

**STATISCHE UND DYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN
VON MIKROSTRUKTUREN IN LANGMUIR-
MONOLAGEN**

Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften
der Universität Leipzig
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Dipl. Phys. Stefan Wurlitzer
geboren am 1. September 1969 in Leipzig

Gutachter: Dr. T. Fischer

Prof. Dr. F. Kremer

Prof. Dr. C. Helm

Prof. Dr. H. Möhwald

Tag der Verleihung: 20. 08. 2001

INHALTSVERZEICHNIS

I	EINLEITUNG	3
II	EXPERIMENTELLE METHODEN	6
II.1	Optische Pinzette und mikroskopische Verfahren	7
II.1.1	Aufbau	9
II.1.1.1	Fluoreszenzmikroskop und optische Pinzette	10
II.1.1.2	Brewsterwinkelmikroskop und fokussierter Laser	11
II.1.2	Mechanische Manipulation	12
II.1.3	Thermische Manipulation	13
II.2	Kelvinsonde	17
III	DIPOLWECHSELWIRKUNGEN	19
III.1	Theoretische Grundlagen	20
III.2	Oberflächenpotentialdifferenzen in Phasenkoexistenzgebieten	23
III.2.1	LE/LC- Phasenkoexistenzgebiet	23
III.2.2	G/LE/LC- Dreiphasengebiet	27
III.2.2.1	Kelvinsonde	28
III.2.2.2	Strukturanalytische Methode	29
III.3	Zusammenfassung	31
IV	GRENZFLÄCHENRHEOLOGIE	32
IV.1	Hydrodynamische Gleichungen einer ebenen Grenzfläche	33
IV.2	Hydrodynamische Kräfte	35
IV.3	Dipolare Kräfte	37
IV.3.1	Kreisförmige Domäne vor einer Halbebene	38
IV.3.2	Zwei kreisförmige Domänen	39
IV.4	Beweglichkeit kreisförmiger Domänen	41
IV.4.1	Theoretische Grundlagen	41
IV.4.2	Relaxationsexperimente	44
IV.5	Instabilitäten in kolloidalen Systemen	52
IV.6	Zusammenfassung	56
V	LINIENSPANNUNG	58
V.1	Effektive Linienspannung	59

V.2	Lokale Deformation der LC/LE- Phasengrenze.....	62
V.2.1	Experimente.....	62
V.2.2	Schwach deformierte Scheibe	64
V.2.3	Gleichschenkliges Dreieck	66
V.2.4	Diskussion und Zusammenfassung	70
V.3	Lokale Deformationen der LE/G – Phasengrenze	71
V.4	Formanalyse hängender Tropfen.....	78
V.5	Gleichgewichtsgröße kreisförmiger Domänen.....	85
V.6	Diskussion und Zusammenfassung	92
VI	ZUSAMMENFASSUNG.....	95
VII	ANHANG	97
VII.1	Formabhängige Linien- und Dipolenergie	97
VII.1.1	Dipolenergiebeitrag einer Geraden.....	97
VII.1.2	Dipolenergiebeitrag zweier Geraden.....	97
VII.1.3	Rechteck	100
VII.1.4	Gleichschenkliges Dreieck	101
VII.1.5	Scheibe	104
VII.1.5.1	Dipolenergie und Paar- Abstands- Verteilungsfunktion	104
VII.1.5.2	Dipolenergie einer Scheibe.....	106
VII.1.6	Punktuell deformierte Scheibe.....	107
VII.1.7	Hängender Tropfen.....	110
VII.2	Dipolare Wechselwirkungsenergie	112
VII.2.1	Scheibe vor einer Halbebene	112
VII.2.2	Zwei Scheiben bei kleinen Abständen.....	114
VII.2.3	Zwei Scheiben bei beliebigen Abständen.....	115
VII.3	Relaxationskinetiken	119
VII.3.1	Halbebene- Scheibe- Relaxationskinetik.....	119
VII.3.2	Scheibe- Scheibe- Relaxationskinetik	120
VII.4	Literaturverweise	121
VII.5	Bibliographische Beschreibung	125
VII.6	Selbständigkeitserklärung	126
VII.7	Danksagung	127
VII.8	Lebenslauf	128

I EINLEITUNG

Oberflächenaktive Moleküle können an der Wasser/Luft- Grenzfläche zweidimensionale, monomolekular dünne Filme ausbilden, die Langmuir- Monolagen^{1,2} genannt werden. Die amphiphilen Moleküle einer Langmuir- Monolage besitzen einen polaren, hydrophilen Molekülkopf und eine unpolare, hydrophobe Molekülkette, wodurch sie an der Grenzfläche fixiert werden. Die molekulare Ordnung einer Langmuir- Monolage kann durch Änderung der Fläche und der Temperatur eingestellt werden. Neben den zweidimensionalen gasförmigen, flüssigen und kristallinen Phasen beobachtet man eine Fülle zusätzlicher Ordnungsphänomene, die sich aus der Vielzahl möglicher Arrangements der Moleküle an der Wasser/Luft- Grenzfläche ergeben. Langmuir- Monolagen sind experimentell gut zugängliche Modellsysteme zur Untersuchung physikalischer, chemischer, biologischer, medizinischer und technischer Prozesse. In biologischen Membranen stellen Lipide einen Hauptbestandteil dar. Eine Lipid- Monoschicht kann als einfaches Modell einer Zellmembran betrachtet werden, das zum Beispiel das Studium der Wechselwirkungen eingebundener Proteine mit wasserlöslichen Adsorbaten ermöglicht.

Aus physikalischer Sicht haben die Langmuir- Monolagen durch ihre Quasi- Zweidimensionalität eine fundamentale Bedeutung. Langmuir- Monolagen sind nicht ideal zweidimensional, da Wechselwirkungen mit der unterliegenden dreidimensionalen Phase stattfinden. Diese Ankopplung an die Subphase wirkt sich besonders auf die hydrodynamischen Eigenschaften des Systems aus. In einer exakt zweidimensionalen, inkompressiblen Flüssigkeit können Objekte nicht stationär gezogen werden. Die Geschwindigkeit der Flüssigkeit kann weit entfernt vom Gegenstand nicht auf Null abfallen, d.h., die gesamte Flüssigkeit muß mitbewegt werden (Stokes-Paradoxon)^{3,4}. Durch die Kopplung des Systems an eine dreidimensionale Flüssigkeit kann die Geschwindigkeitsrandbedingung erfüllt werden, und das Objekt ist beweglich. Daneben führen nichtstationäre Strömungen, endliche Ausdehnung und Kompressibilität des Filmes ebenfalls zur Mobilität. Langmuir- Monolagen stellen für rheologische Untersuchungen einen „dimensionalen“ Grenzfall dar.

Je kleiner die Abmessungen des bewegten Gegenstandes sind, desto stärker wird seine Bewegung durch die zweidimensionalen, viskoelastischen Eigenschaften der Monolage bestimmt. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung der Bewegung kreisförmiger Domänen einer Langmuir- Monolage auf der Mikrometer- Längenskala. Mit geeigneten experimentellen Methoden soll eine lokale Störung erzeugt werden, die einzelne Domänen in Nichtgleich-

gewichtspeditionen bringt. Es ist zu überprüfen, ob sich die darauf folgende Relaxation durch das Gleichgewicht von hydrodynamischer Zugkraft und dipolarer Wechselwirkungskraft beschreiben läßt. Dafür müssen die Dipolkräfte und die Relaxationskinetiken für einfache Konfigurationen berechnet werden. Durch Anpassung an die Experimente sollen Informationen über die dipolaren und hydrodynamischen Wechselwirkungen, die auf der Mikrometer- Längenskala wirksam sind, erhalten werden. Zur mechanischen und thermischen Präparation dieser Experimente wird im Rahmen dieser Arbeit eine Kombination von optischer Pinzette und Fluoreszenzmikroskop aufgebaut und genutzt.

Die asymmetrische Anordnung der Amphiphile in der Wasser/Luft- Grenzfläche erzeugt einen Potentialunterschied an der Schicht. Durch das Grenzflächenpotential, zu dessen Bestimmung im Rahmen dieser Arbeit eine Meßanordnung aufgebaut wird, können die dipolaren Wechselwirkungen der Monolage charakterisiert werden. In Phasenkoexistenzgebieten führt die langreichweitige, elektrostatische Wechselwirkung der Moleküle zur Nichtextensivität der Gesamtenergie der Monolage und zu Strukturen endlicher Größe. In Abhängigkeit von den thermodynamischen, elektrischen und viskoelastischen Eigenschaften der Phasen wird eine Vielfalt von Mikrostrukturen beobachtet. Kreisförmige Domänen können durch das Gleichgewicht von Linienspannungs- und Dipolkräften beschrieben werden, wobei elastische Eigenschaften der Phasen vernachlässigt werden. Die zwischen zwei Phasen herrschende Linienspannung ist bisher experimentell schwer zugänglich; zu ihrer Messung stehen nur wenige Verfahren zur Verfügung. In der vorliegenden Arbeit sollen neue statische und dynamische Techniken zur Bestimmung der Linienspannung entwickelt werden. Mit der optischen Pinzette sollen die Mikrostrukturen lokal deformiert oder durch lokales Heizen Nichtgleichgewichtszustände und Domänenstrukturen präpariert, analysiert und die formgebenden Materialparameter bestimmt werden. Die Gleichgewichtsgröße kreisförmiger Domänen kann durch Minimierung der Gesamtenergie der Monolage berechnet werden. Dafür wird in dieser Arbeit die elektrostatische Domänenwechselwirkung für beliebige Domänenabstände exakt behandelt. Zur theoretischen Interpretation der statischen Strukturen wird das Dipol/Linienspannungsmodell zugrunde gelegt. Die dynamischen Phänomene sollen durch ein Gleichgewicht von effektiver Linienspannung und hydrodynamischer Kraft beschrieben werden. Ein Vergleich der mit diesen Verfahren bestimmten Linienspannungen wird Aufschlüsse über die Gültigkeit des theoretischen Gesamtkonzeptes geben.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: In Kapitel II werden die theoretischen Grundlagen und die Anordnung der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Meßmethoden vorgestellt und geeignete Verfahren zur Kalibration angegeben. Kapitel III erläutert die theoretischen Grundlagen der Dipolwechselwirkungen in Langmuir- Monolagen und stellt Messungen des Grenz-

flächenpotentials vor. In Kapitel IV werden dipolare Wechselwirkungskräfte auf kreisförmige Domänen und die daraus folgenden Relaxationskinetiken berechnet, die mit den Experimenten verglichen werden. Es werden erste Untersuchungen an quasi- zweidimensionalen kolloidalen Systemen vorgestellt. Kapitel V beschreibt Meßverfahren der Linienspannung sowie deren theoretische Grundlagen, die durch die optische Pinzette, die lokale Heizung und Formanalysen realisiert werden. Kapitel VI faßt die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammen.

II EXPERIMENTELLE METHODEN

In diesem Kapitel werden die Techniken [optische Pinzette/lokale Heizung, Fluoreszenzmikroskop (Abschnitt II.1), Kelvin- Sonde] erläutert, die im Rahmen der Arbeit aufgebaut und zur Messung der Materialparameter verwendet werden. Abschnitt II.1.1 stellt den prinzipiellen Aufbau der Manipulationsmethoden dar und beschreibt verwendete Kalibrationsverfahren. In Abschnitt II.2 wird das Oberflächenpotentialmeßgerät mit der Kelvinsonde vorgestellt. Der Aufbau und die physikalischen Grundlagen einer Filmwaage werden ausführlich von Roberts² und Adamson⁵ beschrieben, deshalb wird hier darauf verzichtet.

II.1 Optische Pinzette und mikroskopische Verfahren

In den 70er Jahren bemerkte Ashkin⁶, daß ein Teilchen geeigneter Größe, das einen höheren Brechungsindex als seine Umgebung besitzt, mit einem fokussierten Laserstrahl gefangen werden kann. Die kontrollierte Manipulation kleiner, transparenter Teilchen unter Ausnutzung des Strahlungsdruckes einer Lichtquelle, die „optische Pinzette“, hat sich zu einem wichtigen experimentellen Werkzeug in den Naturwissenschaften entwickelt⁷⁻⁹. Einen Überblick über biologische Anwendungen und den Einsatz an Kolloid- und Grenzflächensystemen geben Svoboda und Block¹⁰ und Grier¹¹. Trotz intensiver Bemühungen, eine Übereinstimmung zwischen theoretisch berechneter¹² und experimentell gemessener optischer Kraft zu erhalten, ist dies bis heute nicht befriedigend gelungen. Zur Erklärung der Arbeitsweise optischer Pinzetten stehen zwei empirische Modelle zur Verfügung.

Die im elektrischen Feld gespeicherte Energiedichte wird durch Positionierung eines dielektrischen Teilchens am Ort größter Intensität minimiert. Ist das Teilchen kleiner als die Strahltaile, dann ist die Haltekraft proportional zu dessen Volumen und erhöht sich bei zunehmendem Radius. Solche Teilchen, die kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sind $[(1-100) \text{ nm}]^{11}$, befinden sich im sogenannten Regime der Rayleigh- Streuung.

Ein Teilchen von der Größe einiger Mikrometer befindet sich im Mie- Regime. Jedes gestreute Photon überträgt einen Impuls auf das Teilchen. Die resultierende Vektorsumme dieser Impulse zieht das Teilchen in den Fokus. Der Brechungswinkel und damit der übertragene Impuls nimmt mit steigendem Teilchenradius ab. Daher nimmt bei Mie- Teilchen die Haltekraft mit zunehmendem Radius ab.

Oft besitzen Teilchen, die mit der optischen Pinzette manipuliert werden, Radien in der Größenordnung der Wellenlänge des eingesetzten Laserlichtes. Sie streuen das Licht in komplizierter Weise, und eine theoretische Beschreibung der Teilchen/Licht- Wechselwirkung, die das Rayleigh- mit dem Mie- Regime verbindet, wird schwierig. Einige fortgeschrittene Modelle werden bei Grier¹¹ vorgestellt. Bei Teilchen, die mit der optischen Pinzette innerhalb einer Grenzfläche manipuliert werden, kompliziert sich dieser Sachverhalt aufgrund der verschiedenen an die Kugel angrenzenden Medien (Abschnitt II.1.2).

Die thermische Manipulation einer Monolage kann durch den fokussierten Laser in einem lokal definierten Gebiet mit dem Radius $10\mu\text{m} \leq R \leq 100\mu\text{m}$ durchgeführt werden. Abschnitt II.1.3 beschäftigt sich mit dem Temperaturprofil, das bei stationärer Heizung entsteht. Der

Temperaturausgleich nach dem Ausschalten der lokalen Heizung wird unter Nutzung der Lösung der Wärmeleitungsgleichung bei vorgegebener örtlicher Temperaturverteilung diskutiert.

Mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie^{13,14} wird die Monolage durch einen zugegebenen Farbstoff sichtbar gemacht. Das Fluoreszenzlicht des Farbstoffes, das mit einer Lichtquelle (Quecksilberdampflampe, Laser) erzeugt wird, wird vom anregenden Licht durch einen Filter getrennt und über ein Objektiv auf eine empfindliche Kamera gelenkt. Mit gewöhnlicher Fluoreszenzmikroskopie können Strukturen nur in Regionen sichtbar gemacht werden, in denen die Farbstoffkonzentration (typischerweise 0,2-2 Massenprozent) genügend variiert. Gebiete verschiedener Farbstoffdichte werden durch die Kamera als Regionen unterschiedlicher Intensität (Grauskala) wiedergegeben. In Phasenkoexistenzgebieten, in denen die flüssig- expandierte (LE) Phase vorhanden ist, reichert sich der Farbstoff in dieser Phase an. In höher geordnete Phasen (meist Liquid Condensed- LC) wird der Fluoreszenzfarbstoff aufgrund seiner anderen chemischen Struktur schlecht eingebunden. In der zweidimensionalen Gasphase (G) ist die Molekulardichte und damit auch die Labeldichte sehr klein. Im Tripelgebiet G/LE/LC einer Langmuir- Monolage erscheint die LE- Phase demnach als hellste Phase, gefolgt von der LC- und der G- Phase. Die Zugabe von Fluoreszenzfarbstoff ist zugleich ein ernsthafter Nachteil dieser Abbildungsmethode, z. B. ist der Farbstoff linienaktiv¹⁵ (siehe auch Abschnitt V.3) und beeinflusst daher die beobachteten statischen und dynamischen Phänomene.

Mit dem Brewsterwinkelmikroskop (BAM)^{16,17} ist eine Abbildung der Monolage ohne Zugabe von Farbstoff möglich. Beim Abbilden der Grenzfläche wird jedoch die hohe örtliche und zeitliche Auflösung nicht erreicht, die für die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimente notwendig ist.

II.1.1 Aufbau

Der prinzipielle Aufbau einer optischen Pinzette, die mit einem Fluoreszenzmikroskop bzw. Brewsterwinkelmikroskop kombiniert wird, ist in Abbildung 1 dargestellt.

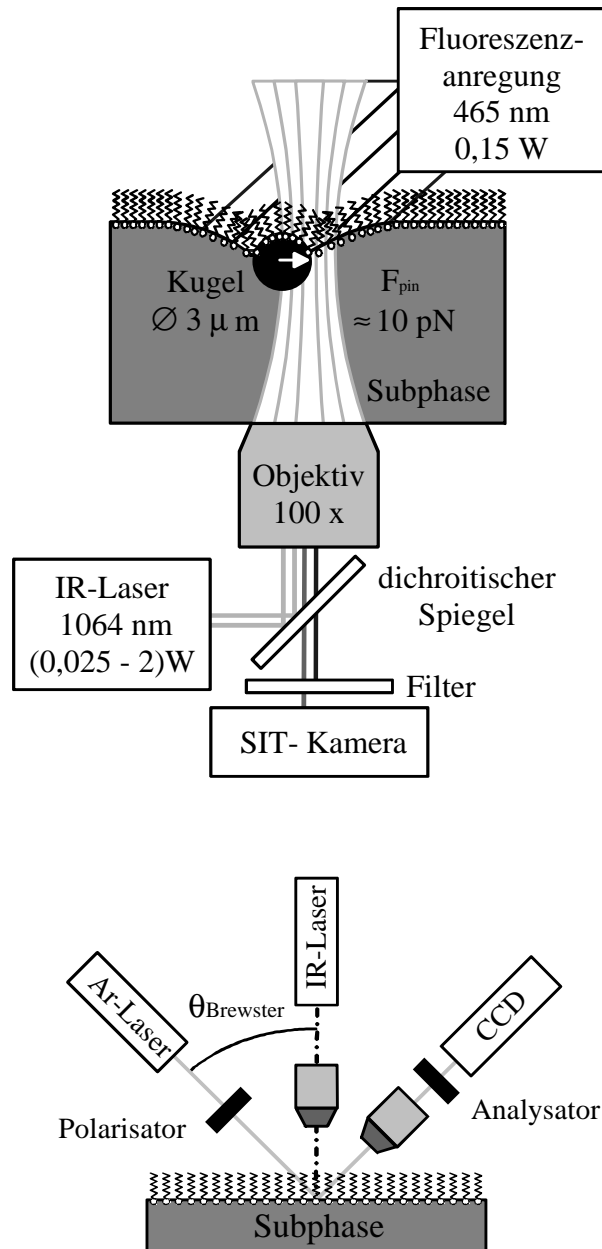


Abbildung 1

Oben: Kombination optische Pinzette (lokale Heizung)/Fluoreszenzmikroskop

Unten: Kombination optische Pinzette (lokale Heizung)/Brewsterwinkelmikroskop

Die Anordnung der optischen Pinzette/Fluoreszenzmikroskop sowie die Pinzettenstrahlvorbereitung (Abbildung 2) für beide Kombinationen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit konstruiert und aufgebaut.

II.1.1.1 Fluoreszenzmikroskop und optische Pinzette

Das in den Boden einer temperierbaren Filmwaage eingebaute Wasserimmersionsobjektiv (Abbildung 1, oben, numerische Apertur: 1,0) übernimmt gleichzeitig zwei Funktionen. Das von der Monolage emittierte Fluoreszenzlicht wird auf eine hochempfindliche Kamera (SIT, Hamamatsu C 3077-01) gelenkt. Das Fluoreszenzlicht wird im beigemischten Farbstoff (4-Hexadecylamino-7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol, Molecular Probes) durch einen Argonionenlaser ($\lambda=465\text{nm}$, $P=150\text{mW}$) angeregt und mit einem Filter vom Laserlicht getrennt. Zusätzlich werden zwei Strahlen eines IR- Lasers [$\lambda=1064\text{nm}$, $P=(0,01-2)\text{W}$] mit einem dichroitischen Spiegel (durchsichtig für das Fluoreszenzlicht) in die optische Achse des Objektivs eingekoppelt und auf die Wasser/Luft- Grenzfläche fokussiert.

Zur Vorbereitung wird der vom IR- Laser emittierte Strahl mit einer Galilei- Optik (Abbildung 2, erstes Linsensystem) an den Durchmesser des Objektivs angepaßt. Danach wird der Laserstrahl in zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlen (gestrichelter Spiegel) zur Realisierung zweier simultan arbeitender optischer Pinzetten aufgeteilt. Jeder dieser Strahlen muß mit einer weiteren Galilei- Optik separat auf die Wasser/Luft- Grenzfläche justiert werden (zweites und drittes Linsensystem), da beide Strahlwege unterschiedliche Längen besitzen. Einer der Strahlen wird

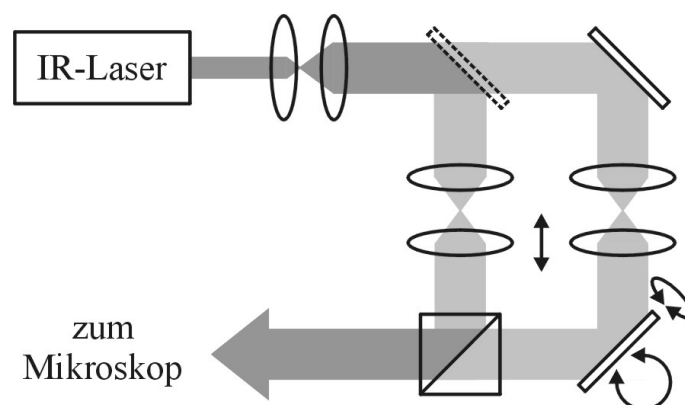


Abbildung 2

Erzeugung, Justage und Adaption an den Objektivdurchmesser zweier simultan verwendbarer, optischer Pinzetten/ lokaler Heizungen vor der Einkopplung in das Mikroskop.

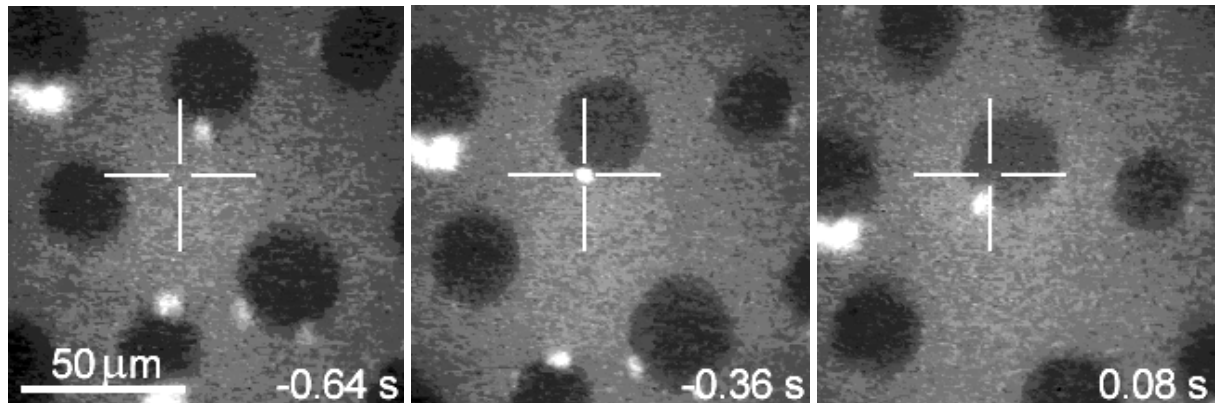
über zwei elektrisch kippbare Spiegel geleitet, mit denen er lateral auf der Wasser/Luft-Grenzfläche bewegt werden kann. Nach der Zusammenführung beider Strahlen (Würfel in Abbildung 2) treffen diese auf den dichroitischen Spiegel [Fluoreszenzmikroskop, Abbildung 1 (oben)] beziehungsweise auf das IR- Objektiv [BAM, Abbildung 1, (unten)].

II.1.1.2 Brewsterwinkelmikroskop und fokussierter Laser

Die Kombination BAM/fokussierter Laser wurde von Herrn C. Lautz aufgebaut. Mit dem Brewsterwinkelmikroskop können die anisotropen optischen Eigenschaften der Monolage ohne Benutzung von Fluoreszenzfarbstoff sichtbar gemacht werden. Die Kombination mit einem fokussierten Laser (Abbildung 1, unten) eignet sich gut für Heizexperimente. Der IR- Laser wird auf die Wasser/Luft- Grenzfläche von oben mit einem normal zur Grenzfläche ausgerichteten Objektiv fokussiert. Da das BAM- und das IR- Objektiv (Vergrößerungen: 20x) auf den gleichen Ausschnitt der Grenzfläche justiert werden müssen und sich nicht berühren dürfen, ist aus Platzgründen ihre numerische Apertur auf 0,35 beschränkt, und die Pinzettenkräfte sind kleiner als bei der fluoreszenzmikroskopischen Anordnung. Die mit BAM sehr gut darstellbare innere Struktur kondensierter Phasen kann auch mit polarisierter Fluoreszenzmikroskopie (PFM)^{18,19} sichtbar gemacht werden. Da für die Fluoreszenzanregung ein polarisierter Argonionenlaser verwendet wurde, ist dies auch mit der in Abbildung 1 (oben) vorgestellten Anordnung möglich. In den Experimenten dieser Arbeit wurden diese Abbildungsmöglichkeit sowie die zweite bewegliche optische Pinzette nicht benutzt.

II.1.2 Mechanische Manipulation

Für eine Kugel innerhalb eines ausgedehnten Mediums (Wasser) kann eine Näherung für die maximale optische Kraft in Strahlrichtung angegeben werden²⁰: Unter der Annahme, daß effektiv drei Prozent des Lichtdruckes auf die Kugel wirken, ergibt sich für die vertikale Kraft $F_z \approx 0,03 n_w P/c$, wobei P die Laserleistung, n_w den Brechungsindex des Wassers und c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnen. In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß bei Kugeln, die in der Wasser/Luft- Grenzfläche schwimmen, die lateralen optischen Kräfte in der gleichen Größenordnung wie die vertikalen liegen. Für Glaskugeln [$\varnothing=(3-10)\mu\text{m}$] beträgt die Größenordnung der maximalen vertikalen Kraft der optischen Pinzette $F_{\text{opt}}=100\text{pN}$ bei $P=1\text{W}$. Die optische Kraft auf eine Kugel hängt stark von deren Position in der Wasser/Luft- Grenzfläche und im Laserfokus ab. Daher ist es wichtig, ihre Eintauchtiefe zu kontrollieren. Besitzt die Kugel den Radius einiger Mikrometer, dann dominiert die Kapillarkraft ($F_c \approx 100\text{nN}$), und die Gravitationskräfte können vernachlässigt werden. In diesem Fall wird die Eintauchtiefe durch den Kontaktwinkel der Kugel mit der Wasser/Luft- Grenzfläche bestimmt. Will man die optische Pinzette als genauen mechanischen Manipulator verwenden, dann muß deren Kraft kalibriert werden. Die Kalibration kann für Phasenkoexistenzgebiete einer Monolage durchgeführt werden, da dort der Oberflächendruck und der Kontaktwinkel nur schwach von der Fläche pro Molekül und der Flächenbedeckung abhängen. Die optische Kraft ist relativ konstant und gut reproduzierbar. Die Glaskugeln (Polyscience) werden als Suspension in Chloroform (Aldrich, p.A.) in die Monolage eingebracht. Sie adsorbieren an den eindimensionalen Phasengrenzen der koexistierenden Phasen aufgrund der dipolaren Wechselwirkung der Kugeln mit der Monolage²¹. Abbildung 3 zeigt eine Monolage aus Stearinsäuremethylester (Aldrich) im LE/LC- Phasenkoexistenzgebiet ($\vartheta=35^\circ\text{C}$) auf reinem Wasser (Millipore), die einer Drift von rechts oben nach links unten unterliegt ($t=-0,64\text{s}$). An den LC- Domänen sind Glaskugeln (helle Punkte) adsorbiert. Die optische Pinzette (Fadenkreuz) fängt eine Kugel mit ihrer Domäne ($t=-0,36\text{s}$), während die benachbarten Domänen ihre Bewegung fortsetzen. Die Abrißgeschwindigkeit der umgebenden LE- Phase, bei der die Kugel mit der Domäne nicht mehr festgehalten wird, bestimmt die Kraft der Pinzette ($t=0,08\text{s}$). Bei bekannter Subphasenviskosität ($\eta=0,725\text{mPa}\cdot\text{s}$ ²²), Abrißgeschwindigkeit $v_{\text{Abriß}}=(100\pm 20)\mu\text{m/s}$ und bei gegebenem Domänenradius $R=(15\pm 1)\mu\text{m}$ kann die hydrodynamische Kraft F_η auf eine feste, kreisförmige Scheibe, die in einer


Abbildung 3

Einfangen und Ablösen einer LC- Domäne (Stearinsäuremethylester, $\vartheta=35^\circ\text{C}$). Die Domänen fließen von oben nach unten mit einer Geschwindigkeit $v=(90\pm 20)\mu\text{m/s}$ ($t=-0,64\text{s}$). Eine Domäne [$R=(15\pm 1)\mu\text{m}$] wird mit der optischen Pinzette ($P=150\text{mW}$) gefangen ($t=-0,36\text{s}$), während die benachbarten Domänen ihre Bewegung fortsetzen. Eine geringfügige Erhöhung der Flußgeschwindigkeit [$v_{\text{Ablös}}=(100\pm 20)\mu\text{m/s}$, $t=0\text{s}$] löst die Domäne von der optischen Pinzette ($t=0,08\text{s}$). Die über Gl. (1) berechnete optische Kraft beträgt $F_{\text{opt}}=(9\pm 2)\text{pN}$.

inkompressiblen LE- Umgebung bewegt wird, berechnet werden²³ [siehe Gl. (31) und Abschnitt IV.4.2]:

$$\vec{F}_\eta = -8\eta R\vec{v}, \quad \text{Gl. (1)}$$

und man erhält die Pinzettenkraft $F_{\text{opt}} = -F_\eta = (9\pm 2)\text{pN}$. Diese Kalibrationsprozedur ist nur auf Newtonsche Monolagen anwendbar. Da der Kontaktwinkel der Kugel und somit die optische Kraft vom untersuchten System abhängt, muß die Kalibration für jedes einzelne System durchgeführt werden.

II.1.3 Thermische Manipulation

Größere Laserleistungen ($P>200\text{mW}$) verursachen eine sichtbare, lokale Aufheizung der Grenzfläche. Diese kann eine Niedertemperatur- Phase schmelzen, so daß innerhalb einer definierten Region ($10\mu\text{m}\leq R\leq 100\mu\text{m}$) eine Hochtemperaturphase der Monolage beobachtet wird. In der Strahltaile des Lasers wird ungefähr ein Anteil von 10^{-6} der eingestrahnten Laserleistung in Wärme umgesetzt. Nimmt man an, daß diese Wärme nur durch Wärmeleitung in der Subphase abgeführt wird, dann kann die Temperatur im Fokus der optischen Pinzette abgeschätzt werden²⁴:

$$\Delta T = \alpha \frac{3P}{4\pi\kappa}. \quad \text{Gl. (2)}$$

In Gl. (2) bezeichnen $\alpha=10\text{m}^{-1}$ den Absorptionskoeffizienten von Wasser bei der Wellenlänge $\lambda=1064\text{nm}$ und $\kappa\approx 0,6\text{W/m}\cdot\text{K}$ die Wärmeleitfähigkeit von Wasser. Man erhält im Fokus der optischen Pinzette die Temperaturerhöhung $\Delta T=5\text{K}$ bei einer Laserleistung von $P=1\text{W}$. Abbildung 4 zeigt zwei BAM- Aufnahmen einer lokal beheizten Oktadekanol- Monolage bei a) $\pi_\infty=13,1\text{mN/m}$ bzw. b) $\pi_\infty=13,0\text{mN/m}$, wobei der Oberflächendruck $\pi_\infty=\pi(\vartheta_\infty)$ mit dem Wilhelmy- Plättchen weit entfernt vom Laserfokus gemessen wurde [$\vartheta_\infty=(20,6\pm 1)^\circ\text{C}$]. Die BAM- Messungen wurden in der Nähe des Phasenübergangs von der ungeneigten LS(Rot II)- Phase (homogene, graue Peripherie) zur geneigten L_2' - Phase (zentrale, inhomogene Region) durchgeführt. Der Fokus des Lasers befindet sich in der Mitte der Bilder, wo eine kreisförmige L_2' - Region mit dem Radius R_c beobachtet wird. Nach der Ausbildung dieser Region befindet sich die Monolage im hydrostatischen Gleichgewicht, d.h., sie fließt nicht mehr, und der Oberflächendruck in der Grenzfläche ist konstant:

$$\sigma[T(r),\Gamma(r)] = \sigma_w [T(r)] - \pi[T(r),\Gamma(r)] \equiv \text{const}, \quad \text{Gl. (3)}$$

wobei σ die Oberflächenspannung der mit der Monolage bedeckten Grenzfläche, σ_w die Oberflächenspannung der reinen Wasser/Luft- Grenzfläche und π den Oberflächendruck bezeichnet. $T(r)$ ist das Temperaturprofil, $\Gamma(r)$ die Oberflächenkonzentration der Amphiphile und r der

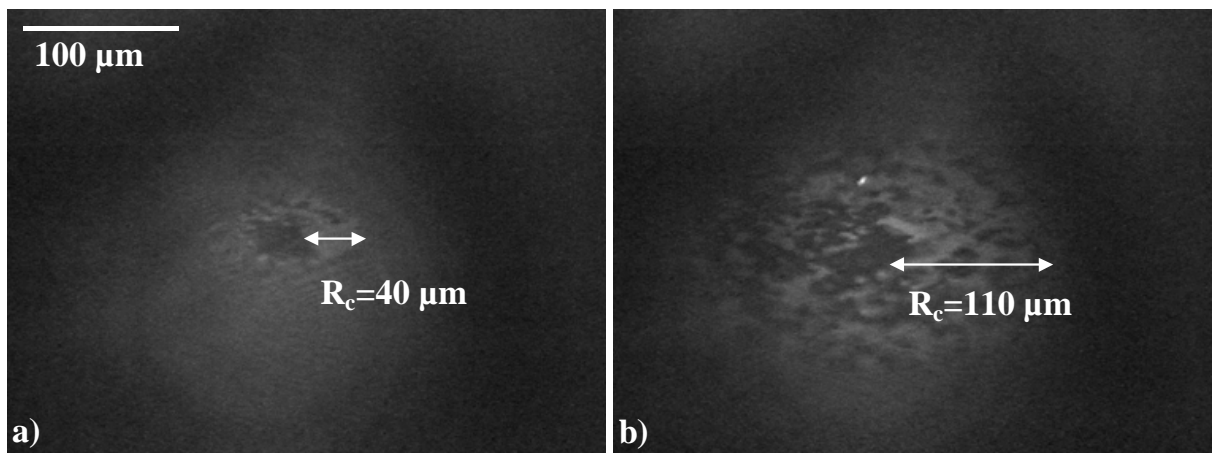


Abbildung 4

Brewsterwinkelmikroskopbilder einer Oktadekanol- Monolage²⁵, [$\vartheta_\infty=(20,6\pm 1)^\circ\text{C}$, a) $\pi_\infty=(13,1\pm 0,1)\text{mN/m}$, und b) $\pi_\infty=(13\pm 0,1)\text{mN/m}$], die lokal durch den fokussierten IR- Laser ($\varnothing\approx 6\mu\text{m}$, $\lambda=1064\text{nm}$, $P=700\text{mW}$) beheizt wird. Ein kreisförmiges Gebiet mit dem Radius a) $R_c=(40\pm 10)\mu\text{m}$ und b) $R_c=(100\pm 10)\mu\text{m}$ der getilteten Niederdruck- L_2' - Phase mit ihrer typischen Mosaikstruktur wird in der Nähe des Fokus beobachtet. Die Umgebung dieser Region zeigt eine homogene Struktur, die aus der ungetilteten Hochdruck- LS(Rot II)- Phase besteht. Die Temperaturen an der Phasengrenze mit dem Abstand R_c vom Fokus, berechnet mit Gl. (7), sind: a) $\vartheta=21,6^\circ\text{C}$ und b) $\vartheta=21,3^\circ\text{C}$.

Abstand vom Laserfokus. Durch die Entwicklung (1. Ordnung) der Gl. (3) erhält man:

$$\left[\frac{d\sigma_w}{dT} - \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_r \right] \Delta T(r) - \left(\frac{\partial \pi}{\partial \Gamma} \right)_r \Delta \Gamma(r) \equiv 0 \quad \text{Gl. (4)}$$

mit $\Delta T(r)=T(r)-T_\infty$, $\Delta \Gamma(r)=\Gamma(r)-\Gamma_\infty$ und $d\sigma_w/dT = -0,12 \text{ mN/m} \cdot \text{K}$. An der Phasengrenze mit dem Radius R_c des Gebietes, welches die Mosaiktextur zeigt, muß der Oberflächendruck mit dem Übergangsdruck π_c des $L_2'/LS(\text{Rot II})$ - Phasenübergangs übereinstimmen:

$$\pi_c [T(R_c)] = \pi [T(R_c), \Gamma(R_c)] \quad \text{Gl. (5)}$$

Die Abhängigkeit des $L_2'/LS(\text{Rot II})$ - Übergangsdruckes von der Temperatur wird durch

$$\pi_c(T) = \pi_c(T_\infty) + d\pi_c/dT \cdot (T - T_\infty) \quad \text{Gl. (6)}$$

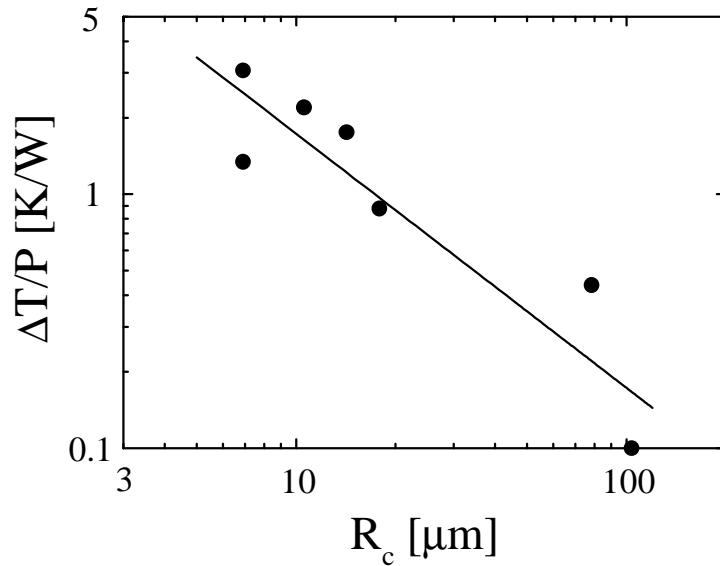
mit $\pi_c(\vartheta_\infty = 20^\circ\text{C}) = 12,8 \text{ mN/m}$ und $d\pi_c/dT = 0,16 \text{ mN/m} \cdot \text{K}^{26}$ gut beschrieben. Setzt man Gl. (4) und Gl. (6) in Gl. (5) ein, dann findet man:

$$\Delta T \Big|_{r=R_c} = \frac{\pi_\infty - \pi_c(T_\infty)}{\frac{d\pi_c}{dT} - \frac{d\sigma_w}{dT}}. \quad \text{Gl. (7)}$$

Abbildung 5 zeigt das auf die Laserleistung normierte Temperaturprofil, das aus dem Oberflächendruck π_∞ mit Gl. (7) für verschiedene R_c berechnet wurde. In Übereinstimmung mit Gl. (2) beträgt die Temperaturerhöhung im Fokus ungefähr 5K pro 1W Laserleistung ($R_{\text{Fokus}} \approx 3\mu\text{m}$). Unter Vernachlässigung von Konvektion wurde das Temperaturprofil mit der stationären Lösung der Wärmeleitungsgleichung $\Delta T \propto 1/r$ angepaßt. Bei einer mechanischen Manipulation der Monolage mit Glaskugeln werden typischerweise Laserleistungen in der Größenordnung von 100mW angewendet. Dabei wird die Monolage im Fokus um maximal 0,5K erhitzt.

Das in Abbildung 5 dargestellte Temperaturprofil wurde bei hohen Oberflächendrücken bestimmt. Bei hohen Drücken können Oberflächenspannungsgradienten, die durch Temperaturgradienten entstehen, durch entgegengesetzte Oberflächenspannungsgradienten, die durch Konzentrationsgradienten der Amphiphile erzeugt werden, ausgeglichen werden. Dagegen ist bei niedrigen Oberflächendrücken eine solche Kompensation nicht möglich. Infolgedessen wird eine Marangoni- Bénard- Instabilität^{27,28} mit einem radialen Geschwindigkeitsprofil beobachtet. Auf der reinen Wasser/Luft- Grenzfläche kann dieser vom Fokus nach außen gerichtete, konvektive Fluß so groß sein, daß es nicht möglich ist, eine Kugel mit der optischen Pinzette zu halten. Die Experimente in Abbildung 4 und Abbildung 5 wurden von Herrn C. Lautz durchgeführt.

Hat man mit lokaler Erwärmung in der Monolage eine Nichtgleichgewichtsstruktur erzeugt, dann kann man nach dem Ausschalten der Heizung deren Relaxation beobachten. Bei der Auswertung dieser Relaxation muß man warten, bis sich das durch Heizung erzeugte


Abbildung 5

Auf die Laserleistung normiertes Temperaturprofil einer Oktadekanol- Monolage, das mit Gl. (7) berechnet wurde. Die Daten wurden durch eine Veränderung des Oberflächendrucks π_∞ und der daraus resultierenden Änderung des Radius R_c der L_2' - Region bestimmt ($P=0,8\text{W}$). Die Erwärmung innerhalb des Fokus ($R_{\text{Fokus}}\approx 3\mu\text{m}$) ist ungefähr 5K/W . Das Temperaturprofil wird an die Beziehung $\Delta T \propto 1/r$ angepaßt, die einem Wärmetransport durch Wärmeleitung (keine Konvektion) entspricht. Die Fehler der Meßwerte betragen $\Delta(\Delta T/P)=3\text{K/W}$ und $\Delta R_c=5\mu\text{m}$.

Temperaturprofil mit der Umgebung ausgeglichen hat und die Relaxation nur noch von den Systemeigenschaften abhängig ist. Für reine Wärmeleitung in einem unbegrenzten Medium mit einer zur Zeit $t=0$ vorgegebenen Temperaturverteilung $T(t=0)=T_0(x,y,z)$ kann die allgemeine Lösung der Wärmeleitungsgleichung zu einem beliebigen, späteren Zeitpunkt angegeben werden²⁹:

$$T(\vec{r}, t) = \frac{1}{8(\pi\chi t)^{\frac{3}{2}}} \iiint T_0(\vec{r}') \exp\left\{-\frac{(\vec{r}-\vec{r}')^2}{4\chi t}\right\} dx' dy' dz'. \quad \text{Gl. (8)}$$

Aus Gl. (8) kann man die Relaxationszeit τ abschätzen, in der sich die Temperaturen in den verschiedenen Punkten eines Gebietes merklich ausgeglichen haben²⁹:

$$\tau \approx \frac{L^2}{\chi}, \quad \text{Gl. (9)}$$

wobei L die Abmessung des Gebietes und $\chi=\kappa/(\rho c_p)$ dessen Temperaturleitfähigkeit bezeichnet (ρ : Massendichte, c_p : spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck). In den lokalen Heizexperimenten wird typischerweise innerhalb eines Gebietes von $L^2\approx(100\mu\text{m})^2$ ein Temperaturgradient beobachtet. Mit der Temperaturleitfähigkeit von Wasser $\chi=0,14\cdot 10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$

ergibt sich für die Relaxationszeit die Größenordnung $\tau \approx 0,1\text{s}$. Die in dieser Arbeit mit der lokalen Heizung präparierten Experimente werden erst einige Sekunden nach dem Ausschalten der Heizung ausgewertet, so daß Temperaturgradienten bei den beobachteten Relaxationskinetiken keine Rolle spielen.

II.2 Kelvinsonde

Sind die Dipolmomente der Moleküle einer Monolage in Richtung der Filmmormalen orientiert, besteht zwischen der Oberseite und der Unterseite des Films eine Potentialdifferenz V , die man mit Hilfe eines elektrostatischen Voltmeters (Kelvinsonde, Nima KP1) messen kann. Schon in den 30er Jahren wurden von Harkins und Fischer³⁰ sowie Alexander und Schulman³¹ viele einkettige, amphiphile Verbindungen durch ihre Oberflächenpotentiale charakterisiert. Bezüglich der reinen Wasser/Luft- Grenzfläche erreichen die gemessenen Spannungen Werte von einigen hundert Millivolt. Das Meßprinzip des elektrostatischen Voltmeters (Kelvin- Sonde) beruht darauf, daß die obere Elektrode durch einen elektromechanischen Modulator in Schwingungen versetzt wird, wodurch sich die Kapazität des Kondensators periodisch ändert (Schwingkondensator, Abbildung 6). Die untere Elektrode befindet sich in der Subphase und bestimmt deren Potential. Der im Meßkreis fließende Wechselstrom $I=V(dC/dt)$ wird durch eine Hilfsspannung U kompensiert. Bei Übereinstimmung

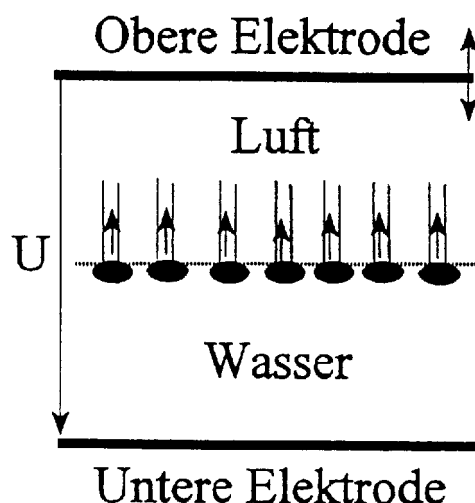


Abbildung 6

Skizze der Kelvin- Methode zur Bestimmung des Oberflächenpotentials einer Lipid- Monolage.

von U und V (Ableich) ist die Anordnung stromfrei. Eine ausführliche Diskussion der Anordnung findet man bei Adamson⁵ und der Oberflächenpotentiale in Phasenkoexistenzgebieten bei Miller et al.³² und Helm³³. Die Potentialdifferenzen zwischen koexistierenden Monolagenphasen sind ein Maß für die Stärke der dipolaren Wechselwirkungen [Gl. (19), Gl. (20)] und damit eine wichtige Materialeigenschaft. Die Verknüpfung des Oberflächenpotentials mit der Dipolflächendichte μ ist im Vakuum durch:

$$V = \frac{p}{\epsilon_0 A_{\text{mol}}} = \frac{\mu}{\epsilon_0} \quad \text{Gl. (10)}$$

gegeben, wobei p das molekulare Dipolmoment (parallel zur Filmmormalen) und A_{mol} die mittlere Fläche pro Molekül bezeichnet. Berücksichtigt man, daß sich die Monolage an der Wasser/Luft-Grenzfläche befindet, findet man nach dem Modell von Demchak und Fort³⁴ die effektive Dipoldichte μ_{DF} :

$$\mu_{\text{DF}} = \frac{\mu_{\text{S}}}{\epsilon_{\text{S}}} + \frac{\mu_{\text{Kopf}}}{\epsilon_{\text{Kopf}}} + \frac{\mu_{\text{Kette}}}{\epsilon_{\text{Kette}}}, \quad \text{Gl. (11)}$$

wobei μ_{S} , μ_{Kopf} und μ_{Kette} die Dipolbeiträge der Subphase, des Molekülkopfes und des Kettenbereiches zum Oberflächenpotential bezeichnen. Die einzelnen Anteile sind dabei in Medien mit den Dielektrizitätskonstanten ϵ_{S} , ϵ_{Kopf} und ϵ_{Kette} eingebettet. Die Dipoldichte μ_{DF} führt mit Gl. (10) zur Oberflächenpotentialdifferenz. Dieses Modell erlaubt eine molekulare Interpretation des Oberflächenpotentials. Seine Anwendung setzt das Wissen um die Position der jeweiligen Molekülbereiche bezüglich der Wasser/Luft-Grenzfläche voraus. Die in dieser Arbeit untersuchten Wechselwirkungsenergien benachbarter Dipolgebiete einer Monolage können jedoch ohne Kenntnis der vertikalen Molekülposition durch ihre Oberflächenpotentialdifferenz charakterisiert werden (siehe Abschnitt III.1)^{35, 36}.

Bei der Messung von Oberflächenpotentialdifferenzen mit der Kelvin-Methode bei höheren Temperaturen (das Phasenkoexistenzgebiet LE/LC von Stearinsäuremethylester liegt oberhalb $\vartheta \approx 32^\circ\text{C}$) treten einige Schwierigkeiten auf. Die Verdampfung der Subphase verursacht eine Drift des Oberflächenpotentials. Wasser kondensiert an der Elektrode und verfälscht die Messung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Oberflächenpotentialmeßanordnung aufgebaut, die durch Unterbringung der gesamten Filmwaage in einem dichten, vollständig thermostatisierbaren Gefäß entscheidend verbesserte Meßbedingungen bietet. Durch Abschirmung der Nima-Sonde mit einem zusätzlichen Kupfergehäuse wurde ein apparativer Fehler von $\Delta(\Delta V) = \pm 2\text{mV}$ erreicht.

III DIPOLWECHSELWIRKUNGEN

Amphiphile Moleküle einer Langmuir- Monolage besitzen aufgrund ihrer Kette/Kopf-Asymmetrie ein effektives elektrisches Dipolmoment. Das Dipolmoment führt zu langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen, deren Auswirkungen auf die experimentell beobachtbaren Formationen und Prozesse in der vorliegenden Arbeit untersucht werden. In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zur Berechnung der Dipolenergie von Bereichen einer Langmuir- Monolage im Phasenkoexistenzgebiet behandelt (Abschnitt III.1). Die Stärke der dipolaren Wechselwirkung hängt von den Oberflächenpotentialdifferenzen der koexistierenden Phasen ab. In Abschnitt III.2 werden Messungen der Oberflächenpotentialdifferenzen mit der Kelvinsonde vorgestellt. Neben der makroskopischen Kelvin- Methode wird für das G/LE/LC- Dreiphasengebiet ein strukturanalytisches, mikroskopisches Verfahren angegeben, das die Bestimmung lokaler Oberflächenpotentialdifferenzen ermöglicht (Abschnitt III.2.2.2). Die Ergebnisse werden in Abschnitt III.3 zusammengefaßt.

III.1 Theoretische Grundlagen

Die Wechselwirkungsenergie zweier elektrischer Dipole im Vakuum wird durch:

$$W_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{p}_1 \cdot \vec{r})(\vec{p}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \quad \text{Gl. (12)}$$

beschrieben, wobei \vec{p}_1, \vec{p}_2 die Dipolmomente und \vec{r} deren Abstandsvektor bezeichnet. Für die folgenden Betrachtungen wird angenommen, daß die Dipole 1 und 2 in der Grenzfläche parallel zueinander und senkrecht zu ihrem Verbindungsvektor ausgerichtet sind. Damit vereinfacht sich Gl. (12) zu:

$$W_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_1 p_2}{r^3} \quad \text{Gl. (13)}$$

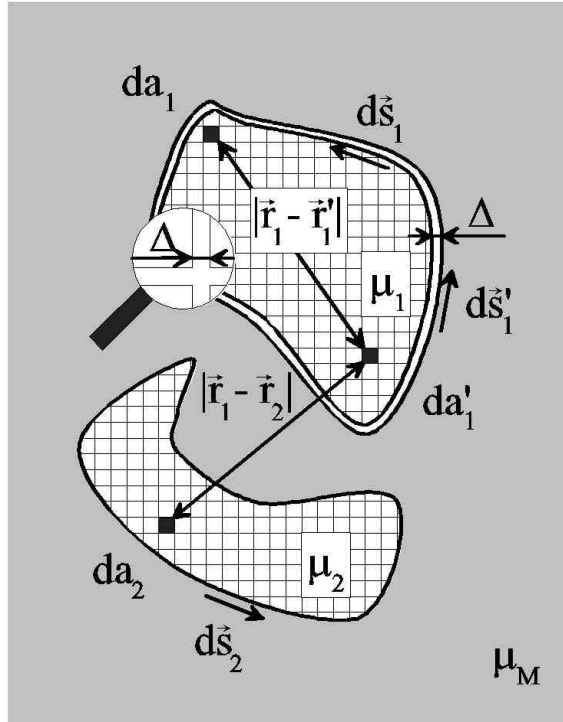
Gl. (13) stellt den Ausgangspunkt für jede in dieser Arbeit behandelte Dipolwechselwirkung dar. Bei Domänen im Phasenkoexistenzgebiet von Langmuir- Monolagen treten zwei verschiedene Arten von Dipolwechselwirkungen auf (Abbildung 7),

- 1) "Interwechselwirkung" $W_{1,2}$, bei der die Dipole des untersuchten Gebietes (1) mit den Dipolen einer benachbarten Domäne (2) wechselwirken (Dipol- Dipol- Abstand $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$),
- 2) "Selbstwechselwirkung" $W_{1,1'}$, bei der die Dipole des untersuchten Gebietes (1) mit den Dipolen im selben Gebiet (1) wechselwirken (Dipol- Dipol- Abstand $|\vec{r}_1 - \vec{r}_{1'}|$).

Ohne Berücksichtigung der eingebettenden Matrixphase M ergibt sich für $W_{1,2}$ und $W_{1,1'}$:

$$W_{1,2} = \frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i=1..n \\ j=1..m}} \frac{1}{|\vec{r}_1^i - \vec{r}_2^j|^3} \quad \text{bzw.} \quad W_{1,1'} = \frac{p_1^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1..n \\ j=1..n \\ i \neq j}} \frac{1}{|\vec{r}_1^i - \vec{r}_1^j|^3} \quad \text{Gl. (14)}$$

Da bei der Selbstwechselwirkung $W_{1,1'}$ über alle Dipolpaare i,j zweifach summiert wird, muß vor der Summe der Faktor $\frac{1}{2}$ stehen. Geht man von den Summen zu Integralen über, dann besitzen die Bereiche die Dipoldichten μ_1 und μ_2 und die Matrix- Phase die Dipoldichte μ_M . Während die Wechselwirkungsenergie benachbarter Domänen nur bei verschwindendem Domänenabstand divergieren kann, tritt bei der Selbstwechselwirkung die Divergenz immer dort auf, wo man auf benachbarte Dipolpaare trifft. Um diese Divergenz zu verhindern, addiert man zum Abstand $|\vec{r}_1 - \vec{r}_{1'}|$ die Konstante Δ ($\Delta \approx \sqrt{A_{Mol}}$, A_{Mol} : Fläche pro Molekül), die so den minimalen Abstand benachbarter Dipole bezeichnet. Mit den Flächendipoldichten μ_1, μ_2 und μ_M lauten $W_{1,1'}$ und $W_{1,2}$ bei festgehaltener Fläche A_1, A_2 :


Abbildung 7

Skizze zur Veranschaulichung möglicher Dipolwechselwirkungen im Phasenkoexistenzgebiet von Langmuir-Monolagen: „Selbstwechselwirkung“ aller Dipole innerhalb des Gebietes (1), „Interwechselwirkung“ der Dipole des Gebietes (1) mit den Dipolen des Gebietes (2).

$$W_{1,2} = \frac{(\mu_1 - \mu_M)(\mu_2 - \mu_M)}{4\pi\epsilon_0} \iint_{A_1 A_2} \frac{da_1 da_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \quad \text{bzw.} \quad W_{1,1'} = \frac{(\mu_1 - \mu_M)^2}{8\pi\epsilon_0} \iint_{A_1 A_1} \frac{da_1 da'_1}{\sqrt{(\vec{r}_1 - \vec{r}'_1)^2 + \Delta^2}^3} .$$

Gl. (15)

In diesem Abschnitt werden nur die positions- und formabhängigen Energiebeiträge der wechselwirkenden Gebiete untersucht. Konstante Energiebeiträge können vernachlässigt werden, da sie für Gleichgewichtspositionen und -formen keine Rolle spielen. Unter Benutzung des Greenschen Theorems kann man die Flächenintegrale der Gl. (15) in Linienintegrale umwandeln³⁷⁻⁴³, Abbildung 7:

$$W_{1,2} = -\frac{(\mu_1 - \mu_M)(\mu_2 - \mu_M)}{4\pi\epsilon_0} \oint_{\partial A_1} \oint_{\partial A_2} \frac{d\vec{s}_1 \cdot d\vec{s}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad \text{bzw.}$$

$$W_{1,1'} = -\frac{(\mu_1 - \mu_M)^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{A_1}{\Delta} + \frac{1}{2} \oint_{\partial A_1} \oint_{\partial A_1} \frac{d\vec{s}_1 \cdot d\vec{s}'_1}{\sqrt{(\vec{r}_1 - \vec{r}'_1)^2 + \Delta^2}} + \oint_{\partial A_1} ds_1 + o(\Delta) \right\} .$$

Gl. (16)

Während die Anwendung des Greenschen Theorems auf $W_{1,2}$ in Gl. (15) direkt zu $W_{1,2}$ in Gl. (16) führt, ist die Konvertierung für $W_{1,1'}$ nicht trivial. $W_{1,1'}$ in Gl. (16) ist nicht identisch mit $W_{1,1'}$

in Gl. (15), sondern eine gute Näherung, solange die Abmessungen des untersuchten Gebietes groß gegenüber Δ sind. Der erste Term von W_{11} in Gl. (16) ist ein flächenproportionaler Energieterm, der bei $A = \text{const.}$ vernachlässigt werden kann. Der dritte Term in W_{11} ist proportional zum Umfang und muß bei der Bestimmung der Linienspannung berücksichtigt werden. In den Arbeiten von McConnell wird er in die Linienenergie eingeschlossen.

Die Wechselwirkungsenergie zweier dipolarer Oberflächenelemente da_1 und da_2 in der Grenzfläche zweier Medien mit den relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_L und ϵ_S kann direkt als Funktion der Oberflächenpotentialdifferenzen $\Delta V(\vec{r}_1)$ und $\Delta V(\vec{r}_2)$ ausgedrückt werden. Unter Benutzung der Spiegelladungsmethode und der generalisierten Helmholtz- Gleichung erhält man^{35,36}:

$$dW_{1,2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\epsilon_L\epsilon_S}{\epsilon_L + \epsilon_S} \frac{[\epsilon_0\Delta V(\vec{r}_1)]da_1[\epsilon_0\Delta V(\vec{r}_2)]da_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} \quad \text{Gl. (17)}$$

Die Energien [Gl. (16)] können damit unabhängig von den Molekülpositionen bezüglich der Grenzfläche aufgeschrieben werden, wobei der für das Vakuum gültige Vorfaktor $\mu^2/(4\pi\epsilon_0)$ durch einen Ausdruck ersetzt wird, der dem Quadrat der Oberflächenpotentialdifferenz proportional ist:

$$\frac{\mu^2}{4\pi\epsilon_0} \rightarrow \tilde{\mu}^2 = \frac{\epsilon_0}{2\pi} \frac{\epsilon_L\epsilon_S}{\epsilon_L + \epsilon_S} \Delta V^2 \quad \text{Gl. (18)}$$

Mit $\epsilon_L=1$ (Luft) und $\epsilon_S \approx 80$ (Wasser) ergibt sich für $\epsilon_L\epsilon_S/(\epsilon_L + \epsilon_S) \approx 1$. Kombiniert man Gl. (15), Gl. (16) und Gl. (18), dann erhält man für die Dipol- Interwechselwirkungsenergie:

$$W_{1,2} = \tilde{\mu}_{1,2}^2 \iint_{A_1 A_2} \frac{da_1 da_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^3} = -\tilde{\mu}_{1,2}^2 \oint_{\partial A_1} \oint_{\partial A_2} \frac{d\vec{s}_1 \cdot d\vec{s}_2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad \text{mit} \quad \tilde{\mu}_{1,2}^2 = \frac{\epsilon_0}{2\pi} \frac{\epsilon_L\epsilon_S}{\epsilon_L + \epsilon_S} (V_1 - V_M)(V_2 - V_M) \quad \text{Gl. (19)}$$

bzw. für die Dipol- Selbstwechselwirkungsenergie:

$$W_{1,1'} = \frac{\tilde{\mu}_{1,1'}^2}{2} \iint_{A_1 A_1} \frac{da_1 da_1'}{\sqrt{(\vec{r}_1 - \vec{r}_1')^2 + \Delta^2}} = -\tilde{\mu}_{1,1'}^2 \left\{ \frac{1}{2} \oint_{\partial A_1} \oint_{\partial A_1} \frac{d\vec{s}_1 \cdot d\vec{s}_1'}{\sqrt{(\vec{r}_1 - \vec{r}_1')^2 + \Delta^2}} + \oint_{\partial A_1} ds_1 \right\} \quad \text{mit} \quad \text{Gl. (20)}$$

$$\tilde{\mu}_{1,1'}^2 = \frac{\epsilon_0}{2\pi} \frac{\epsilon_L\epsilon_S}{\epsilon_L + \epsilon_S} (V_1 - V_M)^2.$$

Der Faktor $\tilde{\mu}^2$ [N] wird in einigen Arbeiten auch vereinfacht als „Dipoldichte“ bezeichnet. Die Bestimmung der Oberflächenpotentialdifferenzen stellt eine wichtige Voraussetzung für die Charakterisierung der Dipolwechselwirkungen dar. Gl. (19) und Gl. (20) sind die grundlegenden Beziehungen für die in der vorliegenden Arbeit berechneten Dipolenergien. Gl. (19) wird in Abschnitt IV.3 zur Berechnung der Wechselwirkungskräfte benachbarter Dipolgebiete mit

unveränderlicher Form und Gl. (20) in Kapitel V zur Bestimmung von Deformationskräften genutzt.

III.2 Oberflächenpotentialdifferenzen in Phasenkoexistenzgebieten

Um die elektrostatischen Wechselwirkungen in einer Monolage in Phasenkoexistenz charakterisieren zu können, müssen die Oberflächenpotentialdifferenzen ΔV zwischen den beteiligten Phasen bestimmt werden. Abschnitt III.2.1 stellt die Messungen von ΔV für Stearinsäuremethylester im LE/LC- Phasenkoexistenzgebiet und Abschnitt III.2.2 die im LE/LC/G- Dreiphasengebiet vor.

III.2.1 LE/LC- Phasenkoexistenzgebiet

Verändern sich die Flächen pro Molekül A_{Mol} (Molekularflächen) und die molekularen Dipolmomente zweier koexistierender Phasen während einer isothermen Kompression oder Expansion nicht, dann besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Flächenanteil $\Phi = A_{\text{LC}}/A$ der LC-Phase (A_{LC} : Fläche der LC- Phase, $A = A_{\text{LC}} + A_{\text{LE}}$: Gesamtfläche der Monolage) und der im Phasenkoexistenzgebiet gemessenen Oberflächenpotentialdifferenz^{32,44}:

$$V(\Phi) = \Phi(V_{\text{LC}} - V_{\text{LE}}) + V_{\text{LE}} \quad \text{Gl. (21)}$$

$V(\Phi)$ bezeichnet das resultierende Oberflächenpotential und V_{LC} bzw. V_{LE} die Oberflächenpotentiale der LC- bzw. der LE- Phase. Bleiben während der Umwandlung die Molekularflächen der beteiligten Phasen konstant, dann gelten folgende Zusammenhänge zwischen der mittleren Fläche pro Molekül $A_{\text{Mol}} = A/N$ und Φ bzw. $\Phi_N = N_{\text{LC}}/N$:

$$A_{\text{Mol}} = \frac{A_{\text{Mol}}^{\text{LC}} A_{\text{Mol}}^{\text{LE}}}{A_{\text{Mol}}^{\text{LC}} - \Phi(A_{\text{Mol}}^{\text{LC}} - A_{\text{Mol}}^{\text{LE}})} \quad \text{Gl. (22)}$$

und

$$A_{\text{Mol}} = \Phi_N (A_{\text{Mol}}^{\text{LC}} - A_{\text{Mol}}^{\text{LE}}) + A_{\text{Mol}}^{\text{LE}}, \quad \text{Gl. (23)}$$

wobei Φ_N das Verhältnis der Molekülanzahl N_{LC} in der LC- Phase zur Gesamtanzahl N der Moleküle auf der Filmwaage bezeichnet. Im Experiment wird Φ beobachtet, das durch einen

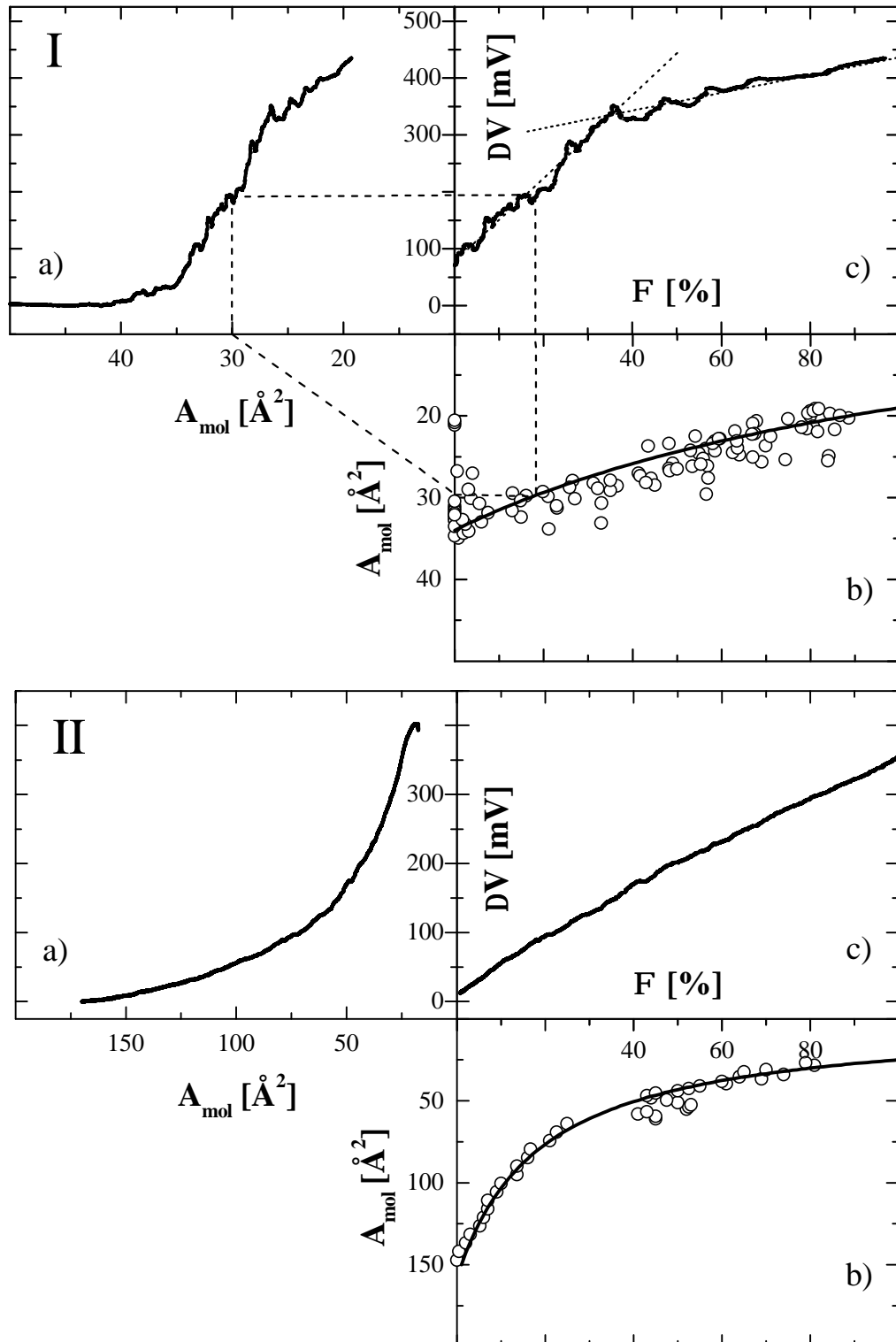


Abbildung 8

Oberflächenpotentialdifferenzen ΔV von Stearinsäuremethylester auf Subphasen mit den Glycerinmassenkonzentrationen $c_{\text{Gly}}=0$ (I), $c_{\text{Gly}}=0,4$ (II).

a) ΔV als Funktion der mittleren Molekularfläche A_{Mol} , b) Flächenanteil der LC- Phase Φ als Funktion von A_{Mol} , [angepaßt mit Gl. (22)] und c) ΔV als Funktion von Φ [mit a) und b) konstruiert].

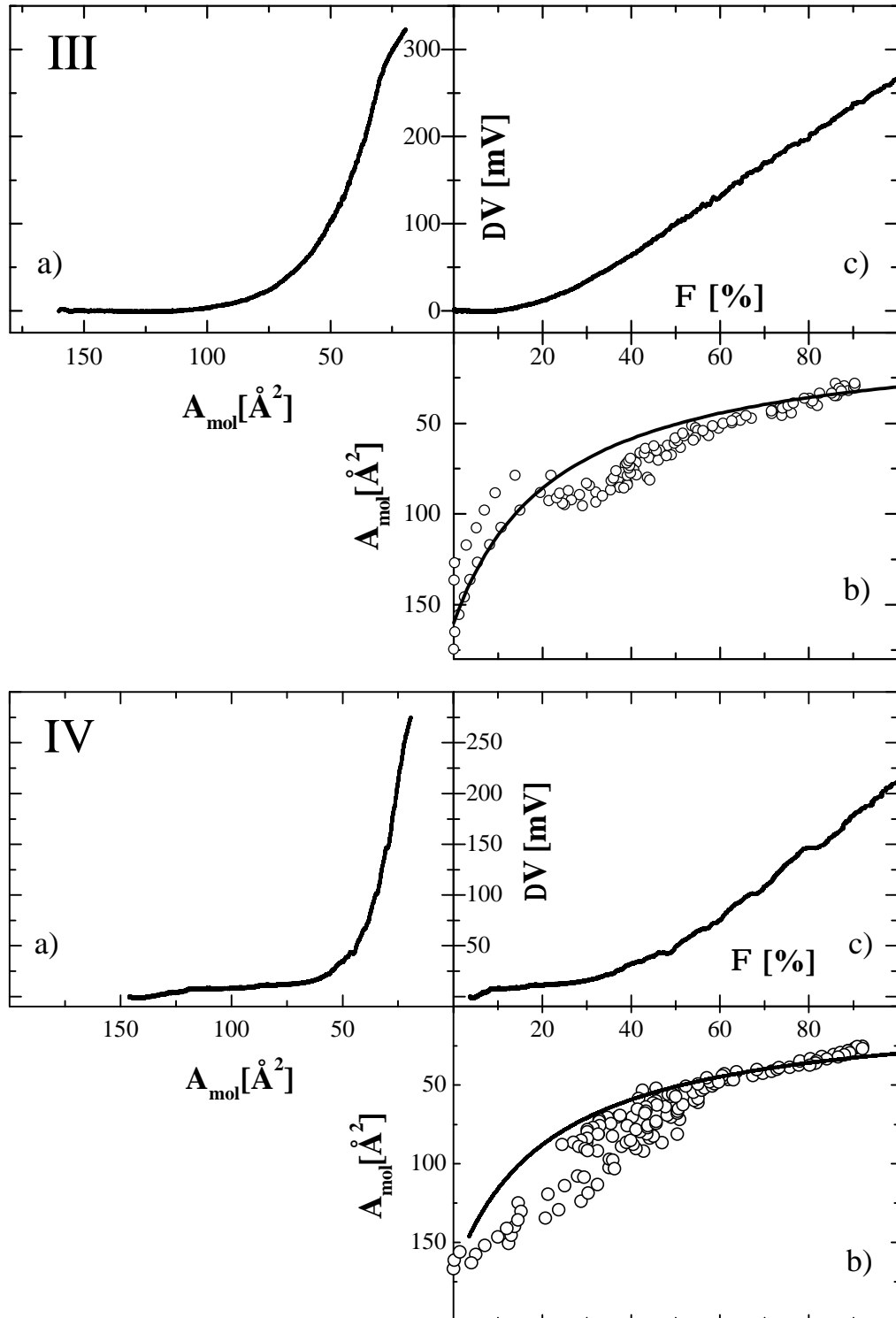


Abbildung 9

Oberflächenpotentialdifferenzen ΔV von Stearinsäuremethylester auf Subphasen mit den Glycerinmassenkonzentrationen $c_{\text{Gly}}=0,6$ (III) und $c_{\text{Gly}}=0,8$ (IV).

a) ΔV als Funktion der mittleren Molekularfläche A_{Mol} , b) Flächenanteil der LC-Phase Φ als Funktion von A_{Mol} , [angepaßt mit Gl. (22)] und c) ΔV als Funktion von Φ [mit a) und b) konstruiert].

nichtlinearen Zusammenhang [Gl. (22)] mit A_{Mol} verknüpft ist. In Abbildung 8 und Abbildung 9 sind a) die Abhängigkeit des Oberflächenpotentials $\Delta V(A_{\text{Mol}})$ von Stearinsäuremethylester von der Molekularfläche A_{Mol} , b) die Abhängigkeit der Molekularfläche $A_{\text{Mol}}(\Phi)$ vom Phasenanteil Φ der LC- Phase und c) $\Delta V(\Phi)$ für vier verschiedene glyzerinhaltige Subphasen (I- IV) dargestellt. Experimentell bestimmt werden a) $\Delta V(A_{\text{Mol}})$ mit der Kelvinsonde und b) $A_{\text{Mol}}(\Phi)$ mit Fluoreszenzmikroskopie über die Auswertung von Histogrammen. Die Messungen wurden mit Kompressionsgeschwindigkeiten zwischen $(0,1-0,01) \text{ \AA}^2/(\text{Molekül}\cdot\text{s})$ durchgeführt. Bei den Glyzeringemischen (Glyzerin: Aldrich, p.A.) wurden die Kurven aus zwei Messungen zusammengesetzt.

In den Graphen von Abbildung 8, b) und Abbildung 9, b) wird untersucht, inwieweit sich die Abhängigkeit $A_{\text{Mol}}(\Phi)$ durch Gl. (22) anpassen läßt. Dies gelingt für die Glyzerinkonzentrationen $c_{\text{Gly}}=0$ (I), $c_{\text{Gly}}=0,4$ (II) und $c_{\text{Gly}}=0,6$ (III) relativ gut, starke Abweichungen treten bei $c_{\text{Gly}}=0,8$ (IV) auf [$c_{\text{Gly}} = m_{\text{Gly}} / (m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{Gly}})$] auf. Ändern sich die Molekularflächen der koexistierenden Phasen während der Umwandlung, dann wird das Experiment nicht durch Gl. (22) beschrieben, und Gl. (21) kann nicht zur Bestimmung der Oberflächenpotentialdifferenzen verwendet werden. Mit dem erhaltenen Fit wird anschließend die Abhängigkeit des Oberflächenpotentials vom Phasenanteil Φ konstruiert [c], siehe Abbildung 8, I], die im Falle konstanter Dipoldichten durch Gl. (21) beschrieben wird. Im günstigsten Fall [Abbildung 8, II] ändern sich die Dipol- und die Molekularichten nicht. Dies bedeutet, daß auch die molekularen Dipolmomente während der Umwandlung konstant bleiben. Für Stearinsäuremethylester auf reinem Wasser bei $\vartheta=35^\circ\text{C}$ [I] stimmt die Abhängigkeit des Oberflächenpotentials von der mittleren Fläche pro Molekül qualitativ mit den Daten von Osvaldo⁴⁵ bei $\vartheta=20^\circ\text{C}$ überein; bei $A_{\text{Mol}}=26\text{ \AA}^2$ ($\Phi\approx 40\%$) wird ein Knick im Oberflächenpotential (---) beobachtet, der auf eine Änderung der molekularen Dipolmomente hinweist. Aufgrund der begrenzten Meßgenauigkeit von $A_{\text{Mol}}(\Phi)$ kann jedoch eine Dichteänderung als weitere Ursache nicht ausgeschlossen werden. Die ermittelte mittlere Oberflächenpotentialdifferenz zwischen der LE- und der LC- Phase $\Delta V_{\text{LE/LC}}=\Delta V(\Phi=1)-\Delta V(\Phi=0)$ wird deshalb nicht mit dem lokal wirksamen Wert von $\Delta V_{\text{LE/LC}}(\Phi)$ übereinstimmen. Bei höheren Glyzerinanteilen (Abbildung 9, III, IV) zeigt $\Delta V(\Phi)$ erst bei größerem Φ einen konstanten Anstieg. Vermutlich wird hier der Beginn des Phasenübergangs schlecht durch die Anpassung mit Gl. (22) wiedergegeben. Möglicherweise wird in allen Messungen das Oberflächenpotential durch die flächenanteilabhängige Konzentration des Fluoreszenzlabels beeinflusst. In Tabelle 1 sind die aus Abbildung 8 und Abbildung 9 abgelesenen Daten zusammengefaßt.

c_{Gly}	J [°C]	$A_{\text{Mol}}^{\text{LE}} [\text{Å}^2]$	$A_{\text{Mol}}^{\text{LC}} [\text{Å}^2]$	$DV_{\text{LE/LC}} [\text{V}]$
0	35±1	34±1	19±1	0,38±0,04
0,4	25±1	150±10	25±5	0,34±0,02
0,6	25±1	160 ⁺²⁰ ₋₄₀	30±5	0,27±0,03
0,8	25±1	180±30	25±5	0,21±0,04

Tabelle 1

Molekularflächen und Oberflächenpotentialdifferenzen $\Delta V_{\text{LE/LC}} = \Delta V(\Phi=1) - \Delta V(\Phi=0)$ von Stearinsäuremethylester im LE/LC- Phasenkoexistenzgebiet auf glyzerinhaltigen Subphasen. Die Molekularflächen wurden durch Anpassung mittels Gl. (22) [Abbildung 8, b) und Abbildung 9, b)] an die experimentellen Werte erhalten. Die Oberflächenpotentialdifferenzen $\Delta V(\Phi=1)$ und $\Delta V(\Phi=0)$ können direkt aus Abbildung 8, c) und Abbildung 9, c) abgelesen werden.

Mit steigender Glyzerinkonzentration beginnt die Phasenumwandlung bei größerem $A_{\text{Mol}}^{\text{LE}}$, und die LE/LC- Oberflächenpotentialdifferenz nimmt ab.

III.2.2 G/LE/LC- Dreiphasengebiet

Bei Raumtemperatur ($\vartheta \leq 29^\circ\text{C}$) zeigt eine Monolage aus Stearinsäuremethylester auf reinem Wasser bei einer molekularen Fläche zwischen $50\text{Å}^2 \geq A_{\text{Mol}} \geq 24\text{Å}^2$ ein Dreiphasenkoexistenzgebiet der LC-, LE- und G- Phase. Im Dreiphasengebiet hängt die Form der Gleichgewichtsstrukturen im Vergleich zum LE/LC- Phasenkoexistenzgebiet von einer erhöhten Anzahl von Materialparametern ab. Alle drei Phasen besitzen verschiedene dipolare Eigenschaften, und die drei Phasengrenzen weisen unterschiedliche Linienspannungen auf. In diesem Abschnitt werden die zwischen den Phasen herrschenden Oberflächenpotentialdifferenzen auf der Millimeter- und der Mikrometer- Längenskala ermittelt.

III.2.2.1 Kelvinsonde

Im Dreiphasengebiet gibt es ein zu Gl. (21) entsprechendes Analogon:

$$\begin{aligned}
 V(\Phi) &= \Phi_{LC} V_{LC} + \Phi_{LE} V_{LE} + \Phi_G V_G \\
 &= \Phi_{LC} (V_{LC} - V_G) + \Phi_{LE} (V_{LE} - V_G) + V_G,
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

wobei $\Phi_{LC,LE,G}=A_{LC,LE,G}/A$ die Flächenanteile und $V_{LC,LE,G}$ die Oberflächenpotentiale der drei Phasen bezeichnen. Wenn diese Relation erfüllt wird, dann sind die Dipoldichten der Phasen während der Umwandlung konstant. Um die Oberflächenpotentiale V_{LC} , V_{LE} und V_G mit Gl. (24)

$A_{Mol} [\text{\AA}^2]$	F_{LC}	F_{LE}	F_G
23,8	$0,89 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,02$	0
25,1	$0,83 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$
30,9	$0,49 \pm 0,1$	$0,03 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,1$

Tabelle 2

Flächenanteile der LC- Phase (Φ_{LC}), der LE- Phase (Φ_{LE}) und der G- Phase (Φ_G) bei drei verschiedenen mittleren Molekularflächen im Dreiphasengebiet G/LE/LC. Die Flächenanteile wurden über Histogramme aus Fluoreszenzmikroskopaufnahmen bestimmt.

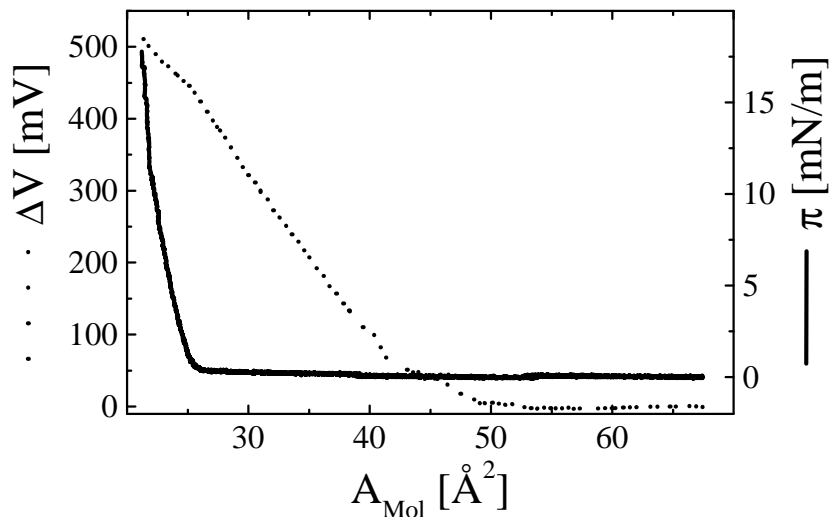


Abbildung 10

Oberflächenpotential ΔV (.....) und Oberflächendruck π (—) von Stearinsäuremethylester mit 2% Fluoreszenzfarbstoff bei einer Temperatur $\vartheta=28^\circ\text{C}$ als Funktion der Fläche pro Molekül A_{Mol} (Kompression).

bestimmen zu können, müssen die Flächenanteile Φ_{LC} , Φ_{LE} und Φ_G für mindestens drei Molekularflächen ($A_{mol}=23,8\text{\AA}^2$, $25,1\text{\AA}^2$ und $30,9\text{\AA}^2$) gemessen werden. Die drei Flächenanteile werden über Histogramme aus Fluoreszenzmikroskopaufnahmen mit einer Gesamtfläche von jeweils $0,2\text{mm}^2$ bestimmt (Tabelle 2). Zusammen mit den zugehörigen drei Werten des Oberflächenpotentials $\Delta V(A_{Mol})$ (Abbildung 10) erhält man mit Gl. (24) ein lineares Gleichungssystem, dessen Lösung zu den Werten $V_{LC}=(505\pm 10)\text{mV}$, $V_{LE}=(230\pm 100)\text{mV}$ und $V_G=(95\pm 50)\text{mV}$ führt. Die großen Meßfehler von V_{LE} und V_G hängen mit der schlechten Reproduzierbarkeit der Flächenanteile und der Oberflächenpotentialkurve (Hysterese zwischen Kompression und Expansion) zusammen. Die Kombination aus Kelvinsonde und Fluoreszenzmikroskopie stellt eine relativ ungenaue Meßmethode zur Ermittlung der Oberflächenpotentiale im Tripelgebiet dar. Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der (relativen) Oberflächenpotentiale bietet die Analyse von Gleichgewichtsstrukturen (nächster Abschnitt) oder Relaxationskinetiken (Abschnitt IV.4) im Dreiphasengebiet.

III.2.2.2 Strukturanalytische Methode

Bei der Anwendung der Kelvin- Methode zur Bestimmung von Oberflächenpotentialdifferenzen wird die Gültigkeit des linearen Zusammenhangs zwischen ΔV und den Flächenanteilen der beteiligten Phasen angenommen [Gl. (21)], der auf einer Konstanz der Dipoldichten während der Phasenumwandlung beruht. Von der Kelvinsonde wird eine Monolagenfläche von ca. 30mm^2 erfaßt. Die so bestimmten Oberflächenpotentiale einer Phase stellen deshalb eine Mittelung der Potentiale bei verschiedenen Molekularflächen und unterschiedlichen lokalen Konfigurationen dar. Im LC/LE- Phasenkoexistenzgebietes von Stearinsäuremethylester auf reinem Wasser (Abbildung 8, I) ist zu beobachten, daß die Konstanz der Dipoldichten während der Phasenumwandlung nicht immer erfüllt ist. Die bei einem bestimmten Flächenanteil der koexistierenden Phasen wirksamen Oberflächenpotentialdifferenzen können daher von dem makroskopisch ermittelten ΔV verschieden sein. Die in diesem Abschnitt vorgestellte Meßmethode basiert auf der Untersuchung lokaler Gleichgewichtskonfigurationen von Gebieten unterschiedlicher Dipoldichte, die mit dem Fluoreszenzmikroskop auf einer Mikrometer-Längenskala beobachtet wurden. Befindet sich ein dipolarer Bereich im elektrischen Feld benachbarter Dipolgebiete, dann kann seine Gleichgewichtsposition berechnet werden. Im Gleichgewicht muß die resultierende Kraft aller Dipole der Umgebung auf die untersuchte Domäne D mit dem Oberflächenpotential V_D verschwinden⁴⁶:

$$\vec{F} = \frac{3\epsilon_0}{4\pi} \frac{\epsilon_L \epsilon_S}{\epsilon_L + \epsilon_S} (V_D - V_G) \left[(V_{LC} - V_G) \iint \frac{\vec{r}}{r^5} da_D da_{LC} + (V_{LE} - V_G) \iint \frac{\vec{r}}{r^5} da_D da_{LE} \right] = 0. \quad \text{Gl. (25)}$$

Die Integrale in Gl. (25) stellen eine Summation über alle Dipolwechselwirkungen der Flächenelemente der Domäne da_D mit Flächenelementen der Umgebung dar, wobei \vec{r} den Abstandsvektor der Flächenelemente bezeichnet. Unter Benutzung von Gl. (25) können lokale, relative Oberflächenpotentialdifferenzen ohne die Annahme konstanter Dipoldichten während der Phasenumwandlung bestimmt werden. In Abbildung 11 ist die Gleichgewichtskonfiguration einer in G eingebetteten LE- Scheibensuspension abgebildet, die sich vor einer LC- Halbebene befindet. Zwischen der LC- Halbebene und der ersten Schicht der LE- Scheiben befindet sich eine LE- Verarmungszone der Breite $B=8\mu\text{m}$. Die Gleichgewichtsposition der ersten Reihe der LE- Domänen ist durch die Balance von abstoßender Halbebenekraft und der abstoßenden Kraft aller benachbarten LE- Domänen (Gitterkraft) festgelegt. Aus der Breite der Verarmungszone, dem Domänenabstand und deren Radius wird die relative Oberflächenpotentialdifferenz von $(V_{LE}-V_G)/(V_{LC}-V_G)=(0,25\pm 0,02)$ bestimmt⁴⁶. Bei gegebener Oberflächenpotentialdifferenz $V_{LC}-V_G=(0,41\pm 0,06)\text{V}$ (Abschnitt III.2.2.1) erhält man mit der lokalen Meßmethode für die G/LE- Oberflächenpotentialdifferenz im Tripelgebiet den Wert $V_{LE}-V_G=(0,2\pm 0,07)\text{V}$. Die Genauigkeit

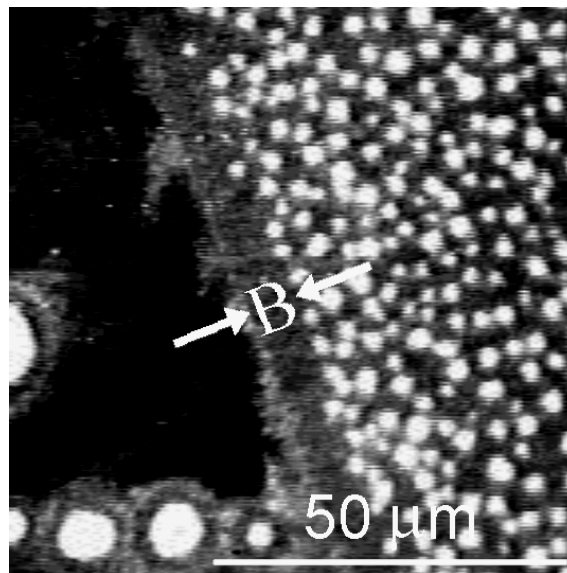


Abbildung 11

Verarmungszone von LE- Scheiben (weiß) gegenüber der LC- Halbebene (schwarz) mit G (grau) als umgebende Phase. Die Kraft auf die erste Reihe der LE- Domänen wird durch das Wechselspiel zwischen Halbebene/Scheiben- Abstoßung und Scheiben/LE- Gitterabstoßung bestimmt. Sie verschwindet im Gleichgewicht [Gl. (25)]. Aus der Breite B der Freizone, dem Radius der LE- Scheiben und deren Abstand kann die relative Oberflächenpotentialdifferenz $(V_{LC}-V_G)/(V_{LE}-V_G)=0,25\pm 0,02$ bestimmt werden⁴⁶.

dieser Meßmethode wird durch die optische Auflösung des Mikroskops begrenzt. Aus den mit der Kelvinsonde erhaltenen Daten (Abschnitt III.2.2.1) erhält man $(V_{LE}-V_G)/(V_{LC}-V_G)\approx 0,3$. Benvegna⁴⁷ und McConnell⁴⁸ untersuchten die Positionsfluktuationen einer elektrostatisch gefangenen Domäne. In Korrespondenz mit den hier vorgestellten Ergebnissen fanden sie eine Übereinstimmung zwischen lokal und makroskopisch bestimmten Oberflächenpotentialen.

Mit lokalen Meßmethoden ist es möglich, die (relativen) Oberflächenpotentialdifferenzen im Dreiphasengebiet zu bestimmen. Dabei können, im Gegensatz zur Kelvinsonde, prinzipiell auch Änderungen der dipolaren Eigenschaften der Monolage während der Phasenumwandlung ohne Modellannahmen über die Dichten beobachtet werden. Gesicherte Aussagen können jedoch nur durch eine Verbesserung der Genauigkeit beider Meßmethoden getroffen werden.

III.3 Zusammenfassung

Die elektrostatischen Wechselwirkungen in Phasenkoexistenzgebieten von Langmuir- Monolagen werden durch Gl. (19) (Interdomänenwechselwirkung) und Gl. (20) (Domänenselbstwechselwirkung) beschrieben, wobei der eingehende Materialparameter $\tilde{\mu}^2$ von den Oberflächenpotentialdifferenzen der koexistierenden Phasen abhängt.

Die Kelvinsonde bietet eine makroskopische Möglichkeit zur Bestimmung dieser Oberflächenpotentialdifferenzen. Um die mittlere Oberflächenpotentialdifferenz zu erhalten, muß an das System die Bedingung konstanter Dipol- und Molekulardichte gestellt werden. Lokale, optische Meßmethoden liefern relative Oberflächenpotentialdifferenzen auf einer Mikrometer- Längenskala ohne diese Voraussetzungen. Im Tripelgebiet von Stearinsäuremethylester stimmen die Werte beider Meßverfahren überein.

IV GRENZFLÄCHENRHEOLOGIE

In diesem Kapitel wird die Beweglichkeit von Domänen an der Wasser/Luft- Grenzfläche untersucht, die von den rheologischen Eigenschaften der umgebenden zweidimensionalen Monolagenphase und den viskosen Eigenschaften der dreidimensionalen Subphase abhängt. Eine Domäne wird in eine Nichtgleichgewichtsposition gebracht und die nachfolgende Relaxationskinetik analysiert. Diese Kinetik kann durch die Balance von hydrodynamischer und elektrostatischer Kraft beschrieben werden. Nach der Darstellung der hydrodynamischen Grundgleichungen (Abschnitt IV.1) werden im Abschnitt IV.2 die hydrodynamischen Modelle zur Beschreibung von Kräften auf Teilchen in Grenzflächen vorgestellt. Diese Modelle werden auf ihre Anwendbarkeit auf die vorliegenden Experimente geprüft. Im Abschnitt IV.3 werden die in den Relaxationsexperimenten wirksamen Dipolkräfte berechnet. Das Gleichgewicht von hydrodynamischer Kraft und Dipolkraft definiert eine Differentialgleichung, deren Lösung die Abhängigkeit der Domänenposition von der Zeit liefert (Abschnitt IV.4.1). Durch Anpassung der Kinetik an die experimentelle Ortsabhängigkeit der Domäne (Abschnitt IV.4.2) erhält man die Zeitkonstante der Relaxation, die von den elektrostatischen und rheologischen Eigenschaften des Systems abhängt. Durch die Zeitkonstante können die lokalen Oberflächenpotentialdifferenzen, die Reibungskoeffizienten und die hydrodynamischen Wechselwirkungen benachbarter Domänen charakterisiert werden.

Phasenkoexistenzgebiete von Monolagen können als ein zweidimensionales kolloidales System aufgefaßt werden, dessen rheologische Eigenschaften vom Flächenanteil der koexistierenden Phasen abhängen. In Abschnitt IV.5 werden Untersuchungen an einem Kolloid mit sternförmiger Domänenform vorgestellt. Die Ergebnisse dieses Kapitels werden in Abschnitt IV.6 zusammengefaßt.

IV.1 Hydrodynamische Gleichungen einer ebenen Grenzfläche

Die rheologischen Eigenschaften von Grenzflächen spielen eine wichtige Rolle in der Beschreibung technologischer Probleme bei der Herstellung synthetischer Dispersionen und Beschichtungen, in Trennungsprozessen, bei der Ölgewinnung und in der Biotechnologie. Ein Überblick über die Grenzflächenrheologie kann bei Edwards⁴⁹ und über die zur Zeit verfügbaren Meßmethoden rheologischer Eigenschaften von Langmuir- Monolagen bei Miller⁵⁰ gefunden werden. Die zweidimensionale, inkompressible Flüssigkeit stellt für translatorisch bewegte Objekte einen Grenzfall dar. Für alle Dimensionen $d \leq 2$ kann das Geschwindigkeitsfeld weit entfernt von der Kraftquelle nicht auf Null abfallen. Die einzige stationäre Lösung ist die Bewegung der gesamten Flüssigkeit mit derselben Geschwindigkeit. Damit verschwindet die Relativgeschwindigkeit und das Objekt ist unbeweglich (Stokes- Paradoxon)^{3,4}. In realen Systemen wird dieser spezielle Grenzfall nicht beobachtet. Durch Kompressibilität, endliche Ausdehnung, instationäre Bewegung und Ankopplung des 2d- Systems an die 3d- Subphase kann die Geschwindigkeitsrandbedingung im Unendlichen erfüllt werden. Das Nichterreichen des stationären Zustandes und die räumliche Einschränkung des Systems wird von Saffman⁵¹ untersucht und hier nicht näher betrachtet. Der kompressible Fluß der Monolage kann in den Experimenten dieser Arbeit vernachlässigt werden (siehe Abschnitt IV.2). Wird das System als inkompressibel und bei verschwindenden Reynoldszahlen betrachtet, dann erhält man mit der Ankopplung des Monolagenflusses (ebene Grenzfläche) an die Strömung der Subphase für die zeitunabhängigen Navier- Stokes- Gleichungen:

$$0 = \nabla_s \sigma + \eta_s \Delta_s \vec{v}_s + \eta \left(\frac{\partial \vec{v}_s}{\partial z} \right)_{z=0} \quad \text{Gl. (26)}$$

mit der Kontinuitätsgleichung

$$0 = \nabla_s \cdot \vec{v}_s \quad \text{Gl. (27)}$$

und

$$0 = -\nabla p + \eta \Delta \vec{v} \quad \text{Gl. (28)}$$

mit der Kontinuitätsgleichung

$$0 = \nabla \cdot \vec{v} . \quad \text{Gl. (29)}$$

In Gl. (26)- Gl. (29) bezeichnen σ die Oberflächenspannung und p den dreidimensionalen Druck, η_s die Oberflächenscherviskosität der Monolage bzw. η die Scherviskosität der Subphase und v die Geschwindigkeit des Volumenelementes in der Subphase bzw. v_s die Geschwindigkeit des

Flächenelementes in der Grenzfläche. Das stationäre Flußprofil innerhalb einer ebenen Grenzfläche (x,y) an der Stelle $z=0$ (z zeigt in Richtung der Subphase) wird durch die 2d- Navier-Stokes- Gleichung beschrieben [Gl. (26)]. Der letzte Term in Gl. (26) berücksichtigt die Ankopplung an die 3d- Subphase. Er vervollständigt das tangentielle Kräftegleichgewicht, indem er die Spannung auf die Grenzfläche berücksichtigt, die durch den Fluß der unterliegenden Flüssigkeit erzeugt wird. Gl. (27) beschreibt die zugehörige 2d- Kontinuitätsgleichung. Innerhalb der Subphase gilt die zeitunabhängige 3d- Navier- Stokes- Gleichung [Gl. (28)] mit der 3d- Kontinuitätsgleichung [Gl. (29)]. Dieses System partieller Differentialgleichungen wird bei vielen Modellrechnungen als Ausgangspunkt verwendet. Die Lösung ist nicht trivial und erfordert im allgemeinen hohen Rechenaufwand. Für den Fall einer kompressiblen Monolage, nichtstationärer oder konvektiver Flußprofile oder gekrümmter Grenzflächen werden die Navier-Stokes- Gleichungen wesentlich komplizierter und müssen durch die 2d- Transport- und Zustandsgleichungen ergänzt werden. Eine allgemeine Formulierung wird von Edwards⁴⁹ angegeben.

Die Oberflächenscherviskosität η_s [Ns/m] stellt eine wichtige Materialeigenschaft für die Beschreibung von Transportprozessen in Langmuir- Monolagen dar. Die Messung von η_s ist komplizierter als die ihres 3d- Analogons, da bei einer Bewegung, die durch Gl. (26)- Gl. (29) beschrieben wird, die Dissipation in der 2d- Monolage und in der angrenzenden 3d- Subphase stattfindet. Das Verhältnis von Oberflächenscherviskosität und Subphasenviskosität definiert eine charakteristische Länge, den „Boussinesq- Radius“ $R_B = \eta_s / \eta$. Ober- und unterhalb von R_B werden verschiedene Flußprofile beobachtet. Auf der größeren Längenskala dominiert der Subphasenfluß, wogegen auf der kleineren Skala der Fluß in der Monolage hauptsächlich durch die rheologischen Eigenschaften des monomolekularen Films bestimmt wird. Zur Untersuchung dissipativer Prozesse in Langmuir- Monolagen wurden Meßmethoden mit unterschiedlichen Randbedingungen an die Strömung entwickelt. Die Torsions-, Pendel- und Klängenrheometer⁵² arbeiten auf einer Millimeter- Längenskala und sind daher nur zur Messung relativ großer Oberflächenscherviskositäten geeignet. Relaxationsdynamiken und kleinere Viskositäten können durch Scherverformung von Mikrostrukturen mittels einer rotierenden Filmwaage untersucht werden⁴¹. Heckl, Miller und Möhwald⁵³ nutzten das inhomogene elektrische Feld, das um eine geladene Nadel entsteht, zur Erzeugung der Bewegung einer LC- Domäne in LE- Umgebung und deren Verformung. Mit dem Kanalrheometer^{54,55} können zweidimensionale Grenzflächenflußprofile beobachtet werden, die durch Oberflächendruckgradienten angetrieben werden. Durch das in dieser Arbeit vorgestellte Gerät, der Kombination von optischer Pinzette/lokale Heizung mit

Fluoreszenzmikroskopie, wird die Monolage auf einer Mikrometer- Längenskala manipuliert. Deshalb können mit dieser Methode sehr kleine Oberflächenscherviskositäten der Größenordnung einiger nNs/m nachgewiesen werden.

IV.2 Hydrodynamische Kräfte

Im folgenden wird ein Überblick über hydrodynamische Kräfte auf kreisförmige Domänen einer Langmuir- Monolage gegeben. Für den stationären Fall und ohne räumliche Einschränkungen kann man in der Literatur die Berechnung der Zugkraft für einige Spezialfälle finden. Dimova⁵⁶ et al. untersuchten die Beweglichkeit einer festen Scheibe in einer kompressiblen 2d- Monolage unter Vernachlässigung der Ankopplung an die 3d- Subphase. Saffman und Delbrück⁵¹, Hughes et al.²³ und DeKoker⁵⁷ berechneten die Zugkraft auf eine feste bzw. flüssige Scheibe, die innerhalb einer inkompressiblen Monolage unter Berücksichtigung der Subphasenankopplung bewegt wird. Die Berechnung der Zugkraft auf eine Scheibe, die in einer kompressiblen Grenzfläche bewegt wird, findet man bei Happel und Brenner⁵⁸. Die hydrodynamische Wechselwirkung zweier benachbarter Domänen bei kleinen Abständen wird unter Vernachlässigung der Subphasenankopplung von Fischer⁵⁹ behandelt. In diesem Abschnitt werden die genannten Arbeiten diskutiert und auf ihre Relevanz für die mit der optischen Pinzette durchgeführten Experimente geprüft.

Dimova et al.⁵⁶ berechneten die Kraft F auf eine feste Scheibe, die durch eine kompressible, zweidimensionale Monolage mit der stationären Geschwindigkeit \bar{v} unter Vernachlässigung der Subphasenankopplung gezogen wird. Sie erhielten:

$$\bar{F}_k = -2\pi\bar{v}(\eta_d + \eta_s) \left[\frac{\sqrt{q}K_1(\sqrt{q})}{K_0(\sqrt{q})} + q \right] \quad \text{mit} \quad \text{Gl. (30)}$$

$$q = \frac{E_s R^2}{D_s (\eta_d + \eta_s)}.$$

In Gl. (30) bezeichnen η_d die Oberflächendehnungsviskosität, E_s die Oberflächenelastizität, D_s die Oberflächendiffusionskonstante, R den Radius der Scheibe und K_0 , K_1 die modifizierten Besselfunktionen zweiter Art. Im Grenzfall $E_s \rightarrow \infty$ und $D_s \rightarrow 0$ wird das Teilchen in Übereinstimmung mit dem Stokes- Paradoxon unbeweglich.

Die Lösung von Gl. (26)- Gl. (29) für die Reibungskraft einer festen Scheibe, die in einer inkompressiblen Monolage unter Berücksichtigung der Ankopplung an die Subphase bewegt wird, wurde von Hughes²³ berechnet. Analytische Ausdrücke können für eine Dominanz der Subphasenreibung (Boussinesqzahl $B=\eta_s/(\eta R)=R_B/R$, $B<1$) und für eine Dominanz der 2d-Reibung in der Monolage ($B>2$) erhalten werden:

$$\vec{F}_\eta = -f\eta R\vec{v} \quad \text{mit} \quad \text{Gl. (31)}$$

$$f = \begin{cases} \frac{4\pi B}{\ln(2B) - 0,577 + \frac{4}{\pi B} - \frac{1}{2B^2} \ln(2B)} & \text{für } B > 2 \\ 8 & \text{für } B \ll 1. \end{cases}$$

Der dimensionslose Reibungskoeffizient f hängt von der Boussinesqzahl B ab. Eine feste Scheibe, die im Grenzfall $B \ll 1$ in einer kompressiblen Wasser/Luft- Grenzfläche bewegt wird, besitzt den Reibungskoeffizient $f=16/3$ ⁵⁸.

Da die im Experiment bewegten Domänen oft flüssig(kristalliner) Natur sind, kann es innerhalb der Domäne zu einem Rückfluß der LC- Phase kommen. Für den Fall gleicher Oberflächenscherviskosität innerhalb und außerhalb einer kreisförmigen Domäne wurde von DeKoker⁵⁷ der Einfluß des Rückflusses der Domänenphase auf den Reibungskoeffizienten f_η untersucht:

$$f_\eta(B) = \frac{\pi}{\int_0^\infty \frac{J_1^2(z)}{z^2[1+Bz]} dz} \quad \text{Gl. (32)}$$

wobei J_1 die Besselfunktion 1. Art bezeichnet. Im Grenzfall $B \rightarrow 0$, bei einer Dominanz der Subphasenreibung, beträgt der Reibungskoeffizient $f_\eta=7,4$. Für die Dominanz der Oberflächenscherviskosität ($B>2$) weicht der Reibungskoeffizient weniger als 10% von dem einer festen Scheibe [Gl. (31)] ab. Der Reibungskoeffizient der flüssigen LC- Scheibe in LE- Umgebung mit $\eta_s^{LC} \gg \eta_s^{LE}$ wird einen Wert zwischen diesen beiden Lösungen annehmen. Daher ist die flüssige Natur der LC- Phase in den hier vorgestellten Experimenten vernachlässigbar, und es kann in guter Näherung der Reibungskoeffizient einer festen Scheibe verwendet werden.

Die Beiträge der Kraft einer kompressiblen 2d- Umgebung [F_k , Gl. (30)] und der Kraft durch Subphasenankopplung [F_η , Gl. (31)] zur Gesamtzugkraft einer Scheibe können mit dem Kalibrationsexperiment der optischen Pinzette in Abschnitt II.1.2., Abbildung 3, abgeschätzt werden. Für die LE- Phase erhält man die Oberflächenelastizität $E_s = -(\partial\pi/\partial A)A \approx 10\text{mN/m}$ (aus der Isotherme) und die Oberflächendiffusionskonstante $D_s \approx 10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$ ⁽⁶⁰⁾. Damit wenigstens eine dieser Kräfte in der Größenordnung der Kraft der optischen Pinzette liegt ($F_{opt}<50\text{pN}$), muß mit

$R=15\mu\text{m}$ und $v=100\mu\text{m/s}$ die Summe der Oberflächenviskositäten $\eta_s+\eta_d$ kleiner als $0,1\mu\text{Ns/m}$ sein. Für $\eta_s+\eta_d\leq 0,1\text{nNs/m}$ gilt immer $B\ll 1$ und $f=8$ in Gl. (31). Im Intervall $0,1\text{nNs/m}\leq\eta_s+\eta_d\leq 0,1\mu\text{Ns/m}$ erhält man $F_k>14\mu\text{N}$ [Gl. (30)]. Diese Kraft übersteigt F_η im gleichen Intervall um mehr als 5 Größenordnungen. Da die beiden Reibungsprozesse näherungsweise als unabhängig voneinander betrachtet werden können, addieren sich die viskosen Kräfte rezipok und F_k kann gegenüber F_η vernachlässigt werden. In dieser Arbeit wird die Bewegung von Objekten in der LE- bzw. G- Phase untersucht. An diesen Systemen kann ein rein 2d-kompressibler Fluß nicht beobachtet werden. Die Hauptursache für das Nichtauftreten des Stokes- Paradoxon im stationären System ist auch bei meßbarer Oberflächenscherviskosität der LE- Phase die Ankopplung des 2d- Flusses der Monolage an die Subphase.

Die hydrodynamische Wechselwirkung zweier kreisförmiger Domänen mit den Radien R_1 und R_2 kann im Grenzfall eines inkompressiblen, zweidimensionalen Flusses ohne Berücksichtigung der Subphasenankopplung [Gl. (26) ohne Kopplungsterm, Gl. (27)] berechnet werden. Das 2d-Lubrikationsproblem kann für kleine Domänenrandabstände D ($D\ll R_1, R_2$) analytisch gelöst werden⁵⁹:

$$\bar{F} = \frac{3}{2} \pi \eta_s \bar{v} \left[\frac{2R_1 R_2}{D(R_1 + R_2)} \right]^{\frac{3}{2}}. \quad \text{Gl. (33)}$$

Gl. (33) beschreibt die Kraft, die für das Herausdrücken einer 2d- Flüssigkeit bei der Annäherung zweier Scheiben mit den Radien R_1 und R_2 notwendig ist.

Die Zugkraft einer Kugel, die in einer Langmuir- Monolage bewegt wird, wurde von Petkow^{61,62} berechnet und experimentell untersucht.

IV.3 Dipolare Kräfte

Die Domänengrößen und die Radienverteilung im Phasenkoexistenzgebiet hängen stark von der Präparation der Monolage ab. Im Fall von Stearinsäuremethylester (bei $\vartheta=35^\circ\text{C}$) erhält man durch gewöhnliches Spreiten ein sehr heterogenes System mit einer extrem großen Radienverteilung ($1\mu\text{m}$ - 1mm), das erst nach einigen Stunden zu einem homogenen System mit ungefähr gleichen Radien relaxiert. Heizt man das heterogene System über den Schmelzpunkt (ca. $\vartheta=45^\circ\text{C}$) und kühlt es isobar wieder auf die experimentell erforderliche Temperatur ab, dann erhält man ein System mit gleichen Domänenradien, das näher am Gleichgewichtszustand der Monolage liegt. In diesem Abschnitt werden dipolare Interwechselwirkungen zweier

benachbarter Domänen behandelt, deren Energie durch Gl. (19) beschrieben wird. Experimentell relevante Spezialfälle sind die Scheibe/Halbebene- Wechselwirkung, die im heterogenen System beobachtet wird, und die Scheibe/Scheibe- Wechselwirkung zwischen Domänen mit gleichen Radien, die im homogenen System beobachtet wird. Für diese Konfigurationen kann die Dipol- Wechselwirkungskraft analytisch oder numerisch berechnet werden. Kennt man diese Kräfte, dann kann man die Relaxationskinetiken gestörter Gleichgewichtskonfigurationen quantitativ auswerten und den Ursprung der Dissipation (3d- Subphase oder 2d- Monolage) bestimmen (Abschnitt IV.4).

IV.3.1 Kreisförmige Domäne vor einer Halbebene

Befindet sich eine LC- Domäne vom Radius $R_1(=R)$ in der Nachbarschaft einer zweiten Domäne, deren Radius sehr viel größer ist ($R_2 \rightarrow \infty$), so kann die elektrostatische Wechselwirkung annähernd durch das Modell einer Dipolscheibe vor einer Dipolhalbebene beschrieben werden. Man erhält für die Wechselwirkungskraft (Abbildung 12, Anhang VII.2.1):

$$F = 4\pi\tilde{\mu}^2 \left[\frac{(1+\varepsilon)}{\sqrt{2\varepsilon + \varepsilon^2}} - 1 \right], \quad \text{Gl. (34)}$$

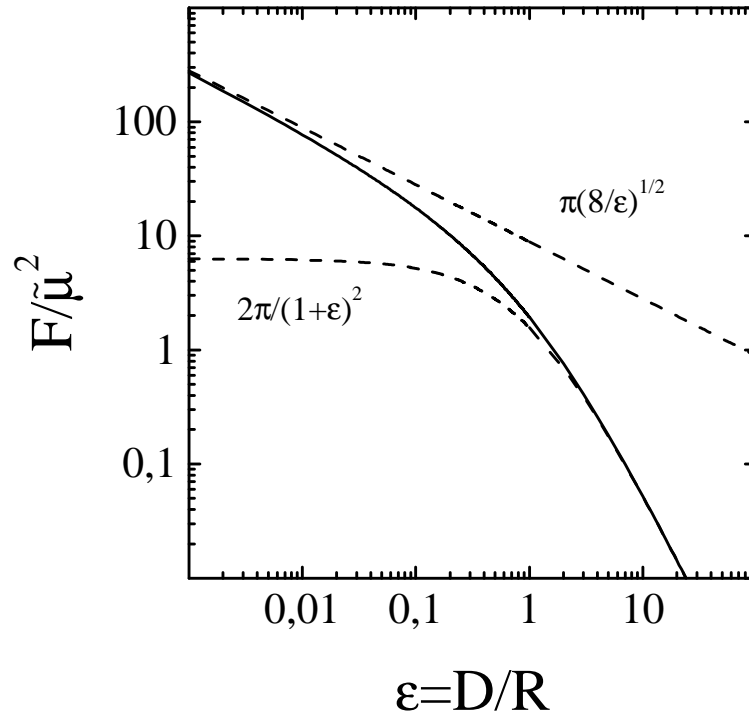
wobei D den kleinsten Abstand des Scheibenrandes von der Halbebene und $\varepsilon=D/R$ das Verhältnis vom Abstand zum Radius bezeichnet. Für kleine Abstände vereinfacht sich diese Relation zur Beziehung zweier naher Scheiben mit $R_2 \rightarrow \infty$ (Anhang VII.2.2):

$$F(\varepsilon \ll 1) = \pi\tilde{\mu}^2 \sqrt{\frac{8}{\varepsilon}}, \quad \text{Gl. (35)}$$

und für große Abstände der Scheibe von der Halbebene gilt in guter Näherung die Punktdipol/ Halbebene- Wechselwirkung (Anhang VII.2.1):

$$F(\varepsilon \gg 1) = \frac{2\pi\tilde{\mu}^2}{(1+\varepsilon)^2} \approx \frac{2\pi\tilde{\mu}^2}{\varepsilon^2}, \quad \text{Gl. (36)}$$

wobei sich der Punktdipol im Mittelpunkt der Scheibe befindet und den Abstand $R+D$ von der Halbebene besitzt. In Abbildung 12 ist die auf $\tilde{\mu}^2$ normierte Kraft für den allgemeinen Fall [Gl. (34)] und für die Grenzfälle [Gl. (35) und Gl. (36)] über fünf Größenordnungen aufgetragen (logarithmische Skala für Ordinate und Abszisse). Im experimentell relevanten Bereich ($0,01 \leq \varepsilon \leq 10$) beschreibt keine der beiden Näherungen die Wechselwirkungskraft befriedigend, da Abweichungen bis zu einer Größenordnung auftreten. Eine typische Größenordnung von $\tilde{\mu}^2$

**Abbildung 12**

Kraft auf eine Dipolscheibe, die mit einer dipolaren Halbebene wechselwirkt. Die durchgezogene Linie beschreibt die exakte Lösung [Gl. (34)]. Die Näherung für kleine Abstände wird mit $F \propto \varepsilon^{-1/2}$ durch die Scheibe/Scheibe-Wechselwirkung [Gl. (35)] im Grenzfall $R_1 \rightarrow \infty$ beschrieben. Für große Abstände gilt das Gesetz für die Punktdipol/Halbebene- Wechselwirkung $F \propto (\varepsilon+1)^{-2}$ Gl. (36), Dipolabstand: $D+R$.

[Gl. (19)] ist 0,1pN, die zu Dipolkräften in der Größenordnung einiger pN führt. Je nach Vorzeichen von $(V_1 - V_M)(V_2 - V_M)$ wird $\tilde{\mu}^2$ negativ oder positiv bzw. die Kraft attraktiv oder repulsiv. Mit der optischen Pinzette (Kraft einiger pN, Abschnitt II.1.2) können Experimente zur Bestimmung dieser Wechselwirkung durchgeführt werden.

IV.3.2 Zwei kreisförmige Domänen

Im Idealfall einer Monolage im thermodynamischen Gleichgewicht werden Domänen mit gleichen Radien R (Abschnitt V.5) beobachtet. Die dipolare Kraft zwischen zwei kreisförmigen Domänen mit beliebigen Radien kann für den Spezialfall kleiner Abstände analytisch angegeben werden (Anhang VII.2.2). Diese Beziehung vereinfacht sich bei gleichen Radien zu:

$$F(\varepsilon \ll 1) = \frac{2\pi\tilde{\mu}^2}{\sqrt{\varepsilon}}. \quad \text{Gl. (37)}$$

Für große Abstände kann die Kraft zwischen zwei Punktdipolen, die sich in den Mittelpunkten der Domänen befinden und damit den Abstand $D+2R$ besitzen, verwendet werden:

$$F(\varepsilon \gg 1) = \frac{3\pi^2 \tilde{\mu}^2}{(2+\varepsilon)^4} \approx \frac{3\pi^2 \tilde{\mu}^2}{\varepsilon^4}. \quad \text{Gl. (38)}$$

Für beliebige Werte von ε kann die Kraft mit Hilfe der Wechselwirkungsenergie zweier Scheiben [Gl. (210), Anhang VII.2.3] nur numerisch berechnet werden. Abbildung 13 zeigt die normierte Kraft als Funktion von ε über sechs Größenordnungen (beide Achsen mit logarithmischer Skala). Ähnlich wie bei der Scheibe/Halbebene- Wechselwirkung gibt im experimentell relevanten Bereich ($0,01 \leq \varepsilon \leq 10$) keine der beiden Näherungen (gestrichelte Graphen) die Wechselwirkung (durchgezogener Graph) befriedigend wieder. Damit können quantitative Aussagen aus Relaxationsexperimenten (nächster Abschnitt), die auf dipolarer Wechselwirkung als rücktreibende Kraft beruhen, nur durch Benutzung der allgemein gültigen Beziehungen erhalten werden.

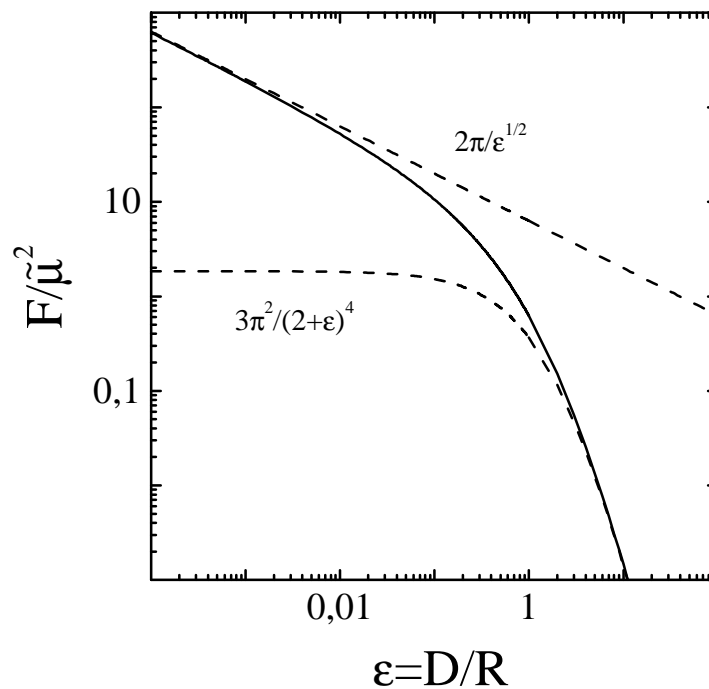


Abbildung 13

Kraft zwischen zwei Dipolscheiben mit gleichem Radius. Die durchgezogene Linie stellt die exakte Lösung [numerische Berechnung mit Gl. (210)] dar. Die Näherung für kleine Abstände kann durch die Scheibe/Scheibe-Wechselwirkung [Gl. (37)] mit $F \propto \varepsilon^{-1/2}$ analytisch beschrieben werden. Für große Abstände gilt das Gesetz der Punktdipol/Punktdipol- Wechselwirkung [Gl. (38)] mit $F \propto \varepsilon^{-4}$ (Dipol/Dipol- Abstand: $D+2R$).

IV.4 Beweglichkeit kreisförmiger Domänen

IV.4.1 Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden Relaxationskinetiken beschrieben, die durch eine Störung von Gleichgewichtsstrukturen mit der optischen Pinzette oder lokalem Heizen erzeugt wurden. Dabei wird eine Monolage im Phasenkoexistenzgebiet entweder mechanisch oder thermisch ins Nichtgleichgewicht gebracht und die Relaxation nach dem Ausschalten der Störung beobachtet. Die Kinetik wird durch das Gleichgewicht von dissipativer viskoser Kraft und dipolarer Wechselwirkungskraft beschrieben. Für LC- Domänen, die in der LE- Phase bewegt werden, gelten die Navier- Stokes- Gleichungen für inkompressible Flüssigkeiten [Gl. (26)-Gl. (29)]. Die Reibungskraft auf eine feste, kreisförmige und isolierte Domäne (vernachlässigbare hydrodynamische Domänenwechselwirkungen) wird durch Gl. (31), $F_\eta = -f\eta Rv$, wiedergegeben. Die elektrostatischen Wechselwirkungen Scheibe/Halbebene bzw. Scheibe/Scheibe wurden im vorhergehenden Abschnitt untersucht und können allgemein mit $F_{DD} = 4\pi\tilde{\mu}^2\xi(\varepsilon)$ behandelt werden. Die Funktion $\xi(\varepsilon)$ hängt von Form und Abstand der wechselwirkenden Dipolgebiete ab. Die Kräftebalance $F_\eta + F_{DD} = 0$ führt zu der Differentialgleichung:

$$\tilde{\tau}\dot{\varepsilon} = \xi(\varepsilon), \quad \tilde{\tau} = \frac{f\eta R^2}{4\pi\tilde{\mu}^2} \quad \text{Gl. (39)}$$

mit der Lösung

$$\int_0^{\varepsilon(t)} \frac{d\varepsilon}{\xi(\varepsilon)} = \frac{t - t_0}{\tilde{\tau}}, \quad \text{Gl. (40)}$$

wobei $\Delta t = t - t_0$ die Zeit vom/zum Kontakt beschreibt. Die Parameter t_0 und $\tilde{\tau}$ werden den Experimenten angepaßt. Für eine kreisförmige Domäne, die von einer Halbebene abgestoßen/angezogen wird [$\xi(\varepsilon) + 1 = (1 + \varepsilon)/\sqrt{2\varepsilon + \varepsilon^2}$, Gl. (34)], erhält man für beliebige Abstände (Anhang VII.3.1):

$$\frac{\Delta t}{\tilde{\tau}} = \frac{1}{3} \left[\varepsilon^3 + 3\varepsilon^2 + \sqrt{(\varepsilon^2 + 2\varepsilon)^3} \right]. \quad \text{Gl. (41)}$$

Bei großen Abständen gilt die Punktdipol/Halbebene- Wechselwirkung, wobei sich der Dipol im Mittelpunkt der Scheibe befindet und den Abstand $D+R$ von der Wand besitzt [Gl. (36)]:

$$\left. \frac{\Delta t}{\tilde{\tau}} \right|_{\varepsilon \gg 1} = \frac{2}{3} (1 + \varepsilon)^3 \approx \frac{2}{3} \varepsilon^3, \quad \text{Gl. (42)}$$

und für kleine Abstände der Scheibe von der Halbebene gilt mit Gl. (35):

$$\left. \frac{\Delta t}{\tilde{\tau}} \right|_{\varepsilon \ll 1} = \frac{\sqrt{8}}{3} \varepsilon^{\frac{3}{2}}. \quad \text{Gl. (43)}$$

In Abbildung 14 sind die Funktionen $\Delta t/\tilde{\tau}$ in Abhängigkeit von ε über sechs Größenordnungen dargestellt. Die allgemein gültige Kinetik [Gl. (41), durchgezogene Linie] wird bei experimentell relevanten Abständen nicht befriedigend durch die Näherungen [Gl. (42) und Gl. (43), gestrichelte Linien] beschrieben, und die Auswertung muß mit Gl. (41) erfolgen.

Zwei relaxierende Scheiben mit gleichem Radius bewegen sich mit der gleichen Geschwindigkeit $v = \frac{1}{2} dD/dt$ in entgegengesetzter Richtung auf der Verbindungsgeraden. Für die Relaxationskinetik erhält man bei kleinen Abständen:

$$\left. \frac{\Delta t}{\tilde{\tau}} \right|_{\varepsilon \ll 1} = \frac{2}{3} \varepsilon^{\frac{3}{2}}, \quad \text{Gl. (44)}$$

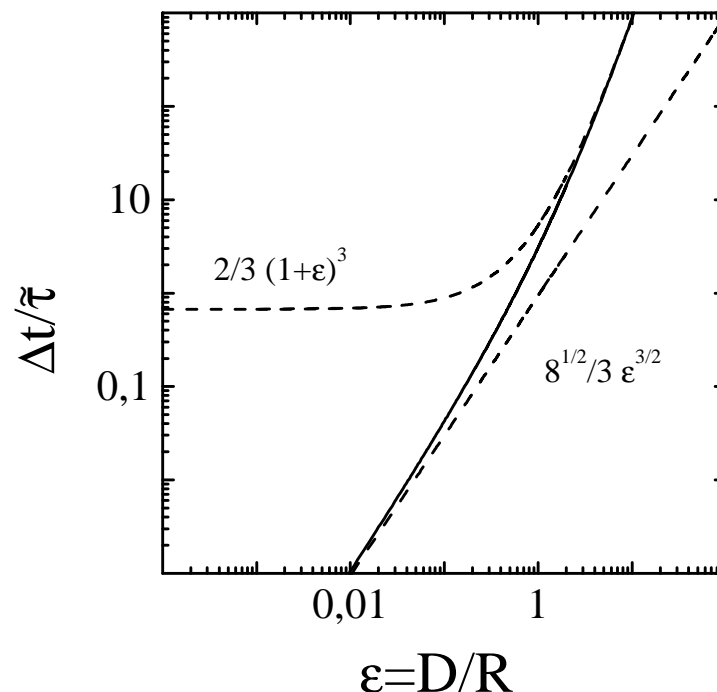


Abbildung 14

Relaxationskinetiken einer kreisförmigen Dipolscheibe, die mit einer dipolaren Halbebene wechselwirkt. Es wird angenommen, daß der Reibungskoeffizient f nicht von der Position der Domäne abhängt, d.h., hydrodynamische Wechselwirkungen mit der Halbebene werden vernachlässigt. Bei experimentell beobachtbarem ε ($0,1 \leq \varepsilon \leq 10$) weichen die Näherungslösungen für große und kleine ε [gestrichelte Graphen, Gl. (42) und Gl. (43)] von der exakten Lösungsfunktion [durchgezogene Linie, Gl. (41)] ab. Beide Achsen besitzen eine logarithmische Skala.

und für große Abstände (Punktdipol/Punktdipol- Wechselwirkung):

$$\left. \frac{\Delta t}{\bar{\tau}} \right|_{\varepsilon \gg 1} = \frac{2}{15\pi} (2 + \varepsilon)^5. \quad \text{Gl. (45)}$$

Die allgemeine Lösung (Abbildung 15, durchgezogene Linie) wird numerisch mit Gl. (40) und Gl. (210) $[\xi(\varepsilon)=1/(4\pi) \cdot \{dY(\varepsilon)/d\varepsilon\}]$ berechnet. In Abbildung 15 ist die Scheibe/Scheibe-Relaxationskinetik über sieben Größenordnungen dargestellt. Sie zeigt ein prinzipiell ähnliches Verhalten wie die Scheibe/Halbebene- Kinetik. Die Auswertung der Experimente muß mit der numerischen Lösung vorgenommen werden.

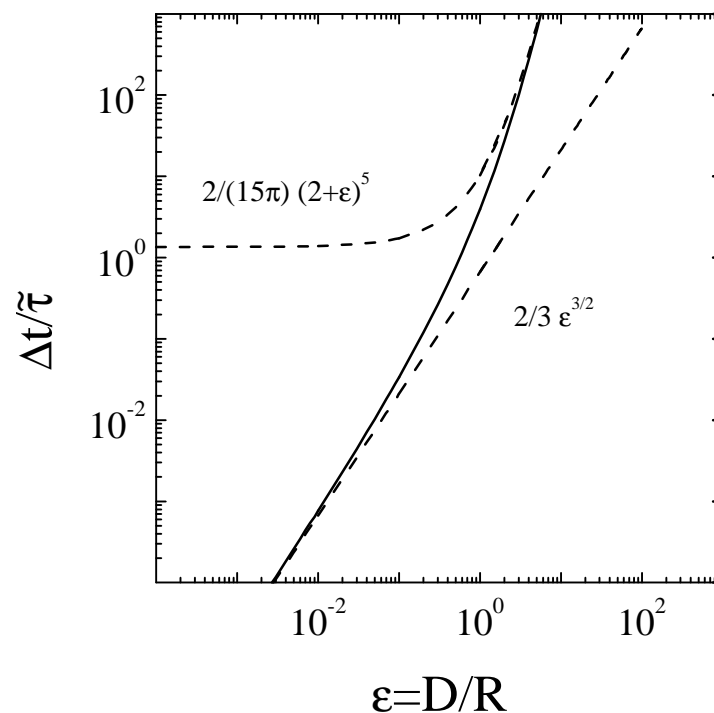


Abbildung 15

Relaxationskinetiken zweier kreisförmiger Dipolscheiben mit gleichem Radius und konstantem Reibungskoeffizient f . Die Näherungen für kleine und große Abstände [gestrichelte Linien, Gl. (44) und Gl. (45)] stimmen bei experimentell relevantem ε ($0,01 \leq \varepsilon \leq 10$) nicht vollständig mit der allgemeinen Lösung [durchgezogene Linie, numerisch mit Gl. (40) und Gl. (210) berechnet] überein. Beide Achsen besitzen eine logarithmische Skala.

IV.4.2 Relaxationsexperimente

Im folgenden werden Relaxationsexperimente in Monolagen aus Stearinsäuremethylester vorgestellt, in denen relaxierende Scheiben mit verschiedenen Aggregatzuständen (gasförmig, flüssig expandiert und flüssig kondensiert), mit unterschiedlichen Radien und auf verschiedenartig viskosen Subphasen präpariert werden. Prinzipiell gibt es für diese Experimente die Möglichkeit der mechanischen und der thermischen Präparation.

Im LE/LC- Phasenkoexistenzgebiet ($\vartheta=35^{\circ}\text{C}$) kann die lokale Heizung (Abschnitt II.1.3) zum Schmelzen eines lokalen Bereiches einer LC- Halbebene eingesetzt werden. Nach dem Ausschalten der Heizung kann eine LC- Domäne nahe der Halbebene nukleieren, deren dipolare Abstoßungskinetik anschließend studiert wird (Abbildung 16). Die Temperaturrelaxationen werden in Abschnitt II.1.3 diskutiert. Im G/LE/LC- Tripelgebiet von Stearinsäuremethylester ($\vartheta=25^{\circ}\text{C}$) werden durch lokales Heizen stabile Gasblasen erzeugt, an denen je nach Größe ein unterschiedliches Relaxationsverhalten beobachtet wird. Bei hoher Laserleistung ($P\geq 500\text{mW}$) wird ein Dilatationsfluß in der Grenzfläche (Abschnitt II.1.3) ausgelöst, der eine große Gasblase ($R\geq 100\mu\text{m}$) bildet. Nach dem Ausschalten der Heizung schrumpft die Blase nur geringfügig. Von den G- Phasengrenzen lösen sich Gebiete mit höherer Dipoldichte aufgrund dipolarer Abstoßung ab und treiben ins Zentrum der Gasblase (Abbildung 17, Abbildung 18).

Bei geringer Heizleistung ($P\leq 200\text{mW}$) bilden sich in der LE- Phase kleine, auch nach dem Ausschalten der Heizung stabile Gasblasen im Fokus des Lasers. Sie wechselwirken als Ganzes mit einem dipolaren Bereich der Monolage und werden von einer LC- Halbebene angezogen (Abbildung 19).

Zur mechanischen Manipulation wird die Monolage wie in Abschnitt II.1.2 beschrieben vorbereitet. In Abbildung 20 ist die Präparation einer Scheibe/Scheibe- Relaxationskinetik im LE/LC- Phasenkoexistenzgebiet ($\vartheta=35^{\circ}\text{C}$) zu beobachten. An der linken Seite der LC- Domäne 1 ($R_1=12\mu\text{m}$) befindet sich die Kugel, die mit der optischen Pinzette festgehalten wird ($t=-3,3\text{s}$). Die Monolage unterliegt einer kleinen Drift von $v\approx 9\mu\text{m/s}$, und eine benachbarte LC- Domäne ($R_2=10\mu\text{m}$) nähert sich der fixierten. Bei sehr kleinen Domänenabständen wird die optische Pinzette ausgeschaltet ($t\approx 0$), und die Relaxationskinetik kann beobachtet werden ($t=1,3\text{s}$ und $t=4,1\text{s}$). Die Auswertung wird mit dem mittleren Radius beider Domänen $\bar{R}=11\mu\text{m}$ durchgeführt. In allen Experimenten bezeichnet die Zeit $t=0$ den extrapolierten Beginn (Ende) der Relaxation, bei der der Abstand verschwindet ($D=0$). Um die Abhängigkeit des

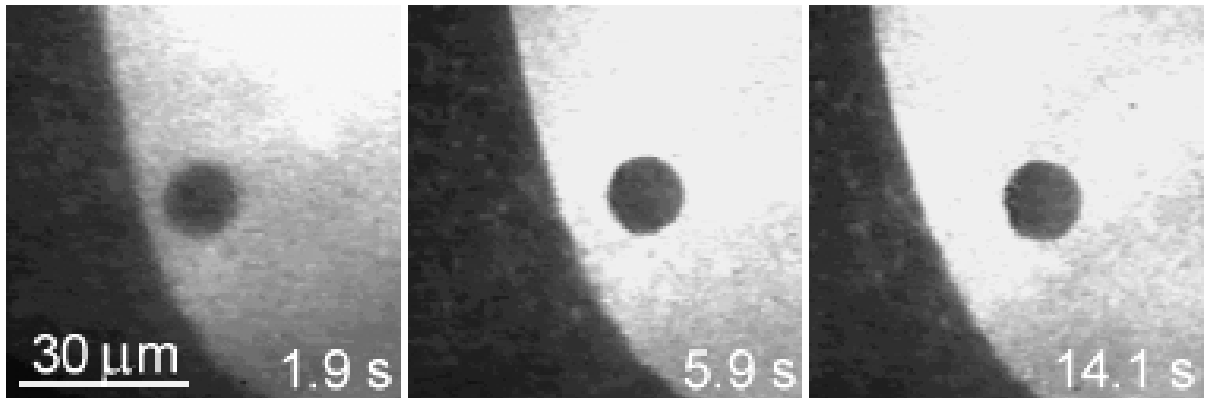


Abbildung 16

Abstoßungskinetik einer LC- Scheibe ($R=7\mu\text{m}$, dunkel) von einer LC- Halbebene (dunkel) in LE- Umgebung (hell). Durch lokales Heizen (Abschnitt II.1.3) der Stearinsäuremethylester- Monolage ($\vartheta=35^\circ\text{C}$) wird ein Teil der LC- Halbebene geschmolzen. Nach dem Ausschalten der Heizung ($t=0\text{s}$) nukleiert die LC- Domäne nahe der LC- Halbebene, deren dipolare Abstoßungskinetik auf diese Weise beobachtet werden kann. Mit $\Delta V_{LE/LC}=(0,38\pm 0,04)\text{V}$ (Abschnitt III.2.1) und $\eta(\text{H}_2\text{O}$ bei $35^\circ\text{C})^{22}=0,725\text{mNs/m}^2$ erhält man für den Reibungskoeffizienten $f=50\pm 30$ [Gl. (46)]. Die mit der Kelvinmethode erhaltenen Oberflächenpotentialdifferenzen weichen jedoch von den lokal vorherrschenden ab, da sich die Dipoldichten der koexistierenden Phasen während des Übergangs ändern. Mit $f=8$ ergibt sich aus dem Relaxationsexperiment die lokale Oberflächenpotentialdifferenz $\Delta V_{LE/LC}=(0,18\pm 0,05)\text{V}$.

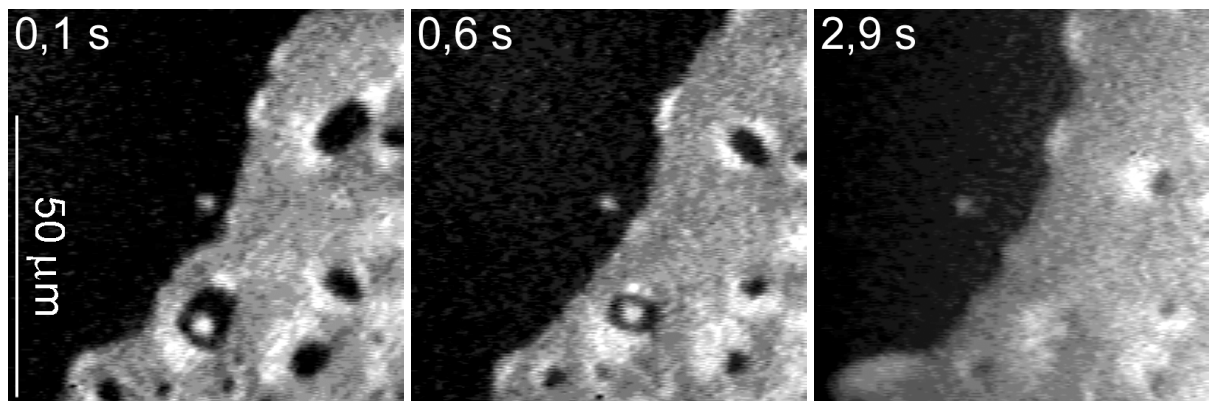


Abbildung 17

Abstoßungskinetik einer LC- Scheibe (Bildmitte, hell, $R=1\mu\text{m}$) von einer LC- Halbebene (hell) in einer G- Blase (dunkel). Durch lokales Heizen der Stearinsäuremethylester- Monolage ($\vartheta=25^\circ\text{C}$) wird eine sehr große, stabile Gasblase im Zentrum des Laserfokus erzeugt. Nach dem Ausschalten der Heizung wird die Wärme sehr schnell ($\tau\approx 0,1\text{s}$) durch die Subphase abgeleitet, so daß der Relaxationsprozeß des Systems ($\tau=10\text{s}$) nicht durch Temperaturgradienten beeinflusst wird. Mit der Oberflächenpotentialdifferenz $\Delta V=(0,41\pm 0,06)\text{V}$ (Abschnitt III.2.2.1) und der Subphasenviskosität $\eta(\text{H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C})^{22}=0,89\text{mNs/m}^2$ erhält man für den Reibungskoeffizienten der Scheibe den Wert $f=11\pm 8$.

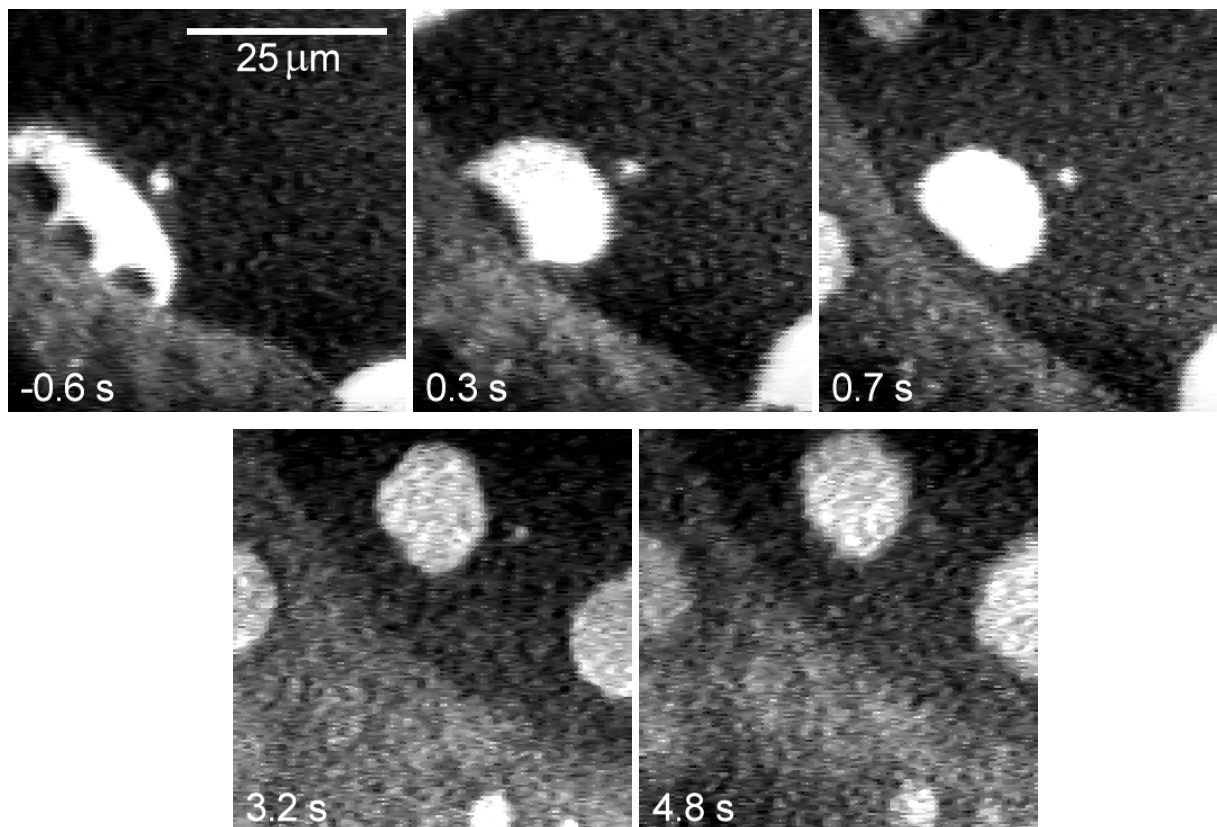


Abbildung 18

Entnetzung und Abstoßung einer LE- Domäne ($R_{LE}=6\mu\text{m}$, hell) von einer LC- Halbebene (grau) in einer G- Blase (dunkel). Durch lokales Heizen der Stearinsäuremethylester- Monolage ($\vartheta=25^\circ\text{C}$) wird eine große Gasblase ($R=50\mu\text{m}$) in LC- Umgebung erzeugt. Nach dem Ausschalten der Heizung entnetzt ein LE- Gebiet von der LC- Phasengrenze [$t=(-0,6-0,7)\text{s}$]. Das entnetzte Gebiet wird von der LC- Halbebene abgestoßen und nimmt eine Kreisform an [$t=(0,7-4,8)\text{s}$]. Mit dieser Präparation können auch “hängende Tropfen” erzeugt werden, deren Formanalyse die Bestimmung von Dipoldichten und Linienspannungen zuläßt (Abschnitt V.4). Die Zeit $t=0\text{s}$ markiert den extrapolierten Beginn der Relaxation der LE- Scheibe. Mit den Oberflächenpotentialdifferenzen $\Delta V_{LE/LC}\approx 0,27\text{V}$, $\Delta V_{LE/G}\approx 0,135\text{V}$ (Abschnitt III.2.2.1) und $\eta(\text{H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C})^{22}=0,89\text{mNs/m}^2$ erhält man für den Reibungskoeffizienten f der Scheibe den Wert $f=8\pm 7$ [Gl. (46)].

Reibungskoeffizienten von der Subphasenviskosität zu untersuchen, wurden Experimente mit glyzerinhaltiger Subphase ($\eta=8,8\text{mNs/m}^2$ und $\eta=66\text{mNs/m}^2$ bei $\vartheta=25^\circ\text{C}$) durchgeführt. Auch bei einer Veränderung der Subphasenviskosität um zwei Größenordnungen erhält man den Reibungskoeffizienten $f\approx 8$ unabhängig von der Glycerinkonzentration (Tabelle 3). In Abbildung 21 ist die Anpassung der vorgestellten Relaxationsexperimente an die theoretische Scheibe/Halbebene- Kinetik [Gl. (41), durchgezogene Linie, untere x- Achse] bzw. Scheibe/Scheibe- Kinetik [numerisch mit Gl. (40) und Gl. (210), gestrichelte Linie, obere

x-Achse] doppelt logarithmisch über vier Größenordnungen dargestellt. Bei einigen Kurven kann man andeutungsweise eine Änderung des Potenzgesetzes der Relaxationszeit (bei $\varepsilon \approx 1$) beobachten, die den Übergang vom Relaxationsgesetz für kleine Abstände [Gl. (43), Gl. (44)] zur Punktdipolabhängigkeit [Gl. (42), Gl. (45)] beschreibt. Die Fitparameter $\tilde{\tau}$ sind in Tabelle 3 zu finden. Aus $\tilde{\tau}$ kann mit den Oberflächenpotentialdifferenzen der koexistierenden Phasen (Abschnitt III.2), der Subphasenviskosität und dem Radius der Reibungskoeffizient f der Scheibe berechnet werden [Gl. (19), Gl. (39)]:

$$f = \frac{2\varepsilon_0 \tilde{\tau}}{\eta R^2} \Delta V_1 \Delta V_2. \quad \text{Gl. (46)}$$

Die Reibungskoeffizienten aller Experimente sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

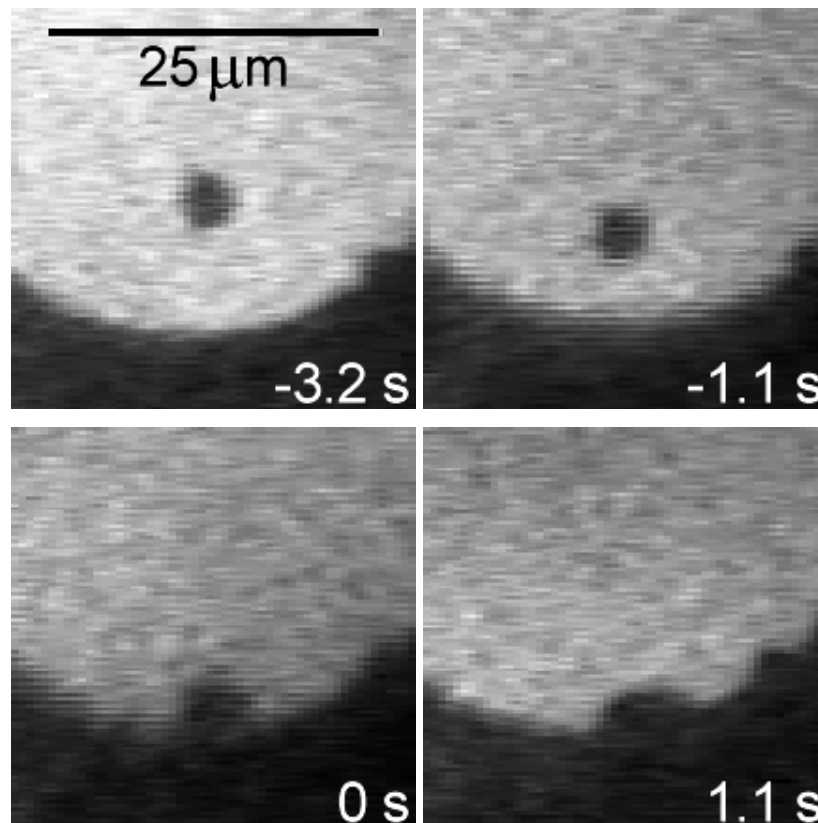


Abbildung 19

Eine stabile G- Blase mit dem Radius $R=2\mu\text{m}$ (dunkel) wird mit Hilfe der lokalen Heizung innerhalb der LE- Phase (hell) erzeugt und von einer LC- Halbebene (dunkel) angezogen (Stearinsäuremethylester, $\vartheta=25^\circ\text{C}$). Nach dem Auftreffen der G- Blase benetzt diese die LC- Phasengrenze, bis ein Gleichgewichtskontaktwinkel von 110° erreicht wird. Mit den Oberflächenpotentialdifferenzen $\Delta V_{LE/LC} \approx 0,27\text{V}$, $\Delta V_{LE/G} \approx 0,135\text{V}$ (Abschnitt III.2.2.1) und $\eta(\text{H}_2\text{O}$ bei $25^\circ\text{C})^{22} = 0,89 \text{ mNs/m}^2$ erhält man für den Reibungskoeffizienten der Gasscheibe den Wert $f=9\pm 8$ [Gl. (46)].

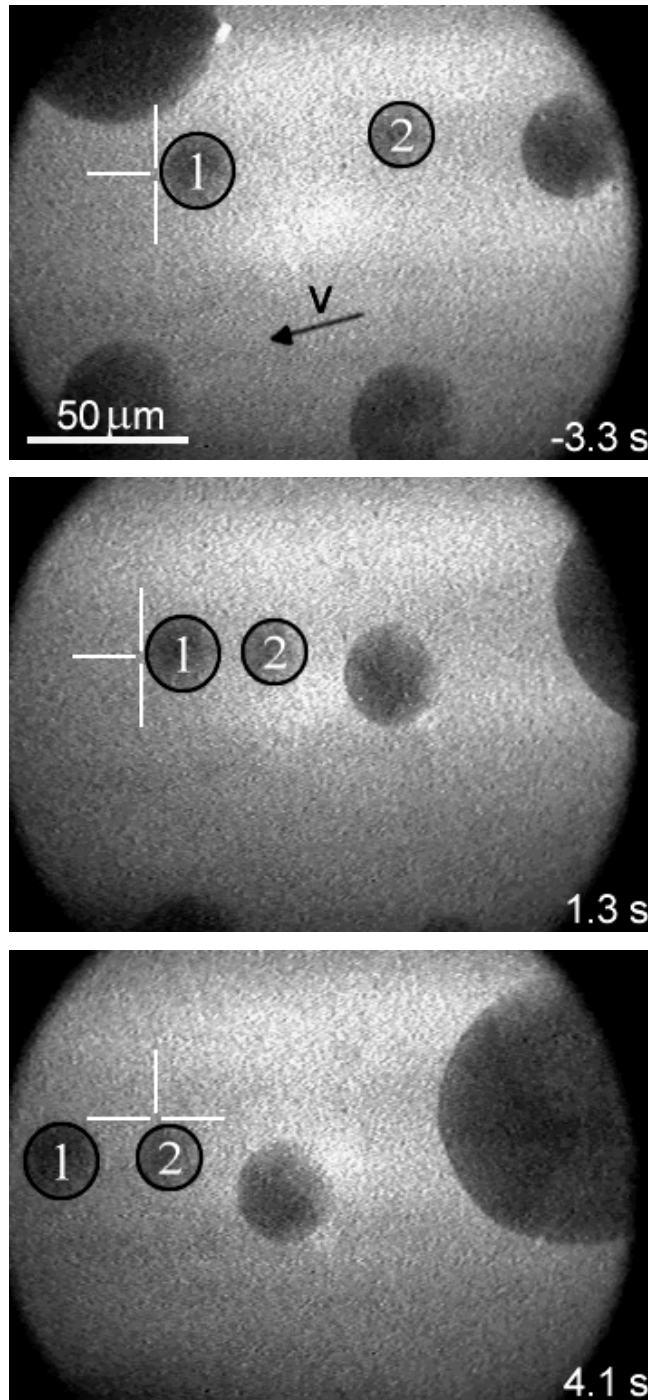


Abbildung 20

Zusammentreffen und Auseinanderdriften zweier in der LE- Phase (hell) eingebetteter LC- Domänen (dunkel, Stearinsäuremethylester, $\vartheta=35^{\circ}\text{C}$). Die Domäne 1 wird mit der optischen Pinzette über eine an ihr adsorbierte Glaskugel fixiert ($t=-3,3\text{s}$, weißes Kreuz). Die Monolage unterliegt einer schwachen Drift mit der Geschwindigkeit $v\approx 9\ \mu\text{m/s}$, und die Domäne 2 nähert sich der Domäne 1. Zur Zeit $t=0\text{s}$ wird die optische Pinzette ausgeschaltet und die Abstoßungskinetik beider Domänen aufgrund der Dipol- Dipol- Wechselwirkung beobachtet ($t=1,3\text{s}$ und $t=4,1\text{s}$). Mit $\Delta V_{\text{LE/LC}}=(0,38\pm 0,04)\text{V}$ (Abschnitt III.2.1) und $\eta(\text{H}_2\text{O}$ bei $35^{\circ}\text{C})^{22}=0,725\ \text{mNs/m}^2$ erhält man durch Gl. (46) den Reibungskoeffizienten $f=23\pm 6$ (siehe auch Kommentar Abbildung 16).

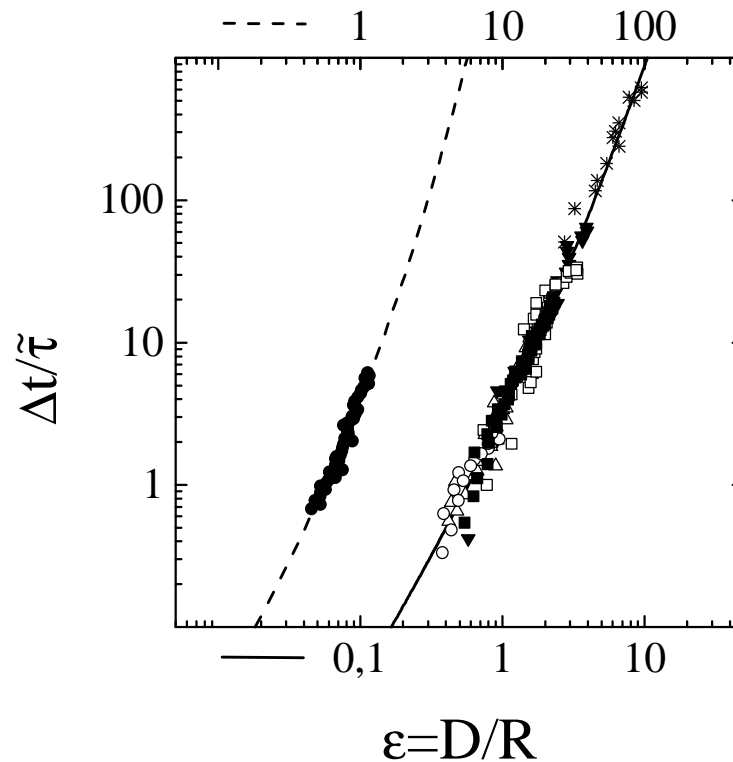


Abbildung 21

Anpassungen der Relaxationszeiten in Abhängigkeit vom Verhältnis des Abstandes zum Radius der Scheibe $\varepsilon=D/R$ (beide Achsen mit logarithmischer Skala):

- - - Theoretische Scheibe/Scheibe- Kinetik [numerisch mit Gl. (40) und Gl. (210) berechnet, obere x- Achse]
- Theoretische Scheibe/Halbebene- Kinetik [nach Gl. (41), untere x- Achse]
- * LC- Scheibe/LC- Halbebene in LE (Abbildung 16, untere x- Achse)
- è LC- Scheibe/LC- Scheibe in LE (Abbildung 20, obere x- Achse)
- â LC- Scheibe/LC- Halbebene in G (Abbildung 17, untere x- Achse)
- ó LE- Scheibe/ LC- Halbebene in G (Abbildung 18, untere x- Achse)
- ô G- Scheibe/ LC- Halbebene in LE (Abbildung 19, untere x- Achse)
- é LC- Scheibe in LE vor LC- Halbebene ($\eta=8,8 \text{ mNs/m}^2$, untere x- Achse, ohne Abbildung)
- ã LC- Scheibe in LE vor LC- Halbebene ($\eta=66 \text{ mNs/m}^2$, untere x- Achse, ohne Abbildung)

Bei bekanntem f kann man aus den Relaxationsexperimenten die lokale vorherrschende Oberflächenpotentialdifferenz bestimmen.

Die Relaxationsexperimente ergeben:

1)

Der experimentell bestimmte Reibungskoeffizient f hängt weder vom Radius der Scheibe noch von der Viskosität der Subphase und nicht wesentlich vom Aggregatzustand des Scheibenmaterials ab. Er liegt in der Größenordnung von $f=8$ [Abschnitt IV.2, Gl. (31), $B \ll 1$, feste

Art {S.: Scheibe, W.: Wand, (Abb. Nr.)}	$\tilde{\tau}$ [s]	DV ₁ , DV ₂ [V] III.2, V.4 ⁽⁴⁶⁾	h ²² [mNs/m ²]	R [mm]	f Gl. (46)
LC- S./LC- S. in LE, (20)	0,8±0,1	(0,38±0,04)*	0,725 (H ₂ O)	11±0,5	(23±6)*
LE- S./LC- W. in LE, (16)	0,7±0,1	(0,38±0,04)*	0,725 (H ₂ O)	7±0,5	(50±30)*
LE- S./LC- W. in G, (18)	0,4±0,1	0,27±0,05 0,135±0,03	0,893 (H ₂ O)	6±0,5	8±7
LC- S./LC- W. in G, (17)	(5,5±1,5)·10 ⁻³	0,41±0,06	0,893 (H ₂ O)	1,3±0,5	11±8
G- S./LC- W. in LE, (19)	(-48±10)·10 ⁻³	0,27±0,05 0,135±0,03	0,893 (H ₂ O)	2±0,5	9±8
LC- S. /LC- W. in LE	7,5±2	0,27±0,03	8,8 (c _{Gly} =0,6)	11±0,5	9±6
LC- S./LC- W. in LE	1,9±0,3	0,21±0,04	66 (c _{Gly} =0,8)	2±0,5	6±5

Tabelle 3

Reibungskoeffizienten kreisförmiger Scheiben mit unterschiedlichen Aggregatzuständen und Umgebungen auf verschieden viskosen Subphasen mit den relevanten Materialparametern, die mit Gl. (46) berechnet wurden. Die theoretischen Vergleichswerte von f werden in Abschnitt IV.2 diskutiert.

*siehe Abschnitt 1) und 3).

Scheibe in inkompressibler Monolage (LE)] oder von $f=16/3$ [$B \ll 1$, feste Scheibe in kompressibler Monolage (G)]. Die Oberflächenscherviskosität der LE- Phase ist vernachlässigbar klein, und die Dissipation erfolgt hauptsächlich in der unterliegenden Subphase. Diese Beobachtungen stimmen mit den Resultaten von Klingler^{63,64} und Heckl⁵³ überein, die ebenfalls die Dominanz der Subphasenreibung bei einer Domänenbewegung in LE- Umgebung beobachteten. Ausnahmen sind die beiden Experimente im LC/LE- Phasenkoexistenzgebiet auf reinem Wasser (in Tabelle 3 markiert mit *). Die hier bestimmten Reibungskoeffizienten ($f=23$, $f=50$) würden mit Gl. (31) zu großen Boussinesqzahlen B und zu einer Dominanz der Oberflächenscherviskosität ($\eta_s \approx 20 \text{ nNs/m}$) bei der Dissipation führen. Da in den Experimenten die zweidimensionale Lubrikationskraft [abgeschätzt mit $\eta_s \approx 20 \text{ nNs/m}$ in Gl. (33)] für Domänenrandabstände $D \geq 1 \mu\text{m}$ nicht beobachtet wird, ist anzunehmen, daß die Kelvinmethode für dieses System mittlere Oberflächenpotentialdifferenzen liefert, die erheblich von den lokal vorherrschenden abweichen [siehe 3) und Abschnitt III.2.1]. Diese Vermutung wird durch Messungen des Verhältnisses vom Rotations²³- zum Translations- Reibungskoeffizienten kreis-

förmiger Domänen am gleichen System⁶⁵ bestätigt, die eindeutig zeigen, daß die Reibung subphasendominiert ($B \ll 1$) ist und der Reibungskoeffizient den Wert $f=8$ annimmt.

2)

Die Relaxation kann durch den Reibungskoeffizienten einer isolierten Scheibe beschrieben werden. Der Reibungskoeffizient hängt im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\Delta f/f \approx 1$) nicht vom Abstand der Scheibe zum wechselwirkenden Dipolgebiet ab. Deshalb liegt die hydrodynamische Paar- Wechselwirkung der benachbarten Domänen höchstens in der Größenordnung der Zugkraft (für $D \geq 1 \mu\text{m}$). Dieser experimentelle Befund könnte theoretische Betrachtungen zur effektiven Scherviskosität zweidimensionaler, kolloidaler Systeme in Langmuir- Monolagen vereinfachen.

3)

Die Zeitkonstante der Relaxation $\tilde{\tau}$ hängt von den lokalen Oberflächenpotentialdifferenzen der beteiligten Monolagenphasen ab und kann bei bekanntem Reibungskoeffizienten zu deren Bestimmung genutzt werden [Gl. (46)]. Die makroskopisch bestimmten Oberflächenpotentiale (Millimeter- Längenskala) stimmen mit den lokalen Oberflächenpotentialen (Mikrometer- Längenskala) in den Fällen überein, in denen auch die Kelvin- Methode eine Konstanz der Dipoldichte während der Umwandlung beschreibt (Abschnitt III.2). Diese Beobachtung deckt sich mit den Resultaten von Benvegnu⁴⁷ und McConnell⁴⁸. Eine Ausnahme stellt das LC/LE- Phasenkoexistenzgebiet von Stearinsäuremethylester auf reinem Wasser dar. Das System zeigt eine Änderung der LE(LC)- Dipoldichte während der Phasenumwandlung, die lokale Oberflächenpotentialdifferenz stimmt nicht mit der makroskopisch gemessenen Oberflächenpotentialdifferenz [$\Delta V = (0,38 \pm 0,04)\text{V}$, in Tabelle 3 markiert mit *] überein, und die Reibungskoeffizienten nehmen hohe Werte an. Mit $f=8$ [siehe Abschnitt 1)] erhält man aus diesen Relaxationen mit Gl. (46) die lokale Oberflächenpotentialdifferenz $\Delta V_{\text{LC/LE}} = (0,18 \pm 0,05)\text{V}$.

4)

Da die experimentell ermittelten Reibungskoeffizienten mit den theoretisch postulierten Werten gut übereinstimmen, werden die Abschirmungseffekte der Subphase korrekt durch Gl. (18) beschrieben. Die Gültigkeit dieser Gleichung vereinfacht beträchtlich die Charakterisierung der Dipolwechselwirkung.

IV.5 Instabilitäten in kolloidalen Systemen

Die Struktur dreidimensionaler Suspensionen wird durch die Wechselwirkungen der Kolloidteilchen bestimmt. Dabei führen die attraktiven Dispersionskräfte zur Aggregation, wenn nicht die repulsiven Kräfte (elektrostatische Kräfte, Polymer- Polymer- Abstoßungskräfte, hydrodynamische Kräfte) hinreichend stark entgegen wirken und das Kolloid stabilisieren. Die einzelnen Beiträge skalieren unterschiedlich mit den experimentellen Parametern (z.B. Kolloidgröße, Volumenanteil, Oberflächenladung usw.). Mit den dimensionslosen Reynolds-, Stokes-, Pecet-, Sedimentations-, Attraktions- und Repulsionszahlen können die Eigenschaften des kolloidalen Systems beschrieben werden⁶⁶. Die makroskopische Viskosität kolloidaler Systeme nimmt mit dem Volumenanteil der Teilchen stark zu, und man beobachtet eine Abhängigkeit von der Scherrate (Scherverdünnung). Dieses nicht-Newtonsche Verhalten hängt mit einer Zerstörung der Gleichgewichtsstruktur des Systems bei hohen Scherraten zusammen.

Mit dem „Kanalflußexperiment“ kann die Abhängigkeit des Flußprofils von der effektiven Oberflächenscherviskosität des quasi- zweidimensionalen Kolloids untersucht werden, wobei die LC- Domänen im LE/LC- Phasenkoexistenzgebiet als Kolloidteilchen betrachtet werden. Bei geringer Dichte der Domänen wurde von Schwartz⁵⁵ ein Oberflächenflußprofil beobachtet, zu dem die Dominanz der Subphasenreibung führt. Die große Empfindlichkeit der optischen Pinzette für (effektive) Oberflächenscherviskositäten erlaubt eine quantitative Analyse solcher zweidimensionaler, kolloidaler Systeme. Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß bei Abständen $D \geq 1 \mu\text{m}$ die hydrodynamische Paar- Wechselwirkung zwischen LC- Domänen im LE/LC- Phasenkoexistenzgebiet im Vergleich zur Zugkraft vernachlässigt werden kann. Zusätzlich werden die makroskopischen Kolloideigenschaften auch von den elektrostatischen (Abschnitt V.5) und sterischen Domänen- Wechselwirkungen beeinflusst. Erste Untersuchungen ergaben, daß die Mobilität der Domänen bei hohen Flächenanteilen der LC- Phase um 3 Größenordnungen kleiner ist als die isolierter Domänen. Im folgenden werden Experimente vorgestellt, bei denen die Domänen im LE/LC- Phasenkoexistenzgebiet eine Sternform besitzen und die daher gut geeignet sind, die Einflüsse der sterischen Wechselwirkung zu untersuchen. Abbildung 22 zeigt die mechanische Manipulation einer Bis[8-(1,2-Dipalmitoyl-sn-Glycero-3-Phosphoryl)-3,6-Dioxaocetyl]Disulfid ("Thiolipid")⁶⁷ Langmuir- Monolage. Trifft eine mit der optischen Pinzette gefangene Kugel auf den Arm eines Sterns, dann kann der Stern zum Rotieren gebracht werden. Damit ist es prinzipiell möglich, Zahnräder aus 10^9 Molekülen (ein Femtoliter)

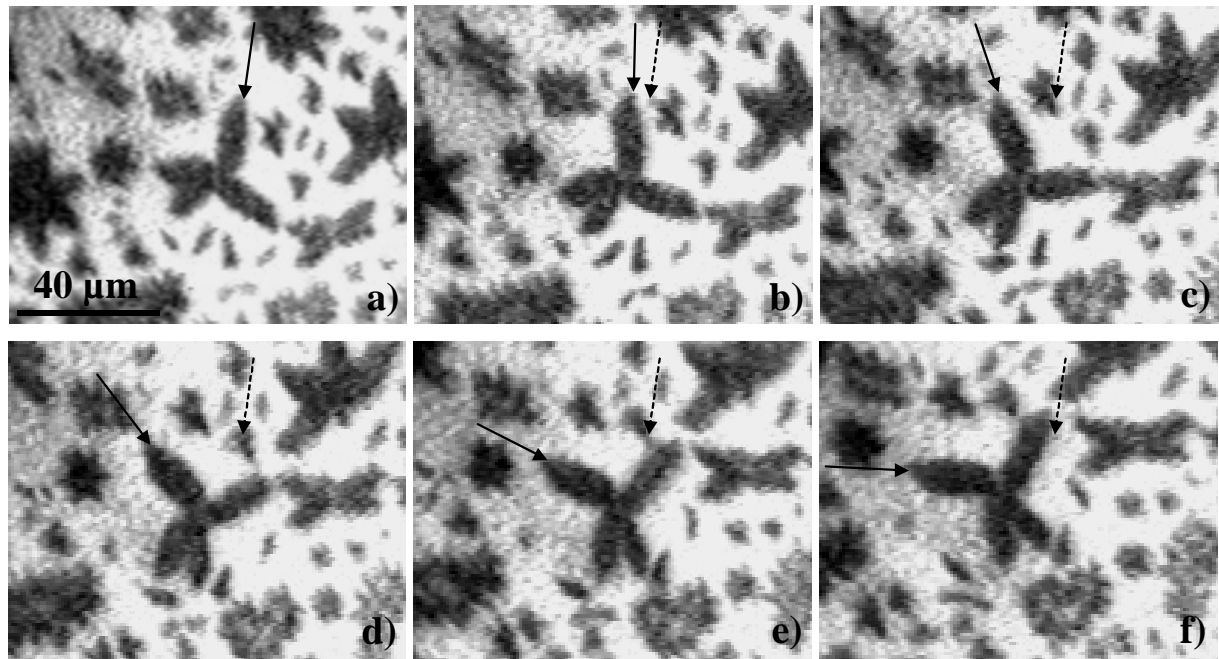


Abbildung 22

Stadien der Rotation [a)-f)] einer kondensierten, sternförmigen Domäne in flüssig- expandierter Umgebung unter Benutzung der optischen Pinzette. Die Monolage fließt von links nach rechts um eine fixierte Kugel, die auf einen Sternarm trifft. Der gestrichelte Pfeil markiert die ursprüngliche Position des bewegten Sternarms.

herzustellen. Bei kleinen Flächenanteilen der kondensierten Phase besitzen die Sterne große Abstände und berühren sich nicht. Aus der Beobachtung der Trajektorien einiger Domänen geht hervor, daß das Flußprofil um eine mit der optischen Pinzette fixierte Glaskugel laminar (Abbildung 23, a) ist. Eine Störung des Flußprofiles der Domänen um die Kugel ist bis zu Abständen von ungefähr $20\mu\text{m}$ sichtbar. Fortschreitende Kompression der Monolage bedingt dichter gepackte, kondensierte Sterne mit hexagonaler Ordnung (Abbildung 24, a). Die einzelnen Sterne berühren sich nach wie vor nicht, da sich benachbarte Domänen durch Dipol-Dipolwechselwirkung abstoßen. Fließt die Monolage jetzt um eine fixierte Kugel, dann bilden sich in der Nähe der Kugel Ketten verzahnter Sterne aus (Abbildung 24, b, ein Beispiel ist weiß markiert). Die ursprünglich hexagonale Struktur ist gestört und das Flußprofil um die fixierte Kugel nicht mehr laminar, obwohl die Reynoldszahl des Systems klein ist ($Re < 10^{-3}$). Insbesondere können sich die Trajektorien benachbarter Domänen schneiden, wenn sie miteinander verzahnen, umeinander rotieren und die Position austauschen (Abbildung 23, b, durchgezogene Trajektorien). Die Verzahnung führt zu langreichweitigen, sterischen Wechselwirkungen, die die effektive Viskosität der Monolage erhöhen. Die Störung des Flusses der Domänen um die fixierte Kugel ist bis zu Abständen von der Kugel $>100\mu\text{m}$ sichtbar. Aus

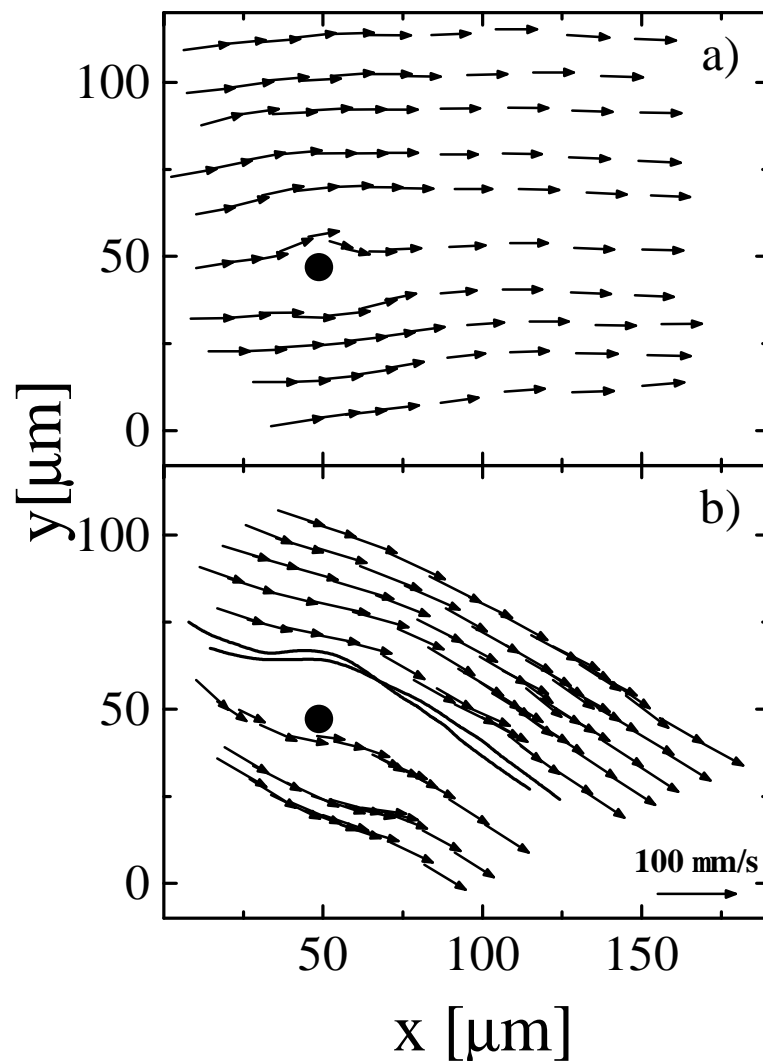


Abbildung 23

Flußprofile einer Thiolipid-Monolage; a) unterhalb, b) oberhalb des kritischen Flächenanteils der kondensierten Phase Φ_k . Die Monolage umströmt eine fixierte Kugel (schwarzer Kreis) mit einer Geschwindigkeit $v_\infty = (30 \pm 5) \mu\text{m/s}$ weit entfernt von der Kugel. Nur bei Flächenanteilen kleiner als Φ_k wird laminarer Fluß beobachtet, für größere Flächenanteile führt eine Verzahnung der Sterne (Abbildung 24b) zu langreichweitigen sterischen Wechselwirkungen. Benachbarte Domänen können dabei ihre Plätze tauschen (durchgezogene Trajektorien).

den Experimenten läßt sich für die Flußgeschwindigkeit $v_\infty = (30 \pm 5) \mu\text{m/s}$ (weit entfernt von der Pinzettenposition) der kritische Flächenanteil der kondensierten Phase $\Phi_k(v_\infty) = (30 \pm 5)\%$ bestimmen. Für Flächenanteile kleiner als Φ_k wird fast immer laminarer Fluß beobachtet, während für Flächenanteile größer als Φ_k eine regelmäßige, starke Verzahnung auftritt. In dreidimensionalen, dichten, kolloidalen Systemen ist bekannt, daß Scherfluß ebenfalls chaotische Trajektorien einzelner Kolloide erzeugt, was zu einer Reduktion der Dichte der Teilchen innerhalb der Scherzone führt⁶⁸. Es ist zu erwarten, daß an kreisförmigen Domänen bei hohem

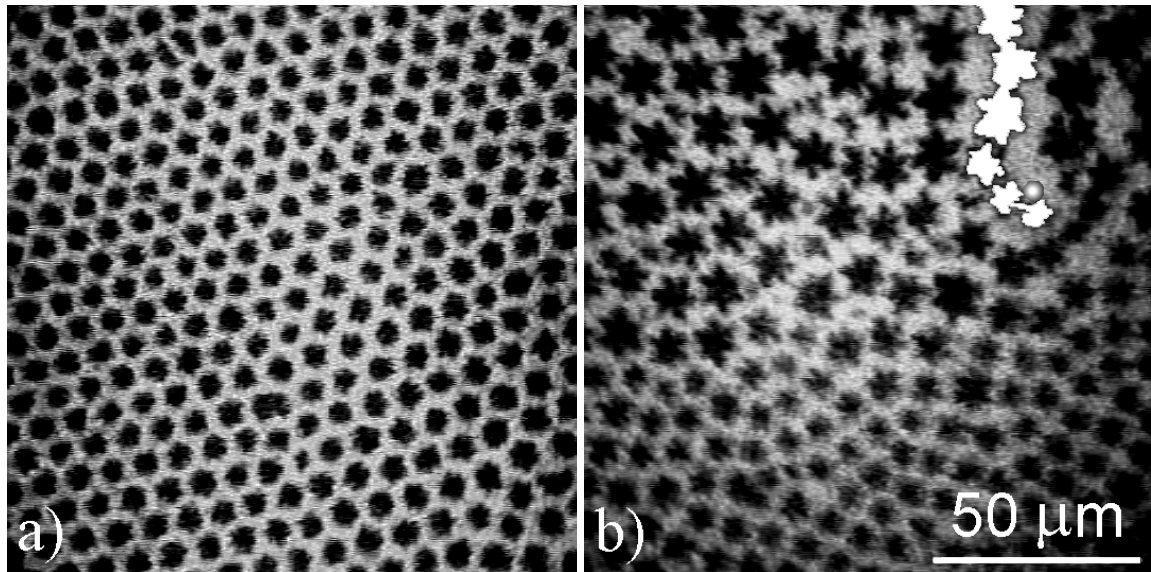


Abbildung 24

Strukturen im Phasenkoexistenzgebiet des Thiolipids: a) regelmäßige, hexagonale Anordnung von Sternen bei großen Flächenanteilen der kondensierten Phase; b) durch die optische Pinzette gestörte hexagonale Anordnung (gleicher Maßstab). Die Monolage fließt von links oben nach recht unten um eine Glaskugel [b], grau markiert], die mit der optischen Pinzette fixiert ist. Die sterischen Domänenwechselwirkungen führen zur Ausbildung verzahnter Ketten. Eine Kette, die die Kugel berührt, ist weiß markiert.

Flächenanteil der LC- Phase ein ähnliches Verhalten zu beobachten ist. Die makroskopischen Eigenschaften des Kolloids einer Langmuir- Monolage hängen bei kleinem Flächenanteil der LC- Phase von den hydrodynamischen Eigenschaften der einzelnen Domänen, bei mittleren Abständen zusätzlich von den dipolaren Wechselwirkungen und bei hohem LC- Phasenanteil auch von den formabhängigen, sterischen Domänenwechselwirkungen ab.

In Kapitel V werden die für Langmuir- Monolagen typischen Mikrostrukturen mit einer phänomenologischen Energie, der Summe aus Linien- und Dipolenergie, beschrieben. Der elastische, strukturelle Energiebeitrag soll vernachlässigt werden. Dies stellt eine gute Näherung für kreisförmige Domänen dar. Zur Motivation dieses Teiles der Arbeit wird ein Experiment an einer Thiolipid- Monolage im LE/LC- Phasenkoexistenzgebiet vorgestellt, bei dem der elastische Energiebeitrag eine wesentliche Rolle spielt. Kleine, sternförmige Domänen sind stabil. Vergrößert sich eine solche Domäne während einer Kompression der Monolage, dann wird ein Zerfall des Sterns in einzelne „Blätter“ beobachtet. Die Stabilität eines Sternes hängt von den elastischen, den dipolaren und den Grenzlinienenergiebeiträgen ab. Während die elastische und die dipolare Energie einen Zerfall unterstützen, stabilisiert die Linienenergie die Sternform. Wird die kritische Domänengröße erreicht, dann dominieren die elastische Spannung und die

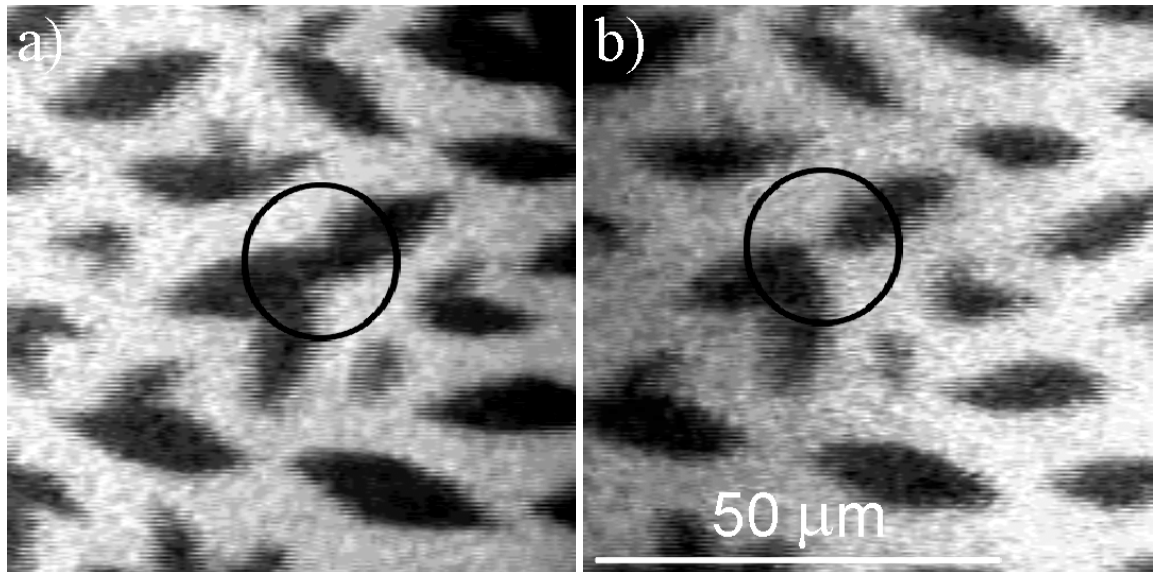


Abbildung 25

Domäne einer Thiolipidmonolage in der Nähe seiner Instabilität [a], im Zentrum des Kreises]. Wird die lokale Heizung eingeschaltet, dann zerfällt sie in zwei Teile. Die in der Grenzfläche erzeugten Temperaturgradienten vergrößern die interne elastische Spannung der Domäne, bis der Zerfall energetisch günstiger wird [b)].

Dipolwechselwirkung über die Linienspannung, und der Zerfall findet statt. In Abbildung 25a (im Zentrum des Kreises) ist eine Thiolipid- Domäne nahe ihrer kritischen Größe [Armlänge $L \approx (20 \pm 2) \mu\text{m}$] dargestellt. Durch die lokale Heizung wird nun ein kleiner Temperaturgradient in der Grenzfläche erzeugt ($\Delta T / \Delta R \approx 10^5 \text{K/m}$, $P = 100 \text{mW}$), von dem kleinere Domänen nicht beeinflusst werden. Die elastische Spannung im Inneren der Domäne vergrößert sich, bis der Zerfall in zwei Blätter stattfindet (Abbildung 25b). Mit BAM und Atomkraftmikroskopie⁶⁹ kann die innere Struktur eines Sternes vor und nach dem Bruch aufgeklärt und Informationen über die elastischen Materialparameter gewonnen werden.

IV.6 Zusammenfassung

Mit der Kombination aus Fluoreszenzmikroskopie und optischer Pinzette/ lokaler Heizung steht eine Methode zur Erzeugung und Charakterisierung von Relaxationen in Langmuir- Monolagen auf der Mikrometer- Längenskala zur Verfügung. Das Studium der Relaxationskinetiken benachbarter Domänen in Koexistenzgebieten erlaubt die bisher experimentell schwer zugängliche Untersuchung ihrer Wechselwirkungen. Es wird gezeigt, daß bei Stearinsäure-

methylester im LE/LC- bzw. LE/LC/G- Phasenkoexistenzgebiet die zweidimensionale Reibung einer Domäne an einer umgebenden LE (G)- Phase gegenüber der Reibung an der dreidimensionalen Subphase vernachlässigt werden kann. Eine hydrodynamische Paar- Wechselwirkung benachbarter Domänen wird nicht beobachtet. Mit dieser Meßmethode könnten an geeigneten Systemen sehr kleine Oberflächenscherviskositäten detektiert werden ($\eta_s \geq 2nNs/m$).

Das LC/LE- Phasenkoexistenzgebiet einer Langmuir- Monolage kann als zweidimensionales kolloidales System aufgefaßt werden. Die LC- Domänen einer Bis[8-(1,2-Dipalmitoyl-sn-Glycero-3-Phosphoryl)-3,6-Dioxaoctyl]Disulfid ("Thiolipid")- Monolage besitzen eine Sternform⁶⁷. Fließt das Thiolipid mit der Geschwindigkeit $v_\infty = (30 \pm 5) \mu m/s$ um eine fixierte Kugel, dann wird ein kritischer Flächenanteil $\Phi_k(v_\infty) = (30 \pm 5)\%$ der LC- Phase beobachtet, bei dem der Übergang vom laminaren zum chaotischen, stark gestörten Flußprofil stattfindet, obwohl die Reynoldszahl des Systems klein ist. Das chaotische Fließverhalten wird hauptsächlich durch sterische Domänenwechselwirkungen bestimmt.

V LINIENSPANNUNG

Um ein Molekül aus dem Inneren einer Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen, muß eine Energie aufgebracht werden. In gleicher Weise erfordert die Überführung eines Moleküls vom Inneren einer Domäne (2d- „Volumen“) an den Domänenrand (2d- „Oberfläche“) eine Energie. Diese Energie ist eng mit der Linienspannung verknüpft, dem zweidimensionalen Analogon der Oberflächenspannung. Die Ausbildung mikroskopisch kleiner Regionen einer Phase im Phasenkoexistenzgebiet ist durch das Zusammenspiel von langreichweitiger Dipol- Wechselwirkung der amphiphilen Moleküle und der Linienspannung bedingt⁴⁰. Bisher standen neben mikroskopischen Strukturanalysen nur Methoden zur mechanischen Deformationen der Phasengrenze auf einer Millimeter- Längenskala zur Verfügung. Eine direkte Bestimmung der Linienspannung, die durch die optische Pinzette (lokale Heizung) möglich wird, muß auf der Mikrometer- Längenskala durchgeführt werden.

Abschnitt V.1 führt das theoretische Konzept der effektiven Linienspannung ein. In den Abschnitten V.2 und V.3 werden zwei dynamische Verfahren erläutert, die durch eine Balance von hydrodynamischen und statischen Kräften (Reibungskraft bzw. Linienspannungs- und Dipolkraft) beschrieben werden. Abschnitt V.4 untersucht eine lokale Gleichgewichtsstruktur bei konstanter Domänenfläche. Im Abschnitt V.5 wird die Gleichgewichtsgröße kreisförmiger Domänen analysiert, die sich bei konstanter Gesamtfläche der koexistierenden Phasen ausbildet. Dabei ist eine Flächenänderung, d.h. der Austausch von Molekülen mit Nachbardomänen, explizit zugelassen.

Die in diesem Kapitel vorgestellten neuen Techniken zur Messung der Linienspannung stellen verschiedene physikalische Forderungen an das System. Ein Vergleich der Resultate ermöglicht erstmalig eine Überprüfung des Gesamtkonzeptes, dem Wechselspiel von hydrodynamischen, dipolaren und Linienspannungs- Kräften (Abschnitt V.6).

V.1 Effektive Linienspannung

Von der Gesamtenergie W eines Bereiches in Phasenkoexistenz einer Langmuir- Monolage wird im folgenden nur die Linienspannungsenergie W_λ und die dipolare Selbstwechselwirkungsenergie W_d betrachtet:

$$W = W_\lambda + W_d. \quad \text{Gl. (47)}$$

Die elastischen Energiebeiträge zu W sollen klein und vernachlässigbar sein. Die Linienspannungsenergie W_λ ist proportional zum Umfang $U = \oint_{\partial A} ds$ und zur Linienspannung λ des

Gebietes mit der Fläche A :

$$W_\lambda = \lambda \int_{\partial A} ds. \quad \text{Gl. (48)}$$

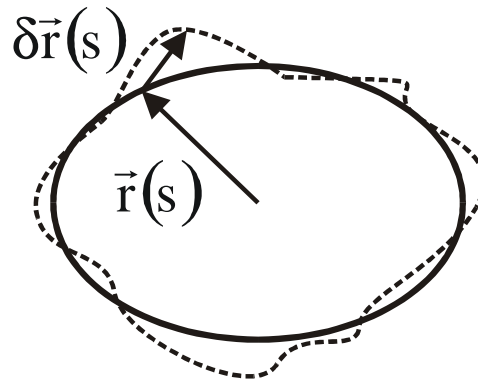
Die Energie W_d [Gl. (20)] hängt von der Form des Gebietes ab. Sie ist proportional zum Quadrat der Oberflächenpotentialdifferenzen der koexistierenden Phasen und wird durch die Proportionalitätskonstante $\tilde{\mu}^2$ charakterisiert:

$$W_d = -\frac{\tilde{\mu}^2}{2} \iint_{\partial A \partial A} \frac{d\vec{s} \cdot d\vec{s}'}{\sqrt{[\vec{r}(s) - \vec{r}(s')]^2 + \Delta^2}} - \tilde{\mu}^2 \int_{\partial A} ds, \quad \text{Gl. (49)}$$

wobei $d\vec{s}$ und $d\vec{s}'$ die Linienelemente der Phasengrenze bezeichnen. Δ ist der kleinste Abstand, bei dem die molekularen Wechselwirkungen noch durch die Dipolwechselwirkung [Gl. (49)] beschrieben werden. In Analogie zur Oberflächenspannung in drei Dimensionen definiert die Funktionalableitung der Gesamtenergie W [Gl. (47)] nach dem Umfang U die effektive Linienspannung λ_{eff} :

$$\lambda_{\text{eff}} [\vec{r}(s), \delta\vec{r}(s)] = \left. \frac{\delta W}{\delta U} \right|_A. \quad \text{Gl. (50)}$$

Da λ_{eff} selbst ein Funktional ist, hängt es von der Größe \sqrt{A} , der Form $\vec{r}(s)$ und der Art und Weise der Deformation $\delta\vec{r}(s)$ (Abbildung 26) ab. Abhängig vom Verhältnis von Dipol- und Linienenergie können unterschiedliche Domänenformen berechnet und experimentell beobachtet werden⁷⁰⁻⁸². Erreicht $\tilde{\mu}$ den kritischen Wert $\tilde{\mu}_k$, dann wird eine bestimmte Form instabil. Die Differenz $\tilde{\mu}_k - \tilde{\mu}$ kann als Kontrollparameter dieser Instabilität aufgefaßt werden. Der Ordnungsparameter der Instabilität für Formen mit der Fläche A ist die Differenz des Umfangs $\Delta U = U(A) - U_{\min}(A)$. Der kleinste mögliche Umfang $U_{\min} = 2\sqrt{\pi A}$


Abbildung 26

Schematische Darstellung der Form $\vec{r}(s)$ und der Deformation $\delta\vec{r}(s)$. Die effektive, bei einer Gebietsverformung wirksame Linienspannung [Gl. (50)] hängt von der Größe, der Ursprungsform und der Art und Weise der Deformation ab.

wird bei der Kreisform angenommen. Für $\tilde{\mu} \leq \tilde{\mu}_k$ ist die Kreisform mit U_{\min} stabil und $\Delta U = 0$. Deshalb kann für $\tilde{\mu} \leq \tilde{\mu}_k$ der dipolare Beitrag zur effektiven Linienspannung nicht aus der Kreisform bestimmt werden, die bei konstanter Fläche unabhängig vom aktuellen Wert von $\tilde{\mu}$ angenommen wird. De Koker und McConnell⁴³ haben das Skalierungsverhalten der Energie W [Gl. (47)] deformierter, kreisförmiger Gebiete bei konstanter Fläche A untersucht. Für kleine Deformationen findet man:

$$\lambda_{\text{eff}} \approx \lambda - \tilde{\mu}^2 \left[\ln \left(\frac{1}{\Delta} \sqrt{\frac{A}{\pi}} \right) + I_s \right]. \quad \text{Gl. (51)}$$

Die dipolaren Beiträge zur effektiven Linienspannung können in zwei Anteile zerlegt werden. Der erste, logarithmische Term hängt nur von der Größe \sqrt{A} des Gebietes ab. Der zweite, I_s , wird nur durch die Form $\vec{r}(s)$ und die Deformation $\delta\vec{r}(s)$ bestimmt (Abbildung 26). Nähert sich die „Dipoldichte“ $\tilde{\mu}$ dem kritischen Wert $\tilde{\mu}_k$, dann gewinnt der form- und deformationsmodenabhängige Term I_s in Gl. (51) an Bedeutung. Lee und McConnell⁷⁰ haben schwache Deformationen eines ursprünglich kreisförmigen Gebietes mit dem Radius r_0 zu Formen untersucht, deren Umrandung in ebenen Polarkoordinaten (r, φ) durch

$$\frac{\vec{r}_n(r, \varphi)}{r_0} = [1 + \varepsilon \cos(n\varphi), 0], \quad n=2,3,\dots \quad \text{Gl. (52)}$$

beschrieben wird. Sie zeigten, daß $\delta W / \delta U$ vom Index n , der Deformationsmode, abhängt. Erreicht man den kritischen Wert $\tilde{\mu}_k(n)$, dann wird $\delta W / \delta U(n)$ negativ. Wenn die Bedingung $\delta W / \delta U(n) = 0$ für verschiedene Moden erfüllt ist, führt dies zu einer Reihe von Formüber-

gängen, z. B. von der Kreisform zur „elliptischen“, „dreieckig“ deformierten, ..., Gestalt. Für $\tilde{\mu}$ nahe $\tilde{\mu}_k$ ist die effektive Linienspannung keine gut definierte Größe, da $\delta W/\delta U(n)$ für verschiedene Moden unterschiedliche Vorzeichen besitzen kann.

Zur Erklärung vieler experimenteller Phänomene (z.B. von Formübergängen und Deformationen) ist es ausreichend, nahe dem Gleichgewicht die Gesamtenergie [Gl. (47)] durch eine Linienenergie [Gl. (48)] mit der effektiven Linienspannung $\lambda_{\text{eff}}(\lambda, \tilde{\mu})$ aus Gl. (51) zu ersetzen:

$$W \approx W_0 + W_{\lambda_{\text{eff}}} \{ \lambda_{\text{eff}}(\lambda, \tilde{\mu}) \} = W_0 + \lambda_{\text{eff}} U. \quad \text{Gl. (53)}$$

W_0 bezeichnet einen konstanten, für Verformungen vernachlässigbaren Energiebeitrag. Durch diese Substitution werden die elektrostatischen Wechselwirkungen in die effektive Linienspannung eingeschlossen.

In den Experimenten dieses Abschnitts wird die effektive Linienspannung mit Hilfe der optischen Pinzette oder der lokalen Heizung bestimmt. Mit der lokalen Heizung wird ein streifenförmiger LE- Bereich in G- Umgebung zerschnitten und die darauf folgende Formrelaxation untersucht (Abschnitt V.3). Mit der optischen Pinzette kann man durch eine fixierte Glaskugel eine punktuelle Kraft auf die Grenzlinie zwischen koexistierenden Phasen ausüben. Aus Gl. (50) ergibt sich die Systemkraft, die entlang der Symmetrieachse H bei einer solchen Deformation im Kräftegleichgewicht $F_{\text{opt}} = -F_H$ wirkt:

$$F_H = - \left. \frac{\partial W}{\partial H} \right|_A = - \left. \frac{\partial W}{\partial U} \right|_A \left. \frac{\partial U}{\partial H} \right|_A = - \lambda_{\text{eff}} \left. \frac{\partial U}{\partial H} \right|_A. \quad \text{Gl. (54)}$$

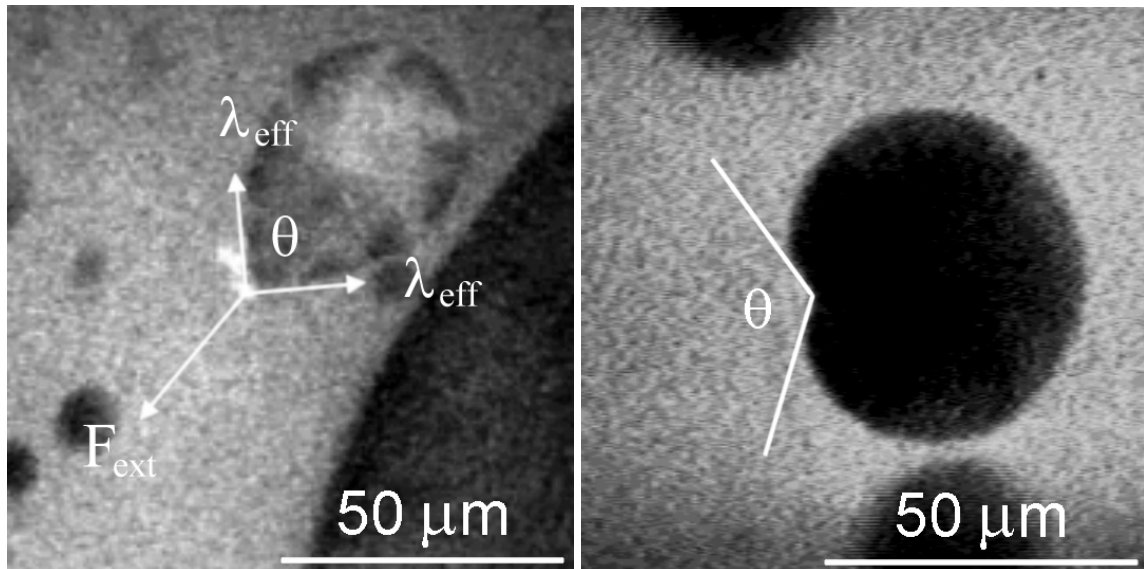
Wenn die Kraft der optischen Pinzette kleiner als die zweifache effektive Linienspannung ist ($F_{\text{opt}} < 2\lambda_{\text{eff}}$), dann bildet sich am Angriffspunkt ein Winkel $0^\circ < \theta < 180^\circ$ aus, und die effektive Linienspannung kann durch Messung von θ bestimmt werden (Abschnitt V.2). Übersteigt die optische Kraft die effektive Linienspannung um mehr als das Doppelte ($F_{\text{opt}} \geq 2\lambda_{\text{eff}}$), dann wird eine stetige Deformation des Gebietes unter ständiger Vergrößerung der Grenzlinie beobachtet (Abschnitt V.3).

V.2 Lokale Deformation der LC/LE- Phasengrenze

Im vorliegenden Abschnitt werden punktuelle mechanische Verformungen kreisförmiger Domänen untersucht, bei denen am Angriffspunkt der optischen Pinzette ein Deformationswinkel zu beobachten ist. Abschnitt V.2.1 stellt Experimente im LE/LC- Phasenkoexistenzgebiet von Stearinsäuremethylester vor. In Abschnitt V.2.2 wird der dipolare Beitrag zur effektiven Linienspannung, die an den punktuell deformierten Tropfen gemessen wird, in analoger Weise zu Lee⁷⁰ durch die Berechnung von I_s in Gl. (51) für kleine Deformationen analytisch berechnet. Einige beobachtete Formen können jedoch nur durch stärkere Deformationen beschrieben werden. Deshalb muß untersucht werden, inwieweit der für schwache Deformationen ermittelte Dipolbeitrag zu λ_{eff} auch für stärkere Deformationen gilt. Zu diesem Zweck wird in Abschnitt V.2.3 die effektive Linienspannung eines gleichschenkligen Dreiecks für beliebige Deformationswinkel berechnet. Die Form des gleichschenkligen Dreiecks hat den Nachteil, daß sie im Gleichgewicht (ohne externe Kräfte) das gleichseitige Dreieck mit dem Gleichgewichtswinkel $\theta_{\text{GG}} = 60^\circ$ (anstatt $\theta_{\text{GG}}=180^\circ$) annimmt. Der Vorteil dieses einfachen Modells besteht darin, daß ein analytischer Ausdruck des Dipolbeitrages zur effektiven Linienspannung $\lambda_{\text{eff}}^\Delta(\theta) - \lambda_{\text{eff}}^\Delta(\theta_{\text{GG}} = 60^\circ)$ für beliebige Winkel θ erhalten wird. Die Resultate werden in Abschnitt V.2.4 diskutiert und zusammengefaßt.

V.2.1 Experimente

Die Monolage wird zur mechanischen Manipulation mit Glaskugeln, wie in Abschnitt II.1.2 beschrieben, vorbereitet. Mit der optischen Pinzette wird eine LC- Domäne fixiert. Wenn die Umgebung der Domäne fließt und sich die optische Pinzette an der Domänenvorderseite bezüglich der Strömung befindet, dann wird eine Verformung der ursprünglich kreisförmigen Gestalt zu einer Stromlinienform mit dem Winkel θ beobachtet (Abbildung 27, links; „gezogene“ Scheibe). Die Flußrichtung ist entgegengesetzt zur Richtung der optischen Kraft F_{opt} . Nach einigen Sekunden bildet sich eine stationäre Form aus. Die Relaxationszeit wird im wesentlichen durch die viskoelastischen Eigenschaften der LC- Phase bestimmt. Befindet sich die optische Pinzette an der Hinterseite der LC- Domäne („geschobener“ Tropfen), dann wird am Angriffspunkt der Pinzette eine Eindellung erzeugt (Abbildung 27, rechts). Ein zentral


Abbildung 27

Mit der optischen Pinzette festgehaltene und durch Umgebungsfluß deformierte LC- Domänen.

Links: „Gezogene“ LC- Domäne: Die Flußgeschwindigkeit beträgt $v=(58\pm 10)\mu\text{m/s}$, der ursprüngliche Radius der Domäne $R=(21\pm 1)\mu\text{m}$. Die Umgebung der LC- Scheibe fließt von links unten nach rechts oben. Aus dem Winkel $\theta=(90\pm 10)^\circ$ kann die effektive Linienspannung $\lambda_{\text{eff}}=(5\pm 2)\text{pN}$ mit Gl. (55) und Gl. (56) bestimmt werden.

Rechts: „Geschobene“ LC- Domäne: In diesem Experiment fließt die Umgebung von rechts nach links und die optische Pinzette wirkt an der Rückseite der Domäne. Mit $v=(160\pm 50)\mu\text{m/s}$, $R=(25\pm 1)\mu\text{m}$ und $\theta=(130\pm 10)^\circ$ ergibt sich die effektive Linienspannung $\lambda_{\text{eff}}\leq(25\pm 15)\text{pN}$. Beim „geschobenen“ Tropfen wird ein zu hoher Wert für λ_{eff} bestimmt, da der Tropfen nur ca. 1s zentral gehalten werden kann und vor dem Erreichen der Gleichgewichtsform seitlich wegdreht.

„geschobener“ Tropfen kann nicht bis zur Ausbildung des Gleichgewichtswinkels beobachtet werden, weil er nach ca. 1s seitlich abrollt. Der an ihm ermittelte Winkel θ führt zur Überschätzung der effektiven Linienspannung.

Bei fixierten Tropfen muß die viskose Kraft F_η durch die Pinzettenkraft F_{opt} am Angriffspunkt kompensiert werden:

$$\vec{F}_{\text{opt}} = -\vec{F}_\eta = -fR\eta\vec{v}. \quad \text{Gl. (55)}$$

Die viskose Kraft der Umgebung auf die festgehaltene LC- Domäne wird durch die hydrodynamische Kraft einer festen Scheibe [Gl. (31)] genähert, wobei R den Radius, f den Reibungskoeffizienten und v die Geschwindigkeit der Domäne bezeichnet. Im Falle umgebender LE- Phase dominiert die Subphasenreibung und der Reibungskoeffizient f ist unabhängig von der Subphasenviskosität η und dem Radius ($f=8$, Abschnitt IV). Für den „gezogenen“ Tropfen

(Abbildung 27, links) erhält man mit $R=(21\pm 1)\mu\text{m}$, $\eta=0,725\text{mNs/m}^{2(22)}$ und $v=(58\pm 10)\mu\text{m/s}$ für die viskose Kraft $F_\eta=(7\pm 1,5)\text{pN}$.

Wird eine stationäre Form des deformierten Gebietes beobachtet, dann herrscht ein Kräftegleichgewicht zwischen der effektiven Linienspannung und der Kraft der Pinzette am Angriffspunkt:

$$F_{\text{opt}} = 2\lambda_{\text{eff}} \cos \frac{\theta}{2}. \quad \text{Gl. (56)}$$

Kombiniert man Gl. (55) mit Gl. (56), dann kann aus dem Winkel $\theta=(90\pm 10)^\circ$ (Abbildung 27, links) die effektive Linienspannung der LE/LC- Phasengrenze $\lambda_{\text{eff}}=(5\pm 1)\text{pN}$ bestimmt werden. Aus dem „geschobenen“ Tropfen (Abbildung 27, rechts) würde man mit $v=(160\pm 50)\mu\text{m/s}$, $R=(25\pm 1)\mu\text{m}$ und $\theta=(130\pm 10)^\circ$ die effektive Linienspannung $\lambda_{\text{eff}}\leq(25\pm 15)\text{pN}$ ermitteln.

V.2.2 Schwach deformierte Scheibe

Um den formabhängigen Beitrag I_s in Gl. (51) zur effektiven Linienspannung zu erhalten, kann die Energie [Gl. (47)] und der Umfang eines punktuell deformierten Tropfens im Grenzfall schwacher Deformationen berechnet werden. Die Tropfenform wird näherungsweise beschrieben durch (Abbildung 28):

$$r(\varphi) = r_\varepsilon \left(1 + \varepsilon \left| \cos \frac{\varphi}{2} \right| \right). \quad \text{Gl. (57)}$$

Der Winkel θ an der Stelle $\varphi=\pm\pi$ ergibt sich zu:

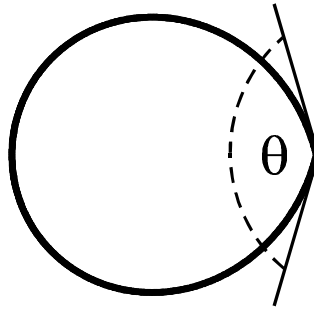
$$\theta = \pi + 2 \arctan \frac{\varepsilon}{2} \approx \pi + \varepsilon \quad \text{für } |\varepsilon| \ll 1. \quad \text{Gl. (58)}$$

Mit negativem ε werden „gezogene“ Tropfen, mit positivem „geschobene“ beschrieben (Abbildung 27). Die Gesamtenergie W und der Umfang U können bei festgehaltener Tropfenfläche A bis zur zweiten Ordnung nach dem Deformationswinkel $\theta-\pi$ entwickelt werden (Anhang VII.1.6):

$$W = U(\theta - \pi) \left[\lambda - \tilde{\mu}^2 \ln \left(\frac{8}{\Delta e} \sqrt{\frac{A}{\pi}} \right) \right] - \frac{1}{16} \tilde{\mu}^2 \sqrt{\pi A} (\theta - \pi)^2, \quad \text{Gl. (59)}$$

mit

$$U(\theta - \pi) = \sqrt{A\pi} \left[2 + \left(\frac{4}{\pi^2} - \frac{1}{4} \right) (\theta - \pi)^2 \right]. \quad \text{Gl. (60)}$$


Abbildung 28

Skizze eines deformierten Tropfens, der durch Gl. (57) angenähert wird. Der Winkel θ an der Stelle $\varphi=\pm\pi$ wird durch Gl. (58) beschrieben.

Aus Gl. (50) erhält man:

$$\lambda_{\text{eff}}(\theta = \pi) = \lim_{\theta \rightarrow \pi} \frac{\left. \frac{\partial W}{\partial \theta} \right|_A}{\left. \frac{\partial U}{\partial \theta} \right|_A} = \frac{\left. \frac{\partial^2 W}{\partial \theta^2} \right|_A}{\left. \frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2} \right|_A} \Bigg|_{\theta=\pi} \quad \text{Gl. (61)}$$

Da für die ungestörte Scheibe ($\theta=\pi$) sowohl die Energie als auch der Umfang stationär sind ($\partial W/\partial \theta = 0, \partial U/\partial \theta = 0$), ist der Quotient der zweiten Ableitungen in Gl. (61) zu ermitteln. Gl. (61) gilt auch für nichtzirkulare Gleichgewichtsformen. Setzt man Gl. (59) und Gl. (60) in Gl. (61) ein, dann erhält man für $\theta \rightarrow \pi$ den dipolaren Beitrag zur effektiven Linienspannung für die Deformationsmode $n=0,5$:

$$\lambda_{\text{eff}}(\theta = \pi) = \lambda - \tilde{\mu}^2 \ln \left(\frac{8}{\Delta e^{0,6}} \sqrt{\frac{A}{\pi}} \right). \quad \text{Gl. (62)}$$

Aus Gl. (62) ist ersichtlich, daß der form- und modenabhängige Term in Gl. (51) für die Deformationsmode $n=0,5$ den Wert $I_s(n=0,5) = \ln(8/e^{0,6}) = 1,48$ besitzt. Mit den experimentellen Werten $A=1385(\mu\text{m})^2$ und $\Delta \approx 0,6\text{nm}$ des gezogenen Tropfens (Abbildung 27, links) übersteigt der größenabhängige Term $\ln\left\{(1/\Delta)\sqrt{A/\pi}\right\}=10,5$ in Gl. (51) den Wert von I_s um eine Größenordnung. Durch Eliminierung der effektiven Linienspannung in Gl. (56) mit Gl. (62) erhält man für schwache Deformationen eine Beziehung für die reine Linienspannung λ :

$$\lambda \approx \frac{F_{\text{ext}}}{2 \cos \frac{\theta}{2}} + \tilde{\mu}^2 \ln \left(\frac{8}{\Delta e^{0,6}} \sqrt{\frac{A}{\pi}} \right). \quad \text{Gl. (63)}$$

Bevor diese Relation zur Auswertung verwendet werden kann, muß abgeschätzt werden, ob sie auch für die beobachtbaren starken Deformationen gültig ist.

V.2.3 Gleichschenkliges Dreieck

Für ein gleichschenkliges Dreieck läßt sich die Gesamtenergie [Gl. (47)] für beliebig starke Deformationen analytisch berechnen. Im Anhang VII.1.4 sind die notwendigen Rechnungen zusammengestellt. Mit den Abkürzungen $s=\sin\theta/2$ und $c=\cos\theta/2$ ergibt sich:

$$W = 2\sqrt{\frac{A}{sc}}(1+s) \left\{ \lambda - \tilde{\mu}^2 \left(\ln \left[\frac{2e^2}{\Delta(1+s)} \sqrt{\frac{As}{c}} \right] + \frac{s}{1+s} \ln[2(1-s)] \right) \right\}. \quad \text{Gl. (64)}$$

Für den Umfang des gleichschenkligen Dreiecks findet man:

$$U = 2\sqrt{\frac{A}{sc}}(1+s). \quad \text{Gl. (65)}$$

Die Systemkraft F_H entlang der Dreieckshöhe H muß die Kraft der optischen Pinzette F_{opt} für stationäre Formen kompensieren [Gl. (54), Abbildung 29]. Bei konstanter Dreiecksfläche gilt:

$$F_H = -\left. \frac{\partial W}{\partial H} \right|_A = -\lambda_{\text{eff}}^\Delta \left. \frac{\partial U}{\partial H} \right|_A. \quad \text{Gl. (66)}$$

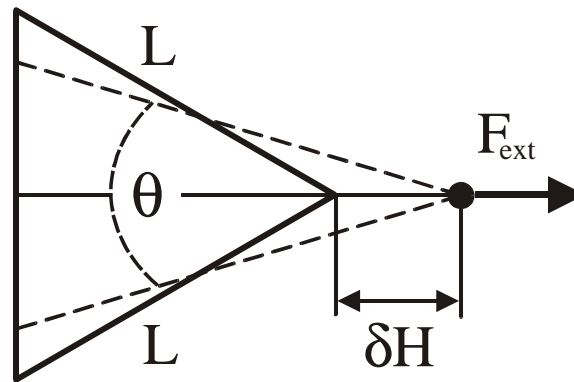
Die Höhe $H = \sqrt{Ac/s}$ ist eine Funktion der Fläche und des Winkels θ . Unter Benutzung von Gl. (65) und Gl. (66) findet man den analogen Zusammenhang zur Young- Gleichung [Gl. (56)] für das Gleichgewicht zwischen effektiver Linienspannungskraft und externer Kraft:

$$F_H = 2 \frac{(1+s)(2s-1)}{c} \lambda_{\text{eff}}^\Delta \quad \text{Gl. (67)}$$

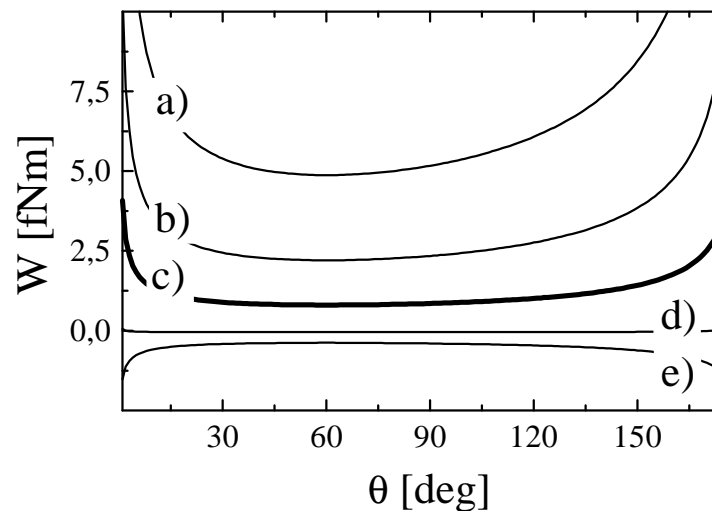
mit $F_{\text{opt}} = -F_H$. Vergleicht man diesen Ausdruck mit $F_H = -\partial W/\partial H|_A$ unter Benutzung der Gl. (64), dann findet man die winkelabhängige, effektive Linienspannung:

$$\lambda_{\text{eff}}^\Delta(\theta) = \lambda - \tilde{\mu}^2 \ln \left[\sqrt{\frac{As}{c}} \frac{2}{\Delta e(1+s)} \right] - \tilde{\mu}^2 \frac{s}{(1+s)(2s-1)} \ln[2(1-s)]. \quad \text{Gl. (68)}$$

Diese effektive Linienspannung berücksichtigt den Dipolbeitrag beliebig starker Deformationen eines gleichschenkligen Dreiecks. Die Gesamtenergie des gleichschenkligen Dreiecks wird in Abbildung 30 als Funktion des Winkels θ für fünf verschiedene Werte des Verhältnisses $\Lambda = \lambda/\tilde{\mu}^2$ dargestellt. Die dicke Linie, c), kennzeichnet den experimentellen Fall $\lambda_{\text{eff}}=(5\pm 1)\text{pN}$ (Abbildung 27, links). Um den größtmöglichen Dipolbeitrag zur effektiven Linienspannung


Abbildung 29

Skizze des deformierten, gleichseitigen Dreiecks. Die an der Spitze wirkende Punktkraft muß im Gleichgewicht durch die Systemkraft [Gl. (66)] kompensiert werden.


Abbildung 30

Gesamtenergie [Gl. (64)] des gleichschenkligen Dreiecks in Abhängigkeit vom Winkel θ mit den Parametern a) $\Lambda=150$, b) $\Lambda=75$, c) $\Lambda=36$ (Experiment in Abbildung 27, links), d) $\Lambda=9,7$, e) $\Lambda=0$, $A=1385(\mu\text{m})^2$, $\Delta V=(0,38\pm 0,04)\text{V}$ und $\Delta=6\text{\AA}$. Für $\lambda > \lambda_k$ [a)-c)] zeigt die Energie ein Minimum bei $\theta=60^\circ$ und die Form des gleichseitigen Dreiecks ist stabil. Wird die kritische Linienspannung d) erreicht, dann nimmt die effektive Linienspannung den Wert Null an, und das gleichseitige Dreieck wird instabil. Für kleinere Linienspannungen ($\lambda < \lambda_k$) liegt das Minimum bei $\theta=0^\circ$ oder $\theta=180^\circ$, und die Form eines dünnen Streifens wird angestrebt.

abzuschätzen, wird im folgenden die Oberflächenpotentialdifferenz $\Delta V=(0,38\pm 0,04)\text{V}$ [$\tilde{\mu}^2 = 0,2\text{pN}$] aus Abschnitt III.2.1 diskutiert. Die zugehörige reine Linienspannung wurde unter Benutzung von Gl. (63) abgeschätzt. Die weiteren Parameter (Abbildung 27, links) betragen $A=1385\mu\text{m}^2$ und $\Delta\approx 6\text{\AA}$. Für die Fälle a) $\Lambda=150$, b) $\Lambda=75$ und c) $\Lambda=36$ mit $\lambda > \lambda_k$ zeigt die Energie

ein flacher werdendes Minimum bei $\theta=60^\circ$, und die Gleichgewichtsform des gleichseitigen Dreiecks ist stabil. Erreicht man die Forminstabilität d) $\Lambda=9,7$, dann nimmt die effektive Linienspannung den Wert Null an. In diesem Fall stimmt die kritische, reine Linienspannung mit dem Dipolbeitrag zur effektiven Linienspannung überein [Gl. (68)]:

$$\lambda_k = \tilde{\mu}^2 \ln \left[4A^{1/2} / \left(3^{5/4} e^{4/3} \Delta \right) \right] = 1,9 \text{ pN} \quad [\text{mit } \Delta V = (0,18 \pm 0,05) \text{ V} \text{ (Abschnitt IV.4.2) ergibt sich } \lambda_k = 0,4 \text{ pN}].$$

Für $\lambda < \lambda_k$, e) $\lambda / \tilde{\mu}^2 = 0$, zeigt die Gesamtenergie ein Maximum bei $\theta=60^\circ$ und zwei Minima bei $\theta=0^\circ$ bzw. $\theta=180^\circ$. Jede kleine Störung des instabilen Gleichgewichts führt zu einer Streckung des gleichseitigen Dreiecks zu einem dünnen Streifen. Dieses Verhalten kann man auch in der Darstellung der Kraftkomponente F_H [Gl. (67)] entlang der Symmetrieachse in Abhängigkeit vom Winkel θ erkennen (Abbildung 31). Für die Fälle a)-c) mit der Form des gleichschenkligen Dreiecks ist die Kraft F_H rücktreibend in Richtung $\theta=60^\circ$ bezüglich jeder Deformation gerichtet. An der Instabilität, d), kann bei großem θ (gestauchtes Dreieck) das energetische Verhalten des Dreiecks nicht mehr durch eine winkelunabhängige, effektive Linienspannung $\lambda_{\text{eff}}=0$ beschrieben werden. Für $\lambda_{\text{eff}} < 0$, e), treibt F_H bei kleinen Auslenkungen eine streifenförmige Deformation an. Der Formübergang vom gleichseitigen Dreieck zum dünnen Streifen ist „erster Ordnung“, und der elektrostatische Beitrag zu λ_{eff} kann nicht aus der

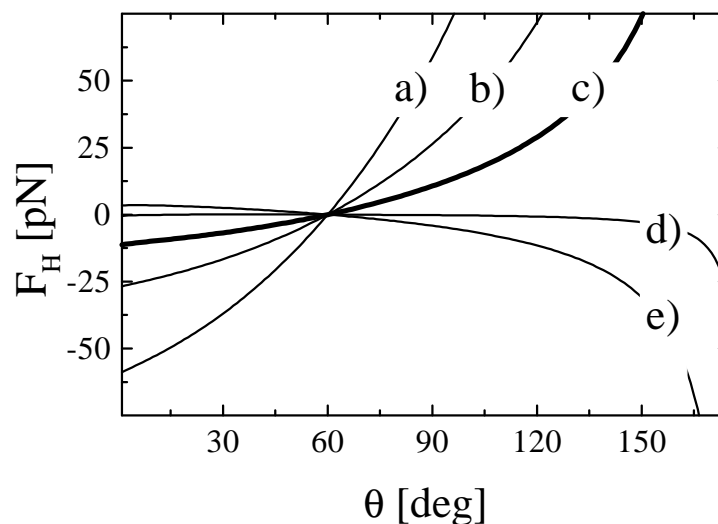


Abbildung 31

Kraftkomponente F_H entlang der Symmetrieachse in Abhängigkeit vom Winkel θ mit den Daten aus Abbildung 30. Für a) -c) ist F_H bezüglich einer Deformation rücktreibend zu $\theta=60^\circ$ gerichtet. Die dicke Linie, c), kennzeichnet das Experiment in Abbildung 27 links. Ist $\lambda_{\text{eff}}=0$, d), dann ist keine Kraft zur Deformation nötig. Das Systemverhalten kann bei großem θ nicht durch eine konstante, effektive Linienspannung beschrieben werden. Bei $\lambda_{\text{eff}} < 0$ führen beliebige Deformationen e) zur dünnen Streifenform ($\theta=0^\circ$ und $\theta=180^\circ$).

Gleichgewichtsform bestimmt werden. Dagegen hängt der beobachtbare Gleichgewichtswinkel θ beim deformierten gleichschenkligen Dreieck (mit $\lambda > \lambda_k$) vom Verhältnis Λ ab. Er kann, abhängig von der Kraft der optischen Pinzette $F_{\text{opt}} = -F_H$, in Abbildung 31 abgelesen werden. Durch eine Variation der Deformationskraft können experimentell Informationen über Λ gewonnen werden. Zur Überprüfung der Gültigkeit des bei schwachen Deformationen ($\theta \rightarrow \theta_{\text{GG}}$) bestimmten Dipolbeitrages zur effektiven Linienspannung auch für starke Deformationen wird die Differenz $\lambda_{\text{eff}}(\theta) - \lambda_{\text{eff}}(\theta_{\text{GG}})$ untersucht. Die effektive Linienspannung im Gleichgewicht ($\theta_{\text{GG}} = 60^\circ$) kann mit Gl. (68) bestimmt werden:

$$\lambda_{\text{eff}}^{\Delta}(\theta_{\text{GG}} = 60^\circ) = \lambda - \tilde{\mu}^2 \ln \frac{4A^{1/2}}{3^{5/4} e^{4/3} \Delta}. \quad \text{Gl. (69)}$$

Unter Verwendung der Daten des Experiments in Abbildung 27, links [$A = 1385(\mu\text{m})^2$, $\Delta = 6\text{\AA}$] und $\Delta V = (0,38 \pm 0,04)\text{V}$ wird für das gleichseitige Dreieck eine reine Linienspannung erhalten, die die effektive Linienspannung um 1,9pN übersteigt. Die Differenz der winkelabhängigen effektiven Linienspannung $\lambda_{\text{eff}}(\theta)$ und der effektiven Linienspannung im Gleichgewicht $\lambda_{\text{eff}}(\theta_{\text{GG}} = 60^\circ)$ beträgt (Abbildung 32):

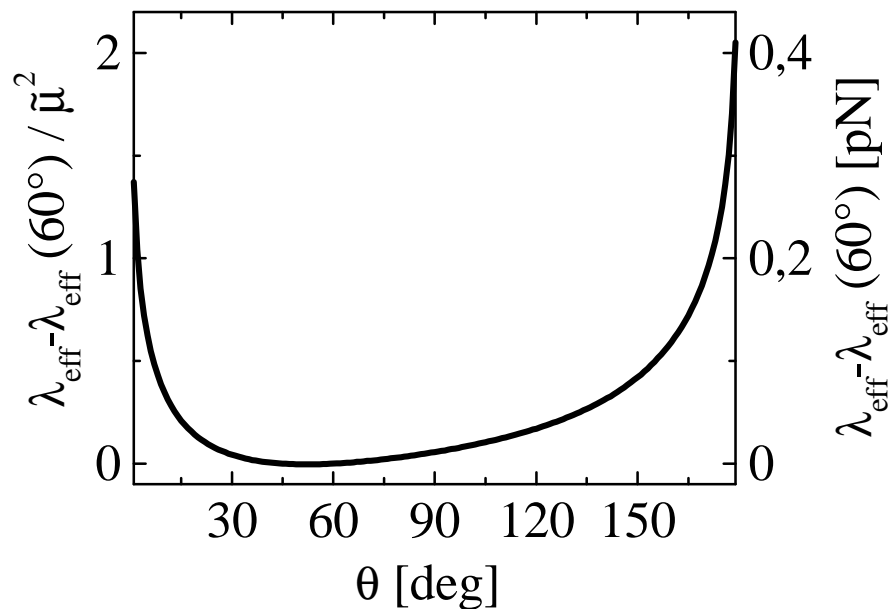


Abbildung 32

Differenz der effektiven Linienspannung bei beliebigem θ [$\lambda_{\text{eff}}(\theta)$] und der effektiven Linienspannung im Gleichgewicht [$\lambda_{\text{eff}}(60^\circ)$] des gleichschenkligen Dreiecks. Die linke Achse zeigt die mit $\tilde{\mu}^2$ skalierte Differenz, die rechte Achse die Differenz für $\Delta V = (0,38 \pm 0,04)\text{V}$. Nur bei sehr starken Deformationen (θ nahe 0° oder 180°) kann $\lambda_{\text{eff}}(\theta)$ nicht näherungsweise durch $\lambda_{\text{eff}}(60^\circ)$ ersetzt werden.

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}^{\Delta}(\theta) - \lambda_{\text{eff}}^{\Delta}(\theta = 60^{\circ})}{\tilde{\mu}^2} = -\ln\left[\frac{3^{5/4} e^{1/3}}{2(1+s)} \sqrt{\frac{s}{c}}\right] - \frac{s}{(1+s)(2s-1)} \ln[2(1-s)]. \quad \text{Gl. (70)}$$

Die linke Achse bezeichnet die mit $\tilde{\mu}^2$ skalierte Differenz der Dipolbeiträge (Maßeinheit 1). Die rechte Achse zeigt die Differenz $\lambda_{\text{eff}}(\theta) - \lambda_{\text{eff}}(60^{\circ})$ für $\Delta V = (0,38 \pm 0,04)\text{V}$ bzw. $\tilde{\mu}^2 = (0,2 \pm 0,04)\text{pN}$. Die Differenzen verschwinden bei 45° und 60° und divergieren bei $\theta \rightarrow 0^{\circ}$ oder $\theta \rightarrow 180^{\circ}$. Für die untersuchten Experimente zeigt sich, daß für alle Winkel θ , nicht nahe 180° bzw. 0° , die Abweichung vom Gleichgewichtsbeitrag kleiner als $0,2\text{pN}$ ist. Die Variation des winkelabhängigen Dipolbeitrages $\lambda_{\text{eff}}(\theta) - \lambda_{\text{eff}}(60^{\circ})$ ist eine Größenordnung kleiner als der Gleichgewichtsbeitrag $\lambda - \lambda_{\text{eff}}(60^{\circ}) = 1,9\text{pN}$.

V.2.4 Diskussion und Zusammenfassung

Mit Gl. (70) hat man ein wichtiges Argument für die Benutzung der Young- Gleichung [Gl. (63)] auch für starke Tropfendehformationen (außer in der Nähe der kritischen Linienspannung $\lambda_k < \lambda < 1,05\lambda_k$) erhalten. Mit $\Delta V = (0,38 \pm 0,04)\text{V}$ [$\tilde{\mu}^2 = (0,2 \pm 0,04)\text{pN}$] ermittelt man aus Gl. (63) für das Experiment in Abbildung 27, links, die reine Linienspannung $\lambda_{\text{LE/LC}} = (7,5 \pm 1)\text{pN}$. Für $\Delta V_{\text{LE/LC}} = 0,18\text{V}$ (Abschnitt IV.4.2) bzw. $\tilde{\mu}^2 = (0,045 \pm 0,025)\text{pN}$ findet man $\lambda_{\text{LE/LC}} = (5,5 \pm 1)\text{pN}$.

Mit Hilfe der optischen Pinzette können effektive Linienspannungen an lokal deformierten Domänen im Bereich $0,1\text{pN} \leq \lambda \leq 100\text{pN}$ gemessen werden. Unter gleichzeitiger Anwendung mehrerer optischer Pinzetten können höhere Deformationsmoden präpariert werden. Damit müßte es möglich sein, die Deformationsmodenabhängigkeit^{75,83} der effektiven Linienspannung zu untersuchen.

V.3 Lokale Deformationen der LE/G – Phasengrenze

Zur Messung der Linienspannung durch Deformationen von Gleichgewichtsformen auf einer Millimeter- Längenskala wurden eine Reihe von Meßverfahren entwickelt. Benvegnu und McConnell⁴¹ haben im Phasenkoexistenzgebiet durch Scherfluß bolaförmige Domänen erzeugt. Mann et al.⁸³, Cebers und Drikis⁸⁴ und Läger et al.⁸⁵ analysierten Nichtgleichgewichtsstrukturen einer Monolage, die mit einer Nadel präpariert wurden. Roberts et al.⁸⁶ beobachteten die Vereinigungskinetik zweier 2d- Schaumblasen. In diesen Experimenten wurde die Linienspannung aus der Relaxationskinetik bei Kenntnis der hydrodynamischen Kräfte bestimmt.

Die im vorliegenden Abschnitt diskutierten Meßverfahren der Linienspannung folgen diesen Vorbildern, wobei die lokale Manipulation der Monolage (Mikrometer- Längenskala) den Meßbereich zu kleineren Relaxationszeiten, d.h. größeren Linienspannungen und niedrigeren Viskositäten der Monolage und der Subphase, erweitert. Der dipolare Beitrag zur effektiven Linienspannung kann experimentell, ohne Kenntnis der Oberflächenpotentialdifferenzen der koexistierenden Phasen, abgeschätzt werden.

Eine Stearinsäuremethylester- Monolage im G/LE/LC- Dreiphasengebiet ($A_{\text{Mol}} \approx 35 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$) wird zur mechanischen Manipulation, wie in Abschnitt II.1.2 beschrieben, vorbereitet. In Abbildung 33 ($t = -11,6\text{s}$) trifft eine mit der optischen Pinzette fixierte Kugel (im Fadenkreuz, nicht sichtbar) auf die LE/G- Phasengrenze, wobei die Monolage aufgrund einer Drift ($v \approx 5 \mu\text{m/s}$) von oben nach unten fließt. Die LC- Phase, die in diesem Experiment nur einen kleinen Teil der Gesamtfläche bedeckt, ist in den vorliegenden Bildausschnitten nicht vorhanden. Die Kraft der optischen Pinzette übersteigt die zweifache effektive LE/G- Linienspannung, so daß mit fortschreitender Zeit eine kontinuierliche Deformation der Phasengrenze erreicht wird (Abbildung 33, $t = -11,6\text{s}$, $-8,6\text{s}$ und 0s). Es wird ein langgezogener G- Streifen mit einem Kopf erzeugt, der die fixierte Glaskugel beinhaltet (Abbildung 34). Zur Zeit $t = 0\text{s}$ (Abbildung 33) wird die Pinzette ausgeschaltet, und die Verkürzung des G- Gebietes beginnt. Die Auswertung von Differenzbildern des Fluoreszenzmikroskops zeigt, daß sich die Form des „Kopfes“ und des „Fußes“ zwischen $0\text{s} \leq t \leq 0,7\text{s}$ nicht verändert. Nur der Streifen zwischen „Kopf“ und „Fuß“ (schraffiert in Abbildung 34) mit der konstanten Fläche A und der Länge L ändert seine Form, d.h. das Verhältnis der Länge L zur Breite B . Bei konstanter Fläche A des

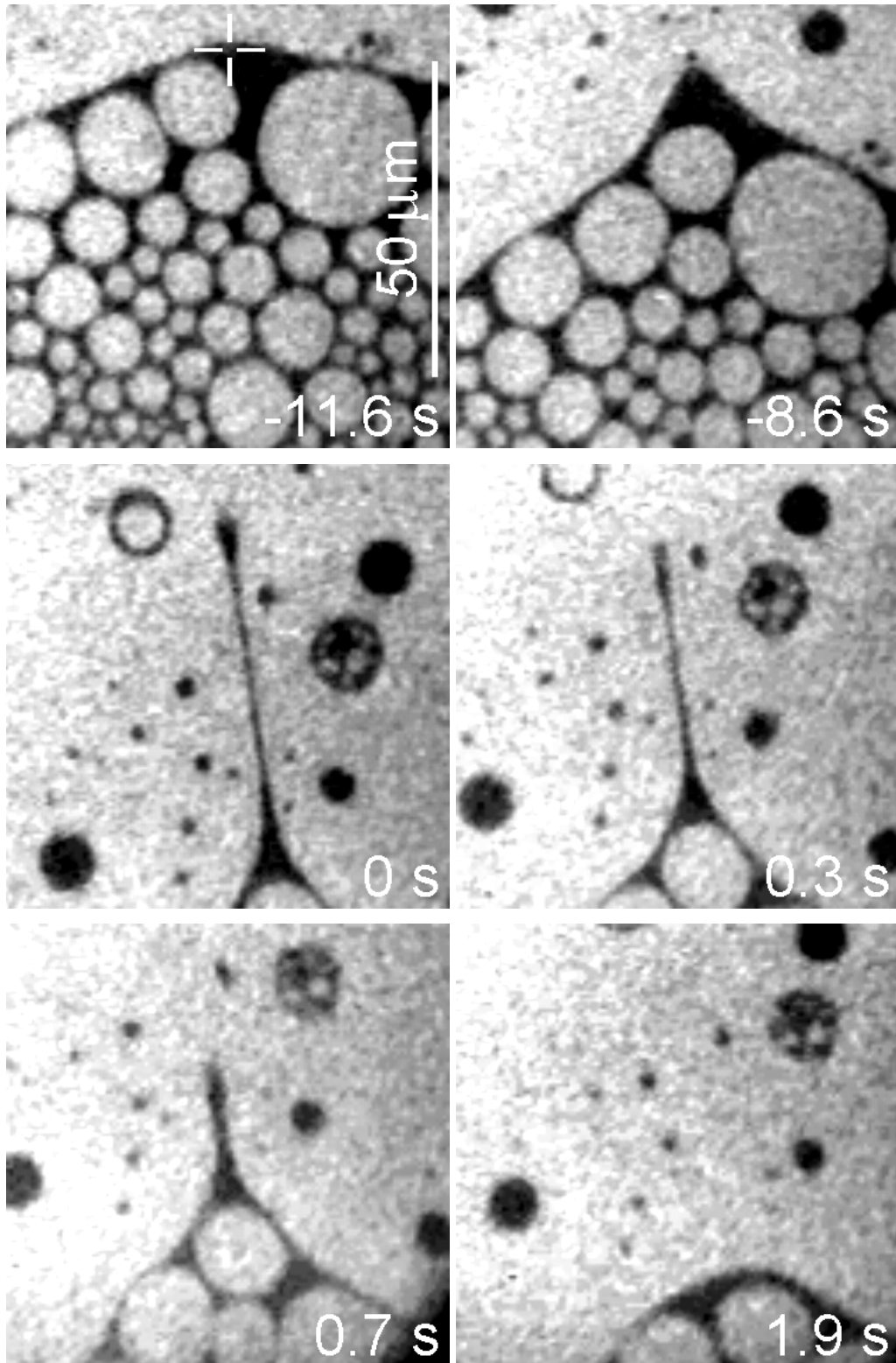


Abbildung 33

Eine LE/G- Phasengrenze wird mit der optische Pinzette stark deformiert ($t=-11,6s$, $t=-8,6s$), so daß ein dünner G-Streifen (dunkel) in LE- Umgebung (hell) erzeugt wird. Zur Zeit $t=0$ wird die optische Pinzette ausgeschaltet, und der Streifen relaxiert, wobei die viskose Kraft der Kugel mit der dipolaren Kraft und der Linienspannungskraft im Gleichgewicht steht [Gl. (71)].

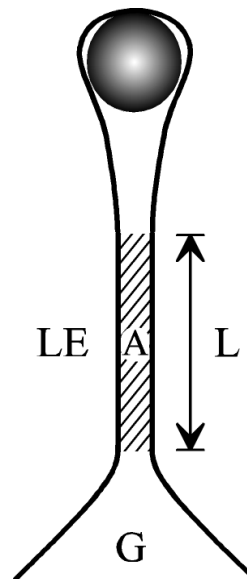


Abbildung 34

Schematische Abbildung der mit einer Glaskugel deformierten Gas- Phase. Nach dem Ausschalten der optischen Pinzette tritt eine Verkürzung des streifenförmigen Gas- Gebietes (schraffiert) der Länge L und der Fläche A auf, während der „Kopf“ und der „Fuß“ des Gebietes ihre Form behalten.

relaxierenden Streifens wird am Anfang des Experiments das Verhältnis $L/B \approx 10^3$ erreicht. Eine derart starke Deformation ist bei einer Langmuir- Monolage möglich, da keine Rayleigh- Instabilität⁸⁷ auftritt, die im Falle eines 3d- Streifens zu einem Zerfall in Tröpfchen führen würde. Zur Zeit $t=1,9s$ ist die Relaxation abgeschlossen und der Streifen verschwunden. Die Relaxation des Streifens wird durch das Gleichgewicht zwischen statischen Kräften (reine Linienspannung und dipolare Kraft) und dynamischer Kraft (Reibungskraft der gezogenen Kugel) beschrieben. Die Kraft der reinen Linienspannung $F_\lambda \approx 2\lambda$ treibt die Verkürzung des Streifens voran, während die Dipol/Dipol- Kraft F_d und die Reibungskraft F_η dieser entgegenwirken:

$$F_\eta + F_d - F_\lambda = 0, \quad \text{Gl. (71)}$$

oder mit Einführung der effektiven Linienspannung [Gl. (50), Gl. (54)]:

$$F_\eta \approx 2\lambda_{\text{eff}} \quad \text{Gl. (72)}$$

Die hydrodynamische Kraft F_η auf eine Kugel, die an der Wasser/ Luft- Grenzfläche bewegt wird, kann mit $F_\eta = fR\eta(dL/dt)$ beschrieben werden, wobei R den Radius der Kugel, η die Viskosität der Subphase und f den Reibungskoeffizienten beschreibt. Bei reiner 3d- Subphasenreibung und kompressibler Monolage (G) nimmt f bei halbeingetauchter Kugel den Wert $f \approx 3\pi$ an⁸⁸. Im Falle einer inkompressiblen Monolage ist f größer als 3π ⁸⁹. Wenn die zweidimensionale

Reibung in der Monolage den Reibungsprozess dominiert, hängt f von der Boussinesqzahl B [Gl. (31)] ab. In Experimenten mit umgebender LE- oder G- Phase kann deren Oberflächenscherviskosität jedoch vernachlässigt werden (Abschnitt IV). Die dipolare Wechselwirkungsenergie [Gl. (49)] eines Streifens wurde in der vorliegenden Arbeit [Anhang VII.1.3] und von McConnell und Moy³⁸ untersucht. Aus ihr kann die elektrostatische Kraft $F_d = -dW_{dd}/dL|_A$, mit der die Streifenverkürzung verbunden ist, berechnet werden:

$$F_d = -2\tilde{\mu}^2 \left\{ \left[1 - \frac{A}{L^2} \right] \left[\ln \left(\frac{\Delta}{2L} + \sqrt{\frac{\Delta^2}{4L^2} + \frac{\Delta^2 L^2}{4A^2}} \right) \right] + \ln \left(\frac{L^2}{A} \right) + \ln \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{A^2}{L^4}}}{1 + \sqrt{1 + \frac{L^4}{A^2}}} \right\}. \quad \text{Gl. (73)}$$

Für den Spezialfall des langgestreckten Streifens ($L^2 \gg A$) und mit Δ in der Größenordnung molekularer Abstände ($\Delta \ll L$) vereinfacht sich Gl. (73):

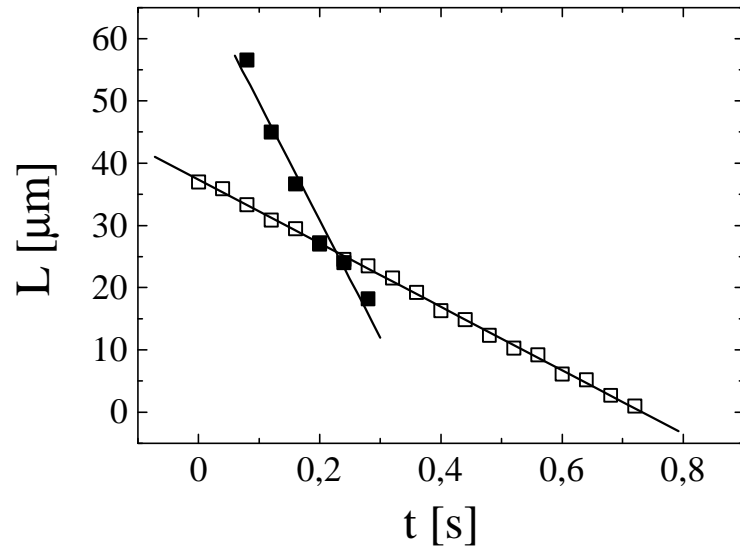
$$F_d = -2\tilde{\mu}^2 \ln \left(\frac{L}{L_0} \right). \quad \text{Gl. (74)}$$

Mit $L_0 = A/\Delta$ gilt allgemein $L_0 \gg L$. Bei einer Streifenverkürzung hängt die elektrostatische Kraft logarithmisch von der Länge L ab. Unter Benutzung von Gl. (72) kann die beobachtbare effektive Linienspannung bestimmt werden:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda - \tilde{\mu}^2 \ln \left(\frac{L_0}{L} \right) \quad \text{Gl. (75)}$$

Die effektive Linienspannung, die bei einer Streifenrelaxation beobachtet wird, hängt daher von der Länge L ab. In Abbildung 35 ist die Länge des Streifens in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit dargestellt (offene Symbole \square). Es wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Länge und der Zeit über mehr als eine Größenordnung beobachtet, aus dem man die konstante Relaxationsgeschwindigkeit $v = dL/dt = (51 \pm 0,5) \mu\text{m/s}$ bestimmen kann. Da der beobachtete Längenbereich des Experiments groß ist und kein logarithmischer Beitrag [zugehörig zur Dipol- Dipol- Wechselwirkung, Gl. (74) und Gl. (75)] erkennbar ist, muß der elektrostatische Beitrag zur Relaxation im Vergleich zur Linienspannung klein sein. Aus der Standardabweichung Δv der Relaxationsgeschwindigkeit kann eine obere Schranke für den elektrostatischen Beitrag abgeschätzt werden. Die zwischen LE und G herrschende Oberflächenpotentialdifferenz $\Delta V_{LE/G}$ kann den Wert:

$$\Delta V_{LE/G} < \sqrt{\frac{2\pi f \eta R}{\epsilon_0 \ln(L_{\text{max}}/L_{\text{min}})}} \Delta v \quad \text{Gl. (76)}$$


Abbildung 35

□ Länge L (Abbildung 34) des Streifens der elongierten G- Region aus Abbildung 33 im Vergleich mit der
 ■ Gesamtlänge der zerschnittenen LE- Facette in Abbildung 36 in Abhängigkeit von der Zeit t . Beide Längen verkürzen sich mit konstanter Geschwindigkeit [□ $v=(51\pm 0,5)\mu\text{m/s}$ und ■ $v=(190\pm 20)\mu\text{m/s}$]. Die unterschiedlichen Relaxationsgeschwindigkeiten beider Experimente weisen auf eine unterschiedliche effektive Linienspannung hin.

nicht überschreiten. L_{max} und L_{min} bezeichnen die kleinste und größte Länge, die im Experiment bei konstanter „Fuß“- und „Kopf“- Form des G- Gebietes beobachtet wird. Unter Benutzung von $L_{\text{max}}/L_{\text{min}}\approx 30$, $R=(2\pm 1)\mu\text{m}$, $\eta=0,893\text{mPa}\cdot\text{s}$, $\Delta v=0,5\mu\text{m/s}$ und $f\approx 3\pi$ findet man $\Delta V_{\text{LE/G}}<30\text{mV}$. Dieser Wert ist um einen Faktor vier kleiner als die mit anderen Methoden gefundene Oberflächenpotentialdifferenzen (III.2.2, V.4), wobei dort jedoch ein wesentlich kleinerer Flächenanteil der LE- Phase beobachtet wurde. Die Oberflächenpotentialdifferenz zwischen der LE- und der G- Phase scheint vom Flächenanteil der am Tripelgebiet beteiligten Phasen abzuhängen. Da die elektrostatischen Beiträge bei der Streifenverkürzung vernachlässigt werden können, vereinfachen sich Gl. (71) und Gl. (72) zu:

$$\lambda = \frac{f}{2} \eta R v, \quad \text{Gl. (77)}$$

und man erhält $\lambda_{\text{LE/G}}=(0,4\pm 0,2)\text{pN}$.

Im G/LE- Phasenkoexistenzgebiet bzw. G/LE/LC- Tripelgebiet kann die LE- Phase bei kleinen Flächenanteilen eine facettenförmige Struktur annehmen (siehe auch Ref. 90). Durch lokales Heizen (Präparation siehe Abschnitt II.1.3 und IV.4.2) wird die Deformation einer LE- Facette erreicht (Abbildung 36, $t=-0,2\text{s}$ und $t=-0,04\text{s}$). Bei starker Verbiegung reißt die Facette ($t=0\text{s}$, keine Abbildung), und man kann die Relaxation eines der beiden Facettenenden beobachten

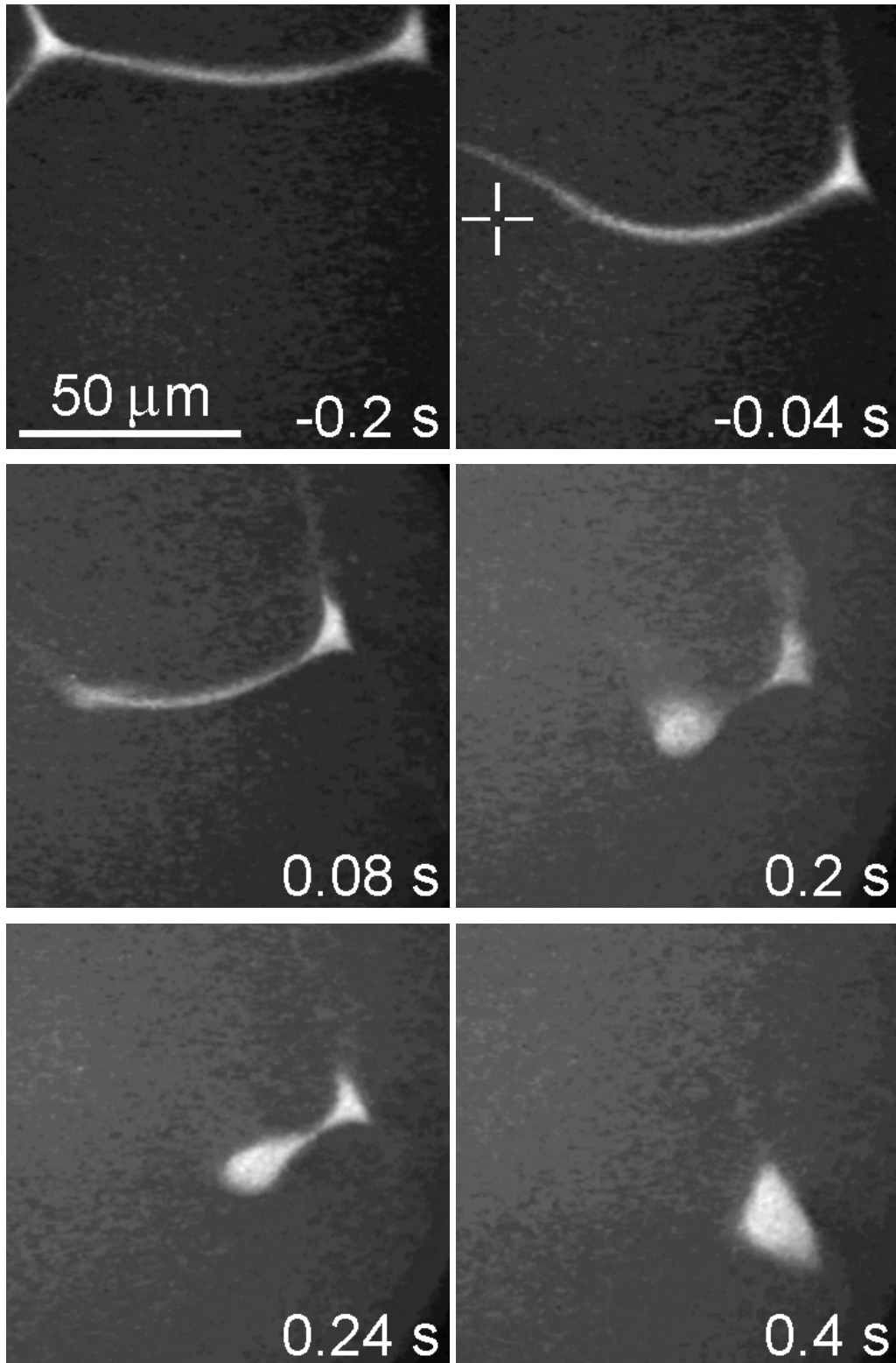


Abbildung 36

Eine LE- Facette wird im Fokus der optische Pinzette erhitzt ($t=-0,2\text{s}$; $t=-0,04\text{s}$), bis die LE- Phase im Fokus verdampft und die Facette reißt ($t=0\text{s}$, keine Abbildung). Das entstehende freie Ende relaxiert dann in Richtung einer Gleichgewichtsform ($0,08\leq t\leq 0,4\text{s}$). Viskose, dipolare und Linienspannungskraft sind während der Relaxation im Gleichgewicht.

(Abbildung 36; $t=0,08s$; $t=0,2s$; $t=0,24s$ und $t=0,4s$). Ein Facettenriß kann ebenfalls ohne lokale Heizung durch Expansion der Monolage erhalten werden, wobei gleiche Relaxationsgeschwindigkeiten auftreten. Der Einfluß des Dilatationsflusses auf den Relaxationsprozeß kann daher vernachlässigt werden. Die Verkürzung solcher LE- Facetten ist schneller als die der G- Streifen. Verglichen mit den Experimenten in Abbildung 33 ist die Monolage leicht expandiert ($A_{Mol} \approx 40 \text{ \AA}^2/\text{Molekül}$). Mit dem Radius des Kopfes $R=(5 \pm 1) \mu\text{m}$, $f \approx 16/3$ [Abschnitt IV.2] und der Verkürzungsgeschwindigkeit der Facette $v=(190 \pm 20) \mu\text{m/s}$ erhält man $\lambda_{eff}=(2,2 \pm 0,7) \text{pN}$ [Gl. (77)]. Durch Gl. (75) kann eine Abschätzung des Dipolbeitrages zu dieser effektiven Linien- spannung vorgenommen werden. Mit $\Delta V_{LE/G}=0,135 \text{V}$ (Abschnitt III.2.2), $\Delta=6 \text{ \AA}$, $A=200 \mu\text{m}^2$ und $L \leq 60 \mu\text{m}$ erhält man $\tilde{\mu}^2 \ln(L/L_0) \leq 0,2 \text{pN}$. Die Linienspannung nimmt während der Kompression (Abbildung 33 und Abbildung 36) um eine Größenordnung ab. Da der Fluoreszenzlabel in den Facettenexperimenten (Abbildung 36) gegenüber dem elongierten G- Streifen (Abbildung 33) angereichert ist, nimmt die Linienspannung mit steigender Label- konzentration zu. Konsequenterweise verhält sich der Label bezüglich der LE- Phase nicht linienaktiv¹⁵ (zu beobachten an der LE/LC- Phasengrenze), sondern wie eine mischbare Flüssigkeit mit größerer Linienspannung⁵. Außerdem kann selbst die Linienspannung des reinen Systems vom Flächenanteil der LE- Phase abhängen. Eine starke, flächenanteilabhängige Änderung der Linienspannung beeinflusst die mikroskopisch beobachteten Gleichgewichts- strukturen erheblich und muß bei deren Analyse berücksichtigt werden. Stine, Knobler und Desai⁹¹ haben für die LE/G- Linienspannung von Ethyl- Heptadekanoat bei kleinen LE- Flächenanteilen den etwas größeren Wert $\lambda=3,4 \text{pN}$ gefunden. Mit den vorgestellten Methoden können schnellere Relaxationen als mit den bisher entwickelten experimentellen Methoden erzeugt und beobachtet werden. Damit wurde die G/LE- Linienspannung von Stearinsäuremethylester $(0,4 \pm 0,2) \text{pN} \leq \lambda \leq (2,2 \pm 0,7) \text{pN}$ gemessen. Die Gültigkeit des Linien- spannungskonzeptes wurde auf einer Längenskala von (1 bis 50) μm bewiesen, auf der eine zur Längenänderung des Gebietes streng proportionale Änderung der Linienenergie zu beobachten war. Die elektrostatischen Beiträge zur Relaxation konnten vernachlässigt werden ($\Delta V_{LE/G} < 30 \text{mV}$).

V.4 Formanalyse hängender Tropfen

Die langreichweitige Dipol- Wechselwirkung der Moleküle einer Langmuir- Monolage kann sowohl repulsiven als auch effektiv attraktiven Charakter besitzen. Beispiele dafür sind in einbettender LE- Phase die Abstoßung zweier LC- Scheiben oder die Absorption einer Gasblase an einer LC- Halbebene (Abschnitt IV.4.2). In beiden Fällen führt die dipolare Wechselwirkung zu Relaxationskinetiken gestörter Strukturen, die in Abschnitt IV genutzt werden, um Aufschlüsse über rheologische und elektrostatische Materialparameter der einbettenden Phase zu erhalten.

In diesem Abschnitt werden Experimente vorgestellt, bei denen die dipolare Wechselwirkung mit einer Dipolhalbebene nicht zu einer vollständigen Entnetzung des abgestoßenen Gebietes führt, da dieses an einem Punkt mit dem Abstand x_{\min} von der Phasengrenze befestigt ist (Abbildung 37, $t=12,6s$). Der kleinste mögliche Abstand x_{\min} wird beim molekularen Dipolabstand angenommen. Es kommt auch vor, daß an der Phasengrenze angereicherte Schmutzteilchen als Aufhänger dienen. Der Aufhängepunkt kann dann mehrere hundert Nanometer von der abstoßenden Halbebene entfernt sein. Bei kleinen Abständen erreicht die dipolare Kraft Werte, die mit der Linienspannung vergleichbar sind, und der Tropfen verformt sich. Die maximale Dipolkraft wird bei x_{\min} angenommen und liegt in der Größenordnung einiger Piconewton. Wenn die Linienspannung des Tropfens kleiner als diese Kraft ist, dann kann der Tropfen nicht an der Halbebene gehalten werden und löst sich ab. Im folgenden werden drei Beispiele hängender Tropfen diskutiert, die unterschiedlichen elektrostatischen Wechselwirkungen unterliegen bzw. durch verschiedene Linienspannungen zusammengehalten werden.

Die Summe W aus der Gesamtenergie des hängenden Tropfens und der Nebenbedingung einer konstanten Tropfenfläche A (Lagrange- Parameter α) setzt sich aus vier Termen zusammen^{59,92}:

- 1) der Linienenergie [Gl. (48), proportional zur Linienspannung λ],
- 2) der dipolaren Interwechselwirkung [Wechselwirkung der Dipole des Tropfens mit der Halbebene; Gl. (19), proportional zu $\tilde{\mu}_{1,2}^2$],
- 3) der Selbstwechselwirkung [Wechselwirkung der Dipole innerhalb des Tropfens, Gl. (20), proportional zu $\tilde{\mu}_{1,1'}^2$] und
- 4) der Nebenbedingung einer konstanten Fläche A mit dem Lagrange- Parameter α [N/m].

Unter Vernachlässigung konstanter Energiebeiträge ergibt sich im Fall eines zur x - Achse symmetrischen Tropfens in der angegebenen Reihenfolge 1)-4) für W :

$$\begin{aligned}
 W = & 2\lambda \int_{x_{\min}}^H \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2} dx & \text{Gl. (78)} \\
 & + \tilde{\mu}_{1,2}^2 \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{x_{\min}}^H dx \int_{-R}^0 dx' \int_{-y(x)}^{y(x)} dy \int_{-R}^R dy' \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2}^3} \\
 & + \frac{\tilde{\mu}_{1,1'}^2}{2} \int_{x_{\min}}^H dx \int_{-y(x)}^{y(x)} dy \int_{x_{\min}}^H dx' \int_{-y'(x')}^{y'(x')} dy' \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2}^3} \\
 & + 2\alpha \int_{x_{\min}}^H y dx.
 \end{aligned}$$

In dieser Arbeit wird die dipolare Selbstwechselwirkungsenergie (3. Term) vernachlässigt. Die Linienspannung λ kann daher als effektive Linienspannung λ_{eff} aufgefaßt werden, die näherungsweise die dipolaren Selbstwechselwirkungen des Tropfens berücksichtigt [Abschnitt V.1, Gl. (53)]. Die effektive Linienspannung ist kleiner als die reine Linienspannung [Gl. (51)]. Bei Heinig⁹³ wird die dipolare Selbstwechselwirkungsenergie durch ein anderes Verfahren berücksichtigt. Der entfernteste Punkt des hängenden Tropfens $y(x)$ besitzt den Abstand H von der Halbebene. Die dipolare „Halbebene“ hat zunächst die Länge $2R$ (y -Achse) und die Breite R (x -Achse) und stellt ein Rechteck mit dem Seitenverhältnis 2:1 dar. Für den Spezialfall einer unendlich ausgedehnten Halbebene (Grenzübergang $R \rightarrow \infty$) kann für die dipolare Interwechselwirkungs- Energie (2. Term) ein analytischer Ausdruck erhalten werden. Da das Problem größeninvariant ist, empfiehlt es sich, alle Längen auf H zu normieren: $X=x/H$, $Y=y/H$ usw. Eine ausführliche Behandlung des hängenden Tropfens ohne Selbstwechselwirkungsenergie ist in Anhang VII.1.7 zu finden. Das Minimum von W wird durch die Gleichgewichtsform beschrieben. Nach Anwendung des Lagrange- Formalismus findet man eine Differentialgleichung, die sich einmal integrieren läßt:

$$Y'(X) = \text{sign}[B(X)] \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{B(X)^2} - 1}} \quad \text{mit} \quad B(X) = -1 + \frac{2}{\Lambda} \ln(X) + \frac{\tilde{\alpha}}{\Lambda} (X-1). \quad \text{Gl. (79)}$$

Zur Berechnung von $Y(X)$ wird Gl. (79) numerisch integriert. Die dimensionslosen Materialparameter (bzw. deren Verhältnis)

$$\Lambda = \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\tilde{\mu}_{1,2}^2} \quad \text{und} \quad \tilde{\alpha} = \frac{\alpha H}{\tilde{\mu}_{1,2}^2} \quad \text{Gl. (80)}$$

legen die Tropfenform fest. $\tilde{\alpha}$ muß so gewählt werden, daß die Nebenbedingung $A = \text{konst.}$:

$$\tilde{A} = \int_{x_{\min}}^1 Y(X) dX = \frac{A}{H^2}, \quad \text{Gl. (81)}$$

erfüllt ist. Daher ist $\tilde{\alpha}$ durch die Fläche und Höhe des experimentellen Tropfens festgelegt und kann nicht frei gewählt werden. Die Bedingung Gl. (81) wird durch numerische Integration der mit Gl. (79) erhaltenen Tropfenform $Y(X)$ überprüft. Da der minimale Abstand x_{\min} des Tropfens von der Halbebene im allgemeinen unter der optischen Auflösung des Mikroskops liegt, ist X_{\min} als zusätzlicher Fitparameter zu betrachten.

In Abbildung 37 wird die Entnetzung eines an einer LC- Halbebene hängenden LE- Tropfens in G- Umgebung gezeigt. Durch lokale Heizung (Abschnitt II.1.3) wird eine große G- Phase wie in Abschnitt IV.4.2 beschrieben erzeugt. Ca. 5s nach dem Ausschalten der Heizung hat sich die Gleichgewichtsform der G- Blase eingestellt, so daß nur noch die Relaxationskinetik des LE- Tropfens (hell), der bei $t=0s$ in den Bildausschnitt des Fluoreszenzmikroskops driftet, beobachtet wird. Der LE- Tropfen entnetzt [$t=(0-10,1)s$] aufgrund der abstoßenden dipolaren Wechselwirkung mit der LC- Halbebene (dunkel, diagonal am Fuße des LE- Tropfens). Die einbettende G- Phase des LE- Tropfens ist optisch nur schwer von der LC- Halbebene zu unterscheiden. Nach ca. 13s hat sich der hängende Tropfen als neue Gleichgewichtsform ausgebildet [$t=12,6s$ und $t=13,1s$ (Abbildung 38)]. Eine solche Tropfenkonfiguration läßt sich mit Hilfe der lokalen Heizung einfach reproduzieren. In Abbildung 38 rechts wird ein LE- Tropfen in G- Umgebung gezeigt, der an einer LE- Halbebene befestigt ist. Die Vereinigung beider Gebiete wird durch ein Schmutzpartikelchen (nicht sichtbar) verhindert, das den Tropfen von der Halbebene separiert. Die kleine LE/G- Linienspannung führt zu einer Deformation der LE- Halbebene. Solche Aufhängungen an Schmutzteilchen (auch Abbildung 39) werden zufällig erhalten und sind daher schwer zu reproduzieren. Unter der Annahme, daß die vergleichbaren Materialparameter ($\lambda_{\text{eff}}^{\text{LE/G}}$, $\Delta V_{\text{LE/G}}$) der hängenden Tropfen in Abbildung 38 übereinstimmen, ergibt sich:

$$\Lambda(\tilde{\mu}_{\text{LE/G}}^2) = \Lambda(\tilde{\mu}_{\text{LC/G/LE}}^2) \frac{\Delta V_{\text{LC/G}}}{\Delta V_{\text{LE/G}}}, \quad \text{Gl. (82)}$$

und beide Tropfen aus Abbildung 38 können simultan mit den Parametern X_{\min} (Tabelle 4), $\Lambda(\tilde{\mu}_{\text{LE/G/LE}}^2) = 1,8$ und $\Delta V_{\text{LC/G}}/\Delta V_{\text{LC/LE}} = 4,2 \pm 0,2$ angepaßt werden (gestrichelte Graphen). Der Simultanfit erlaubt die Bestimmung der LE/G- Oberflächenpotentialdifferenz und der effektiven LE/G- Linienspannung im LC/LE/G Tripelgebiet, wenn die Oberflächenpotentialdifferenz zwischen der LC- und der G- Phase bekannt ist [$\Delta V_{\text{LC/G}} = (0,41 \pm 0,06)V$, Abschnitt III.2.2]. Man erhält für $\Delta V_{\text{LE/G}} = (0,1 \pm 0,02)V$ und für $\lambda_{\text{eff}}^{\text{LE/G}} = (0,1 \pm 0,04)pN$ (Tabelle 4). Bei Vernachlässigung der Nähe des Tropfens zur Dipolhalbene kann der dipolare Beitrag zu dieser effektiven Linienspannung durch Gl. (62) (Abschnitt V.2) abgeschätzt werden. Mit der Fläche des

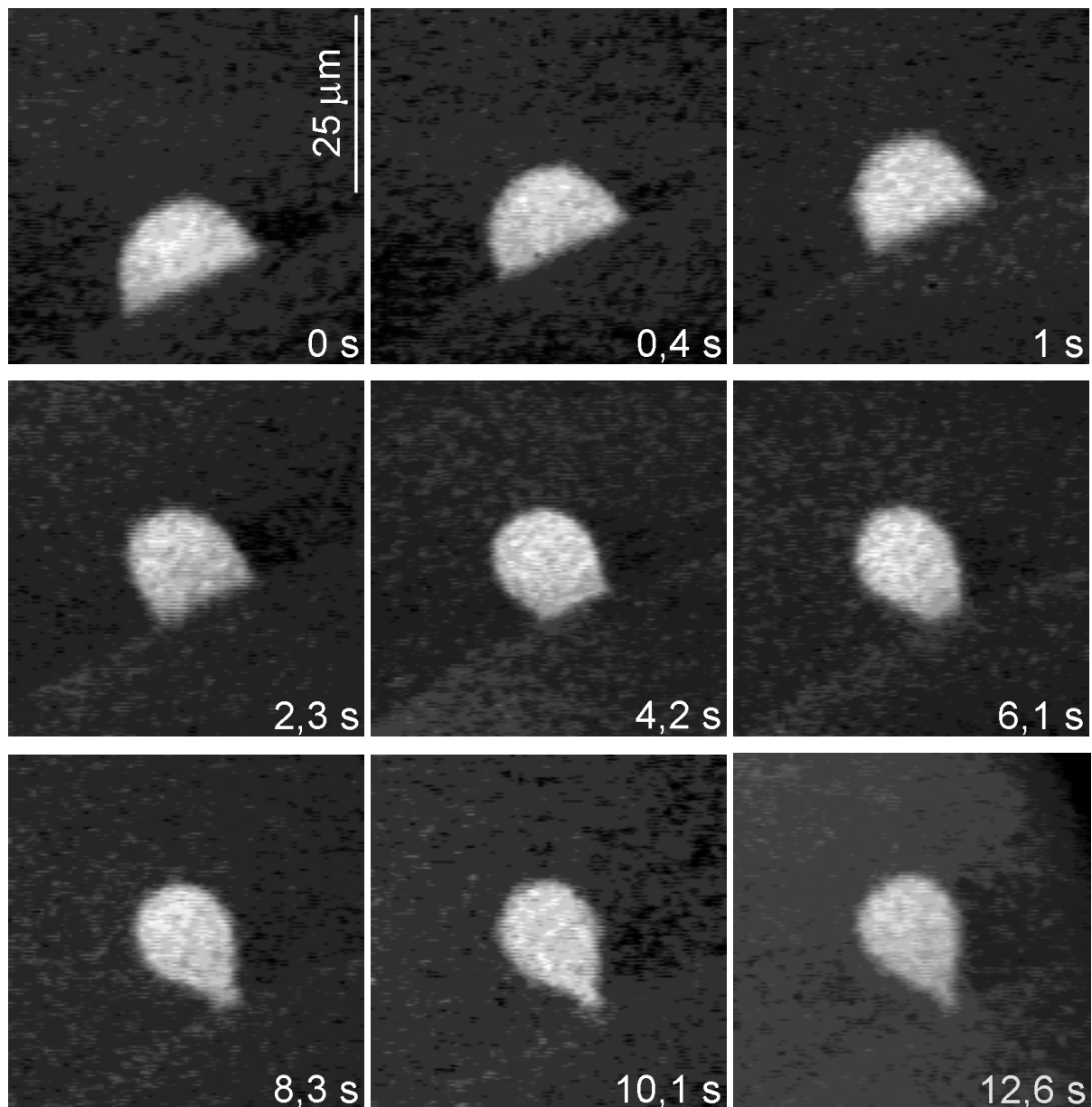


Abbildung 37

Entnetzung eines hängenden LE- Tropfens, der in die G- Phase eingebettet ist. Die G- Phase ist in dieser Abbildung nur schwer von der LC- Phase (dipolare Halbebene, an der der Tropfen befestigt ist) zu unterscheiden. Die LC- Phase liegt diagonal am Fuß des Tropfens. Durch lokales Heizen wird eine Nichtgleichgewichtsstruktur im G/LE/LC- Tripelgebiet erzeugt. Nach Ausschalten der Heizung entnetzt ein LE- Gebiet zur Gleichgewichtsform [$t=(0-10,1)s$], die nach ca. $t \approx 13s$ erreicht wird. Es wird ein hängender Tropfen beobachtet, der nur noch an einem Punkt an der LC- Halbebene befestigt ist ($t=12,6s$) und dessen Form durch Gl. (79) angepaßt wird (Abbildung 38, links).

Tropfens $A=605\mu\text{m}^2$ in Abbildung 38 links und $\Delta\approx 0,6\text{nm}$ erhält man für die reine LE/G- Linienspannung $\lambda_{\text{LE/G}}\approx 0,26\text{pN}$. Dieser Wert ist jedoch mit Vorsicht zu betrachten, da mit $\lambda_{\text{LE/G}}/\tilde{\mu}_{\text{LE}}^2 \approx 18$ (Abschnitt V.2) die Tropfenform dicht an ihrer Instabilität liegen kann. In diesem Bereich schlägt die energetische Beschreibung der Selbstwechselwirkungsenergie durch die effektive Linienspannung fehl. Tatsächlich wird an einigen hängenden Tropfen eine starke Fluktuation der LE/G- Phasengrenze beobachtet. Berücksichtigt man den dipolaren Beitrag, dann liegt die reine LE/G- Linienspannung $\lambda_{\text{LE/G}} \approx 0,26\text{pN}$ innerhalb des Meßfehlers des in Abschnitt V.3 (Relaxationsexperiment) bestimmten Wertes $\lambda_{\text{LE/G}}=(0,4\pm 0,2)\text{pN}$. Das ermittelte Verhältnis der Oberflächenpotentialdifferenzen $\Delta V_{\text{LC/G}} / \Delta V_{\text{LE/G}} = 4,2\pm 0,2$ [bzw. $\Delta V_{\text{LE/G}}=(0,1\pm 0,02)\text{V}$] stimmt mit dem in Abschnitt III.2.2 erhaltenen Wert $\Delta V_{\text{LC/G}} / \Delta V_{\text{LE/G}}\approx 3$ [bzw. $\Delta V_{\text{LE/G}}\approx 0,135\text{V}$] annähernd überein.

Der linke Tropfen in Abbildung 38 wurde mit $X_{\text{min}}=0,0231$ ($x_{\text{min}}\approx 0,5\mu\text{m}$) angepaßt (Dipolabstand im Phaseninneren: einige $0,1\text{nm}$). Die kontinuierliche Entnetzung in Abbildung 37 weist nicht auf vereinzelte Schmutzpartikel hin, die für eine entferntere Aufhängung sorgen

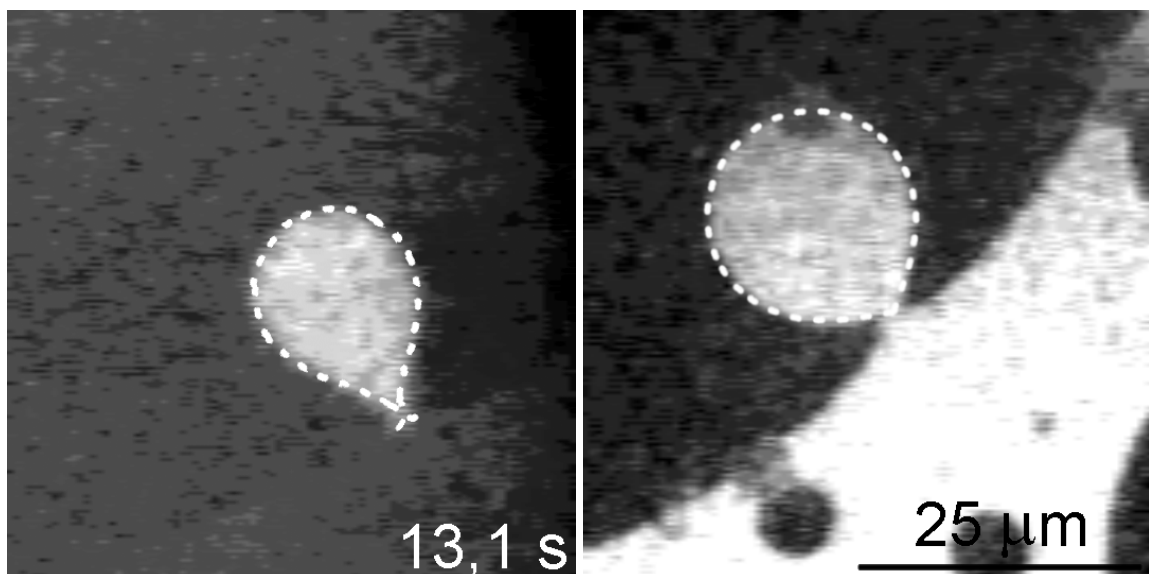


Abbildung 38

Simultane Anpassung (- - -, Tabelle 4) des in Abbildung 37 präparierten LE/G- Tropfens an einer LC- Halbebene (links) und eines LE/G- Tropfens, der an einer LE- Halbebene (rechts) befestigt ist. Dieser Tropfen wird von der LE- Halbebene durch ein Schmutzteilchen getrennt. Unter der Annahme, daß die vergleichbaren Materialparameter ($\lambda_{\text{eff}}^{\text{LE/G}}, \Delta V_{\text{LE/G}}$) in beiden Experimenten übereinstimmen [Gl. (82)], wird die relative Oberflächenpotentialdifferenz $\Delta V_{\text{LE/G}}/\Delta V_{\text{LC/G}}=4,2\pm 0,2$ ermittelt. Mit $\Delta V_{\text{LC/G}}=(0,41\pm 0,06)\text{V}$ (Abschnitt III.2.2) findet man die Werte $\Delta V_{\text{LE/G}}=(0,1\pm 0,02)\text{V}$ und $\lambda_{\text{LE/G}}=(0,26\pm 0,04)\text{pN}$.

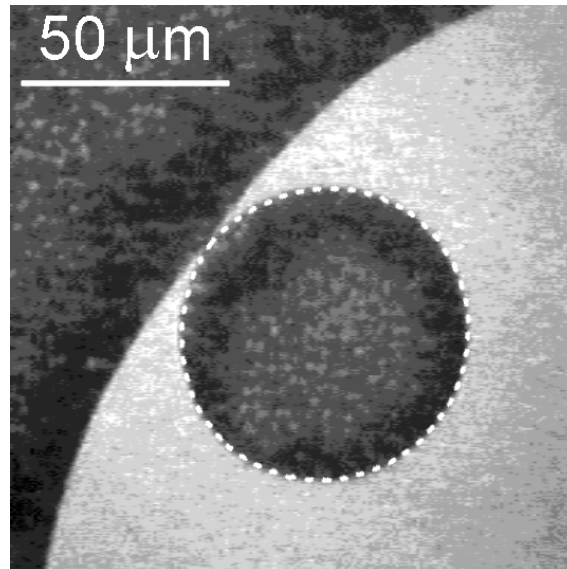


Abbildung 39

Hängender LC- Tropfen an einer LC- Halbebene in LE- Umgebung auf glyzerinhaltiger Subphase ($c_{\text{Gly}}=0,4$, $\vartheta=25^{\circ}\text{C}$, siehe Abschnitt III.2.1). Aufgrund der großen LE/LC- Linienspannung ist nur eine sehr schwache Deformation des Tropfens in der Nähe des Aufhängepunktes zu erkennen. Die schwache Deformation liefert einen unteren Grenzwert für die Linienspannung $\lambda_{\text{LE/LC}} \geq (25 \pm 6) \text{pN}$, wenn die Oberflächenpotentialdifferenz zwischen der LE- und LC- Phase bekannt ist [$\Delta V_{\text{LE/LC}} = (0,34 \pm 0,02) \text{V}$].

könnten. Es liegt die Vermutung nahe, daß an der Phasengrenze eine relativ dicke, nicht dipolare Zone vorhanden ist, deren Interpretation noch unklar ist⁹³. In Abbildung 39 wird ein an einer LC- Halbebene hängender LC- Tropfen in LE- Umgebung auf glyzerinhaltiger Subphase gezeigt. Die dipolare Wechselwirkungskraft kommt nur in der Nähe des Aufhängepunktes in die Größenordnung der LE/LC- Linienspannung und bewirkt dort eine schwache Deformation. Aus dieser geringen Deformation des Tropfens kann man eine untere Schranke für die LE/LC- Linienspannung finden: $\lambda_{\text{LE/LC}}^{\text{eff}} \geq (23 \pm 6) \text{pN}$. Mit $A=3540 \mu\text{m}^2$ und $\Delta=0,5 \text{nm}$ findet man den Dipolbeitrag $\Delta\lambda \approx 2 \text{pN}$ [Gl. (62)]. Bei kleineren Linienspannungen muß eine stärkere Tropfen- deformation beobachtet werden.

Ein analoges Experiment im LC/LE- Phasenkoexistenzgebiet auf wäßriger Subphase mit stärkerer Deformation (ohne Abbildung) ermöglicht die Ermittlung der LE/LC- Linienspannung. Sie liegt im Bereich einiger pN, je nach verwendeter Oberflächenpotentialdifferenz. Mit der Kelvinsonde erhält man $\Delta V_{\text{LC/LE}} = (0,38 \pm 0,04) \text{V}$ (Abschnitt III.2) und $\lambda_{\text{eff}}^{\text{LE/LCE}} = (15 \pm 6) \text{pN}$ bzw. $\lambda_{\text{LE/LC}} = (17,5 \pm 6) \text{pN}$ [durch Gl. (62) abgeschätzt, $A=2110 \mu\text{m}^2$, $\Delta=0,4 \text{nm}$]. Dieser Wert stimmt mit der reinen Linienspannung $\lambda_{\text{LE/LC}} = (7,5 \pm 1) \text{pN}$, die für $\Delta V_{\text{LC/LE}} = (0,38 \pm 0,04) \text{V}$ in Abschnitt V.2 durch lokale Deformation gefunden wurde, nicht überein. Bei vernachlässigbarer

Art [Tropfen,Umgeb.,Wand,Abb.]	Tropfenparameter		Nebenbedingung [Gl. (81)]			DV [V] (III.2)	l_{eff} [pN] [Gl. (80)]
	L	X_{min}	$\tilde{\alpha}/L$	\tilde{A}	A/H^2		
LE, G, LC, 38	1,8	0,0231	-4,287	0,400	0,4±0,02	0,41±0,06 (LC/G) ^b	0,1±0,02
LE, G, LE, 38	7,6±1 ^a	0,05	-2,73	0,573	0,57±0,03	0,1±0,02(LE/G) ^b	
LC, LE, LC, -	75±15	0,02	-2,13±0,02	0,72	0,72	(0,38±0,04) ^c (0,18±0,05) ^d	(15±6) ^c (3,5±2,5)^d
LC, LE, LC, 39	>140±20	≤0,02	-2,08	0,75	0,75	0,34±0,02	>23±6

Tabelle 4

Fitparameter, experimentelle Daten und Resultate der hängenden Tropfen aus Abbildung 38 und Abbildung 39. Bei den Größen ohne Fehlerangabe bezeichnet die letzte Dezimalstelle den Fehler. λ_{eff} bezeichnet die Linienspannung zwischen der Tropfen- und der Umgebungsphase.

^aMit dem Fitparameter $\Delta V_{\text{LC/G}}/\Delta V_{\text{LE/G}}=4,2\pm 0,2$ ergibt sich durch simultane Anpassung aus Gl. (82) $\Lambda=7,6\pm 1$.

^bMit $\Delta V_{\text{LC/G}}=(0,41\pm 0,06)\text{V}$ (Abschnitt III.2) erhält man durch simultane Anpassung $\Delta V_{\text{LE/G}}=(0,1\pm 0,02)\text{V}$.

^csiehe Text und Abschnitt III.2.1.

^dsiehe Text und Abschnitt IV.4.2.

Oberflächenscherviskosität der LE- Phase kann man aus den Relaxationsexperimenten in Abschnitt IV.4.2 die Oberflächenpotentialdifferenz $\Delta V_{\text{LC/LE}}=(0,18\pm 0,05)\text{V}$ und damit aus dem hängenden Tropfen die Linienspannung $\lambda_{\text{LC/LE}}=(4,1\pm 2,5)\text{pN}$ ermitteln (mit Dipolbeitrag: $\Delta\lambda\approx 0,6\text{pN}$). Diese reine Linienspannung stimmt gut mit der Linienspannung $\lambda_{\text{LE/LC}}=(5,5\pm 1)\text{pN}$ überein, die für $\Delta V_{\text{LC/LE}}=(0,18\pm 0,05)\text{V}$ durch lokale Deformation gemessen wurde. Das bestätigt, daß die mit der Kelvinsonde gemessenen Oberflächenpotentialdifferenzen überschätzt sind. Die zur Auswertung relevanten Daten aller hängenden Tropfen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Die Übereinstimmung der Materialparameter, die mit statischen Methoden (Abschnitt III.2.2, dieser Abschnitt) und dynamischen Methoden (Abschnitt IV.4.2, Abschnitt V.2, Abschnitt V.3) bestimmt wurden zeigt, daß das Dipol/Linienspannungs- Modell in der Lage ist, Prozesse und Gleichgewichtsstrukturen in Langmuir- Monolagen gleichermaßen auf einer mesoskopischen Skala zu erfassen.

V.5 Gleichgewichtsgröße kreisförmiger Domänen

Gleichgewichtsstrukturen bzw. Gleichgewichtsradien im Phasenkoexistenzgebiet einer Langmuir- Monolage sind ein intensiv untersuchter Gegenstand der aktuellen Forschung auf dem Gebiet der Kolloid- und Grenzflächenphysik⁹⁴⁻⁹⁸. Ein einfaches charakteristisches Modell beruht auf der Berücksichtigung von Dipol- und Linienenergie. Der auf dieser Basis berechnete Gleichgewichtsradius R_{GG} kreisförmiger Domänen im Zweiphasenkoexistenzgebiet wurde 1989 von McConnell⁹⁸ publiziert. Mulder⁹⁹ ermittelte die Gleichgewichtsradienverteilung der Domänen auf der Grundlage einer Massenwirkungs- Gleichgewichtsbedingung. McConnell und De Koker¹⁰⁰ zeigten, daß neben der Gleichgewichtsgröße einer Domäne eine unendliche Anzahl von Größen existieren, die metastabile Gleichgewichtszustände einer Monolage repräsentieren. Andelman et al.¹⁰¹ berechneten das Phasendiagramm einer dipolaren Langmuir- Monolage nahe dem kritischen Punkt der Flüssig/Gas- Koexistenz und für niedrige Temperaturen.

Neben der elektrostatischen Selbstwechselwirkungsenergie, die die Wechselwirkungen aller Dipole innerhalb der Domänen berücksichtigt, und der Linienenergie wird R_{GG} durch die Dipolenergie der benachbarten Domänen bestimmt. McConnell⁹⁸ hat dieses Problem für große Domänenabstände gelöst, indem er für die elektrostatische Domänen/Domänen- Wechselwirkung eine Punktdipolwechselwirkung annahm. Ziel dieses Abschnitts ist es, den Gleichgewichtsradius der Domänen für beliebige Abstände (bzw. für Flächenanteile der kondensierten Phase zwischen $\pi/\sqrt{12} \geq \Phi \geq 0$) unter Verwendung der exakten dipolaren Domänenwechselwirkungsenergie zu berechnen. Als weiteres Resultat soll die Gleichgewichtsanzahl der Domänen als Funktion des Flächenanteils Φ erhalten werden. Bei $\Phi = \pi/\sqrt{12}$ verschwindet der Abstand der Domänen, so daß bei größerem Φ die Domänen deformiert werden.

Die Gleichgewichtsgröße kreisförmiger Domänen im Phasenkoexistenzgebiet wird im Minimum der gesamten Energie W_{ges} der Monolage erreicht. Diese Energie setzt sich, unter Vernachlässigung konstanter Energiebeiträge und bei fixierter Fläche der Domänenphase, aus drei Termen zusammen:

a) Dipolselbstwechselwirkungsenergie der Domänen $W_d(R)$,

die von der Form der Domäne (Abschnitt III.1) abhängt. Da sich Dipole abstoßen, werden gegenüber dem Kreis längliche Formen bevorzugt, da dort einige Dipole einen großen Abstand besitzen. Für eine kreisförmige Domäne hängt W_d vom Radius R ab (Anhang VII.1.5.2 und McConnell³⁸, $\delta = \Delta/2$: Dipolabstand):

$$W_d = \tilde{\mu}^2 (\pi R)^2 \left\{ \frac{1}{\delta} - \frac{2}{\pi R} \ln \left(\frac{4R}{\delta} \right) \right\} \quad \text{Gl. (83)}$$

b) Linienenergie $W_\lambda(R)$ der Domänen,

die für die Kreisform (kleinster Umfang) ein Minimum besitzt. W_λ hängt von R ab:

$$W_\lambda = \lambda 2\pi R, \quad \text{Gl. (84)}$$

c) dipolare Gitterenergie $W_G(R, D)$,

die die Wechselwirkungen der Domänen einer Monolage untereinander berücksichtigt. W_G hängt von R und vom Randabstand D der Domänen ab und wird im folgenden näher behandelt.

Die Position der Domänen auf der Wasser/Luft- Grenzfläche kann näherungsweise durch ein hexagonales Gitter mit den Gittervektoren (1,0) und (0,1) beschrieben werden (Abbildung 40). Dieser Gittertyp ist das zweidimensionale Analogon zur dichten Kugelpackung in drei Dimensionen. Die Gitterenergie einer Domäne ist die Summe der Wechselwirkungen mit allen Nachbardomänen. Will man über die Energien aller Nachbardomänen summieren, dann muß man zunächst die dipolare Energie zweier Scheiben, W_{DD} , kennen. Unter Benutzung der Paar-Abstands- Verteilungsfunktion für die Dipole beider Scheiben läßt sich das Flächenintegral [Gl. (19)] für dieses Problem lösen und $W_{DD}(R, \varepsilon)$ lautet [Anhang VII.2.3, Gl. (210)]:

$$W_{DD}(R, \varepsilon) = \tilde{\mu}^2 R Y(\varepsilon) \quad \text{mit} \quad \text{Gl. (85)}$$

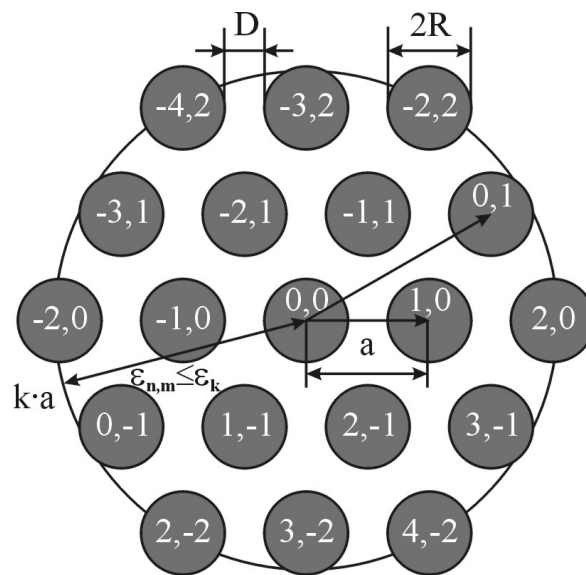
$$Y(\varepsilon) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} dx \frac{[2x - \sin(2x)] \sin(2x)}{(1 + \varepsilon/2 + \cos x)(1 + \varepsilon/2 - \cos x)^2} E \left[\sqrt{1 - \left(\frac{1 + \varepsilon/2 - \cos x}{1 + \varepsilon/2 + \cos x} \right)^2} \right] \quad \text{und } \varepsilon = D/R.$$

$$E(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - k^2 \sin^2 \psi} d\psi \quad \text{bezeichnet das vollständige elliptische Integral 2. Art. Diese Energie}$$

kann numerisch ohne Einschränkungen berechnet werden, da sie bei $\varepsilon=0$ endlich bleibt. Für die Gitterwechselwirkungsenergie der Domäne 0,0 im Koordinatenursprung mit allen benachbarten Domänen (n,m) ergibt sich:

$$W_G(R, \varepsilon_{n,m}) = \sum_{n,m=-\infty}^{\infty} W_{DD}(R, \varepsilon_{n,m}) = \tilde{\mu}^2 R \sum_{n,m=-\infty}^{\infty} Y_{n,m}(\varepsilon_{n,m}), \quad \text{Gl. (86)}$$

wobei $\varepsilon_{n,m}$ der Quotient aus dem Randabstand der Domäne (n,m) vom Rand der Domäne im Ursprung (0,0) und dem Radius ist. Der Strich am Summenzeichen symbolisiert, daß $n=m=0$


Abbildung 40

Hexagonales Gitter aus Domänen der Phase 1, die in eine Matrixphase eingebettet sind. Die Mittelpunkte zweier benachbarter Domänen besitzen den Abstand $a=2R+D$. Bei der numerischen Summation der Wechselwirkungsenergien aller Nachbardomänen mit der Domäne im Ursprung $(0,0)$ werden nur diejenigen Domänen berücksichtigt, die innerhalb eines Kreises mit dem Radius $k \cdot a$ liegen [$\epsilon_{n,m} \leq \epsilon_k$, Gl. (90), Gl. (91)].

von der Summation ausgeschlossen ist. Für den Abstand der Mittelpunkte der Domänen n,m vom Koordinatenursprung gilt⁹⁸ $a_{n,m} = a\sqrt{n^2 + 3nm + 3m^2}$ (Abbildung 40) bzw. für

$\epsilon_{n,m} = \frac{D_{n,m}}{R} = \frac{a}{R}\sqrt{n^2 + 3nm + 3m^2} - 2$. Der Flächenanteil Φ und die Gesamtfläche

$A = A_1 + A_M$ der Filmwaage sollen bei der Berechnung des Gleichgewichts konstant gehalten werden:

$$\Phi = \frac{A_1}{A} = \text{const.} \quad \text{Gl. (87)}$$

A_1 bezeichnet die Fläche der Domänenphase und A_M die Fläche der Matrixphase. Verändert man den Radius R der Domänen, dann ergibt sich für die Domänenanzahl N :

$$N = \frac{A_1}{\pi R^2}. \quad \text{Gl. (88)}$$

Für das hexagonale Gitter gilt $A = Na^2\gamma$ mit $\gamma = \sqrt{3}/2$. Aus Gl. (88) und Gl. (87) ergibt sich:

$$a = \sqrt{\frac{\pi}{\Phi\gamma}} R \quad \text{Gl. (89)}$$

bzw.

$$\epsilon_{n,m}(\Phi) = \sqrt{\frac{\pi}{\Phi \gamma} (n^2 + 3nm + 3m^2)} - 2. \tag{Gl. (90)}$$

Mit Gl. (90) wurde der Zusammenhang von $\epsilon_{n,m}$ mit dem Flächenanteil Φ der Phase 1 gefunden. Damit läßt sich die Funktion $\Sigma'Y_{n,m}(\epsilon_{n,m})$ als Funktion des Flächenanteils Φ ausdrücken. Bei der numerischen Berechnung von $\Sigma'Y_{n,m}$ (Abbildung 41, —) wurden nur diejenigen Domänen berücksichtigt, die innerhalb eines Kreises mit dem Radius ϵ_k ,

$$\epsilon_k = k(\epsilon + 2), \tag{Gl. (91)}$$

liegen (Abbildung 40). Der Parameter k legt die Genauigkeit der Näherung fest. Beide Funktionen in Abbildung 41 wurden unter Berücksichtigung von mehr als 12000 Nachbardonänen ($k=60$) berechnet. Für $k > 60$ kann W_G gut durch eine Punktdipol-Wechselwirkung der Domäne (0,0) mit einer Dipolumgebung mit mittlerer Dipoldichte abgeschätzt werden. Der restliche Energiebeitrag ΔW_G ergibt sich unter Benutzung von Gl. (89) zu:

$$\Delta W_G \approx \tilde{\mu}^2 \pi R^2 \Phi \int_0^{2\pi} \int_{k \cdot a}^{\infty} \frac{1}{r^3} r dr d\phi = \tilde{\mu}^2 R \frac{2\sqrt{\gamma}}{k} (\pi\Phi)^{3/2}. \tag{Gl. (92)}$$

Mit $\Phi \leq \pi/\sqrt{12}$ und $k=60$ erhält man $\Delta\Sigma'Y_{n,m}/\Sigma'Y_{n,m} \leq 0,5\%$. ΔW_G wird in den folgenden Betrachtungen vernachlässigt.

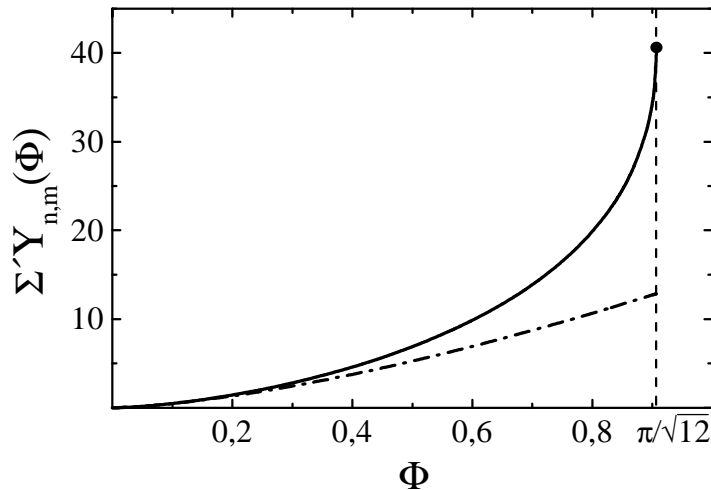


Abbildung 41

Graphische Darstellung der Funktion $\Sigma'Y_{n,m}(\Phi)$ [—, Gl. (86)] in Abhängigkeit vom Flächenanteil Φ . Für $\Phi \leq 0,3$ (große Domänenabstände) beschreibt die Punktdipolnäherung (----, McConnell³⁸) gut die dipolaren Wechselwirkungen der Domänen einer Monolage. Der starke Anstieg von $\Sigma'Y_{n,m}(\Phi)$ bei $0,3 \leq \Phi \leq \pi/\sqrt{12}$ (kleine Domänenabstände) bleibt durch die Näherung unberücksichtigt, was erhebliche Konsequenzen für den Gleichgewichtsradius [Gl. (97)] hat.

Bei $\Phi \leq 0,3$ (große Domänenabstände) beschreibt die McConnellsche Punktdipolnäherung [-----, Summe über Punktdipolenergien mit $W_{DD} = \tilde{\mu}^2 \pi^2 R / (2 + \epsilon)^3$] die exakte Domänenwechselwirkung [——, Gl. (86)] gut, wogegen für $0,3 \leq \Phi \leq \pi/\sqrt{12}$ (kleine Abstände) das starke Ansteigen der Wechselwirkungsenergie nicht berücksichtigt wird. Für die Gesamtenergie des Systems ergibt sich mit Gl. (83), Gl. (84) und Gl. (86):

$$\begin{aligned}
 W_{\text{ges}}(A, R, \Phi) &= N(A, \Phi, R) \left\{ W_d(R) + W_\lambda(R) + \frac{1}{2} W_G[\Phi, R] \right\} \\
 &= A\Phi \left\{ \pi\tilde{\mu}^2 \left[\frac{1}{\delta} - \frac{2}{\pi R} \ln\left(\frac{4R}{\delta}\right) + \frac{\sum' Y_{n,m}(\Phi)}{2\pi^2 R} \right] + \frac{2\lambda}{R} \right\}.
 \end{aligned}
 \tag{93}$$

Die doppelte Summation jeder Domänen/Domänen- Wechselwirkung wird in Gl. (93) durch den Faktor $\frac{1}{2}$ vor W_G berücksichtigt. Die Gesamtenergie hängt von den Veränderlichen A , Φ und R ab. Will man den Gleichgewichtsradius bei festgehaltener Fläche $A_1 = \Phi A$ der Phase 1 finden, dann muß

$$\left. \frac{\partial W_{\text{ges}}}{\partial R} \right)_{\Phi, A} = 0
 \tag{94}$$

erfüllt sein. Diese Bedingung schreibt sich:

$$\pi\tilde{\mu}^2 \left[\frac{2}{\pi R^2} \ln\left(\frac{4R}{\delta}\right) - \frac{2}{\pi R^2} - \frac{\sum' Y_{n,m}(\Phi)}{2\pi^2 R^2} + \frac{1}{2\pi R} \frac{\partial \sum' Y_{n,m}(\Phi)}{\partial R} \right] - \frac{2\lambda}{R^2} \Bigg)_{A, \Phi} = 0.
 \tag{95}$$

Mit $\partial D_{n,m} / \partial R = D_{n,m} / R$ [$D_{n,m} = \epsilon_{n,m} R$, Gl. (90)] verschwindet die Ableitung

$$\left. \frac{\partial \sum' Y_{n,m}(\Phi)}{\partial R} \right)_{A, \Phi} = \sum' \left\{ Y'_{n,m} \frac{d\epsilon_{n,m}}{dR} \right\} = \sum' \left\{ Y'_{n,m} \left(-\frac{D_{n,m}}{R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial D_{n,m}}{\partial R} \right) \right\} = 0.
 \tag{96}$$

Für den Gleichgewichtsradius als Funktion des Flächenanteils Φ der Phase 1 ergibt sich:

$$R_{GG}(\Phi) = \frac{\delta}{4} \exp \left\{ \Lambda + 1 + \frac{\sum' Y_{n,m}(\Phi)}{4\pi} \right\} = R_0 \exp \left\{ \frac{\sum' Y_{n,m}(\Phi)}{4\pi} \right\},
 \tag{97}$$

wobei $R_0 = (\delta/4) \exp\{\Lambda + 1\}$ mit $\Lambda = \lambda/\tilde{\mu}^2$ den Gleichgewichts- Nukleationsradius bei $\Phi=0$ (Abbildung 42, oben) bezeichnet. Der Gleichgewichtsradius steigt bei großem Φ stark an, ein Verhalten, welches durch die McConnellsche Punktdipolnäherung nicht beschrieben wird. Der maximale Gleichgewichtsradius $R_{GG}^{\max} \approx 25 R_0$ wird bei Domänenberührung erreicht ($\epsilon=0$,

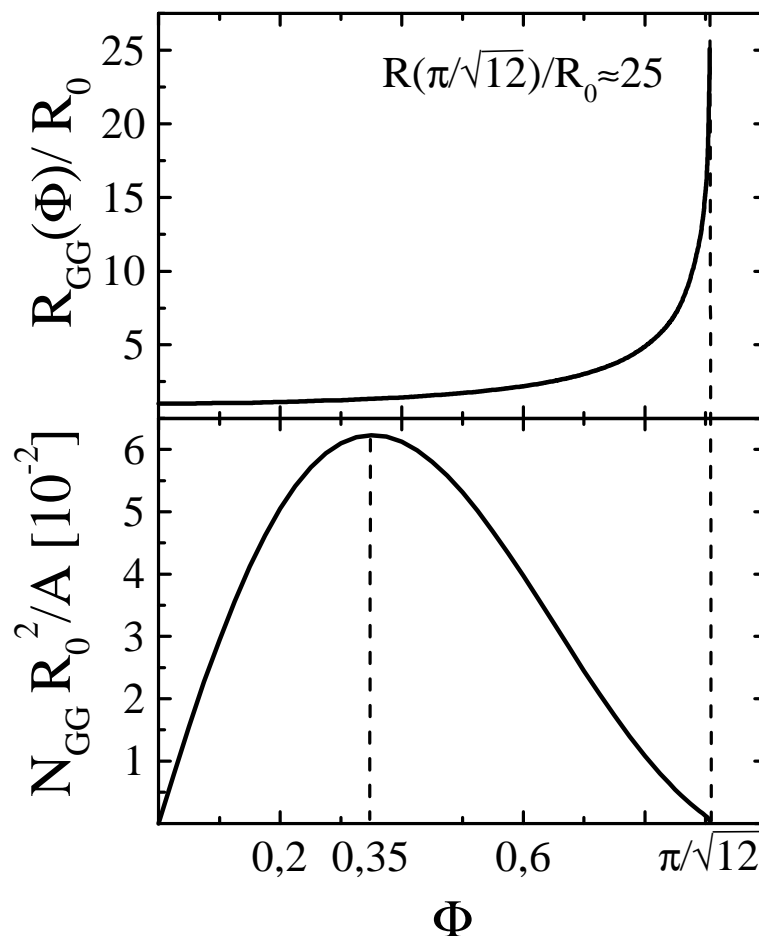


Abbildung 42

Die Gleichgewichtsgrößen, Radius (oben) und Anzahl der Domänen (unten), in Abhängigkeit vom Flächenanteil Φ . Der Gleichgewichtsradius [Gl. (97)] steigt bei großem Φ (kleinen Domänenabständen) stark an. Dieses Verhalten wird nicht durch die Punktdipolnäherung von McConnell beschrieben. Der maximale Gleichgewichtsradius $R_{\max} \approx 25 R_0$ wird bei Domänenberührung, ($\epsilon=0$, $\Phi = \pi/\sqrt{12}$) erreicht. Die Domänendichte [Gl. (98)] zeigt ein Maximum bei $\Phi=0,35$. Die bei größerem Φ absinkende Domänendichte zeigt, daß sich Domänen wieder auflösen müssen, um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Bei der Verwendung dieser Kurven ist zu beachten, daß zwischen Φ und A_{Mol} ein nichtlinearer Zusammenhang [Gl. (22)] besteht.

$\Phi = \pi/\sqrt{12}$). Mit der Berücksichtigung der Domänen/Domänen- Wechselwirkung durch eine Punktdipolwechselwirkung kann nur eine maximale Radienvergrößerung von zwei erhalten werden. Für die experimentelle Anwendung der berechneten Kurven ist zu beachten, daß zwischen Φ und A_{Mol} ein nichtlinearer Zusammenhang besteht [Gl. (22)]. Im Experiment (Stearinsäuremethylester, $\vartheta=35^\circ\text{C}$, LE/LC- Phasenkoexistenzgebiet) werden nach einer Beobachtungszeit von ca. zwei Stunden Nukleationsradien von einigen Mikrometern festgestellt. Mit $R_0 \approx 10\mu\text{m}$, $\Delta \approx 0,5\text{nm}$ ergibt sich für $\Delta V=0,38\text{V}$ (Abschnitt III.2.1) die Linienspannung

$\lambda \approx 2pN$ und für $\Delta V = 0,18V$ (Abschnitt IV.4.2) die Linienspannung $\lambda \approx 0,5pN$. Die Radienvergrößerungen bei Kompressionsgeschwindigkeiten von ca. $0,01 \text{ \AA}^2 / (\text{Molekül} \cdot s)$ liegen bei $R_{\max}/R_0 \geq 10$. Nach langer Beobachtungszeit ($>12h$) können die LC- Domänen bei hohem Flächenanteil Radien einiger Millimeter annehmen. Nag et al.¹⁰² untersuchten die Abhängigkeit des Radius von DPPC- Domänen von der Kompressionsgeschwindigkeit. Sie fanden eine stärkere Radienzunahme im Phasenkoexistenzgebiet bei langsameren Kompressionsgeschwindigkeiten, in tendenzieller Übereinstimmung mit den hier beobachteten experimentellen Fakten und der berechneten Gleichgewichtsradienabhängigkeit vom Flächenanteil der höher-kondensierten Phase.

Im Gleichgewicht ergibt sich für die Domänendichte N_{GG}/A (Abbildung 42, unten):

$$\frac{N_{GG}(\Phi)}{A} = \frac{\Phi}{\pi R_{GG}^2(\Phi)}. \quad \text{Gl. (98)}$$

Diese Domänendichte besitzt ein Maximum bei $\Phi = 0,35$. Bei größeren Flächenanteilen müssen sich bereits nukleierte Domänen wieder auflösen, um das System ins Gleichgewicht zu bringen. In qualitativer Übereinstimmung wurde ein (extrem breites) Maximum der totalen Domänenanzahl von Möhwald¹⁰³ an einer DMPA- Monolage und in einem Fall bei Helm³³ (DLPE) beobachtet.

Der Nachteil des in diesem Abschnitt benutzten Modells liegt in der Vernachlässigung eines möglichen Phasenübergangs bei der Ausbildung des Gleichgewichtsradius. Ein diesbezüglicher Ansatz zur Interpretation der Größe und Anzahl von Domänen im Phasenkoexistenzgebiet ist bei Helm³³, Flörsheimer¹⁰⁴ und Miller⁴⁴ zu finden. Dort wird die zum Aufbau einer isolierten Domäne notwendige Energie untersucht, die von der (effektiven) Linienspannung und der molekularen Umwandlungswärme abhängt. Die dipolare Wechselwirkungsenergie der Domänen wurde vernachlässigt. Deshalb kann dieses Modell nur Aussagen zur Nukleation treffen.

Die starke Abhängigkeit von $R(\Phi)$ von der Beobachtungszeit zeigt, daß die meisten untersuchten Systeme noch weit vom Gleichgewichtszustand entfernt sind. Die Auflösung der Domänen erfolgt innerhalb einiger Stunden und ist daher experimentell nur schwer zu beobachten. Eine detaillierte Untersuchung der Gleichgewichtsformen nach langer Relaxationszeit muß noch vorgenommen werden. Dabei müssen geeignete Materialien ausgewählt werden, bei denen die elastische Energie der Domänen gegenüber der Dipol- und Linienenergie vernachlässigt werden kann (Kreisform).

V.6 Diskussion und Zusammenfassung

Im diesem Kapitel werden drei verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Linienspannung vorgestellt:

- a) dynamische Meßmethoden, die durch das Gleichgewicht von statischen Kräften (Dipol- und Linienspannungs- Kraft) und hydrodynamischer dissipativer Kraft beschrieben werden. Die hydrodynamische Kraft, die auf das bewegte Objekt wirkt, hängt von den rheologischen Eigenschaften der zwei- und dreidimensionalen Umgebung ab. Der dabei untersuchte Bereich der Monolage soll eine konstante Fläche besitzen,
- b) lokal statische Formanalyse bei fixierter Domänenfläche (hängender Tropfen) und
- c) Messung der globalen statischen Gleichgewichtsgröße kreisförmiger Domänen bei fixierten Gesamtflächenanteilen. Die Technik wurde in dieser Arbeit von großen Domänenabständen (McConnell³⁸) auf beliebige Abstände erweitert. Um das Gleichgewicht zu erreichen, müssen die Domänen Teilchen austauschen und ihre Flächen ändern.

Die Ergebnisse dieser Methoden sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die mit dynamischen (lokale Deformation, Kinetik G in LE) und statischen (hängende Tropfen) Methoden gemessenen Linienspannungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Jede gemessene Linienspannung wurde mit einer Genauigkeit von ca. 100% in weiteren Experimenten reproduziert. Die Übereinstimmung der Resultate bestätigt die Vernachlässigbarkeit der zweidimensionalen Reibung der LE- Phase für die Bewegung eines Objektes gegenüber seiner Reibung an der dreidimensionalen Subphase. Schon bei kleinen Oberflächenscherviskositäten ($\eta_s \approx 100 \text{ nNs/m}$) würden die dynamischen Methoden um eine Größenordnung höhere Linienspannungen liefern. Aus den Relaxationskinetiken wird bei großen LE- Flächenanteilen eine Abnahme der Linienspannung um eine Größenordnung im Vergleich zu kleinen LE- Flächenanteilen (großen G- Flächenanteile) beobachtet.

Die statischen Methoden stellen unterschiedliche Voraussetzungen an die Monolage. Die Gleichgewichtsform eines lokalen Bereiches bei konstanter Fläche stellt sich relativ schnell (innerhalb einiger Sekunden) ein, bedingt durch die viskosen Eigenschaften des Bereiches, seiner Umgebung und der Subphase. Um das globale Gleichgewicht einer Monolage mit deren Gleichgewichtsform zu erreichen, müssen die Domänen Teilchen austauschen. Die Ausbildung dieser Radien kann viel Zeit, bis zu einigen Tagen, in Anspruch nehmen. Die experimentell beobachteten Nukleationsradien ($R_0 \approx 10 \mu\text{m}$) führen zu kleineren Werten der Linienspannungen im Vergleich zu den Ergebnissen der lokalen Meßmethoden. Diese Tatsache legt die Vermutung

nahe, daß die Monolage erst nach sehr langen Zeiten ins Gleichgewicht kommt. Die lokalen Meßmethoden besitzen dagegen den Vorteil, experimentell gut realisierbare Voraussetzungen an das System zu stellen. Die bestimmten Linienspannungen liegen in der Größenordnung der Referenzwerte vergleichbarer Systeme (Tabelle 5).

Für Flächenanteile der kondensierten Phase im Intervall $\pi/\sqrt{12} \geq \Phi \geq 0$ beschreibt das in diesem Kapitel erweiterte Modell von McConnell³⁸ eine Gleichgewichtsradienzunahme von $R_{\max}/R_0 \approx 25$ (McConnell: $R_{\max}/R_0 \approx 2$) und ein Maximum der Domänendichte bei $\Phi = 0,35$. Bei größeren Flächenanteilen müssen sich Domänen auflösen, um das Gleichgewicht zu erreichen. Eine detaillierte experimentelle Untersuchung dieser Gleichgewichtsgrößen muß noch vorgenommen werden.

Die vorgestellten Modelle vernachlässigen den elastischen Energiebeitrag einer Domäne, der von deren inneren Struktur abhängt. Die Textur von Stearinsäuremethylester- LC- Domänen kann gut mit BAM oder PFM nachgewiesen werden; sie ist hexatisch segmentiert. Die elastischen Energien verschiedener Texturen werden von Fischer⁵⁹ behandelt. Eine diesbezügliche Erweiterung des Dipol- Linienspannungs- Modells würde jedoch die

Koexistenz	Meßverfahren	Linienspannung	einige Vergleichswerte
LE/LC	lokale Deformation	$\lambda_{LE/LC} = (5,5 \pm 2) \text{pN}^*$	1,1pN (PDMS) ⁸³
	hängender Topfen	$\lambda_{LE/LC} = (4 \pm 2,5) \text{pN}^{*,**}$	1,4pN (DLPE) ³³
	Domänengröße	$\lambda_{LE/LC} \approx 0,5 \text{pN}^*$	0,7pN (Myristinsäure) ³⁶ 5pN (NBD- HDA) ¹⁵ 2fN (Natriummyristat) ¹⁰⁵ 1,6pN (DMPC/Cholesterol) ⁴¹ 0,7pN (Polysiloxan) ⁸⁶
LE/G	Kinetik G in LE	$\lambda_{LE/G} = (0,4 \pm 0,2) \text{pN}$	3,4pN (Ethylheptadekanoat) ⁹¹
	Kinetik LE in G	$\lambda_{LE/G} = (2,2 \pm 0,7) \text{pN}$	
	hängender Tropfen	$\lambda_{LE/G} = (0,26 \pm 0,04) \text{pN}^{**}$	

Tabelle 5

Gemessene Linienspannungen der LE/LE- und LE/G- Phasengrenzen von Stearinsäuremethylester

* mit $\Delta V_{LE/LC} = (0,18 \pm 0,05) \text{V}$, siehe Abschnitt IV.4.2

** unter Berücksichtigung des abgeschätzten Dipolbeitrages

Anzahl der zu bestimmenden Materialparameter beträchtlich erhöhen, wobei die elastischen Materialparameter experimentell schwer zugänglich sind.

Die ermittelten Linienspannungen erlauben eine Abschätzung der effektiven LC/G- Linienspannung $\lambda_{LC/G}^{\text{eff}}$ aus dem Kontaktwinkel (siehe Abbildung 19, $t=1,1s$ und Abbildung 37). Die Gültigkeit der Youngschen Gleichung für die effektiven Linienspannungen in einem Dreiphasengebiet aus drei 2d- Flüssigkeiten einer Langmuir- Monolage wurde von Hagen und McConnell¹⁰⁶ überprüft. Der im LC/LE/G- Dreiphasengebiet von Stearinsäuremethylester beobachtete Kontaktwinkel θ liegt im Intervall $10^\circ \leq \theta \leq 170^\circ$, abhängig von den Flächenanteilen der koexistierenden Phasen. Im Experiment beobachtet man keine Verformung der LC/LE- oder LC/G- Phasengrenze durch das benachbarte LE/G- Gebiet, und die Vertikalkomponente von $\lambda_{LE/G}^{\text{eff}}$ kann vernachlässigt werden. Für die Benetzung einer „festen“ LC/G- Phasengrenze gilt: $\lambda_{LC/G}^{\text{eff}} = \lambda_{LE/LC}^{\text{eff}} + \lambda_{LE/G}^{\text{eff}} \cos \theta$. Für den benetzenden G- Tropfen in Abbildung 19 mit hohem LE- Flächenanteil findet man mit $\theta=(110 \pm 10)^\circ$, $\lambda_{LE/LC}^{\text{eff}} \approx 5\text{pN}$ und $\lambda_{LE/G}^{\text{eff}} \approx 0,2\text{pN}$ die effektive Linienspannung $\lambda_{LC/G}^{\text{eff}} \approx 5\text{pN}$. Damit wurden in dieser Arbeit die formgebenden Materialparameter, die Oberflächenpotentialdifferenzen und die Linienspannungen für das Zwei- und Dreiphasengebiet einer Stearinsäuremethylestermonolage vollständig bestimmt.

VI ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden statische und dynamische Phänomene in einer Langmuir-Monolage auf der Mikrometer- Längenskala untersucht. Um detaillierte Informationen über die eingehenden Materialparameter zu gewinnen, war die Entwicklung geeigneter Meßmethoden notwendig. Zur Realisierung lokaler Manipulationen der Monolage wurde eine Kombination aus optischer Pinzette (lokaler Heizung) und Fluoreszenzmikroskopie aufgebaut¹⁰⁷, sowie eine Kelvinsonden- Meßanordnung zur makroskopischen Bestimmung der elektrostatischen Materialparameter.

Mit Hilfe der lokalen Heizung und der optischen Pinzette (Kapitel II) wurden Nichtgleichgewichtszustände einer Monolage erzeugt, aus denen die rheologischen Eigenschaften einzelner Domänen (Reibungskoeffizienten, IV.4) und quasi- zweidimensionaler, kolloidaler Systeme (Abschnitt IV.5) bestimmt wurden. Zur Messung der Reibungskoeffizienten der Domänen wurden Relaxationskinetiken analysiert, die durch die Balance von dipolarer Wechselwirkungskraft und viskoser Reibungskraft beschrieben wurden. Solche Relaxationsexperimente wurden mit kreisförmigen Domänen aus gasförmiger, flüssiger und flüssig- kondensierter Phase durchgeführt. Die Reibungskoeffizienten gaben Aufschluß über den Ursprung des Dissipationsprozesses in der LE- oder G- Phase bewegter Objekte. Die Experimente zeigten, daß die Reibung auf der Mikrometer- Längenskala durch die Subphase dominiert wird und die Oberflächenscherviskosität der LE(G)- Phase vernachlässigt werden kann ($\mu_s < 2\text{nNs/m}$). Diese Beobachtung stimmt mit den Resultaten von Klingler und McConnell⁶³ und Heckl et al.⁵³ überein. Eine hydrodynamische Paar- Wechselwirkung benachbarter Domänen wurde nicht beobachtet. Die Zeitkonstante der Relaxation hängt von den lokalen Oberflächenpotentialdifferenzen ab und konnte bei bekanntem Reibungskoeffizienten zu deren Bestimmung genutzt werden.

Bei einem quasi- zweidimensionalen Kolloid mit sternförmiger Domänengestalt wurde ein kritischer Flächenanteil der kondensierten Phase gefunden, bei dem ein Übergang vom laminaren zum chaotischen Fluß um eine fixierte Kugel erfolgt, obwohl die Reynoldszahl des Systems klein ist¹⁰⁷.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit Meßverfahren der Linienspannung von Phasengrenzen in Langmuir- Monolagen. Die experimentell meßbare, effektive Linienspannung hängt in komplizierter Weise vom Zusammenwirken von Dipol- und reiner Linienenergie ab.

Die effektive Linienspannung der LC/LE- Phasengrenze wurde durch eine lokale mechanische Deformation einer Einzeldomäne mit der optischen Pinzette ermittelt (Abschnitt V.2). Für punktuelle Deformationen wurde ein Zusammenhang zwischen effektiver und reiner Linienspannung angegeben¹⁰⁸. Im G/LE/LC- Koexistenzgebiet wurde durch die optische Pinzette eine starke Deformation mit ständiger Vergrößerung der LE/G- Phasengrenze erreicht. Aus der Relaxation eines extrem elongierten G- Gebietes wurde die reine Linienspannung und eine obere Schranke für die G/LE- Oberflächenpotentialdifferenz bestimmt¹⁰⁹ (Abschnitt V.3). Bei veränderten Flächenanteilen der Phasen zeigte sich, daß sich die G/LE- Linienspannung um eine Größenordnung während des Phasenübergangs ändert. Durch lokales Heizen wurden aus einem Nichtgleichgewicht besondere lokale Gleichgewichtsstrukturen präpariert. So wurde ein zweidimensionaler „hängender Tropfen“ erzeugt (Abschnitt V.4). Durch simultane Anpassung von Tropfen, die an Halbebenen mit unterschiedlichen Dipoldichten befestigt sind, wurden Oberflächenpotentialdifferenzen und Linienspannung bestimmt.

Die Gleichgewichtsgröße kreisförmiger Domänen im Zweiphasengebiet wird im Minimum der Gesamtenergie der Monolage erreicht. Diese ergibt sich aus der Summe von dipolarer Selbstenergie, dipolarer Wechselwirkungsenergie und Linienenergie aller Domänen (McConnell⁹⁸). Ein Phasenübergang bleibt unberücksichtigt. In der vorliegenden Arbeit (Abschnitt V.5) wurde das McConnellsche Modell auf beliebige Domänenabstände (insbesondere kleine) erweitert, bei denen die dipolare Domänenwechselwirkung nicht mehr durch eine Punktdipolnäherung beschrieben werden kann. Für Flächenanteile Φ der kondensierten Phase im Intervall $\pi/\sqrt{12} \geq \Phi \geq 0$ lieferte das erweiterte Modell bei einer Kompression der Monolage die Radienzunahme von $R_{\max}/R_0 \approx 25$ (McConnell: $R_{\max}/R_0 \approx 2$). In Abhängigkeit vom Flächenanteil durchläuft die Domänendichte N/A ein materialparameter-unabhängiges Maximum bei $\Phi \approx 0,35$. Damit die Monolage ins Gleichgewicht kommt, müssen sich bei größeren Flächenanteilen bereits nukleierte Domänen wieder auflösen. Ein solches Verhalten ist jedoch schwer experimentell beobachtbar, da der Gleichgewichtszustand einer Monolage erst nach sehr langer Zeit erreicht wird. Aus dem Gleichgewichtsradius wurde die Linienspannung bestimmt.

Mit den Modellen Dipol- vs. Linienenergie und effektive Linienspannung vs. hydrodynamische Kraft wurden die experimentellen Phänomene gut beschrieben. Die hier vorgestellten Methoden lokaler Manipulation ermöglichten eine Anzahl neuer Experimente, die tiefere Einblicke als bisher in die Wechselwirkungsmechanismen von Langmuir- Monolagen auf einer Mikrometer-Längenskala erlaubten.

VII ANHANG

VII.1 Formabhängige Linien- und Dipolenergie

VII.1.1 Dipolenergiebeitrag einer Geraden

Im folgenden wird die dipolare Selbstwechselwirkung einer Geraden der Länge L betrachtet. Ein äquivalenter Ausdruck für dieses Problem ist bei McConnell und Moy³⁸ zu finden. Der erste Term der dipolaren Energie [Gl. (20)] ohne Vorfaktor lautet:

$$I = \int_{x'=-L/2}^{L/2} \int_{x=-L/2}^{L/2} \frac{dx dx'}{\sqrt{(x-x')^2 + \Delta^2}} = \int_{x'=-L/2}^{L/2} I_0(x') dx', \quad \text{Gl. (99)}$$

mit Δ als Abstand der Geraden. Die Integration über dx ergibt für I_0 :

$$I_0 = \text{arsinh} \left(\frac{x-x'}{\Delta} \right) \Big|_{x=-L/2}^{L/2}. \quad \text{Gl. (100)}$$

Mit Einsetzen der Integrationsgrenzen ergibt sich:

$$I = \int I_0 dx' = I_1 + I_2 = - \int_{-L/2}^{L/2} \text{arsinh} \left(\frac{x'-L/2}{\Delta} \right) dx' + \int_{-L/2}^{L/2} \text{arsinh} \left(\frac{x'+L/2}{\Delta} \right) dx'. \quad \text{Gl. (101)}$$

Die Integration über dx' liefert:

$$I_1 = I_2 = \Delta + L \text{arsinh} \left(\frac{L}{\Delta} \right) - \sqrt{L^2 + \Delta^2}, \quad \text{d.h.,} \quad \text{Gl. (102)}$$

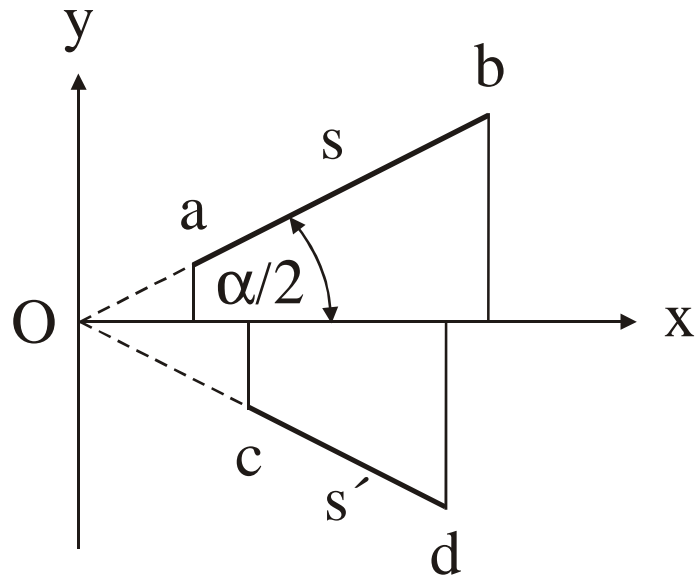
$$I = 2\Delta + 2L \text{arsinh} \left(\frac{L}{\Delta} \right) - 2\sqrt{L^2 + \Delta^2}.$$

Der zweite Term in Gl. (20) kann als Linienspannungsterm aufgefaßt werden, er ist proportional

zur Länge L der Geraden: $\int_{-L/2}^{L/2} ds = L.$

VII.1.2 Dipolenergiebeitrag zweier Geraden

In diesem Abschnitt soll der dipolare Energieanteil zweier miteinander wechselwirkender Geraden mit beliebiger Seitenlänge berechnet werden. Sie schließen den Winkel α ein und schneiden sich im Koordinatenursprung (Abbildung 43).

**Abbildung 43**

Zwei Geraden beliebiger Länge und Position, die den Winkel α einschließen.

Das Skalarprodukt der Linienelemente in Gl. (20) beträgt mit $y = x \tan(\alpha/2)$ und $y' = -x' \tan(\alpha/2)$:

$$d\vec{s} \cdot d\vec{s}' = \left(1 - \tan^2 \frac{\alpha}{2}\right) dx dx' . \quad \text{Gl. (103)}$$

Für die Wechselwirkungsenergie zweier Geraden ergibt sich (ohne Vorfaktor):

$$I = \int_a^b dx \int_c^d dx' \frac{1 - \tan^2 \frac{\alpha}{2}}{\sqrt{(x - x')^2 + \tan^2 \frac{\alpha}{2} (x + x')^2}} . \quad \text{Gl. (104)}$$

Nach einigen Umformungen und mit $\cos \alpha = 1 - \tan^2(\alpha/2) / (1 + \tan^2(\alpha/2))$ kann man den Abstand der Linienelemente ds und ds' aufschreiben:

$$r_{ss'}^2 = \left(1 + \tan^2 \frac{\alpha}{2}\right) (x^2 - 2xx' \cos \alpha + x'^2) = \left(1 + \tan^2 \frac{\alpha}{2}\right) \left\{ (x - x' \cos \alpha)^2 + x'^2 \sin^2 \alpha \right\} \quad \text{Gl. (105)}$$

und die Integration über dx ausführen:

$$I = \frac{\cos \alpha}{\cos \alpha/2} \int_{x'=c}^d \left\{ \operatorname{ar sinh} \frac{x - x' \cos \alpha}{x' \sin \alpha} \Big|_{x=a}^{x=b} dx' \right\} . \quad \text{Gl. (106)}$$

Bei der Integration über x' sind zwei Integrale I vom Typ:

$$I_{a,b} = \int \operatorname{ar sinh} \left(\frac{A}{x'} - B \right) dx' , \quad \text{Gl. (107)}$$

mit $A_a = a/\sin \alpha$, $A_b = b/\sin \alpha$ und $B = \cot \alpha$ zu lösen.

Partielle Integration mit $u' = 1$ und $v = \operatorname{ar sinh}(A/x' - B)$ liefert:

$$I_{a,b} = x' \operatorname{ar sinh}\left(\frac{A}{x'} - B\right) + A \int \frac{dx'}{\sqrt{x'^2 + (A - Bx')^2}}, \quad \text{Gl. (108)}$$

und mit

$$\sqrt{x'^2 + (A - Bx')^2} = \sqrt{1 + B^2} \sqrt{\left(x' - \frac{AB}{1 + B^2}\right)^2 + \left(\frac{A}{1 + B^2}\right)^2} \quad \text{Gl. (109)}$$

erhält man:

$$I_{a,b} = x' \operatorname{ar sinh}\left(\frac{A}{x'} - B\right) + \frac{A}{\sqrt{1 + B^2}} \operatorname{ar sinh}\left\{\frac{1 + B^2}{A} x' - B\right\}. \quad \text{Gl. (110)}$$

Nun läßt sich, mit $\sin \alpha \sqrt{1 + \cot^2 \alpha} = 1$, die Gesamtlösung von Gl. (104) aufschreiben:

$$\begin{aligned} I = \frac{\cos \alpha}{\cos \frac{\alpha}{2}} & \left\{ -d \operatorname{ar sinh}\left(\frac{a}{d \sin \alpha} - \cot \alpha\right) - a \operatorname{ar sinh}\left(\frac{d}{a \sin \alpha} - \cot \alpha\right) + c \operatorname{ar sinh}\left(\frac{a}{c \sin \alpha} - \cot \alpha\right) \right. \\ & + a \operatorname{ar sinh}\left(\frac{c}{a \sin \alpha} - \cot \alpha\right) + d \operatorname{ar sinh}\left(\frac{b}{d \sin \alpha} - \cot \alpha\right) + b \operatorname{ar sinh}\left(\frac{d}{b \sin \alpha} - \cot \alpha\right) \\ & \left. - c \operatorname{ar sinh}\left(\frac{b}{c \sin \alpha} - \cot \alpha\right) - b \operatorname{ar sinh}\left(\frac{c}{b \sin \alpha} - \cot \alpha\right) \right\} \quad \text{Gl. (111)} \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned} I = \frac{\cos \alpha}{\cos \frac{\alpha}{2}} & \left\{ d \ln \frac{(b - d \cos \alpha) + \sqrt{b^2 + d^2 - 2bd \cos \alpha}}{(a - d \cos \alpha) + \sqrt{a^2 + d^2 - 2ad \cos \alpha}} + c \ln \frac{(a - c \cos \alpha) + \sqrt{a^2 + c^2 - 2ac \cos \alpha}}{(b - c \cos \alpha) + \sqrt{b^2 + c^2 - 2bc \cos \alpha}} \right. \\ & \left. + b \ln \frac{(d - b \cos \alpha) + \sqrt{d^2 + b^2 - 2bd \cos \alpha}}{(c - b \cos \alpha) + \sqrt{c^2 + b^2 - 2bc \cos \alpha}} + a \ln \frac{(c - a \cos \alpha) + \sqrt{c^2 + a^2 - 2ca \cos \alpha}}{(d - a \cos \alpha) + \sqrt{d^2 + a^2 - 2ad \cos \alpha}} \right\} \quad \text{Gl. (112)} \end{aligned}$$

Zur Berechnung der dipolaren Energie eines gleichschenkligen Dreiecks [Abschnitt V.2.3, Anhang VII.1.4] wird der Spezialfall des Schnittpunkts der Geraden im Ursprung ($a = c = 0$) mit beliebigen Längen:

$$I = \frac{\cos \alpha}{\cos(\alpha/2)} \left\{ d \ln \frac{b - d \cos \alpha + \sqrt{b^2 + d^2 - 2bd \cos \alpha}}{d(1 - \cos \alpha)} + b \ln \frac{d - b \cos \alpha + \sqrt{b^2 + d^2 - 2bd \cos \alpha}}{b(1 - \cos \alpha)} \right\} \quad \text{Gl. (113)}$$

und der Spezialfall $a=c=0$, $b=d=L$ mit gleichen Längen:

$$I = 2L \cos \alpha \ln \left(1 + \frac{1}{\sin(\alpha/2)} \right) \quad \text{Gl. (114)}$$

benötigt. Die dipolare Energie zweier sich schneidender Geraden divergiert nicht und ist unabhängig von Δ . Mit den Energieanteilen Gl. (113), Gl. (114) und der Selbstwechselwirkungsenergie einer Linie [Anhang VII.1.1, Gl. (102)] kann die dipolare Energie eines beliebigen Polygons berechnet werden.

VII.1.3 Rechteck

Für die dipolare Energie eines Rechtecks der Breite B und der Länge L lautet der erste Term in Gl. (20) mit $E_{LB}=E_{BL}=0$:

$$I_1 = \iint \frac{d\vec{s} \cdot d\vec{s}'}{r} = 2(E_{(L)} + E_{(B)} + E_{LL} + E_{BB}). \quad \text{Gl. (115)}$$

Unter Benutzung von Gl. (102) ergibt sich für I_1 :

$$I_1 = -4 \left[2(B+L) - L \operatorname{arsinh} \left(\frac{L}{\Delta} \right) - B \operatorname{arsinh} \left(\frac{B}{\Delta} \right) + L \operatorname{arsinh} \left(\frac{L}{B} \right) + B \operatorname{arsinh} \left(\frac{B}{L} \right) - 2\sqrt{L^2 + B^2} \right].$$

Gl. (116)

Ein analoger Ausdruck wurde auch von McConnell³⁸ gefunden. Ändert sich die Länge L des Rechtecks bei konstanter Fläche $A=LB$ (und damit auch B), dann wirkt folgende rücktreibende Systemkraft (ohne Vorfaktoren):

$$F_1 = \left. \frac{\partial I_1}{\partial L} \right|_B + \left. \frac{\partial I_1}{\partial B} \right|_L \frac{\partial B}{\partial L} \Big|_A. \quad \text{Gl. (117)}$$

Mit:

$$\left. \frac{\partial I_1}{\partial L} \right|_B = 4 \left(-1 + \operatorname{arsinh} \left(\frac{L}{\Delta} \right) - \operatorname{arsinh} \left(\frac{L}{B} \right) + \frac{\sqrt{L^2 + B^2}}{L} \right), \quad \text{Gl. (118)}$$

analog dazu:

$$\left. \frac{\partial I_1}{\partial B} \right|_L = 4 \left(-1 + \operatorname{arsinh} \left(\frac{B}{\Delta} \right) - \operatorname{arsinh} \left(\frac{B}{L} \right) + \frac{\sqrt{L^2 + B^2}}{B} \right), \quad \text{Gl. (119)}$$

ergibt sich für F_1 :

$$-\frac{F_1}{2} = \left(1 - \frac{B}{L}\right) \left[1 + \ln \frac{\Delta}{2L} + \ln \left(1 + \sqrt{1 + \frac{L^2}{B^2}}\right)\right] + \ln \frac{L}{B} + \ln \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{B^2}{L^2}}}{1 + \sqrt{1 + \frac{L^2}{B^2}}} \quad \text{Gl. (120)}$$

Der zweite Term in Gl. (20) ist analog zu einem Linienenergiebeitrag zu behandeln: $I_2 = \oint ds = 2(L + B)$. Mit $\partial B / \partial L|_A = -A/L^2$ erhält man aus Gl. (117) $F_2 = -2(1 - A/L^2)$. Für die Dipolkraft $F = F_1 + F_2$ eines Rechtecks mit konstanter Fläche ergibt sich bei einer Längenänderung:

$$-\frac{F}{2} = \left[1 - \frac{A}{L^2}\right] \left[\ln \left(\frac{\Delta}{2L} + \sqrt{\frac{\Delta^2}{4L^2} + \frac{\Delta^2 L^2}{4A^2}}\right)\right] + \ln \left(\frac{L^2}{A}\right) + \ln \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{A^2}{L^4}}}{1 + \sqrt{1 + \frac{L^4}{A^2}}} \quad \text{Gl. (121)}$$

Im Experiment in Abschnitt V.3 tritt der Spezialfall eines stark elongierten Rechtecks auf, d.h. $L/B \gg 1$ und $A \ll L^2$. Mit $\Delta \ll 2L$ vereinfacht sich Gl. (121) zu:

$$F = -2 \ln \frac{L}{L_0}, \quad \text{Gl. (122)}$$

mit $L_0 = A/\Delta$. Liegt Δ in der Größenordnung molekularer Abstände, dann gilt $L_0 \gg L$. Die Dipolkraft hängt logarithmisch von L ab.

VII.1.4 Gleichschenkliges Dreieck

Die Energie eines gleichschenkligen Dreiecks ist die Summe aus Linienenergie und dipolarer Energie. Die Linienenergie W_λ ergibt sich aus dem Produkt der Linienspannung λ mit dem Umfang. Für das gleichschenklige Dreieck erhält man:

$$W_\lambda = \oint \lambda ds = \lambda U \quad \text{mit} \quad U = 2L + h = \frac{2H}{\cos(\theta/2)} (1 + \sin(\theta/2)), \quad \text{Gl. (123)}$$

wobei $h = 2L \sin(\theta/2)$ und $H = L \cos(\theta/2)$ gilt (Abbildung 44). Die dipolare Energie wird mit Gl. (20) berechnet. Der erste Term in Gl. (20), I_1 , besteht im Falle des gleichschenkligen Dreiecks aus neun Anteilen, wobei vier verschiedene Typen von Integralen auftreten:

$$I_1 = \iint \frac{d\vec{s} \cdot d\vec{s}'}{r} = \sum_{l=1,3} \sum_{l'=1,3} \iint \frac{d\vec{s} \cdot d\vec{s}'}{r} = I_{(h)} + 2I_{(L)} - 4I_{Lh} - 2I_{LL} \quad \text{Gl. (124)}$$

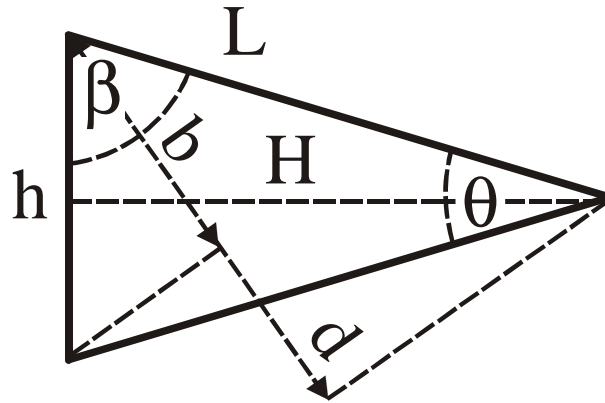


Abbildung 44

Das gleichschenklige, symmetrisch deformierte Dreieck. Die drei verschiedenen Energieanteile [Gl. (102), Gl. (113) und Gl. (114)] werden durch die Fläche A und den Winkel θ festgelegt. Aus diesen Größen können dann die jeweiligen Integrationsgrenzen, b , d , h , H und L , berechnet werden.

Das sind:

a) $I_{(h)}$ und $I_{(L)}$,

die Wechselwirkung einer Seite (L oder h) mit sich selbst (Abstand Δ), siehe Anhang VII.1.1:

$$I_{(L)} = 2\Delta + 2L \operatorname{arsinh} \frac{L}{\Delta} - 2\sqrt{L^2 + \Delta^2} \quad \text{bzw.} \quad \text{Gl. (125)}$$

$$I_{(h)} = 2\Delta + 4L \sin(\theta/2) \operatorname{arsinh} \frac{2L \sin(\theta/2)}{\Delta} - 2\sqrt{4L^2 \sin^2(\theta/2) + \Delta^2}, \quad \text{Gl. (126)}$$

b) I_{Lh} ,

die Wechselwirkung eines Schenkels mit der Seite h des Dreiecks; unter Benutzung von $\beta = (\pi - \theta)/2$, $b = 2L \sin(\theta/2) \cos(\beta/2)$, $d = L \cos(\beta/2)$ in Gl. (113) erhält man:

$$I_{Lh} = \frac{\cos \beta}{\cos(\beta/2)} \left\{ L \cos \frac{\beta}{2} \ln \left[\frac{2L \sin(\theta/2) \cos(\beta/2) - L \cos(\beta/2) \cos \beta + \sqrt{\dots}}{L \cos(\beta/2) (1 - \cos \beta)} \right] \right. \\ \left. + 2L \sin(\theta/2) \cos(\beta/2) \ln \left[\frac{L \cos(\beta/2) - 2L \sin(\theta/2) \cos(\beta/2) \cos \beta + \sqrt{\dots}}{2L \sin(\theta/2) \cos(\beta/2) (1 - \cos \beta)} \right] \right\}, \quad \text{Gl. (127)}$$

wobei $\sqrt{\dots} = \sqrt{4L^2 \sin^2(\theta/2) \cos^2(\beta/2) + L^2 \cos^2(\beta/2) - 4L^2 \sin(\theta/2) \cos^2(\beta/2) \cos \beta} = L \cos(\beta/2)$,

und mit $\cos \beta = \sin(\theta/2)$ ergibt sich:

$$I_{Lh} = 2L \sin(\theta/2) \left\{ \ln \frac{1 + \sin(\theta/2)}{\cos(\theta/2)} + \sin \frac{\theta}{2} \ln \frac{1 + \sin(\theta/2)}{\sin(\theta/2)} \right\} \quad \text{und} \quad \text{Gl. (128)}$$

c) I_{LL} , Gl. (114)

der Wechselwirkung eines Schenkels mit dem Gegenüberliegenden (Anhang VII.1.2).

Addiert man die Wechselwirkungen beim Umlauf des Dreiecks im mathematisch positiven Sinn, dann tritt bei I_{Lh} und bei I_{LL} ein negatives Vorzeichen auf [siehe Gl. (124)]. Mit $H = L \cos(\theta/2)$, $\Delta/H \ll 1$ und den Abkürzungen $s = \sin(\theta/2)$ bzw. $c = \cos(\theta/2)$ findet man für I_1 als Funktion der Dreieckshöhe H und des Winkels θ :

$$I_1 = \frac{2H}{c} \left\{ 2 \operatorname{arsinh} \left(\frac{H}{\Delta c} \right) + 2s \operatorname{arsinh} \left(\frac{2sH}{\Delta c} \right) - 2 - 2s - 2(c^2 - s^2) \ln \frac{1+s}{s} - 4s \left(\ln \frac{1+s}{c} + s \ln \frac{1+s}{s} \right) \right\},$$

Gl. (129)

bzw. wenn man I_1 als Funktion der Fläche A und des Winkels θ schreibt:

$$I_1 = 4 \sqrt{\frac{A}{sc}} \left\{ - \ln \frac{1+s}{s} - 2s \ln \frac{1+s}{c} - 1 - s + \ln \left(2 \frac{1}{\Delta} \sqrt{\frac{A}{sc}} \right) + s \ln \left(\frac{4}{\Delta} \sqrt{\frac{As}{c}} \right) \right\}.$$

Gl. (130)

Der dem Umfang proportionale Term der dipolaren Energie, I_2 [zweiter Term in Gl. (20)], wird durch Gl. (123) beschrieben. Nach Zusammenfassung aller Terme findet man mit Benutzung von Gl. (123) und Gl. (130) für die Energie W des deformierten, gleichschenkligen Dreiecks ($\Lambda = \lambda/\tilde{\mu}^2$):

$$W = 2\tilde{\mu}^2 \sqrt{\frac{A}{sc}} (1+s) \left\{ \Lambda - \left(\ln \left[\frac{2e^2}{\Delta(1+s)} \sqrt{\frac{As}{c}} \right] + \frac{s}{1+s} \ln[2(1-s)] \right) \right\}.$$

Gl. (131)

Die Systemkraft entlang der Symmetrieachse H , die sich einer Änderung des Winkels θ entgegenstellt (bei konstanter Fläche A), kann aus Gl. (131) berechnet werden. Mit $d\theta/dH|_A = -(4/H)sc$, nach Bestimmung von $dW/d\theta|_A$ und Zusammenfassung aller Terme findet man:

$$F_H = - \frac{dW}{d\theta} \frac{d\theta}{dH} \Big|_A = \frac{2\tilde{\mu}^2}{c} \left\{ (\Lambda + 1)(s + 1)(2s - 1) - s \ln \left(\frac{4}{\Delta} \left(\frac{1-s}{1+s} \right) \sqrt{\frac{As}{c}} \right) + (c^2 - s^2) \ln \left(\frac{2}{\Delta} \frac{s}{(1+s)} \sqrt{\frac{A}{sc}} \right) \right\}.$$

Gl. (132)

VII.1.5 Scheibe

Der Inhalt dieses Abschnitts entstand in Zusammenarbeit mit Prof. Schmiedel.

VII.1.5.1 Dipolenergie und Paar- Abstands- Verteilungsfunktion

Möchte man die Gesamtenergie W_d der Dipole eines Gebietes im Vakuum bestimmen, dann muß man über alle Dipole summieren [Gl. (14)]:

$$W_d = \sum_{i < k} W_{ik} = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}^3} = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{1}{r_{ik}^3}. \quad \text{Gl. (133)}$$

Ohne Vorfaktoren lautet diese Energie:

$$S = \sum_{i \neq k} \frac{1}{r_{ik}^3} = \int da' \int da'' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r}'')}{|\vec{r}' - \vec{r}''|^3}. \quad \text{Gl. (134)}$$

Es sei ein Gebiet mit der Flächendichte ρ [Anzahl/Fläche] gegeben, wobei ρ folgende Werte annehmen kann (Abbildung 45) :

$$\rho(\vec{r}') = \begin{cases} 1/A_d & \text{für } \vec{r}' \text{ innerhalb des Gebietes} \\ 0 & \text{für } \vec{r}' \text{ außerhalb des Gebietes,} \end{cases} \quad \text{Gl. (135)}$$

und A_d ($\approx A_{\text{Mol}}$) die Querschnittsfläche eines Dipols bezeichnet (analog für \vec{r}''). Der Abstandsvektor \vec{r} der Flächenelemente da' und da'' ist die Differenz der beiden Ortsvektoren der

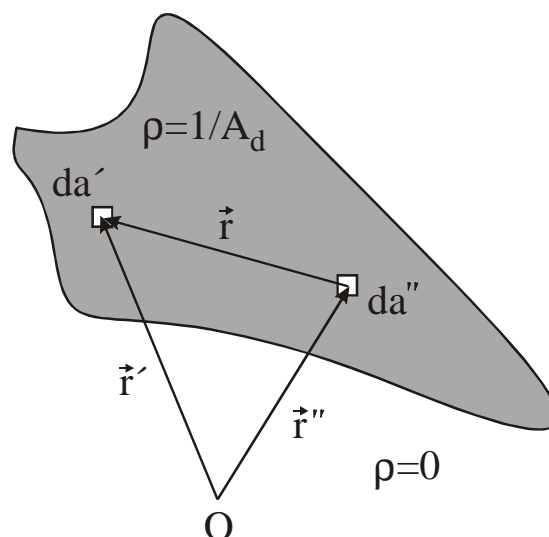


Abbildung 45

Gebiet mit der Flächendichte ρ [Gl. (135)]. Zwei Flächenelemente innerhalb des Gebietes besitzen den Abstandsvektor \vec{r} und wechselwirken wie Punktdipole [Gl. (133), vgl. auch Abbildung 7, Abschnitt III.1].

Dipole vom Koordinatenursprung $\vec{r} = \vec{r}' - \vec{r}''$. Eliminiert man in Gl. (134) \vec{r}'' durch \vec{r} , so gilt:

$$S = \int da' \int da \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r}' - \vec{r})}{r^3}. \quad \text{Gl. (136)}$$

Andererseits kann die faktorenfreie Energie eines Dipolgebietes auch durch die Summe über alle Dipolpaare gleichen Abstandes, summiert über die Beiträge aller Abstände, ausgedrückt werden:

$$S = \int da \frac{1}{r^3} p(\vec{r}), \quad \text{Gl. (137)}$$

wobei $p(r)$ die Paar- Abstands- Verteilungsfunktion der Dipole innerhalb des untersuchten Gebietes bezeichnet. $p(\vec{r})da$ gibt die Anzahl der Dipolpaare im Flächenelement da wieder, die durch den Vektor \vec{r} ineinander überführt werden können. Vergleicht man Gl. (136) mit Gl. (137), dann erhält man für die Paar- Abstands- Verteilungsfunktion:

$$p(\vec{r}) = \int da' \rho(\vec{r}')\rho(\vec{r}' - \vec{r}). \quad \text{Gl. (138)}$$

Für einen festgehaltenen Vektor \vec{r} zeigt die Schnittfläche $A_{\vec{r}}$ des ursprünglichen Gebietes mit dem um \vec{r} verschobenen Gebiet alle Vektoren $\vec{r}' - \vec{r} (= \vec{r}'')$, die innerhalb des ursprünglichen Gebietes liegen und für die $\rho(\vec{r}' - \vec{r})$ nicht verschwindet (Abbildung 45 und Abbildung 46). $A_{\vec{r}}$ stellt ein Maß für die relative Häufigkeit des Auftretens von Dipolpaaren einer Domäne mit dem Abstandsvektor \vec{r} dar. Unter Benutzung von Gl. (135) und Gl. (138) erhält man für die Paar- Abstands- Verteilungsfunktion:

$$p(\vec{r}) = \frac{A_{\vec{r}}}{A_D^2}. \quad \text{Gl. (139)}$$

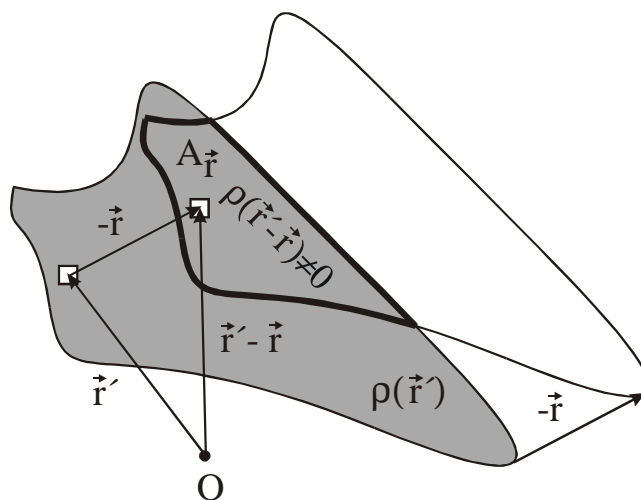


Abbildung 46

Skizze der Schnittfläche $A_{\vec{r}}$. Sie ist ein Maß für die relative Häufigkeit von Flächenelementpaaren innerhalb eines Gebietes mit gleichem Abstandsvektor.

VII.1.5.2 Dipolenergie einer Scheibe

Im Falle einer Scheibe hängt die Schnittfläche A_r und damit die Paar- Abstands- Verteilungsfunktion nur noch vom Betrag des Ortsvektors \vec{r} ab: $p(\vec{r}) = p(r)$. Der Mittelpunkt des originalen Kreis liegt im Koordinatenursprung und der Mittelpunkt des um r verschobenen Kreises soll auf der x - Achse liegen (Abbildung 47). Die Schnittfläche beider Kreise A_r mit $\rho(\vec{r}' - \vec{r})\rho(\vec{r}') \neq 0$ besitzt eine Linsenform. Die Paar- Abstands- Verteilungsfunktion $p(r)$ für ein kreisförmiges Gebiet kann durch die Berechnung von A_r bestimmt werden:

$$A_r = 2 \int_{\frac{r}{2}}^R 2y dx = 4 \int_{\frac{r}{2}}^R \sqrt{R^2 - x^2} dx = 2 \left\{ -\frac{r}{2} \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{4}} + R^2 \left[\frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{r}{2R}\right) \right] \right\}, \text{ d.h.}$$

$$p(r) = \frac{1}{A_D^2} \left\{ R^2 \left[\pi - 2 \arcsin\left(\frac{r}{2R}\right) \right] - r \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{4}} \right\}. \tag{Gl. (140)}$$

Sie ist im Intervall $[\delta \leq r < 2R]$ von Null verschieden (Integrationsgrenzen). Dabei bezeichnet δ den minimalen (molekularen) Abstand der Dipole und liegt in der Größenordnung einiger Å. Setzt man Gl. (140) in Gl. (137) ein, dann erhält man:

$$S = \frac{2\pi}{A_D^2} \int_{\delta}^{2R} \frac{dr}{r^2} \left\{ R^2 \left[\pi - 2 \arcsin\left(\frac{r}{2R}\right) \right] - r \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{4}} \right\}. \tag{Gl. (141)}$$

Zur Berechnung der Dipolenergie sind drei Integrale zu lösen:

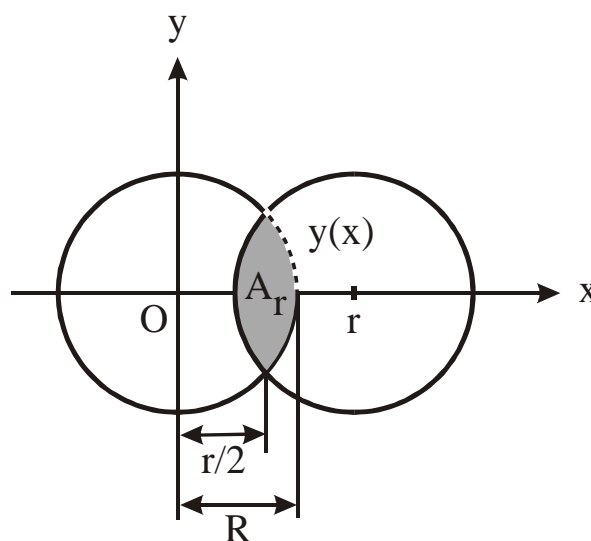


Abbildung 47

Skizze von A_r für die Berechnung der Paar- Abstands- Verteilungsfunktion einer Scheibe.

$$\int_{\delta}^{2R} \frac{dr}{r^2} = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{2R}, \quad \text{Gl. (142)}$$

$$\int_{\delta}^{2R} \frac{\arcsin(r/2R)}{r^2} dr = -\frac{\pi}{4R} + \frac{1}{\delta} \arcsin\left(\frac{\delta}{2R}\right) + \frac{1}{2R} \ln\left(\frac{2R + \sqrt{4R^2 - \delta^2}}{\delta}\right), \quad \text{Gl. (143)}$$

und

$$\int_{\delta}^{2R} \frac{dr}{r} \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{4}} = \frac{1}{2} \left\{ -\sqrt{4R^2 - \delta^2} + 2R \ln\left(\frac{2R + \sqrt{4R^2 - \delta^2}}{\delta}\right) \right\}. \quad \text{Gl. (144)}$$

Unter Benutzung von Gl. (142), Gl. (143) und Gl. (144) erhält man die Lösung von Gl. (141):

$$S = \frac{2\pi}{A_D^2} \left\{ \frac{\pi R^2}{\delta} - \frac{2R^2}{\delta} \arcsin\left(\frac{\delta}{2R}\right) - 2R \ln\left(\frac{2R + \sqrt{4R^2 - \delta^2}}{\delta}\right) + \frac{1}{2} \sqrt{4R^2 - \delta^2} \right\}. \quad \text{Gl. (145)}$$

Der experimentelle Domänenradius liegt in der Größenordnung einiger μm . Mit $\delta/R \ll 1$ vereinfacht sich die Dipolenergie zu:

$$S = \frac{2\pi}{A_D^2} \left\{ \frac{\pi R^2}{\delta} - 2R \ln\left(\frac{4R}{\delta}\right) + O\left(\frac{\delta^2}{R}\right) \right\}, \quad \text{Gl. (146)}$$

bzw. mit $\Delta\mu^2 = p^2/A_D^2$, unter Berücksichtigung der elektrischen Eigenschaften der angrenzenden Subphase und der doppelten Summation aller Wechselwirkungen zu:

$$W = \pi\tilde{\mu}^2 R^2 \left[\frac{\pi}{\delta} - \frac{2}{R} \ln\left(\frac{4R}{\delta}\right) \right]. \quad \text{Gl. (147)}$$

Gl. (147) stimmt mit dem von McConnell³⁸ gefundenen Resultat ($\Delta=2\delta$) bis auf den Summanden π/δ überein, der offensichtlich bei McConnell während der Umwandlung vom Flächen- zum Linienintegral verloren geht.

VII.1.6 Punktuell deformierte Scheibe

Der Inhalt dieses Abschnittes entstand in Zusammenarbeit mit Dr. Fischer. Die Gesamtenergie einer deformierten Scheibe mit einer Verformung, die die Periodizität $2\pi/n$ (n -fache Symmetrie) besitzt, kann bei Lee und McConnell⁷⁰ gefunden werden. Im folgenden wird die punktuelle Deformation einer Scheibe, die am Angriffspunkt den Deformationswinkel $(\theta-\pi)$ besitzt, untersucht. Diese Form wird durch die Funktion:

$$r(\varphi) = r_\epsilon (1 + \epsilon\eta(\varphi)) \quad \text{Gl. (148)}$$

angenähert. η bezeichnet eine Funktion mit der Periode 2π . Unter Benutzung der Definition des Mittelwertes einer periodischen Funktion:

$$\bar{f} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\varphi) d\varphi \quad \text{Gl. (149)}$$

findet man für die Fläche A der verformten Scheibe:

$$A = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{2} r^2(\varphi) d\varphi = \pi r_\varepsilon^2 (1 + 2\varepsilon \bar{\eta} + \varepsilon^2 \bar{\eta}^2). \quad \text{Gl. (150)}$$

Wird A während der Deformation konstant gehalten, dann ergibt sich als Bedingung für r_ε :

$$r_\varepsilon = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{1 + 2\varepsilon \bar{\eta} + \varepsilon^2 \bar{\eta}^2}} \approx \sqrt{\frac{A}{\pi}} \left(1 - \varepsilon \bar{\eta} + \varepsilon^2 \left[\frac{3}{2} \bar{\eta}^2 - \frac{1}{2} \bar{\eta}^2 \right] \right). \quad \text{Gl. (151)}$$

Den Umfang U kann man für den Fall schwacher Deformationen ($|\varepsilon| \ll 1$) durch Entwicklung annähern:

$$U(\varepsilon) = \int_{-\pi}^{\pi} \sqrt{r^2 + \dot{r}^2} d\varphi \approx 2\sqrt{\pi A} \left(1 + \varepsilon^2 \left[\frac{1}{2} \bar{\eta}^2 - \frac{1}{2} \bar{\eta}^2 + \frac{1}{2} \bar{\dot{\eta}}^2 \right] \right). \quad \text{Gl. (152)}$$

Die Ableitungen von r und η bezüglich des Winkels φ werden mit \dot{r} und $\dot{\eta}$ bezeichnet. Das Integral des ersten Terms in Gl. (20) ist durch

$$I_\mu = \oint \oint \frac{d\vec{s} \cdot d\vec{s}'}{\sqrt{(\vec{r} - \vec{r}')^2 + \Delta^2}} = \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\varphi_1 d\varphi_2 \frac{(r_1 r_2 + \dot{r}_1 \dot{r}_2) \cos(\varphi_1 - \varphi_2) + (\dot{r}_1 r_2 - r_1 \dot{r}_2) \sin(\varphi_1 - \varphi_2)}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) + \Delta^2}} \quad \text{Gl. (153)}$$

mit den Abkürzungen $r_i = r(\varphi_i)$; $i=1,2$ gegeben. Jetzt kann man die Winkel $\varphi_{1,2}$ durch $\varphi_1 = \psi + \chi/2$ und $\varphi_2 = \psi - \chi/2$ ersetzen. Da die Funktion η die Periode 2π besitzt, erhält man für die Entwicklung dieses Ausdruckes bis zur zweiten Ordnung von ε die generelle Form:

$$I_\mu = \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\psi d\chi \sum_{n=0}^2 \varepsilon^n \sum_i \frac{p_{in}(\eta_1, \eta_2, \dot{\eta}_1, \dot{\eta}_2)}{\left(4 \sin^2 \frac{\chi}{2} + \frac{\Delta^2 \pi}{A} \right)^{\frac{2m_i+1}{2}}} f_{in}(\chi). \quad \text{Gl. (154)}$$

Dabei sind p_{in} Polynome der Ordnung n der Verformungsfunktionen $\eta_1, \eta_2, \dot{\eta}_1, \dot{\eta}_2$. m_i bezeichnet eine positive ganze Zahl zwischen 0 und n ($0 \leq m_i \leq n$). In den Polynomanteilen, in denen keine Produkte der Verformungsfunktionen unterschiedlicher Argumente φ_1 und φ_2 auftreten, können die Polynome p_{in} durch die Zahlen \bar{p}_{in} unter dem Integral ersetzt werden. Dabei verschwindet der zu ε proportionale Term wie erwartet, da die kreisförmige Scheibe eine

stationäre Lösung des Energiefunktionals ist. Der mit $\Delta \rightarrow 0$ divergierende Energieanteil kann unter Benutzung der Relation⁴³:

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \int_{-\pi}^{\pi} d\chi \frac{f(\chi)}{\sqrt{4 \sin^2 \frac{\chi}{2} + \frac{\Delta^2 \pi}{A}}} = f(0) \ln \frac{64A}{\Delta^2 \pi} + \int_{-\pi}^{\pi} d\chi \frac{f(\chi) - f(0)}{2 \left| \sin \frac{\chi}{2} \right|} \quad \text{Gl. (155)}$$

ausgegliedert werden. Multipliziert man Gl. (155) mit $-\Delta^2 \frac{d}{d\Delta^2}$ bzw. mit $\Delta^4 \left(\frac{d}{d\Delta^2} \right)^2$, dann

erhält man die Relationen:

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{2} \frac{\frac{\Delta^2 \pi}{A}}{\left(4 \sin^2 \frac{\chi}{2} + \frac{\Delta^2 \pi}{A} \right)^{3/2}} = \delta(\chi)$$

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{3}{4} \frac{\frac{\Delta^4 \pi^2}{A^2}}{\left(4 \sin^2 \frac{\chi}{2} + \frac{\Delta^2 \pi}{A} \right)^{5/2}} = \delta(\chi). \quad \text{Gl. (156)}$$

Dabei bezeichnet $\delta(\chi)$ die Diracsche Deltafunktion des Argumentes χ . Nach einer umfangreichen, mit keinen weiteren Komplikationen verbundenen Rechnung findet man unter Benutzung von Gl. (155) und Gl. (156):

$$\begin{aligned} I_{\mu} &= 4\sqrt{A\pi} \left(1 + \varepsilon^2 \left[\frac{1}{2} \bar{\eta}^2 - \frac{1}{2} \eta^2 + \frac{1}{2} \dot{\eta}^2 \right] \right) \ln \frac{8\sqrt{A}}{\Delta \varepsilon \sqrt{\pi}} - 2\sqrt{A\pi} \varepsilon^2 \bar{\eta}^2 \\ &+ \varepsilon^2 \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\psi d\chi \frac{\cos(\chi)}{2 \sin \frac{\chi}{2}} \left(\frac{3}{4} [\eta_1 \eta_2 - \bar{\eta}^2] + [\dot{\eta}_1 \dot{\eta}_2 - \dot{\eta}^2] + \left[\frac{\bar{\eta}^2}{2} + \frac{(\eta_1 \eta_2 - \bar{\eta}^2) \cos(\chi)}{4 \sin^2 \frac{\chi}{2}} \right] \right) \\ &+ \varepsilon^2 \sqrt{\frac{A}{\pi}} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\psi d\chi \frac{\sin(\chi)}{2 \sin \frac{\chi}{2}} \frac{1}{2} [\dot{\eta}_1 \eta_2 - \eta_1 \dot{\eta}_2] \end{aligned}$$

Gl. (157)

In den letzten Integralen der Gl. (157) ist die Grenzwertbildung $\Delta \rightarrow 0$ vor der Integration durchgeführt worden, da an der Stelle $\chi=0$ keine Divergenz mehr auftritt. Unter Einsetzen von

$$\eta = \left| \cos \frac{\Phi}{2} \right| \quad \text{Gl. (158)}$$

findet man

$$\bar{\eta} = \frac{2}{\pi}, \quad \bar{\eta}^2 = \frac{1}{2}, \quad \bar{\dot{\eta}}^2 = \frac{1}{8}, \quad \text{Gl. (159)}$$

und

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int d\psi [\eta_1 \eta_2 - \bar{\eta}^2] &= \frac{1}{2\pi} \left[-|\chi| \cos \frac{\chi}{2} + 2 \sin \left| \frac{\chi}{2} \right| - 2\pi \sin^2 \frac{\chi}{4} \right] \\ \frac{1}{2\pi} \int d\psi [\dot{\eta}_1 \dot{\eta}_2 - \bar{\dot{\eta}}^2] &= -\frac{1}{8\pi} \left[|\chi| \cos \frac{\chi}{2} + 2 \sin \left| \frac{\chi}{2} \right| + 2\pi \sin^2 \frac{\chi}{4} \right] \\ \frac{1}{2\pi} \int d\psi [\dot{\eta}_1 \eta_2 - \eta_1 \dot{\eta}_2] &= \frac{1}{2\pi} (\pi - |\chi|) \sin \left| \frac{\chi}{2} \right|. \end{aligned} \quad \text{Gl. (160)}$$

Die verbleibenden Integrale über χ sind einfach, und man erhält:

$$I_\mu = 2U(\varepsilon) \ln \frac{8\sqrt{A}}{\Delta e^2 \sqrt{\pi}} + \frac{1}{8} \varepsilon^2 \sqrt{A\pi}. \quad \text{Gl. (161)}$$

Setzt man Gl. (161) und Gl. (152) in Gl. (47) ein, dann erhält man Gl. (59):

$$W = U(\theta - \pi) \left[\lambda - \mu^2 \ln \left(\frac{8}{\Delta e} \sqrt{\frac{A}{\pi}} \right) \right] - \frac{1}{16} \mu^2 \sqrt{\pi A} (\theta - \pi)^2, \quad \text{Gl. (162)}$$

wobei $U(\theta - \pi)$ durch Gl. (60) gegeben ist.

VII.1.7 Hängender Tropfen

Die Summe W der Energie eines hängenden Tropfens mit der Nebenbedingung konstanter Fläche wird durch Gl. (78) beschrieben. Im folgenden soll die dipolare Selbstwechselwirkungsenergie [3. Term in Gl. (78)] vernachlässigt werden. Für den Fall einer unendlich ausgedehnten Halbebene (Grenzübergang $R \rightarrow \infty$) kann für die dipolare Tropfen/Halbebene-Wechselwirkung [2. Term in Gl. (78)] eine analytische Lösung gefunden werden:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \int_{x_{\min}}^1 dx \int_{-R}^0 dx' \int_{-y(x)}^{y(x)} dy \int_{-R}^R dy' \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2}^3} = \int_{x_{\min}}^1 \frac{4}{x} y(x) dx. \quad \text{Gl. (163)}$$

Teilt man Gl. (78) durch $\tilde{\mu}_{LC/LE/G}^2$, dann erhält man mit Gl. (163):

$$\frac{W}{2\tilde{\mu}_{1,2}^2} = \int_{x_{\min}}^1 \left[\frac{\lambda}{\tilde{\mu}_{1,2}^2} \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2} + \frac{2}{x} y(x) + \frac{\alpha}{\tilde{\mu}_{1,2}^2} y(x) \right] dx. \quad \text{Gl. (164)}$$

Weiterhin ist es vorteilhaft, alle auftretenden Längen in Gl. (164) auf den maximalen Abstand des Tropfens von der Halbebene H zu skalieren: $Y=y/H$, $X=x/H$ usw., und man erhält:

$$\tilde{W} = \frac{W}{2H\tilde{\mu}_{1,2}^2} = \int_{X_{\min}}^1 \left[\Lambda \sqrt{1 + \left(\frac{dY}{dX} \right)^2} + \frac{2}{X} Y(X) + \frac{\alpha H}{\tilde{\mu}_{1,2}^2} Y(X) \right] dX. \quad \text{Gl. (165)}$$

Das Problem hängt nur noch von den dimensionslosen reduzierten Materialparametern

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\tilde{\mu}_{1,2}^2}, \quad \tilde{\alpha} = \frac{\alpha H}{\tilde{\mu}_{1,2}^2} \quad \text{Gl. (166)}$$

und von $0 \leq X_{\min} \leq 1$ (X_{\min} : reduzierter minimaler Tropfenabstand von der Halbebene) ab. $\tilde{\alpha}$ muß so gewählt werden, daß die Lagrange- Bedingung

$$\tilde{A} = \int_{X_{\min}}^1 Y(X) dX = \frac{A}{H^2} \quad \text{Gl. (167)}$$

erfüllt ist. \tilde{A} bezeichnet die berechnete reduzierte Tropfenfläche der Anpassung und A die wahre Tropfenfläche. Die Größe A/H^2 wird aus dem Experiment bestimmt. Die Suche nach der Gleichgewichtsform bei konstanter Fläche \tilde{A} ist gleichbedeutend mit der Lösung der Differentialgleichung für die Lagrange- Funktion $G [Y^{(n)}=dY^n/dX^n]$:

$$\tilde{W} = \int_{X_{\min}}^1 G(X) dX = \min. \Rightarrow 0 = \partial_Y G + \frac{d}{dX} \partial_{Y'} G \quad \text{Gl. (168)}$$

Durch Einsetzen von $G(X)$ aus Gl. (165) in Gl. (168) ergibt sich die Differentialgleichung für die Tropfenform $Y(X)$:

$$\frac{Y''}{[1 + Y'^2]^{\frac{3}{2}}} = \frac{2}{\Lambda X} + \frac{\tilde{\alpha}}{\Lambda}. \quad \text{Gl. (169)}$$

Durch Integration ergibt sich:

$$\frac{Y'}{\sqrt{1 + Y'^2}} = \frac{2}{\Lambda} \ln(X) + \frac{\tilde{\alpha}}{\Lambda} X + C, \quad \text{Gl. (170)}$$

wobei die Integrationskonstante C aus der Randbedingung $dY/dX|_{X=1} = -\infty$ bestimmt werden

kann:

$$C = -\left(\frac{\tilde{\alpha}}{\Lambda} + 1 \right). \quad \text{Gl. (171)}$$

Durch Umstellung erhält man die Gl. (79):

$$Y' = \frac{\text{sign}[B(X)]}{\sqrt{\frac{1}{B(X)^2} - 1}} \quad \text{mit} \quad B(X) = -1 + \frac{2}{\Lambda} \ln(X) + \frac{\tilde{\alpha}}{\Lambda} (X - 1). \quad \text{Gl. (172)}$$

Eine weitere Integration ergibt die Tropfenform:

$$Y(X) = \int_{X \rightarrow 1}^{X_{\min}} \frac{\text{sign}[B(X)]}{\sqrt{\frac{1}{B(X)^2} - 1}} dX. \quad \text{Gl. (173)}$$

VII.2 Dipolare Wechselwirkungsenergie

VII.2.1 Scheibe vor einer Halbebene

Im folgenden Abschnitt soll die Kraft F auf eine dipolare Scheibe (Radius R) bestimmt werden, die sich gegenüber einer Dipolhalbebene (Randabstand D) befindet. Zunächst wird die Kraft auf einen Punktdipol vor einer Dipolhalbebene untersucht. Die Energie eines Punktdipols mit den Koordinaten ($x_d = -D$, $y_d = 0$), dem Dipolmoment p und dem Abstand D von der Halbebene ($0 \leq x \leq \infty$, $-\infty \leq y \leq \infty$) im Vakuum ist:

$$W = \frac{p\Delta\mu}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{dx dy}{r^3}, \quad \text{Gl. (174)}$$

und mit $r = \sqrt{(x - x_d)^2 + (y - y_d)^2} = \sqrt{(x + D)^2 + y^2}$ ergibt sich:

$$W = \frac{p\Delta\mu}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty dx \int_{-\infty}^\infty \frac{dy}{\sqrt{(x + D)^2 + y^2}^3} = \frac{p\Delta\mu}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty \frac{2 dx}{(x + D)^2} = \frac{p\Delta\mu}{2\pi\epsilon_0 D}, \quad \text{Gl. (175)}$$

bzw. für die Kraft

$$F = -\frac{\partial W}{\partial D} = \frac{p\Delta\mu}{2\pi\epsilon_0 D^2}. \quad \text{Gl. (176)}$$

Für eine Scheibe mit dem Radius R und dem Randabstand D von der Halbebene gilt für $\epsilon = D/R \gg 1$ an der Wasser/Luft- Grenzfläche [Gl. (18), Gl. (176)]:

$$F \approx \frac{2\pi\tilde{\mu}^2}{(1 + \epsilon)^2} \approx \frac{2\pi\tilde{\mu}^2}{\epsilon^2}. \quad \text{Gl. (177)}$$

Mit $dp = \Delta\mu da$ und $da = 2D\xi\sqrt{R^2 - \eta^2}$ kann nun der Kraftbeitrag dF [Gl. (176)] aufgeschrieben werden, der auf das Flächenelement da einer Scheibe wirkt (Abbildung 48):

$$dF = \frac{\Delta\mu^2}{2\pi\epsilon_0} \frac{da}{\xi^2} = \frac{\Delta\mu^2 \sqrt{R^2 - \eta^2}}{\pi\epsilon_0 \xi^2} d\xi = \frac{\Delta\mu^2}{\pi\epsilon_0} \frac{\sqrt{R^2 - (R + D - \xi)^2}}{\xi^2} d\xi, \quad \text{Gl. (178)}$$

mit $\xi + \eta = R + D$. Der Wertebereich von ξ wird durch D und $(2R+D)$ beschränkt:
 $D \leq \xi \leq 2R + D$. Daraus ergibt sich

$$F = \frac{\Delta\mu^2}{\pi\epsilon_0} \int_D^{2R+D} d\xi \frac{\sqrt{R^2 - (R + D - \xi)^2}}{\xi^2}, \quad \text{Gl. (179)}$$

und unter Benutzung von $z = \xi/R, \epsilon = D/R$ und $f = 1 + \epsilon$

$$F = \frac{\Delta\mu^2}{\pi\epsilon_0} \int_{\epsilon}^{2+\epsilon} dz \frac{\sqrt{1 - (z - f)^2}}{z^2} \quad \text{Gl. (180)}$$

für die Gesamtkraft F auf die Scheibe. Das in Gl. (180) auftretende Integral kann durch partielle Integration ($v' = 1/z^2$, $u = \sqrt{1 - (z - f)^2}$) gelöst werden:

$$\int_{\epsilon}^{2+\epsilon} \frac{\sqrt{1 - (z - f)^2}}{z^2} dz = -\frac{\sqrt{1 - (z - f)^2}}{z} \Big|_{\epsilon}^{2+\epsilon} - \int_{\epsilon}^{2+\epsilon} \frac{dz}{\sqrt{1 - (z - f)^2}} + f \int_{\epsilon}^{2+\epsilon} \frac{dz}{z\sqrt{1 - (z - f)^2}}. \quad \text{Gl. (181)}$$

Die einzelnen Teilintegrale lauten:

$$\int \frac{dz}{\sqrt{1 - (z - f)^2}} = \arcsin(z - 1 - \epsilon) \quad \text{und} \quad \text{Gl. (182)}$$

$$\int \frac{dz}{z\sqrt{1 - (z - f)^2}} = \frac{1}{\sqrt{2\epsilon + \epsilon^2}} \arcsin \left[\frac{(1 + \epsilon)z - 2\epsilon - \epsilon^2}{|z|} \right]. \quad \text{Gl. (183)}$$

Setzt man Gl. (182) und Gl. (183) in Gl. (181) und Gl. (180) ein, so erhält man:

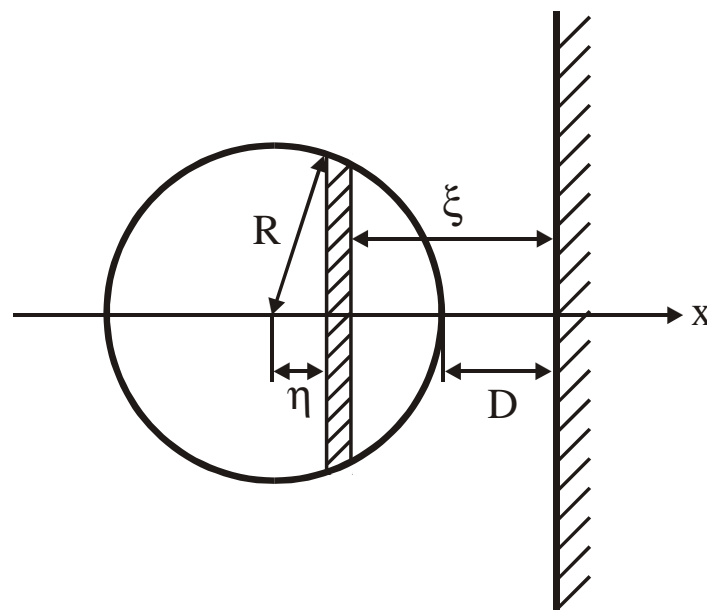


Abbildung 48

Dipolscheibe gegenüber einer Dipolhalbebene

$$\frac{\pi \epsilon_0}{\Delta \mu^2} F = \int_{\epsilon}^{2+\epsilon} dz \frac{\sqrt{1-(z-1-\epsilon)^2}}{z^2} = -\frac{\sqrt{1-(z-1-\epsilon)^2}}{z} \Big|_{\epsilon}^{2+\epsilon} - \arcsin(z-1-\epsilon) \Big|_{\epsilon}^{2+\epsilon} \tag{Gl. (184)}$$

$$+ \frac{1+\epsilon}{\sqrt{2\epsilon+\epsilon^2}} \arcsin \left[\frac{(1+\epsilon)z-2\epsilon-\epsilon^2}{|z|} \right] \Big|_{\epsilon}^{2+\epsilon} = -\pi + \frac{(1+\epsilon)\pi}{\sqrt{2\epsilon+\epsilon^2}}$$

bzw.

$$F = \frac{\Delta \mu^2}{\epsilon_0} \left[\frac{(1+\epsilon)}{\sqrt{2\epsilon+\epsilon^2}} - 1 \right]. \tag{Gl. (185)}$$

Berücksichtigt man abschließend, daß sich die Dipole in der Wasser/Luft- Grenzfläche befinden, dann ergibt sich unter Benutzung von Gl. (18) und Gl. (185) für die Kraft:

$$F = 4\pi \tilde{\mu}^2 \left[\frac{(1+\epsilon)}{\sqrt{2\epsilon+\epsilon^2}} - 1 \right]. \tag{Gl. (186)}$$

VII.2.2 Zwei Scheiben bei kleinen Abständen

Unter Benutzung von Gl. (16) für die Energie zweier wechselwirkender dipolarer Gebiete ergibt sich für die Kraft zweier Dipolscheiben, die die Radien R_1, R_2 und den Randabstand D besitzen:

$$F = -\frac{\partial W}{\partial D} = -\frac{\partial}{\partial D} \frac{\Delta \mu^2}{4\pi \epsilon_0} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} d\phi d\psi \frac{\cos(\phi+\psi) R_1 R_2}{\sqrt{(R_1 \sin \phi - R_2 \sin \psi)^2 + (D + R_1(1-\cos \phi) + R_2(1-\cos \psi))^2}}, \tag{Gl. (187)}$$

wobei die Dipolebene vorerst als ins Vakuum eingebettet betrachtet werden soll. Im Grenzfall kleiner Abstände ($D \ll R_1, R_2$) kann die Gl. (187) analytisch gelöst werden:

$$F \stackrel{D \rightarrow 0}{=} \frac{\Delta \mu^2}{4\pi \epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\phi d\psi \frac{R_1 R_2 \left(D + R_1 \frac{\phi^2}{2} + R_2 \frac{\psi^2}{2} \right)}{\sqrt{(R_1 \phi - R_2 \psi)^2 + \left(D + R_1 \frac{\phi^2}{2} + R_2 \frac{\psi^2}{2} \right)^2}^3} \tag{Gl. (188)}$$

wobei die Winkel so gewählt werden, daß bei $\phi=\psi=0$ die Domänen den geringsten Abstand besitzen. Durch die Entwicklung werden nur Bereiche berücksichtigt, für die die Näherungen $\sin \phi \approx \phi$ und $\cos \phi \approx 1 - \frac{1}{2}\phi^2$ (bzw. $\sin \psi \approx \psi$ und $\cos \psi \approx 1 - \frac{1}{2}\psi^2$) gelten. Die Integrationsgrenzen $(-\infty, \infty)$ gelten unter der Annahme, daß nur die Beiträge bei kleinen Winkeln wesentlich sind. Für $D \rightarrow 0$ divergiert der Integrand in Gl. (188). Mit den Substitutionen

$$\alpha = \frac{1}{D}(R_1\varphi - R_2\psi) \quad \text{und} \quad \beta = \frac{1}{\sqrt{D}}(\sqrt{R_1}\varphi + \sqrt{R_2}\psi) \quad \text{Gl. (189)}$$

und unter Berücksichtigung der führenden Terme im Grenzfall $D \rightarrow 0$ erhält man:

$$F \stackrel{D \rightarrow 0}{=} \frac{\Delta\mu^2}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{R_1 R_2}{D}} \frac{1}{\sqrt{R_1} + \sqrt{R_2}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha d\beta \frac{1 + \frac{1}{2} \frac{R_1 + R_2}{(\sqrt{R_1} + \sqrt{R_2})^2} \beta^2}{\sqrt{\alpha^2 + \left(1 + \frac{1}{2} \frac{R_1 + R_2}{(\sqrt{R_1} + \sqrt{R_2})^2} \beta^2\right)^2}} \quad \text{Gl. (190)}$$

Das Integral in Gl. (190) hängt nicht mehr von D ab und kann nacheinander ausgeführt werden. Für die dipolare Kraft zwischen zwei Dipolscheiben mit unterschiedlichen Radien erhält man:

$$F \stackrel{D \rightarrow 0}{=} \frac{\Delta\mu^2}{\epsilon_0} \sqrt{\frac{R_1 R_2}{2D(R_1 + R_2)}} \quad \text{Gl. (191)}$$

An der Wasser/Luft- Grenzfläche gilt mit Gl. (18) und Gl. (191):

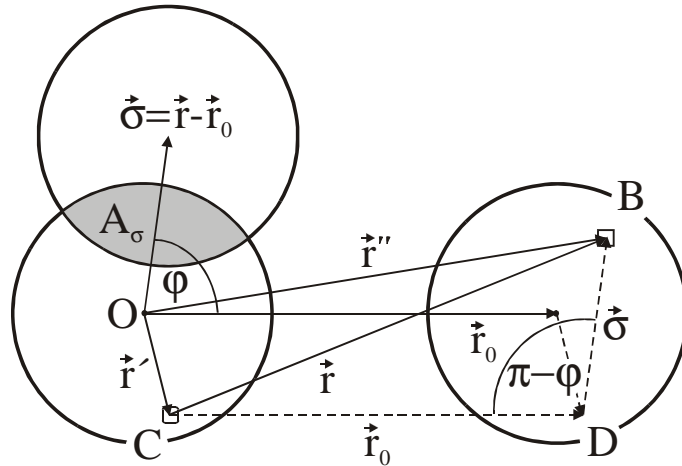
$$F \stackrel{D \rightarrow 0}{=} 4\pi\tilde{\mu}^2 \sqrt{\frac{R_1 R_2}{2D(R_1 + R_2)}} \quad \text{Gl. (192)}$$

VII.2.3 Zwei Scheiben bei beliebigen Abständen

Der Inhalt dieses Abschnittes entstand in Zusammenarbeit mit Prof. Schmiedel. Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie zweier kreisförmiger Domänen kann ebenfalls unter Benutzung der Paar- Abstands- Verteilungsfunktion berechnet werden (Anhang VII.1.5.1). Gl. (14) lautet für zwei wechselwirkende Scheiben:

$$S = \sum_{i \neq k} \frac{1}{r_{ik}^3} = \int da' \int da'' \frac{\rho_1(\vec{r}') \rho_2(\vec{r}'')}{|\vec{r}' - \vec{r}''|^3}, \quad \text{Gl. (193)}$$

wobei $\rho_1(\vec{r}')$ bzw. $\rho_2(\vec{r}'')$ die Flächendichte der Scheibe 1 bzw. 2 bezeichnen. \vec{r}_0 beschreibt den Abstandsvektor der Mittelpunkte beider Kreise. Dieser Vektor zeigt bezüglich der ersten Domäne auf äquivalente Punkte in der zweiten Domäne: $\rho_2(\vec{r}'') = \rho_1(\vec{r}'' - \vec{r}_0)$. Mit $\vec{r}'' = \vec{r}' + \vec{r}$, wobei \vec{r} den Abstandsvektor zweier Flächenelemente der ersten und zweiten Scheibe bezeichnet (Abbildung 49),


Abbildung 49

Skizze zur Berechnung der Paar- Abstands- Verteilungsfunktion von Flächenelementen zweier Scheiben mit gleichem Radius.

ergibt sich mit Gl. (137) und Gl. (138) für Gl. (193):

$$S = \sum_{i \neq k} \frac{1}{r_{ik}^3} = \int da \frac{1}{r^3} \int da' \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}' + \vec{r} - \vec{r}_0). \quad \text{Gl. (194)}$$

Damit gilt für $\sigma = |\vec{r} - \vec{r}_0|$ die Paar- Abstands- Verteilungsfunktion für die Dipole innerhalb einer Scheibe [Abschnitt VII.1.5.2, Gl. (140)]. Für die Wechselwirkungsenergie [Gl. (193)] ergibt sich mit der Gesamtzahl N der Dipole in einer Domäne vom Radius R:

$$S = \frac{1}{A_D^2} \int \frac{da}{r^3} A_{\sigma=|\vec{r}-\vec{r}_0|} = \left(\frac{N}{\pi R^2} \right)^2 \int \frac{da}{r^3} A_{\sigma=|\vec{r}-\vec{r}_0|}. \quad \text{Gl. (195)}$$

Mit $r^2 = r_0^2 + \sigma^2 + 2\sigma r_0 \cos \varphi$ (Kosinussatz im Dreieck BCD) erhält man:

$$S = \left(\frac{N}{\pi R^2} \right)^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2R} \frac{\sigma A_\sigma d\sigma}{\left(r_0^2 + \sigma^2 + 2\sigma r_0 \cos \varphi \right)^3}, \quad \text{wobei} \quad \text{Gl. (196)}$$

$$A_\sigma = R^2 \left[\pi - 2 \arcsin \left(\frac{\sigma}{2R} \right) \right] - \sigma \sqrt{R^2 - \frac{\sigma^2}{4}}.$$

Durch die Substitution $\sigma = 2R \sin \psi$ ($d\sigma = 2R \cos \psi d\psi$) kann man den Zähler des Integranden in Gl. (196) vereinfachen, so daß der arcsin verschwindet. Mit

$$A_\sigma = R^2 [\pi - 2\psi] - 2R^2 \sin \psi \cos \psi \quad \text{und} \quad r^3 = \sqrt{r_0^2 + 4R^2 \sin^2 \psi + 4Rr_0 \sin \psi \cos \psi}^3$$

Gl. (196):

$$S = \left(\frac{2N}{\pi} \right)^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} d\psi \frac{\sin \psi \cos \psi (\pi - 2\psi - 2 \sin \psi \cos \psi)}{\left(r_0^2 + 4R^2 \sin^2 \psi + 4Rr_0 \sin \psi \cos \psi \right)^3}. \quad \text{Gl. (197)}$$

Will man die Integration über φ ausführen, dann ist Gl. (197) ein Integral vom Typ $I_{3/2}$:

$$I_{\frac{3}{2}} = \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\sqrt{a+b\cos\varphi}^3} = -2 \frac{\partial}{\partial a} \left(I_{\frac{1}{2}} \right), \quad \text{Gl. (198)}$$

wobei $I_{3/2}$ (Index bezieht sich auf die Potenz des Nenners) mit dem Integral $I_{1/2}$ durch die Ableitung nach dem Parameter a verbunden ist. Für $I_{1/2}$ gilt:

$$I_{\frac{1}{2}} = \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{\sqrt{a+b\cos\varphi}} = \int_0^{\pi} \frac{2d(\varphi/2)}{\sqrt{a+b-2b\sin^2(\varphi/2)}} = \frac{4}{\sqrt{a+b}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\psi}{\sqrt{1-\frac{2b}{a+b}\sin^2\psi}} = \frac{4}{\sqrt{a+b}} K \left(\sqrt{\frac{2b}{a+b}} \right) \quad \text{Gl. (199)}$$

Die Ableitung von $I_{1/2}$ ergibt sich zu:

$$-2 \frac{\partial}{\partial a} \left(I_{\frac{1}{2}} \right) = -2 \left[\frac{4 \left(-\frac{1}{2} \right)}{\sqrt{a+b}^3} K \left(\sqrt{\frac{2b}{a+b}} \right) + \frac{4}{\sqrt{a+b}} \frac{dK}{d \left(\frac{2b}{a+b} \right)} \frac{\partial \left(\frac{2b}{a+b} \right)}{\partial a} \right] \quad \text{Gl. (200)}$$

wobei K das vollständige elliptische Integral 1. Art bezeichnet:

$$K(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}} \quad \text{mit} \quad \text{Gl. (201)}$$

$k = \sqrt{2b/(a+b)}$. Durch die Relationen¹¹⁰:

$$2 \frac{dK}{d(k^2)} = \frac{B}{1-k^2} \quad \text{und} \quad B(k) = K(k) - D(k), \quad B(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos^2\varphi d\varphi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}}, \quad \text{Gl. (202)}$$

$$D(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^2\varphi d\varphi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\varphi}}$$

erhält man

$$D(k) = \frac{1}{k^2} [K(k) - E(k)], \quad E(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1-k^2\sin^2\varphi} d\varphi \quad \text{Gl. (203)}$$

bzw.

$$2 \frac{dK}{d(k^2)} = \frac{E}{k^2(1-k^2)} - \frac{K}{k^2}. \quad \text{Gl. (204)}$$

E bezeichnet das vollständige elliptische Integral 2. Art. Mit Gl. (204) kann man die Ableitung

$dK/d(k^2)$ in Gl. (200) bilden und erhält mit $\frac{\partial(k^2)}{\partial a} = -\frac{2b}{(a+b)^2}$ und $\frac{1}{k^2(1-k^2)} = \frac{(a+b)^2}{2b(a-b)}$:

$$-2 \frac{\partial}{\partial a} \left(I_{\frac{1}{2}} \right) = \frac{4}{\sqrt{a+b}^3} K + \frac{4 \cdot 2b}{\sqrt{a+b} (a+b)^2} \left[\frac{(a+b)^2}{2b(a-b)} E - \frac{a+b}{2b} K \right], \quad \text{Gl. (205)}$$

d.h. für $I_{3/2}$:

$$I_{\frac{3}{2}} = \frac{4}{\sqrt{a+b}(a-b)} E \left(\sqrt{\frac{2b}{a+b}} \right), \quad \text{Gl. (206)}$$

wobei $a = r_0^2 + 4R^2 \sin^2 \psi$, $b = 4r_0 R \sin \psi$ bezeichnet. Durch Einsetzen erhält man

$$a+b = (r_0 + 2R \sin \psi)^2, \quad a-b = (r_0 - 2R \sin \psi)^2 \quad \text{und} \quad \text{Gl. (207)}$$

$$k^2 = \frac{8r_0 R \sin \psi}{(r_0 + 2R \sin \psi)^2}.$$

Damit kann man die faktorenfreie Energie als Funktion des Mittelpunktsabstands $r_0 = 2R + D = 2R(1 + \varepsilon/2)$ oder des Verhältnisses vom Domänenrandabstand D zum Radius R , $\varepsilon = D/R$, aufschreiben:

$$S = \frac{R}{A_D^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\psi \frac{[\pi - 2\psi - \sin(2\psi)] \sin(2\psi)}{(1 + \varepsilon/2 + \sin \psi)(1 + \varepsilon/2 - \sin \psi)^2} E \left[\sqrt{1 - \left(\frac{1 + \varepsilon/2 - \sin \psi}{1 + \varepsilon/2 + \sin \psi} \right)^2} \right] \quad \text{Gl. (208)}$$

$$\text{mit} \quad k^2 = 1 - \left(\frac{1 + \varepsilon/2 - \sin \psi}{1 + \varepsilon/2 + \sin \psi} \right)^2,$$

beziehungsweise mit der Substitution $\psi = \pi/2 - x$:

$$S = \frac{R}{A_d^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} dx \frac{[2x - \sin(2x)] \sin(2x)}{(1 + \varepsilon/2 + \cos x)(1 + \varepsilon/2 - \cos x)^2} E \left[\sqrt{1 - \left(\frac{1 + \varepsilon/2 - \cos x}{1 + \varepsilon/2 + \cos x} \right)^2} \right]. \quad \text{Gl. (209)}$$

Mit Berücksichtigung des Vorfaktors $p^2/(4\pi\varepsilon_0)$ und der Subphase [Gl. (18)] ergibt sich abschließend für die Dipol- Wechselwirkungsenergie zweier Scheiben mit gleichem Radius:

$$W = \tilde{\mu}^2 R Y(\varepsilon) \quad \text{mit} \quad Y(\varepsilon) = \frac{A_d^2}{R} S. \quad \text{Gl. (210)}$$

Die Funktion $Y(\varepsilon)$, Abbildung 50, kann mit üblichen Methoden numerisch gelöst werden, da keine Divergenz bei $\varepsilon=0$ auftritt. Ihr asymptotisches Verhalten wird anhand der Wechselwirkungskraft $F = -dW/dD$ zweier Scheiben mit gleichem Radius in Abschnitt IV.3.2 diskutiert und mit den Grenzfällen für kleine und große Abstände verglichen.

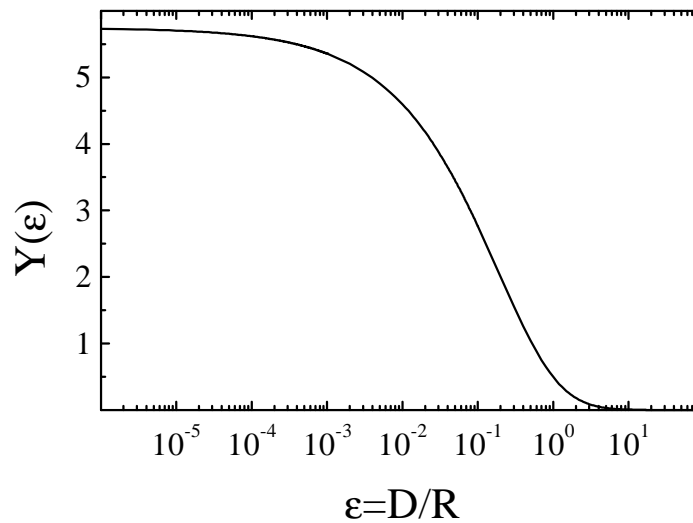


Abbildung 50

Graphische Darstellung der Funktion $Y(\varepsilon)$ über sieben Größenordnungen des Verhältnisses $\varepsilon=D/R$. Für $\varepsilon=0$ nimmt $Y(\varepsilon)$ den Wert $Y(0)\approx 5,74$ an.

VII.3 Relaxationskinetiken

VII.3.1 Halbebene- Scheibe- Relaxationskinetik

Das Kräftegleichgewicht zwischen hydrodynamischer Kraft [Gl. (31)] und dipolarer Kraft [Gl. (186)] führt zu der Differentialgleichung:

$$0 = F_{\eta} + F_d \quad \text{bzw.} \quad 0 = \tilde{\tau} \dot{\varepsilon} - \frac{1 + \varepsilon}{\sqrt{2\varepsilon + \varepsilon^2}} + 1 \quad \text{Gl. (211)}$$

mit $\tilde{\tau} = f\eta R^2 / (4\pi\tilde{\mu}^2)$, die durch Trennung der Variablen gelöst werden kann:

$$\int_0^{\varepsilon(t)} \frac{d\varepsilon}{\frac{1 + \varepsilon}{\sqrt{2\varepsilon + \varepsilon^2}} - 1} = \frac{t - t_0}{\tilde{\tau}} = \frac{\Delta t}{\tilde{\tau}}. \quad \text{Gl. (212)}$$

Mit $z=1+\varepsilon$ ergibt sich für das Integral in Gl. (212):

$$\int_1^{z(t)} \frac{dz}{\sqrt{\frac{z^2}{z^2 - 1}} - 1} = \int_1^{z(t)} (z^2 - 1 + z\sqrt{z^2 - 1}) dz = \left(-z + \frac{z^3}{3} + \frac{1}{3}(z^2 - 1)^{\frac{3}{2}} \right)_1^{z(t)}, \quad \text{Gl. (213)}$$

und für Gl. (211) die Lösung

$$\frac{1}{3} \left[\varepsilon^3 + 3\varepsilon^2 + \sqrt{(\varepsilon^2 + 2\varepsilon)^3} \right] = \frac{\Delta t}{\tilde{\tau}}. \quad \text{Gl. (214)}$$

Für große Abstände [Punktdipol/Halbebene- Wechselwirkung, Gl. (177)] führt das Kräftegleichgewicht zu der Differentialgleichung $\tilde{\tau}\dot{\varepsilon} = 1/(2\varepsilon^2)$ mit der Lösung:

$$\frac{2}{3}\varepsilon^3 = \frac{\Delta t}{\tilde{\tau}}; \quad \text{Gl. (215)}$$

für kleine Abstände [Scheibe/Scheibe- Wechselwirkung mit $R_1 \rightarrow \infty$, Gl. (192)] zu

$\tilde{\tau}\dot{\varepsilon} = (2\varepsilon)^{-1/2}$ mit der Lösung:

$$\frac{\sqrt{8}}{3}\varepsilon^{\frac{3}{2}} = \frac{\Delta t}{\tilde{\tau}}. \quad \text{Gl. (216)}$$

Beide Grenzfälle erhält man ebenfalls aus der Diskussion von Gl. (214).

VII.3.2 Scheibe- Scheibe- Relaxationskinetik

Mit der Wechselwirkung zweier Punktdipole erhält man mit $v = \dot{\varepsilon}R/2$ die Differentialgleichung

$\tilde{\tau}\dot{\varepsilon} = 3\pi/(2\varepsilon^4)$ und die Näherung für große Domänenabstände:

$$\frac{2}{15\pi}\varepsilon^5 = \frac{\Delta t}{\tilde{\tau}}, \quad \text{Gl. (217)}$$

und für kleine Domänenabstände ergibt sich mit $v = \dot{\varepsilon}R/2$ und Gl. (192) die Differential-

gleichung $\tilde{\tau}\dot{\varepsilon} = 1/\sqrt{\varepsilon}$ mit der Lösung:

$$\frac{2}{3}\varepsilon^{\frac{3}{2}} = \frac{\Delta t}{\tilde{\tau}}. \quad \text{Gl. (218)}$$

VII.4 Literaturverweise

- ¹ Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917).
- ² Roberts, G., *Langmuir-Blodgett-Films*, Plenum Press, New York (1990).
- ³ Camb. Trans. ix., Papers, iii., 65 (1850).
- ⁴ Lamb, H., *Hydrodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge (1924).
- ⁵ Adamson, A.W., *Physical chemistry of surfaces*, Wiley, New York (1990).
- ⁶ Ashkin, A., Science **210**, 1081 (1980).
- ⁷ Florin, E., et al., Appl. Phys. A **66**, 75 (1998).
- ⁸ Simmons, R.M., et al., Biophysical Journal **70**, 1813 (1996).
- ⁹ Pralle, A., et al., Microscopy Research and Technique **44**, 378 (1999).
- ¹⁰ Svoboda, K., und Block, S.M., Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct. **23**, 247 (1994).
- ¹¹ Grier, D.G., Current Opinion in Colloid & Interface Science **2**, 264 (1997).
- ¹² Wohland, T., Rosin, A., und Stelzer, E., Optik **102**, 181 (1996).
- ¹³ Lösche, M., Sackmann, E., und Möhwald, H., Ber. Bunsenges Phys. Chem. **87**, 848 (1983).
- ¹⁴ McConnell, H. M., Tann, L. K., und Weiss, R. M., Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) **81**, 3249 (1984).
- ¹⁵ Muller, P., und Gallet, F., Phys. Rev. Lett. **67**, 1106 (1991).
- ¹⁶ Hönig, D., Möbius D., J. Phys. Chem. **95**, 4590 (1991).
- ¹⁷ Hénon, S., Meunier, J. Rev. Sci. Instrum. **62**, 936 (1991).
- ¹⁸ Riviere, S., et al., J. Chem. Phys. **101**, 10045 (1994).
- ¹⁹ Knobler, C.M., und Desai, R., Annu. Rev. Phys. Chem. **43**, 207 (1992).
- ²⁰ Block, S. M., Optical tweezers: a new tool for Biophysics, in *Noninvasive Techniques in Cell Biology*, Wiley-Liss, 1990, 375-402
- ²¹ Nassoy, P., et al., Phys. Rev. Lett. 1996, 76, 455.
- ²² Landolt Börnstein IV/1, 6th. Edition, Springer, Berlin: 1955, 600, 613.
- ²³ Hughes, B. D., Pailthorpe, B. A., und White, L. R. J. Fluid Mech. 1981, 110, 349.
- ²⁴ Fischer, T., persönliche Mitteilung.
- ²⁵ Lautz, C., Persönliche Mitteilung.
- ²⁶ Lautz, C., et al., J. Chem. Phys. **108**, 4640 (1998).
- ²⁷ Pearson, J. R. A., J. Fluid. Mech. **4**, 489 (1958).
- ²⁸ Scriven, L. E., und Sterling, C. V., J. Fluid. Mech. 1964, 19, 321.
- ²⁹ Landau, L., und Lifschitz, E., *Hydrodynamik*, Akademie- Verlag, 1991, Berlin.

-
- ³⁰ Harkins, W., und Fischer, E., J. Chem. Phys. **1**, 852, (1933).
- ³¹ Alexander, A., und Schulmann, J., Proc Roy. Soc. Ser. A **161**, 115 (1937).
- ³² Miller, A., Helm, C., und Möhwald, H., Journal de Physique **48**, 693 (1987).
- ³³ Helm, C., Dissertation, T.U. München, München (1988).
- ³⁴ Demchak, R., und Fort, T., J., Coll. Interface Science **46**, 191 (1974).
- ³⁵ Mann, E. K., Dissertation, Université Paris VI, France (1992).
- ³⁶ Rivière, S., et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 2506 (1995).
- ³⁷ McConnell, H. M., und De Koker, R., J. Phys. Chem. **96**, 7101 (1992).
- ³⁸ McConnell, H. M., und Moy, V. T., J. Phys. Chem. **92**, 4520 (1988).
- ³⁹ Deutch, J., und Low, F., J. Phys. Chem. **96**, 7097 (1992).
- ⁴⁰ McConnell, H. M., Annu. Rev. Phys. Chem. **42**, 171 (1991)
- ⁴¹ Benvegnu, D. J., und McConnell, H., J. Phys. Chem. **96**, 6820 (1992).
- ⁴² Fischer, T., private Mitteilung.
- ⁴³ De Koker, R., und McConnell, H. M., J. Phys. Chem. **97**, 13419 (1993).
- ⁴⁴ Miller A., Dissertation, T.U. München, München (1986).
- ⁴⁵ Oliveira, O., und Bonardi, C., Langmuir **13**, 5920 (1997).
- ⁴⁶ Heinig, P., et al., Langmuir **16**, 10254 (2000).
- ⁴⁷ Benvegnu, D. J., und McConnell, H., J. Phys. Chem. **97**, 6686 (1993).
- ⁴⁸ McConnell, H. M., et al., J. Phys. Chem. **94**, 8986 (1990).
- ⁴⁹ Edwards, D. A., Brenner H., und Wasan D. T., *Interfacial transport processes and rheology* Butterworth-Heinemann: Boston (1991).
- ⁵⁰ Miller, R., et al., Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **111**, 75 (1996).
- ⁵¹ Saffman, P., und DelBrück, M., Proc Nat. Acad. Sci. USA **72**, 3111 (1975).
- ⁵² Goodrich, F. C., Allen, L. H., und Poskanzer A. J. Coll. Int. Sci. **52**, 201 (1975).
- ⁵³ Heckl, W. M., Miller, A., und Möhwald, H., Thin solid films **159**, 125 (1988).
- ⁵⁴ Stone, H., Phys. Fluids **7**, 2931, (1995).
- ⁵⁵ Schwartz, D. K., Knobler, C. M., und Bruinsma, R., Phys. Rev. Lett. **73**, 2841 (1994).
- ⁵⁶ Dimova, R., et al., J. Coll. Interface Science **226**, 35 (2000).
- ⁵⁷ De Koker, R., *Domain structures and hydrodynamics in lipid monolayers*, dissertation Stanford University (1996)
- ⁵⁸ Happel, J., und Brenner, H., Low Reynolds number hydrodynamics, Prentice-Hall (1965).

- ⁵⁹ Fischer, T., *Der Langmuir-Monolayer, ein quasi-zweidimensionales System im thermodynamischen Gleichgewicht und Nichtgleichgewicht*, Habilitation, Universität Leipzig (1998)
- ⁶⁰ Tamada, P., et al., *Langmuir* **9**, 1545 (1993).
- ⁶¹ Petkow, J., et al., *J. Coll. Interface Science* **172**, 147 (1995).
- ⁶² Petkow, J., et al., *Langmuir* **12**, 2650 (1996).
- ⁶³ Klingler, J. F., und McConnell, H. M., *J. Phys. Chem.* **97**, 6096 (1993).
- ⁶⁴ Klingler, J. F., und McConnell, H. M., *J. Phys. Chem.* **97**, 2962 (1993).
- ⁶⁵ Steffen, P., et al., eingereicht bei *J. Chem. Phys.*
- ⁶⁶ Russel, W., Saville, D., und Schowalter, W., *Colloidal Dispersions*, Cambridge monographs on mechanics and applied mathematics, ed.: Batchelor, Cambridge University Press (1989).
- ⁶⁷ Lang, H., Duschl, C., und Vogel, H., *Langmuir*, **10**, 197 (1994).
- ⁶⁸ Leighton, D., und Acrivos, A., *J. Fluid Mech.* 1987, 181, 415.
- ⁶⁹ Liley, M., et al., *Science* **280**, 273 (1998).
- ⁷⁰ Lee, K. Y., und McConnell, H. M., *J. Phys. Chem.* **97**, 9532 (1993).
- ⁷¹ Seul, M., *Physica A* **168**, 1990 (198).
- ⁷² Seul, M., *J. Phys. Chem.* **97**, 2941 (1993).
- ⁷³ Seul, M., Sammon, M.J., und Monar, L.R., *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 784 (1991).
- ⁷⁴ Stone, H. und McConnell, H. M., *J. Phys. Chem.* **99**, 13505 (1995).
- ⁷⁵ Stone, A. und McConnell, H. M., *Proc. R. Soc. Lond. A* **448**, 97 (1995).
- ⁷⁶ Perkovic, S., und McConnell, H. M., *J. Phys. Chem. B* **101**, 381 (1997).
- ⁷⁷ Seul, M., und Sammon, M., *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1903 (1990).
- ⁷⁸ Keller, D., Korb, J., und McConnell, H.M., *J. Phys. Chem.* **91**, 6417 (1987).
- ⁷⁹ De Koker, R., Jiana, W., und McConnell, H.M., *J. Phys. Chem.* **99**, 6251 (1995).
- ⁸⁰ Vanderlick, T., und Möhwald, H., *J. Phys. Chem.* **94**, 886 (1990).
- ⁸¹ Langer, S., *Phys. Rev. A* **46**, 4894 (1992).
- ⁸² McConnell, H. M., *J. Phys. Chem.* **94**, 4728 (1990).
- ⁸³ Mann, E. K., et al., *Phys. Rev. E* **51**, 5708 (1995).
- ⁸⁴ Cebers, A., und Drikis, I., *Progr. Colloid Polym. Sci.* **105**, 142 (1997).
- ⁸⁵ Läger, J., et al., *Langmuir* **12**, 5630 (1996).
- ⁸⁶ Roberts, M., Teer, E., und Duran, R., *J. Phys. Chem. B* **101**, 700 (1997).
- ⁸⁷ Rayleigh, *Proc. Lond. Math. Soc.* **x**, 4 (1887); *Proc. Roy. Soc.* **xxix**, 71 (1879).
- ⁸⁸ O'Neill, M. E., Ranger, K.B., und Brenner, H., *Phys. Fluids* **29**, 913 (1986).

- ⁸⁹ Danov, K. et al., *J. Coll. Interface Science* **175**, 36 (1995).
- ⁹⁰ Moore, B., et al., *J. Chem Soc., Faraday Trans.* **82**, 1753 (1986).
- ⁹¹ Stine, K. J., Knobler, C. M., und Desai, R. C., *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1004 (1990).
- ⁹² John, T., persönliche Mitteilung.
- ⁹³ Heinig, P., Diplomarbeit, Universität Leipzig (2000).
- ⁹⁴ McConnell, H. M., Keller, D., und Gaub, H., *J. Phys. Chem.* **90**, 1717 (1986).
- ⁹⁵ Gaub, H., Moy, V. und McConnell, H. M., *J. Phys. Chem.* **90**, 1721 (1986).
- ⁹⁶ Heckl, W., und Möhwald, H., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90**, 1159 (1986).
- ⁹⁷ De Koker, R., und McConnell, H. M., *J. Phys. Chem.* **100**, 7722 (1996).
- ⁹⁸ McConnell, H. M., *Proc Nat. Acad. Sci. USA* **86**, 3452 (1989).
- ⁹⁹ Mulder, W., *J. Phys. Chem. B* **101**, 7744 (1997).
- ¹⁰⁰ McConnell, H. M., und De Koker, R., *Langmuir* **12**, 4897 (1996).
- ¹⁰¹ Andelman, D., et al., *J. Chem. Phys.* **86**, 3674 (1987).
- ¹⁰² Nag, K., et al., *Biochimica et Biophysica Acta* **1068**, 157 (1991).
- ¹⁰³ Möhwald, H., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 441 (1990).
- ¹⁰⁴ Flörsheimer, M., Dissertation, T.U. München, München (1989).
- ¹⁰⁵ Rivière, S., Hénon, S., und Meunier, J., *Phys. Rev. E* **49**, 1375 (1994).
- ¹⁰⁶ Hagen, J., und McConnell, H. M., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **102**, 167 (1995).
- ¹⁰⁷ Wurlitzer, S., et al., *J. Phys. Chem. B* **105**, 182 (2001).
- ¹⁰⁸ Wurlitzer, S., et al., *J. Chem. Phys.* **113**, 3822 (2000).
- ¹⁰⁹ Wurlitzer, S. et al., *J. Chem. Phys.* **112**, 5915 (2000).
- ¹¹⁰ Jahnke, E., Emde, F., *Tafeln höherer Funktionen*, BG Teubner Verlag, Leipzig, 78 (1952).