monolayer domains
Langmuir **12**, 4897 – 4904 (1996)
- ⁹⁰ H. M. McConnell
Equilibration rates in lipid monolayers
Proc. Natl. Acad. Sci. USA **93**, 15001 – 15003 (1996)
- ⁹¹ R. de Koker, H. M. McConnell
Hydrodynamics of domain size equilibration in monolayers
J. Phys. Chem. B **102**, 6927 – 6931 (1998)
- ⁹² R. de Koker, H. M. McConnell
Circle to dogbone: shapes and shape transitions of lipid monolayer domains
J. Phys. Chem. **97**, 13419 – 13424 (1993)
- ⁹³ H. M. McConnell
Harmonic shape transitions in lipid monolayer domains
J. Phys. Chem. **94**, 4728 – 4731 (1990)
- ⁹⁴ T. K. Vanderlick, H. Möhwald
Mode selection and shape transitions of phospholipid monolayer domains
J. Phys. Chem. **94**, 886 – 890 (1990)
- ⁹⁵ J. M. Deutsch, F. E. Low
Theory of shape transitions of two-dimensional domains
J. Phys. Chem. **96**, 7097 – 7101 (1992)
- ⁹⁶ M. A. Mayer, T. K. Vanderlick
Calculation of shapes of dipolar domains in soluble monolayers: analysis of shape stability and transitions
J. Phys. Chem. **100**, 8399 – 8407 (1994)

- ⁹⁷ T. Gutberlet, D. Vollhardt
Thermally induced domain growth in fatty acid ester monolayers
J. Colloid Interf. Science **173**, 429 – 435 (1995)
- ⁹⁸ E. K. Mann, S. V. Primak
Stability of two dimensional foams in langmuir monolayers
Phys. Rev. Lett. **83**, 5397 – 5400 (1999)
- ⁹⁹ J. P. Hagen, H. M. McConnell
Three phase intersection points in monolayers
Colloids and Surfaces A **102**, 167 – 172 (1995)
- ¹⁰⁰ S. Perkovich, H. M. McConnell
Cloverleaf monolayer domains
J. Phys. Chem. B **101**, 381 – 388 (1997)
- ¹⁰¹ O. N. Oliveira Jr., C. Bonardi
The surface potential of langmuir monolayers revisited
Langmuir **13**, 5920 – 5924 (1997)
- ¹⁰² P. Heinig, S. Wurlitzer, P. Steffen, T. M. Fischer
Local surface potentials in the three-phase coexistence region of a Langmuir monolayer
Langmuir **16**, 10254 – 10257 (2000)
- ¹⁰³ P. Heinig, P. Steffen, S. Wurlitzer, T. M. Fischer
Two dimensional pendant droplet tensiometry in a Langmuir monolayer
Langmuir **17**, 6633 – 6637 (2001)
- ¹⁰⁴ Z. Khattari, P. Heinig, S. Wurlitzer, Paul Steffen, M. Lösche, T. M. Fischer
On the wetting in asymmetric quasi-2d-systems
eingereicht
- ¹⁰⁵ M. Abramowitz und I. A. Stegun
Pocketbook of mathematical functions, §27.7
Harry Deutsch, Frankfurt/Main (1984)
- ¹⁰⁶ Persönliche Mitteilungen von Dr. Ziad Khattari
- ¹⁰⁷ G. J. Schütz, G. Kada, V. P. Pastushenko, H. Schindler
Properties of lipid microdomains in a muscle cell membrane visualized by single molecule microscopy
The EMBO Journal **19**, 892 – 901 (2000)
- ¹⁰⁸ J. D. Coninck
Editorial
Oil & Gas Science and Technology **56**, 7 (2001)

8 Publikationen

8.1 Zeitschriftenartikel

Stefan Wurlitzer, Paul Steffen, Thomas M. Fischer

Line tension of Langmuir monolayer phase boundaries determined with optical tweezers

J. Chem. Phys. **112**, 5915 – 5918 (2000)

Stefan Wurlitzer, Paul Steffen, Markus Wurlitzer, Ziad Khattari, Thomas M. Fischer

Line tension in Langmuir monolayers probed by point forces

J. Chem. Phys. **113**, 3822 – 3828 (2000)

Peter Heinig, Stefan Wurlitzer, Paul Steffen, Friedrich Kremer, Thomas M. Fischer

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

Langmuir **16**, 10254 – 10257 (2000)

Paul Steffen, Peter Heinig, Stefan Wurlitzer, Ziad Khattari, Thomas M. Fischer

The translational and rotational drag on Langmuir monolayer domains

J. Chem. Phys. **115**, 994 – 997 (2001)

Paul Steffen, Stefan Wurlitzer, Thomas M. Fischer

Hydrodynamics of shape relaxation in viscous Langmuir monolayer domains

J. Phys. Chem. A **105**, 8281 – 8283 (2001)

Peter Heinig, Paul Steffen, Stefan Wurlitzer, Thomas M. Fischer

Two-dimensional pendant drop tensiometry in a Langmuir monolayer

Langmuir **17**, 6633 – 6637 (2001)

Ziad Khattari, Paul Steffen, Thomas M. Fischer

Migration of a gas bubble in a liquid: effect of insoluble surfactants and thermal gradient
eingereicht

Ziad Khattari, Eiji Hatta, Peter Heinig, Paul Steffen, Thomas M. Fischer, Robin Bruinsma

Cavitation of Langmuir monolayers

eingereicht

Ziad Khattari, Peter Heinig, Stefan Wurlitzer, Paul Steffen, Mathias Lösche, Thomas M. Fischer

On the wetting in asymmetric quasi-2d-systems

eingereicht

Ziad Khattari, Paul Steffen, Thomas M. Fischer

Two dimensional crystal growth in an octadecanol Langmuir monolayer using radial temperature gradients

in Vorbereitung

Paul Steffen, Clarisse Luap, Werner Goedel, Thomas M. Fischer

The measurement of shear viscosities with optical tweezers in single phase Langmuir monolayers

in Vorbereitung

8.2 Eingeladener Vortrag

Paul Steffen

Peculiarities of two dimensional wetting

Third international symposium on contact angle, wettability and adhesion, 20. – 22. Mai 2002, Rode Island (USA)

Ich möchte allen ganz herzlich danken, die direkt und indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dr. Thomas Fischer trägt einen großen Anteil am Zustandekommen dieser Arbeit. Durch die Bereitstellung des Themas, der experimentellen Infrastruktur (optische Pinzette) und die mehrjährige kompetente Begleitung, insbesondere die theoretische Unterstützung, wurde sie sehr gefördert.

Prof. Helmuth Möhwald ermöglichte den Großteil der Experimente durch die Bereitstellung eines leistungsstarken IR-Lasers. Die entscheidenden Interpretationen und Auswertungen der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente gelangen an seinem Institut.

Herrn Prof. Friedrich Kremer und Prof. Mathias Lösche sei gedankt für die herzliche Aufnahme in ihren Arbeitskreisen. Bei meiner Einarbeitung in das Gebiet der Langmuir-Filme wurde ich von den Mitarbeitern beider Gruppen tatkräftig angeleitet.

Mit Dr. Stefan Wurlitzer verbindet mich eine fruchtbare und fröhliche Zusammenarbeit beim Experimentieren, Diskutieren und Paperschreiben über die ganze Periode der vorliegenden Arbeit. Er hat zwar wenig Alkohol, dafür aber um so mehr Physik im Blut.

Dr. Carsten Lautz zeigte mir, was man aus Brewsterwinkelmikroskopie alles machen kann.

Thomas John schrieb ein Programm, welches meiner Arbeit große Impulse gab.

Jörg Reinmuth und Bernd Kohlstrunk leisteten beste technische Hilfe.

Frau Westphal und Frau Vogt förderten die Arbeit, indem sie mich beim "Papierkram" wirkungsvoll unterstützten.

Dr. Ziad Khattari und Peter Heinig begleiteten mich während der Golmer Zeit und führen meine Untersuchungen mit großem Engagement weiter.

Dr. Stefan Siegel machte sich die große Mühe, diese Arbeit Korrektur zu lesen.

Prof. Dieter Langbein begleitete die Arbeit über die volle Zeitspanne mit der ganzen Ruhe und Sicherheit des Emeritus.

Darüber hinaus wurde tatkräftige Unterstützung auch von Personen außerhalb der Wissenschaft geleistet. Es seien stellvertretend genannt:

Christian Mittmann, Waltraud Neuschäfer, Mario Wlotzka, Mathias Rehländer, Wolfgang Engelsberger

Schließlich möchte ich noch meiner Familie danken für die entscheidende und unschätzbare Hilfe sowie die Geduld, Nachsicht und Beständigkeit, mit der sie mich begleitet hat.