

**Untersuchungen zur Ausbildung
hochgeordneter Strukturen in
lamellaren Tensidphasen**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Christian Wolf

aus Pegnitz

2007

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften.

Tag der Einreichung: 18.04.2007

Tag des Rigorosums: 06.07.2007

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. G. Platz (Erstgutachter)

Prof. Dr. H. Brand (Zweitgutachter)

Prof. Dr. R. Schobert (Vorsitzender)

Prof. Dr. T. Hellweg

Die experimentellen Arbeiten der vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit von Januar 2005 bis April 2007 im Bayreuther Zentrum für Kolloide und Grenzflächen am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Universität Bayreuth unter der Leitung von Prof. Dr. Gerhard Platz durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Platz für die Überlassung des äußerst interessanten Themas, seine zahlreichen Anregungen und Hilfestellungen und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Helmut Brand und Herrn Andreas Menzel der Theoretischen Physik III danke ich für die regelmäßigen fruchtbaren Diskussionsrunden und die wertvollen Anregungen rund um das Thema Fokalkegel.

Herrn Prof. Dr. Heinz Hoffmann sei gedankt für seine große wissenschaftliche Unterstützung in den vielen Lehrjahren in seiner Arbeitsgruppe.

Allen Kolleginnen und Kollegen des Bayreuther Zentrums für Kolloide und Grenzflächen danke ich für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

„[...] Aber der Grund, weshalb ich meinen Kindernamen trage ist, mich daran zu erinnern, dass ein Wissenschaftler auch durchaus wie ein Kind sein muss. Wenn er etwas sieht, muss er sagen, dass er's sieht, ob es das ist, was er zu sehen hoffte, oder nicht. Erst sehen, dann denken, am Ende analysieren. Aber immer erst sehen. Sonst sieht man nur, was man sehen wollte. Die meisten Wissenschaftler vergessen das.“

Wonko der Verständige

Aus: „Macht's gut und danke für den Fisch“ von Douglas Adams

INHALTSVERZEICHNIS

<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	8
1. Einleitung und Zielsetzung	9
2. Theoretische Grundlagen	13
2.1. Tenside.....	13
2.2. Optische Eigenschaften.....	16
2.3. Fokalkegel.....	26
3. Methoden und Apparaturen	48
3.1. Rheologie.....	48
3.2. Leitfähigkeit.....	50
3.3. Dichte.....	51
3.4. Grenzflächenspannung, Kontaktwinkel.....	52
3.5. Abbe-Refraktometer.....	53
3.6. Polarisationsmikroskopie.....	54
3.7. Probenherstellung und Konodenbestimmung.....	55
3.7.1. Probenherstellung.....	55
3.7.2. Bestimmung des SDS-Gehalts.....	56
3.7.3. Bestimmung des Kotensid- und Kohlenwasserstoffanteils.....	56
3.8. Darstellung der Lamellenflächen.....	57
4. Chemikalien und Übersicht	58
4.1. Verwendete Chemikalien.....	58
4.2. SDS.....	58

5. Phaseneigenschaften des quaternären Systems 15 % SDS / Wasser / Hexanol / Dekan	60
5.1. Phasendiagramm	60
5.2. Konodenbestimmung im Zweiphasengebiet isotrop / lamellar.....	61
5.2.1. Gehaltsbestimmung von SDS.....	61
5.2.2. Konodenbestimmung aus Dichte- und Brechungsindexmessungen.....	63
5.3. Rheologie	66
5.4. Bestimmung der Doppelbrechung in der lamellaren Phase	69
5.5. Kontaktwinkelmessungen	74
5.6. Salzeinfluss auf das quaternäre SDS-System.....	75
5.7. Temperatureinfluss auf das quaternäre SDS-System.....	77
6. Phasensysteme mit KDS als Tensid.....	79
7. Schritte der Entstehung von parabolischen Fokalkegelmustern	82
7.1. Probenpräparation für die Mikroskopie	82
7.2. I. Zustand der Proben: Doppelbrechung	82
7.3. II. Zustand der Proben: Pseudoisotropie	84
7.4. III. Zustand der Proben: Nebelbildung	86
7.4.1. Betrachtungen der Nebelgrenzen und Ausbreitungsrichtungen.....	88
7.4.2. Geschwindigkeit der Nebelbildung.....	91
7.4.3. Störstellen in der Nebelgeometrie	93
7.4.4. Nebeldynamik im scheinbar stationären Bereich.....	95
7.4.5. Ausbildung von Musterbereichen anderer Orientierung.....	96
8. Einflussfaktoren auf die Ordnung der Fokalkegel und die Geschwindigkeit des Nebelwachstums	98
8.1. Abhängigkeit vom Phasenverhältnis im Microslide	98
8.2. Fokalkegelentstehung nach Zentrifugation.....	98
8.3. Abhängigkeit von der Verschlussqualität des Microslides	101
8.4. Abhängigkeit von der Konzentration von Hexanol und Dekan.....	102
8.5. Abhängigkeit vom Kotensid	104
8.6. Abhängigkeit von der SDS-Konzentration	105
8.7. Abhängigkeit von der Temperatur	106
8.8. Fokalkegelbildung in KDS-Systemen.....	108

9. <i>Quantitative Untersuchung der optischen Eigenschaften der parabolischen Fokalkegel</i>	110
9.1. Grundstruktur und Fokusebenen.....	110
9.2. Einfluss der Aperturblende auf die Erscheinungsform.....	116
9.3. Größe der Fokalkegel in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Microslides	118
10. <i>Einfluss von Schereffekten auf das Erscheinungsbild von parabolischen Fokalkegel</i>	123
10.1. Allgemeine Alterungseffekte.....	123
10.2. Übergang von quadratischen Formen zur Parallelogrammgeometrie	125
10.3. Beispiele für ungeordnete Verzerrungen.....	132
10.4. Geometrieänderung des Musters vom Quadrat in eine hexagonale Struktur	135
11. <i>Hexagonale Strukturen bei überwiegend isotropen Phasenzusammensetzungen</i>	144
11.1. Dynamik der Musterbildung.....	146
11.2. Stabile hexagonale Anordnungen.....	151
12. <i>Zur Triebkraft der Bildung parabolischer Fokalkegel</i>	156
13. <i>Zur Mustergestalt parabolischer Fokalkegel</i>	160
14. <i>Zusammenfassung</i>	169
15. <i>Summary</i>	173
16. <i>Literaturverzeichnis</i>	177

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

cmc	Kritische Mizellbildungskonzentration
DB	Doppelbrechung
DIC	Differentialinterferenzkontrastmikroskopie
E	Emulsion
FG	Fließgrenze
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
is	isotrop
KDS	Kaliumdodecylsulfat
Kr	kristallin
L_1	mizellare Phase
L_2	invers mizellare Phase
L_3	Schwammphase
L_α	lamellare Phase
L_V	Vesikelphase
n	Brechungsindex
Δn	Doppelbrechung
SDS	Natriumdodecylsulfat
η	Viskosität
ρ	Dichte
Φ	Volumenbruch
$\dot{\gamma}$	Scherrate
κ	Leitfähigkeit

1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

„Unter Selbstorganisation versteht man die Fähigkeit von Systemen, ihre innere Ordnung ohne äußere Steuerung selbsttätig zu entwickeln und aufrechtzuerhalten. Die damit einhergehende Fähigkeit zu komplexem, adaptivem Verhalten stellt ein zentrales Merkmal lebender Systeme dar. Andererseits finden sich Prozesse der Selbstorganisation in der unbelebten Natur in weit auseinander liegenden Erfahrungsbereichen. Man kann daher in der Selbstorganisation ein wichtiges Brückenkonzept sehen, das Phänomene der unbelebten und der belebten Natur verbindet und das möglicherweise eine Schlüsselrolle für das Verständnis von Leben und Bewusstsein spielt.“⁽¹⁾

Wo einmal Chaos als Ausgangspunkt der Entwicklung unserer Welt war, sind heute hochgeordnete Strukturen, vom Planetensystem bis hin ins kleinste Atom. Eine Frage drängt sich unwillkürlich auf: Wie und warum konnten und können solche geordneten Strukturen entstehen?



Abb. 1: Selbstorganisation am Beispiel eines Eiskristalls⁽²⁾

Die scheinbare Regellosigkeit z.B. eines Eiskristalls birgt tiefe innere Gesetzmäßigkeiten, die heute mit Strukturbildungsgesetzen erhalten werden können.^(3,4,5)

LUDWIG BOLTZMANN (1844-1906) stellte den Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik auf, der im letzten Jahrhundert zu der fatalistischen Aussage führte: „alles würde sich in einer warmen

Wolke auflösen“. Diese statistische Physik ist der Versuch, die Baupläne besser verstehen zu können. ⁽⁶⁾

Charakteristisch für die Selbstorganisation ist ein langsames Ändern der äußeren Bedingungen des Systems, was im System zu einer Ausbildung von Strukturen höherer Ordnung führt. Die äußeren Bedingungen werden dabei quantitativ ermittelt. Beim Erreichen eines kritischen Wertes ändert das System sein Verhalten und bildet Strukturen aus. ^(7, 8, 9, 10, 11)

Die Ordnungsbildung aus einfachen Atomen durch dichteste Kugelpackungen ist noch einfach verständlich. Interessanter ist aber die Entstehung von komplexeren Strukturen. In der Tensidchemie sind es Mizellen unterschiedlicher Form, Vesikel und flüssigkristalline Phasen. In der Biologie kennt man aber noch räumlich wesentlich weiter ausgedehnte Formen, wie z.B. die Schalen von Kieselalgen, Proteinfaltungen oder enzymatische Prozesse. ⁽¹²⁾ Die Entstehung von hochgeordneten und zumindest mikroskopisch sichtbaren Strukturen aus Systemen mit kleinen Molekülen ist deshalb ein interessantes wissenschaftliches Feld.

Bei Tensiden erzwingt die unterschiedliche Löslichkeit der hydrophoben und hydrophilen Teile des Moleküls Zusammenlagerungen, um die wasserunlöslichen Gruppen vom Wasser und die öllöslichen Gruppen vom Öl zu trennen. Die Form solcher „Mizellen“ ist durch die Gestalt des Monomeren bestimmt. Bei hoher Einwaagekonzentration kann die sterische Wechselwirkung auch Formänderungen erzwingen. Die Mizellen sind hochdynamische Aggregate. Es ist bekannt, dass der Einbau eines freien Monomeren in die Mizelle durch die Herandiffusion der Monomeren geschwindigkeitsbestimmt verläuft. Noch erstaunlicher ist die lang bezweifelte Tatsache, dass die Bildung einer neuen Mizelle aus Monomeren über einen Keimbildungsprozess erfolgt. Erst durch Anwendung schnellerer Relaxationsverfahren konnten die Abläufe bewiesen werden. ^(13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21) Besonderes Interesse erfuhr die Tensidforschung beim Einsatz in der Ölförderung. Dort sollten wässrige Tensidlösungen in die Erdlöcher gedrückt werden, um Öl in die Bohrlöcher zu drücken. Zum Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse, war die Kenntnis des Verhaltens von Wasser / Öl / Tensidmischungen von herausragendem Interesse. Dieses erwies sich zunächst als überaus verwirrend. Bei Änderung der Temperatur, des Salzgehaltes und des Tensids wurden neue Phasen gebildet, während andere verschwanden. Die für die Anwendung besonders wichtigen Fließeigenschaften wurden dabei dramatisch verändert.

Auffallend sind dabei die als Mikroemulsionen bekannten Systeme. Dort liegen Wasser und Öl im Verhältnis 1:1 in der dünnflüssigen und klaren Lösung vor. Die Benennung erfolgte nach diesen Eigenschaften. Bei geringer Änderung der Zusammensetzung oder Temperatur

treten meist Phasentrennungen auf und es entstehen oft aus diesen Mikroemulsionen viskose und viskoelastische Systeme. Die Grundzüge dieses Phasenverhaltens sind nun nach systematischer Forschung bekannt. Bei diesen Arbeiten wurden zahlreiche faszinierende Phänomene gefunden und erklärt. ^(22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30) Diese Forschungen haben zu vielen Anwendungen geführt. Das waren z.B. Flüssigkeiten für Tiefbohrungen, Strömungsbeschleuniger für Lösch- und Heizungswasser oder Systeme zur Flugzeugenteisung.

Weiterhin interessant ist bei diesen Systemen das Verhalten lamellarer Phasen. Dort sind Wasser und Öl durch „Tensidfilme“ voneinander getrennt. Diese Phasen ordnen sich bevorzugt in Lamellenrichtung, wenn sie zwischen zwei Glasplatten gedrückt werden. Dieser Zustand führt zu einem völlig homogenen optischem Bild der Probe, wenn es unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet wird. Es gibt in den dunklen Flächen der hohen Ordnung auch Störstellen. Im Modell entstehen diese, wenn ein Stapel ungeordneter Zeitungen zusammengepresst wird. Bereiche mit paralleler Ausrichtung der Seiten werden von Knickstellen unterbrochen, an denen die Seiten gefaltet sind. Im Polarisationsmikroskop erscheinen solche Stellen als helle Linien auf dem dunklen Hintergrund der geordneten Phase. Man nennt sie oily streaks.

Das Verhalten einer orientierten lamellaren Phase bei Dilatation, d.h. beim Vergrößern des Abstands der beiden ordnenden Flächen ist ebenfalls mit dem Papierstapelmodell zu erklären. Wenn ein solcher Stapel in der Presse seitlich zusammengedrückt wird, muss zur Volumenerhaltung der obere Stempel weichen. Dabei werden die Papierseiten geknickt und verbogen. In der lamellaren Phase führt dieser Vorgang z.B. bei thermotropen und lyotropen Systemen manchmal zu charakteristischen Formen, die als parabolische Fokalkegel bekannt sind. ^(31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42) Diese Texturen sind besonders interessant, da sie zur Ausbildung einer nahezu kristallinen Ordnung neigen können. Die einzelnen Zellen sind so groß, dass sie im Lichtmikroskop bereits bei geringen Vergrößerungen aufgelöst werden können. Parabolische Fokalkegel treten auch in Tensidsystemen auf. Dort wurde eine besonders hohe Ordnung nachgewiesen. ^(43, 98) Unklar blieb allerdings die Ursache für die Entstehung, weil die Proben in den Tensidsystemen in starren Gefäßen aufbewahrt wurden, wobei sich die parabolischen Fokalkegel ohne Anwendung mechanischer Deformation ausbildeten.

Zur weiteren Aufklärung des Verhaltens in Tensidsystemen sollte die Entstehung der Fokalkegel aus hochgeordneten lamellaren Phasen von den allerersten Schritten bis zum fertigen Muster verfolgt werden. Die Bewegungsabläufe und das Verhalten waren zu

ermitteln. Die Bildung geordneter Strukturen mit lichtmikroskopisch auflösbaren Zellen aus Systemen mit kleinen Molekülen ist nicht nur von der Tensidseite her interessant, ganz allgemein kann dies auch als besonders einfaches Beispiel zur Strukturbildung von komplexen – auch biologischen – Systemen betrachtet werden. Die vorliegende Arbeit soll auch einen experimentellen Beitrag zu solchen grundlegenden Fragestellungen liefern.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1. Tenside

Tenside sind grenzflächenaktive Stoffe, setzen also im Vergleich zum reinen Lösungsmittel die Oberflächenspannung oder Grenzflächenspannung stark herab. Die Ursache für die Grenzflächenwirksamkeit ist im molekularen Aufbau zu sehen. Tenside sind Moleküle, die meist aus einer kurzen hydrophilen Kopfgruppe und einem langen hydrophoben Teil bestehen und damit amphiphilen Charakter zeigen. Je nach Zusammensetzung und Struktur der Kopfgruppe klassifiziert man zwischen nicht-ionischen, ionischen und zwitterionischen Tensiden. Bei sehr geringen Konzentrationen liegen sie in wässrigen Lösungen ausschließlich molekular gelöst vor. Oberhalb der kritischen Mizellkonzentration (cmc) kommt es zur Selbstaggregation der Moleküle. Die dabei entstehenden mizellaren Tensidaggregate können die Struktur von Kugeln, Stäbchen oder Scheibchen annehmen. Dieser Bau ist sowohl von der Art und Konzentration des Tensids abhängig, als auch von Parametern wie Temperatur und Salzgehalt der Lösungen. ^(44, 45, 46, 47)

Nach ISRAELACHVILI lässt sich die zu erwartende Struktur von Mizellen über den so genannten Packungsparameter P vorhersagen. Hierzu werden charakteristische Größen bei der Beschreibung von Tensiden verwendet. Diese sind die Länge l der Alkylkette, das Volumen V des hydrophoben Teils und der Platzbedarf der Kopfgruppe a_0 . Das Kegelvolumen des Tensidmoleküls ergibt sich zu:

$$V = \frac{1}{3}(\pi \cdot r^2 \cdot R) \quad (\text{Gl. 1})$$

r : Kegelradius

R : Mizellradius

Die Aggregationszahl n für eine Kugelmizelle ist der Quotient aus dem Gesamtvolumen der Mizelle und dem Einzelvolumen eines Tensidmoleküls.

$$n = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3}{V} = \frac{4 \cdot \pi \cdot R^2}{a_0} \text{ mit } a_0 = \pi \cdot r^2 \quad (\text{Gl. 2})$$

Der Packungsparameter ist definiert als:

$$P = \frac{V}{a_0 \cdot l} \quad (\text{Gl. 3})$$

Mit diesem Packungsparameter lässt sich nun die zu erwartende Kolloid-Struktur wie in Tab. 1 dargestellt ermitteln. ^(48, 49, 50, 51)

Tab. 1: Übersicht über die zu erwartende Kolloid-Struktur in Abhängigkeit vom Packungsparameter P ⁽⁵²⁾

Geometrische Figur				
P	$< \frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ bis 1	1
Struktur	Kegel	Keil	Keil	Zylinder
Kolloid-Struktur	Kugelmizelle	Stäbchenmizelle	Vesikel	planare Doppelschicht

Kotenside besitzen einen kleinen Kopfgruppenplatzbedarf a_0 und beeinflussen damit den Packungsparameter. Als Kotenside können zum Beispiel semipolare Ester, ^(53, 54) Monoglycerinether ^(55, 56) oder vor allem Alkohole ^(57, 58, 59, 60, 61, 62) fungieren.

Kurzkettige Alkohole erhöhen den Packungsparameter und begünstigen damit die Ausbildung von Kugelmizellen. Mittelkettige Alkohole ab Pentanol erhöhen das Mizellvolumen und verringern den Packungsparameter. Sie begünstigen die Ausbildung von gequollenen lamellaren Phasen. Ungequollene Schichtdicken liegen bei etwa 3 nm, während bei extremer Verdünnung Schichtdicken von einigen hundert Nanometern erreicht werden können. ^(63, 64, 65)

Langkettige Alkohole bilden keine Mizellen, da die zugehörige cmc größer ist als die Löslichkeit des Alkohols in Wasser.

Die Wirkungen von Alkoholen verschiedener Kettenlängen auf SDS-Lösungen sind in der Vergangenheit intensiv erforscht worden. ^(66, 67, 68, 69, 70, 71)

Bei höheren Tensidkonzentrationen kommt es zur Ausbildung flüssigkristalliner Phasen. Man unterscheidet im Wesentlichen folgende drei Arten dieser lyotropen Mesophasen:

- **Kubische Phasen:** Sie bestehen aus kugelförmigen Mizellen. Sie sind isotrop und zeigen viskoelastische Eigenschaften. In diese Klasse gehören Brummgele.
- **Hexagonale Phasen:** Sie bestehen aus stäbchenförmigen Mizellen und zeigen eine hexagonale Fernordnung. Sie sind hochviskos und doppelbrechend.
- **Lamellare Phasen:** Sie bilden sich aus Scheibchen oder Doppelmembranen.

Man kennt drei verschiedene lamellare Phasen, die nacheinander durch Erhöhung der Tensidkonzentration auftreten.

Bei niedriger Alkoholkonzentration bildet sich zunächst eine schwach doppelbrechende Phase L_{ol} (l =low), resultierend aus Lamellen in Form von multilamellaren Vesikeln. Unter dem Polarisationsmikroskop ist eine Schlierentextur zu erkennen, bei leichter Scherung Scherwellen. Die **L_{ol} -Phase** zeigt hohe Viskosität, bei höheren Tensidkonzentrationen ist sie klar und zeigt eine Fließgrenze. ⁽⁶³⁾

Bei Erhöhung der Alkoholkonzentration bei gleich bleibendem Tensidgehalt bildet sich die **L_{oh} -Phase** (h =high). Sie zeichnet sich aufgrund der hohen lamellaren Schichtordnung durch eine niedrige Viskosität aus. Unter dem Polarisationsmikroskop erscheint die Phase pseudoisotrop, unterbrochen von doppelbrechenden Bändern, den oily streaks. Es handelt sich hierbei eigentlich um Störstellen. Die Lamellen stehen in allen Richtungen mit verschiedenen Winkeln zueinander. Die Bänder werden durch Pressung der lamellaren Struktur gebildet. Oily streaks wurden schon am Anfang des letzten Jahrhunderts entdeckt und als Fokalkegelvorstufen untersucht. ^(72, 73)

Bei der **L_{olh} -Phase** handelt es sich um Mischgebiete aus L_{oh} - und L_{ol} -Anteilen mit Schlierentexturen und oily-streaks bei mittleren Alkoholkonzentrationen. Die Übergänge können dabei durch Phasentrennung oder kontinuierlich verlaufen. ^(65, 74)

Bei Alkoholkonzentrationen über die L_{oh} -Phase hinaus können sich L_3 -Phasen bilden, die isotrop sind und unter Scherung Doppelbrechung zeigen. ⁽⁷⁵⁾

Verdünnte Tensidlösungen, in denen Kugel-, Stäbchen- oder Scheibchenmizellen vorliegen, sind im Allgemeinen optisch isotrop und werden als L_1 -Phasen bezeichnet.

In zweiphasigen Gemischen aus lamellarer Phase und Wasser können durch Schütteln lamellare Fragmente entstehen, die bevorzugt kugelförmige Aggregate ausbilden, um

energetisch ungünstige Ränder zu vermeiden. Diese lamellaren Schichtphasen nennt man Vesikel. Die Vesikelbildung ist unabhängig von der Kopfgruppe des Tensids. Entscheidend ist das Verhältnis von Kettenvolumen zu Kopfgruppenplatzbedarf. ^(76, 77)

Es sind inzwischen eine Vielzahl von Systemen bekannt in denen Vesikel aus einkettigen Tensiden hergestellt werden. Dort erfolgt die Vesikelbildung durch einfaches Mischen der einzelnen Komponenten durch Modifizierung des Packungsparameters, so dass die Bildung von lamellaren Phasen bevorzugt wird. ⁽⁷⁸⁾

2.2. Optische Eigenschaften ^(79, 80, 81, 82)

Licht ist eine elektromagnetische Welle. Bei einem Lichtstrahl schwingt der Vektor eines elektrischen Feldes immer senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. 90° dazu phasenverschoben schwingt der Vektor des magnetischen Feldes ebenfalls senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und senkrecht zum E-Vektor. Zur Beschreibung der Lichtausbreitung genügt die Betrachtung des E-Vektors, solange der Einfluss der Materie auf das magnetische Feld zu vernachlässigen ist. Licht von heißen Körpern nennt man unpolarisiert. Dies bedeutet, dass der Vektor des elektrischen Feldes willkürlich statistischen Schwankungen unterworfen ist und keinerlei Vorzugsrichtung aufweist. Die Ursache hierfür liegt in der statistischen Aussendung von Photonen mit dem Drehimpuls $l_z = \pm \hbar$. Z ist die Ausbreitungsrichtung des Lichtes.

Mithilfe von Polarisatoren ist es möglich, aus unpolarisiertem polarisiertes Licht zu erzeugen. Der E-Vektor schwingt dann immer in der gleichen Richtung. Im Idealfall ist die Intensität des Lichtes hinter dem Polarisator halb so hoch wie die des einfallenden Lichtes. Beim Weg durch die Materie erfolgt Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld und den Molekülen. Diese Wechselwirkung ist proportional zur Polarisierbarkeit der Probe. Wichtig ist, dass nur die Polarisierbarkeit bei der Frequenz des Lichtes zu berücksichtigen ist. Langsame Molekülbewegungen im elektrischen Feld, die z.B. bei Wasser zu einer extrem hohen Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 80,2$ führen, spielen bei der Lichtausbreitung keine Rolle. Aus der Maxwell-Gleichung gilt:

$$c^2 = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \mu \cdot \mu_0 = 1 \quad (\text{Gl. 4})$$

Da μ in der hier betrachteten Materie immer den Wert 1 behält, folgt für die Lichtgeschwindigkeit in der Materie c :

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{c_0}{n} \quad (\text{Gl. 5})$$

c_0 ist die Geschwindigkeit im Vakuum, n nennt man den Brechungsindex.

Bei einfachen Flüssigkeiten wie Wasser oder Toluol oder mizellaren Lösungen ist der Brechungsindex unabhängig von der Richtung des Lichtstrahls. Man nennt solche Körper optisch isotrop. Dort liegt keinerlei kristalline Ordnung in der Probe vor. Kristalle besitzen eine räumliche Ordnung. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkungen mit dem E-Vektor von dessen Richtung abhängen können. Dies führt zu unterschiedlichen Werten des Brechungsindex in der gleichen Probe. In flüssigen Phasen kann dieser Effekt beobachtet werden, wenn die Einzelmoleküle eine bevorzugte Richtungsordnung aufweisen. Man nennt diese Systeme flüssige Kristalle.

Lamellare Phasen sind lyotrop smektisch flüssigkristallin. Bei einer lamellaren Phase kann der E-Vektor des elektrischen Feldes zwei unterschiedliche Zustände erkennen. Wenn er senkrecht zur Flächennormalen der lamellaren Phase schwingt, d.h. wenn das Licht senkrecht auf die geordnete Phase trifft, wird kein Unterschied gefunden, auch wenn der E-Vektor in dieser Ebene seine Richtung verändert. Diese bevorzugte Blick- oder Strahlungsrichtung nennt man optische Achse. Die Probe erscheint in dieser Betrachtungsrichtung dann wie eine isotrope Flüssigkeit mit dem Brechungsindex n_0 . Man nennt die dazugehörige Orientierung pseudoisotrop.

Wenn der Lichtstrahl in Richtung der Lamellen, d.h. parallel zu ihnen verläuft, erkennt der E-Vektor je nach seiner Richtung unterschiedliche Polarisierbarkeiten der von ihm durchdrungenen Materie und damit auch unterschiedliche Brechungsindices. Liegt der E-Vektor in der Lamellenebene und damit auch senkrecht zur optischen Achse, wird der gleiche Brechungsindex n_0 erkannt, wie bei einer Einstrahlung senkrecht zu den Lamellen. Wenn er senkrecht dazu, d.h. in Richtung der optischen Achse schwingt, durchschneidet er die Lamellen, und es wird ein anderer Brechungsindex gefunden. Man nennt diesen n_a . Die Lichtgeschwindigkeit hängt in solchen Medien mit beliebiger Einstrahlrichtung nur von der Richtung des E-Vektors zur optischen Achse ab. Die Ausbreitung kann durch eine Kugel und durch ein Rotationsellipsoid beschrieben werden: Bei jeder beliebigen Strahlrichtung kann man eine Komponente des Feldvektors finden, die senkrecht zur optischen Achse schwingt,

also senkrecht zur ihr polarisiert ist. Diese Komponente des Lichts breitet sich in allen Richtungen mit der Geschwindigkeit $c = \frac{c_0}{n_0}$ aus. Der dazugehörige Lichtstrahl ist der ordentliche Strahl.

$$x^2 + y^2 + z^2 = \left(\frac{c_0}{n_0} t \right)^2 \quad (\text{Gl. 6})$$

x , y und z sind die Positionen zur Zeit t des vom Punkt 0 aus gehenden Lichtstrahls.

Die dazu senkrechte Komponente des Vektors liegt in der Ebene, die vom Lichtstrahl und der optischen Achse (z-Ebene) aufgespannt wird. Da der E-Vektor immer senkrecht zur Ausbreitungsrichtung schwingen muss, bleibt er in dieser Ebene schräg zur optischen Achse ausgerichtet. Für die Ausbreitungsgeschwindigkeit für diesen außerordentlichen Strahl gilt:

$$\frac{x^2}{A^2} + \frac{y^2}{B^2} + \frac{z^2}{C^2} = 1 \quad A = \frac{c_0 \cdot t}{n_{ao}}, \quad B = \frac{c_0 \cdot t}{n_o} \quad (\text{Gl. 7})$$

Die Zusammenhänge lassen sich in der vom Lichtstrahl und der optischen Achse gespannten Ebene verdeutlichen. Wegen der Rotationssymmetrie kann dabei jede Richtung senkrecht zur optischen Achse als x-Koordinate benannt werden. Man erkennt den Wegunterschied, der die zwei senkrecht zueinander stehenden Strahlen durch die Probe erfahren. In der x-Richtung ist der Unterschied maximal, in der z-Richtung (optische Achse) ist er Null (vgl. Abb. 2).

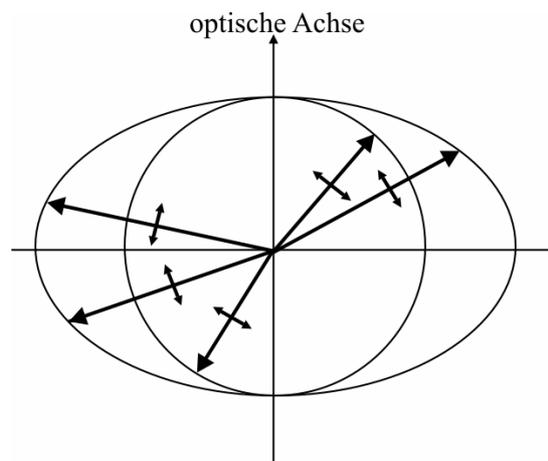


Abb. 2: Ausbreitungsgeschwindigkeit eines von Ort x_0 ausgehenden Lichtstrahls; Kreis: ordentlicher Strahl, Polarisation senkrecht zur Zeichenebene; Ellipse: außerordentlicher Strahl, Polarisationsrichtung in der Zeichenebene und senkrecht zum Strahl; Die senkrecht darauf gezeichneten Pfeile geben die Polarisationsrichtung des außerordentlichen Strahls an.

Bei der Untersuchung flüssig kristalliner Proben unter dem Polarisationsmikroskop geht der Lichtstrahl senkrecht durch die Probe auf dem Objektträger. Die optische Achse kann aber an jeder Stelle der Probe eine beliebige Raumrichtung aufweisen. Es ist deshalb von Interesse zu verfolgen, wie die Strahlausbreitung in solchen Fällen verläuft.

Zur Verdeutlichung dient ein Schnitt in der Ebene aus Lichtstrahl und optischer Achse, wobei die Probe senkrecht von unten beleuchtet wird. Von jedem Punkt der Grenzflächen gehen dann bei der optischen Achse zeitgleich kreisförmige Wellen aus. Die ebenen Wellenfronten und die Strahlungsrichtung bleiben nach Überlagerung der Elementarwellen auch erhalten (vgl. Abb. 3).

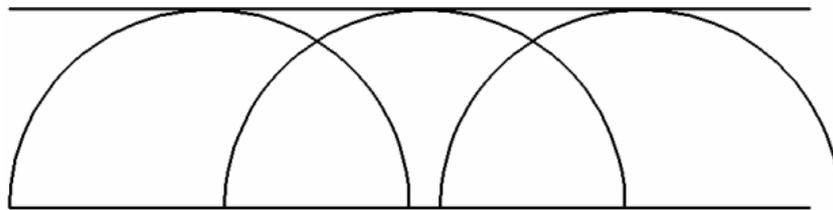


Abb. 3: Ebene Wellenfront bei Überlagerung von Elementarwellen

Beim außerordentlichen Strahl liegt die Wellenfront auf dem Maximum in z -Richtung mit der optischen Achse gedrehten Ellipse. In Abb. 4 ist die z -Richtung die Richtung des einfallenden Strahls.

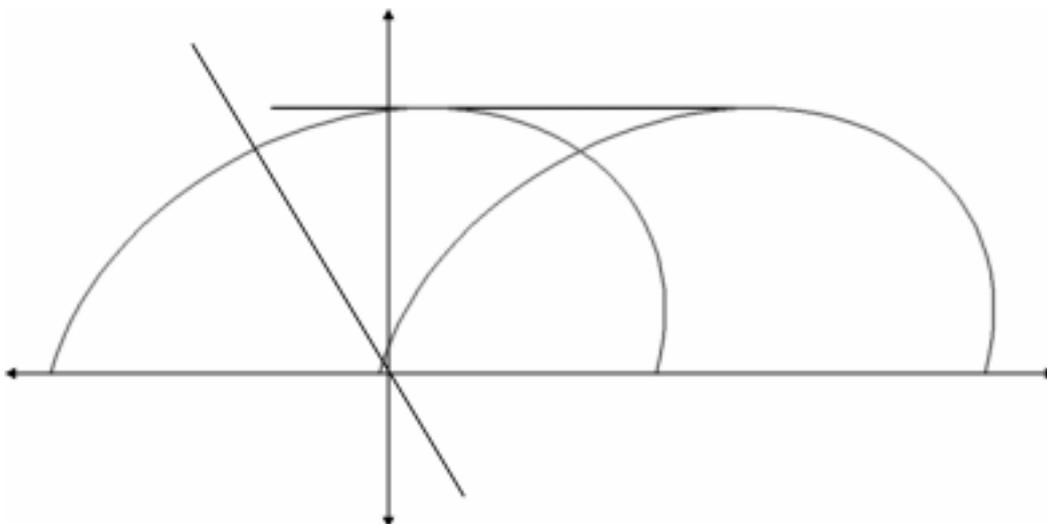


Abb. 4: Ebene Wellenfronten bei Überlagerung von Ausbreitungsellipsen

Beim außerordentlichen Strahl bleibt zwar nach Überlagerung der Elementarwellen die ebene Wellenfront erhalten, die Richtung des Strahls wird aber bei schräg stehender optischer Achse verschoben. Abb. 5 verdeutlicht diese Zusammenhänge und zeigt den Wegunterschied zwischen außerordentlichem und ordentlichem Strahl und die Verschiebung des ordentlichen Strahls.

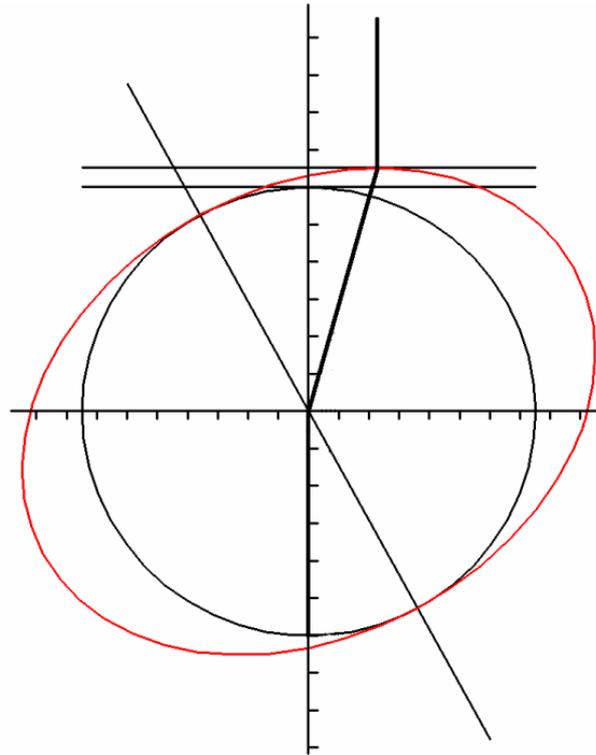


Abb. 5: Verlauf des außerordentlichen Strahls (dicke Linie) beim Durchgang durch die Probe mit um 30° nach links gedrehter optischer Achse

Für die örtliche Verschiebung zwischen den beiden Strahlen findet man im Grenzfall bei kleiner Doppelbrechung und kurzem Weg:

$$\Delta x = \sin 2\alpha \cdot (A - B) \quad (\text{Gl. 8})$$

α ist der Winkel, um den die optische Achse gegenüber der z-Richtung gegen den Uhrzeigersinn gedreht wurde. Für den Wegunterschied Δ beider Wellenfronten gilt:

$$\Delta = (\sin \alpha)^2 \cdot (A - B) \quad (\text{Gl. 9})$$

Wichtiger als der Wegunterschied in Ausbreitungsrichtung ist die Phasendifferenz nach dem Durchlaufen der Probe. Mit der Probendicke x gilt:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} (n_0 - n_a) \cdot \sin^2 \alpha \cdot x \quad (\text{Gl. 10})$$

Dabei ist α der Winkel zwischen Strahlrichtung und optischer Achse. x ist die Dicke der Probe, λ_0 die Wellenlänge des Lichtes im Vakuum.

Zur Ermittlung von $\Delta\varphi$ misst man die Phasendifferenz von zwei kohärenten Lichtstrahlen mit Polarisation senkrecht und parallel zur Projektion der optischen Achse, senkrecht auf den Lichtstrahl. Die beiden Strahlen müssen vor dem Eintritt in die Probe die gleiche Phase aufweisen. Sie werden deshalb aus einem polarisierten Lichtstrahl gebildet, der in einem Winkel φ zur optischen Achse polarisiert ist. Hierzu muss der E-Feldvektor E_0 in die beiden Komponenten E_x und E_y aufgespalten werden.

$$\begin{aligned} E_y &= E_0 \cdot \cos \varphi \\ E_z &= E_0 \cdot \sin \varphi \end{aligned} \quad (\text{Gl. 11})$$

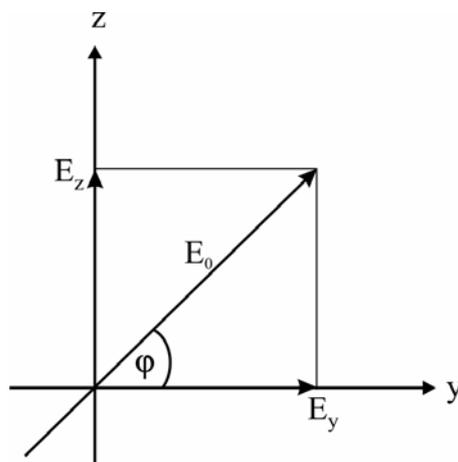


Abb. 6: Feldvektor E_0 aufgespalten in die Komponenten E_x und E_y

Es gilt:

$$E_y^2 + E_z^2 = E_0^2 \quad (\text{Gl. 12})$$

Für die Intensitäten der beiden senkrecht zueinander stehenden Strahlen folgt deshalb:

$$\begin{aligned} I_y &= I_0 \cdot (\cos \varphi)^2 \\ I_z &= I_0 \cdot (\sin \varphi)^2 \\ I_y + I_z &= I_0 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 13})$$

Nach dem Verlassen der Probe laufen beide Lichtstrahlen wieder mit gleicher Geschwindigkeit und der entstandene Phasenunterschied bleibt erhalten. Durch den Unterschied der zueinander senkrecht polarisierten kohärenten Lichtstrahlen entsteht Licht, dessen E-Vektor sich bei jeder Periode um 360° dreht und auf einer Ellipsenbahn läuft. Im Grenzfall bei einer Phasenverschiebung von 90° entsteht zirkulär polarisiertes Licht.

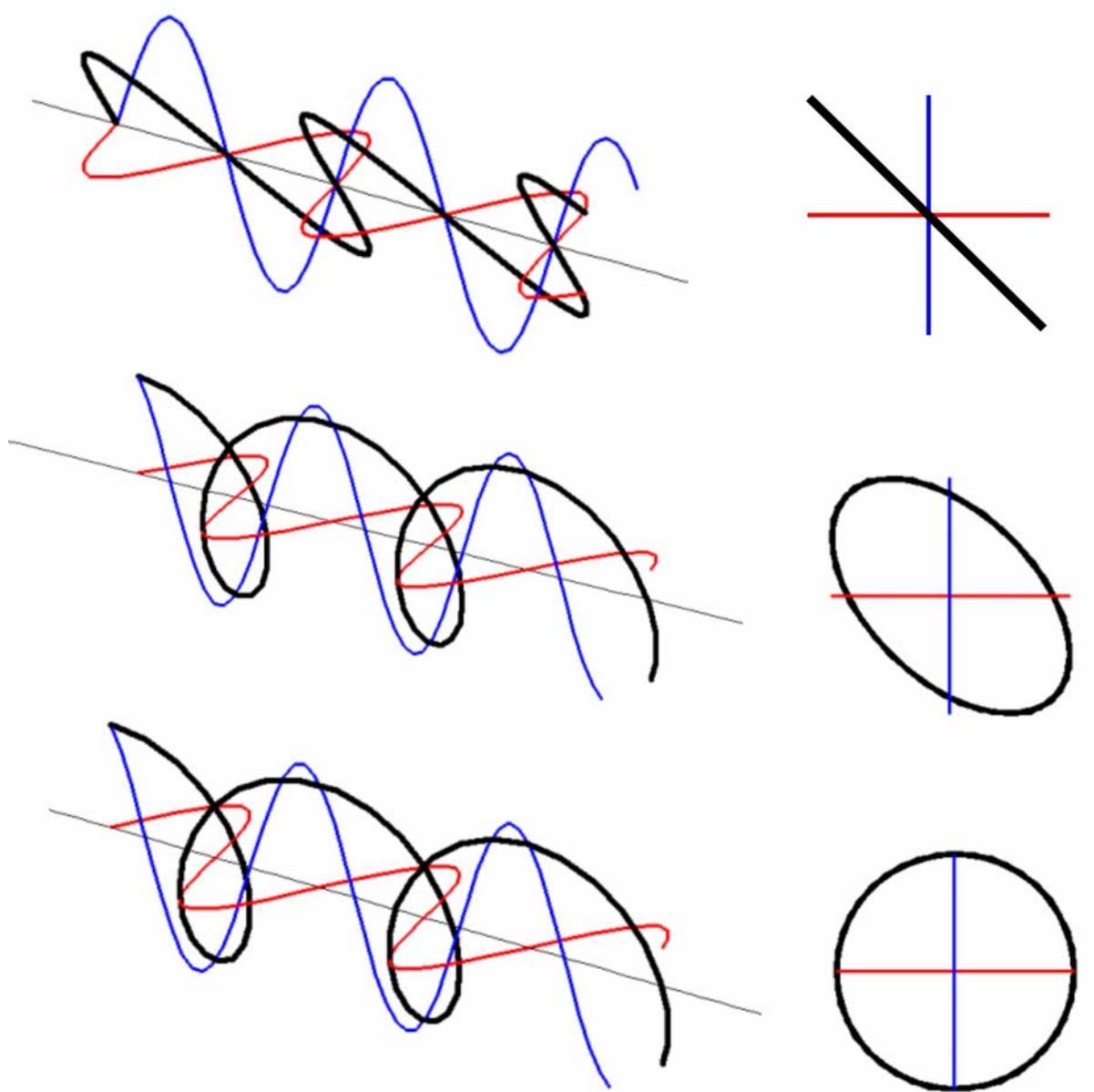


Abb. 7: Die drei Arten der Polarisation: oben linear polarisiertes, mitte elliptisch und unten zirkulär polarisiertes Licht

Elliptisch polarisiertes Licht kann vom Analysator nicht mehr ausgelöscht werden. Deshalb erscheinen solche Proben zwischen gekreuzten Polarisatoren hell.

Zur quantitativen Beschreibung ist es sinnvoll, mit JONES-Matrizen zu arbeiten. ^(83, 84) Der Lichtstrahl wird dabei als komplexer Vektor dargestellt.

$$E(z, t) = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \cdot \exp\left(\frac{2\pi \cdot i}{\lambda} z - \omega \cdot t\right) \quad (\text{Gl. 14})$$

x, y und z bilden ein rechtwinkliges Koordinatensystem. Z ist dabei die Ausbreitungsrichtung des Lichtes. Beim Durchgang durch ein optisches Element erfährt der Strahl Änderungen. Diese werden durch eine komplexe Matrix M beschrieben:

$$E_{aus} = M \cdot E_{in} \quad (\text{Gl. 15})$$

Bei mehreren Elementen M_1, M_2, M_3 gilt dann:

$$E_{aus} = M_3 \cdot M_2 \cdot M_1 \cdot M_{in} \quad (\text{Gl. 16})$$

Die hier interessierenden Elemente sind die Polarisatoren und die Probe. Polarisatoren lassen nur Licht einer Schwingungsrichtung durch. Wenn in x-Richtung polarisiert werden soll, gilt:

$$P_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 17})$$

für die y-Richtung gilt:

$$P_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 18})$$

Für den Polarisator gilt:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 19})$$

Bei um 90° gekreuzten Polarisatoren gilt wegen $P_x \cdot P_y = 0$:

$$E_{aus} = P_y \cdot P_x \cdot E_{in} = 0 \quad (\text{Gl. 20})$$

M erzeugt einen Phasenunterschied φ in der Probe:

$$M = \begin{pmatrix} \exp\frac{i \cdot \varphi}{2} & 0 \\ 0 & \exp-\frac{i \cdot \varphi}{2} \end{pmatrix} \text{ d.h., } \begin{pmatrix} \exp\frac{i \cdot \varphi}{2} & 0 \\ 0 & \exp-\frac{i \cdot \varphi}{2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \exp\frac{i \cdot \varphi}{2} & E_x \\ \exp-\frac{i \cdot \varphi}{2} & E_y \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 21})$$

Die Elemente M stehen in dieser Schreibweise immer gleich in x,y ausgerichtet. Die Koordinaten x und y müssen immer auf diese Elemente bezogen werden. Um dies zu erreichen, dreht man das Koordinatensystem vor jedem Element in dessen Orientierung, lässt das Element wirken und dreht das Koordinatensystem danach um den gleichen Wert wieder zurück. Für die Drehung eines Koordinatensystems um den Winkel α verwendet man Drehmatrizen der Form:

$$M(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 22})$$

Wenn beispielsweise um den Winkel α gedreht wird, gilt:

$$E_{aus} = M_{+\alpha} \cdot P_x \cdot M_{-\alpha} \cdot E_{in} \quad (\text{Gl. 23})$$

Bei schräg stehender optischer Achse, die zu einem Phasenunterschied φ führt, gilt:

$$E_{aus} = M_{+\alpha} \cdot \begin{pmatrix} \exp\frac{i \cdot \varphi}{2} & 0 \\ 0 & \exp-\frac{i \cdot \varphi}{2} \end{pmatrix} \cdot M_{-\alpha} \cdot P_y \cdot E_{in} \quad (\text{Gl. 24})$$

Wenn diese Anordnung noch zwischen gekreuzten Polarisatoren steht, gilt:

$$E_{aus} = P_x \cdot M_{+\alpha} \cdot \begin{pmatrix} \exp\frac{i \cdot \varphi}{2} & 0 \\ 0 & \exp-\frac{i \cdot \varphi}{2} \end{pmatrix} \cdot M_{-\alpha} \cdot P_y \cdot E_{in} \quad (\text{Gl. 25})$$

d.h.:

$$E_{aus} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \exp \frac{i \cdot \varphi}{2} & 0 \\ 0 & \exp -\frac{i \cdot \varphi}{2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 26})$$

und

$$E_{aus} = \begin{pmatrix} 0 \\ \left(-\cos \alpha \cdot \exp \frac{i \cdot \varphi}{2} \cdot \sin \alpha + \sin \alpha \cdot \exp -\frac{i \cdot \varphi}{2} \cdot \cos \alpha \right) E_y \end{pmatrix} \quad (\text{Gl. 27})$$

Für die Intensität des ausfallenden Lichtes gilt die Proportionalität:

$$P_{aus} = E_{aus} \cdot E_{aus} = \left(\sin(2\alpha) \cdot \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) \right)^2 \cdot P_{y,ein} \quad (\text{Gl. 28})$$

2.3. Fokalkegel ^(85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 98)

Eine lamellare Phase kann den gesamten Raum nur dann ohne Störungen ausfüllen, wenn die Lamellen geordnet wie ein Stapel Papier übereinander liegen. Wenn ein solcher geordneter Stapel an einer Stelle gebogen wird, führt dies bei entfernt liegenden Blättern zwangsläufig zu Knickstellen. Dies gilt auch für lamellare Phasen, weil dort die interlamellaren Abstände wegen des Kräftegleichgewichts an allen Stellen gleich sein müssen. Man kann sich diese Situation bei einem aufgerollten Stapel Papier am einfachsten vorstellen. Die Lamellen liegen äquidistant auf Zylinderoberflächen. Die Zylinder können beliebig groß sein. Ihre Rotationsachsen bilden die einzige Störstelle. Wenn die gemeinsame Rotationsachse der Zylinder zu einem Kreis gebogen wird, erhält man eine weitere Form der Raumfüllung mit äquidistanten Lamellen. Aus jedem äquidistanten Zylinder entsteht ein Torus. Die Rotationsachse des Torus soll in die z -Richtung weisen. Beim Schnitt durch den Torus in der x,z - oder y,z -Ebene erhält man zwei gleich große Kreise, beim Schnitt senkrecht dazu zwei ineinander liegende Kreise, deren Radien wie in folgender Abbildung ersichtlich abhängen:

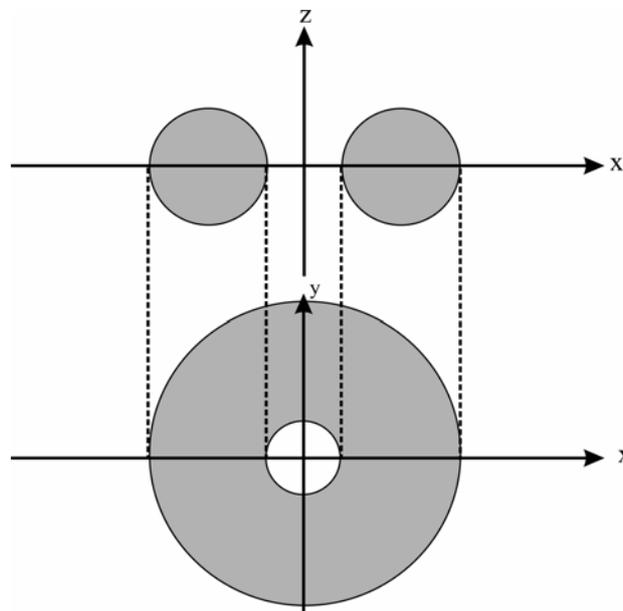


Abb. 8: Schnitt durch einen Torus mit Rotationsachse z in der x,z -Ebene oben und in der x,y -Ebene unten

Alle Linien von Abb. 8 gehören zu einer einzigen räumlich zusammenhängenden geometrischen Figur. Wenn nun auf diesem Torus äquidistant weitere Tori aufeinander liegen,

erkennt man, dass die Kreise in der x,z -Ebene mit steigendem Radius an die Rotationsachse stoßen und dort unterbrochen werden. Die Rotationsachse bildet eine zweite Störlinie (vgl. Abb. 9). Die Tori mit kleineren Radien münden schließlich im zentralen Kreis des Torus. Dieser zentrale Kreis und die Rotationsachse bilden die einzigen Störlinien, die bei vollständiger Raumauffüllung gebildet werden müssen. Die Rotationsachse geht durch den Brennpunkt des Kreises und steht auf ihm senkrecht. Man erkennt, dass bei der Zusammenlagerung von Lamellen schließlich die runde Form einer lamellaren Kugel als Grenzfall gebildet wird.

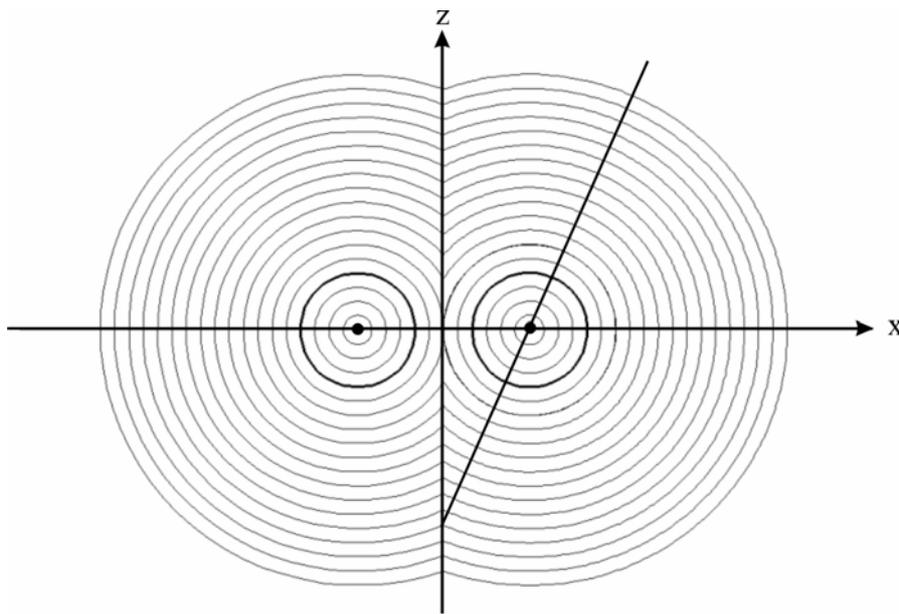


Abb. 9: Schnitt durch äquidistante Tori in der x,z -Ebene; Das dicke eingezeichnete Kreispaar greift einen Torus heraus. Dargestellt wird außerdem eine beliebige Flächennormale

Wenn beim Torus an einem beliebigen Punkt seiner Oberfläche die Flächennormale angelegt wird, trifft diese alle anderen äquidistanten Lamellen ebenfalls senkrecht, weil die Lamellen in der Umgebung der Flächennormalen untereinander parallel bleiben müssen. Die Flächennormalen müssen deshalb auch die Störlinien treffen. Beim einfachen Torus treffen diese dabei immer senkrecht auf den Störkreis. Der Schnittwinkel mit der Störachse ist aber im Allgemeinen verschieden von 90° . An dieser Achse endet auch die parallele Ausrichtung der Lamellenschar.

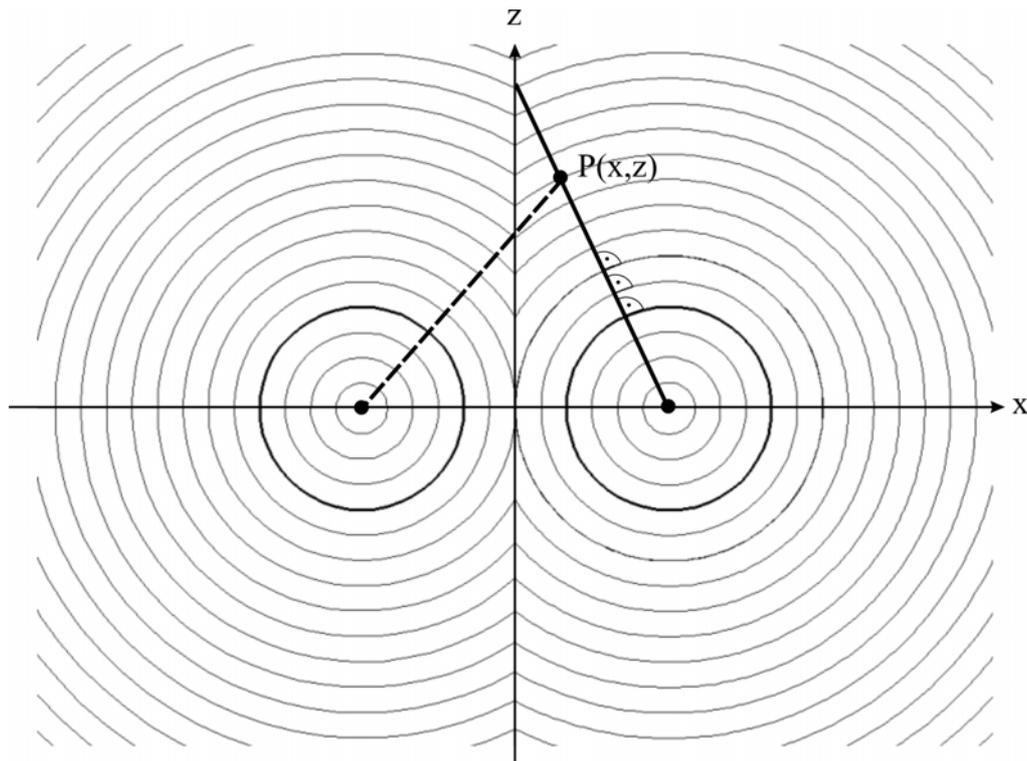


Abb. 10: Richtige (dicke Linie) und fehlerhafte (gestrichelte Linie) Ermittlung der Flächennormalen

Da alle Flächennormalen die beiden Störlinien treffen müssen, kann man auch für einen beliebigen Punkt x,y,z die zu ihm gehörende Lamellenneigung ermitteln, ohne den funktionalen Zusammenhang für die Lamellenfläche zu kennen. Hierzu findet man die Gerade, die durch den Punkt $P(x,y,z)$ geht, und die beiden Störlinien schneidet. Diese Gerade muss alle Lamellen senkrecht durchstoßen (vgl. Abb. 10). Bei diesem Schnitt ist aber zu beachten, dass die Flächennormale an der z -Achse enden muss. Die Flächennormalen an einem bestimmten Punkt treffen alle im gleichen Winkel auf die z -Achse. Dies bedeutet, dass die von einem beliebigen Punkt dieser Achse ausgehenden Normalen auf Kegelmänteln liegen, die alle den Störkreis auf seinem vollen Umfang treffen (vgl. Abb. 12).

Zum Verständnis der räumlichen Entwicklung der Flächen auch im allgemeinen Fall ist es sinnvoll zu wissen, dass man für den einfachen Torus die gesamte räumliche Form erhält, wenn auf den beiden gleich großen Kreisen des x,z -Schnitts eine Kugel mit zu- oder abnehmenden Radius abgerollt wird. Der Mittelpunkt dieser Kugel muss dabei in der x,z -Ebene bleiben. Er verläuft auf der Störachse. Man kann die analoge Konstruktion auch in der x,y -Ebene durchführen. Dann rollt der Kugelmittelpunkt auf dem Störkreis und die Kugel umhüllt den Torus von innen. Konzentrische Kugeln mit anderem Radius erzeugen dabei äquidistante Tori. Die Einhüllende ist also eine Fläche im Raum, auf die Lamellen äquidistant

abgelegt werden können, wobei Störstellen gar nicht oder nur an zwei Punkten in der Fläche auftreten.

Um zu ermitteln, wo die abrollende Kugel den Torus am Punkt x_0, y_0 trifft, muss die maximale Annäherung in z-Richtung auf diesem Punkt gesucht werden.

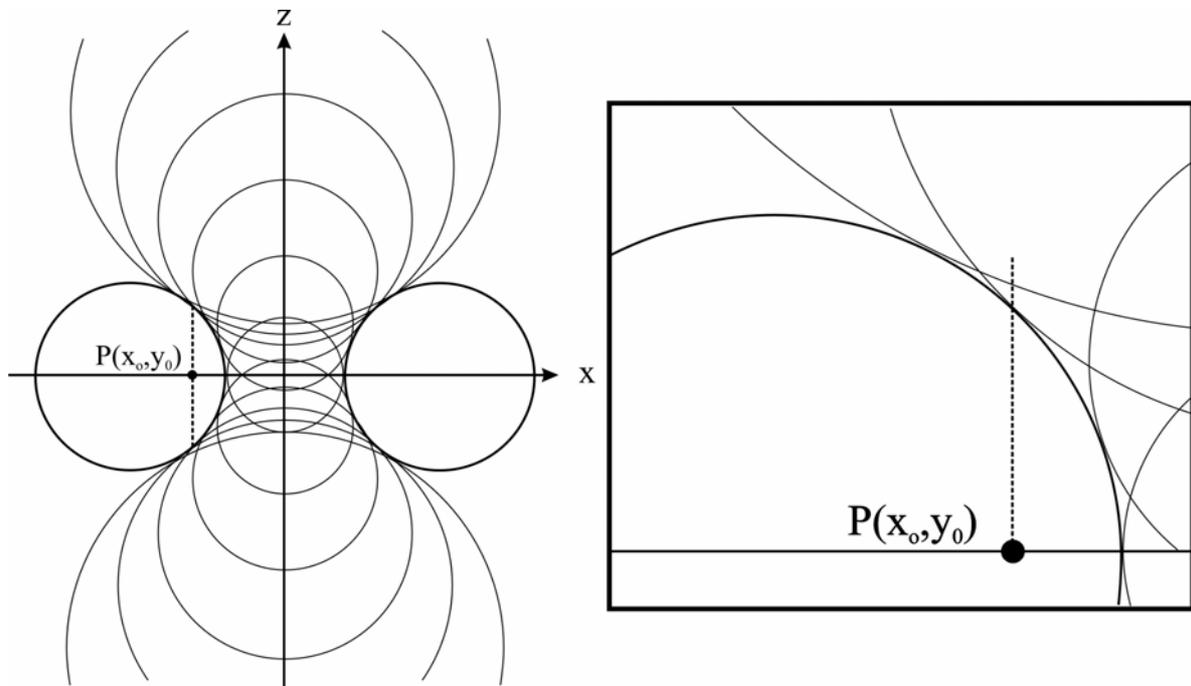


Abb. 11: Abrollen von Kugeln zwischen den beiden erzeugenden Kreisen; Maximale Annäherung der abrollenden Kugel an den Punkt $P(x_0, y_0)$; rechts: heraus vergrößert

Die gezeigten Zusammenhänge gelten auch für den allgemeinen Fall der Fokalkegel, der einzige Unterschied ist, dass beim einfachen Torus alle Flächennormalen senkrecht auf den Störkreis treffen.

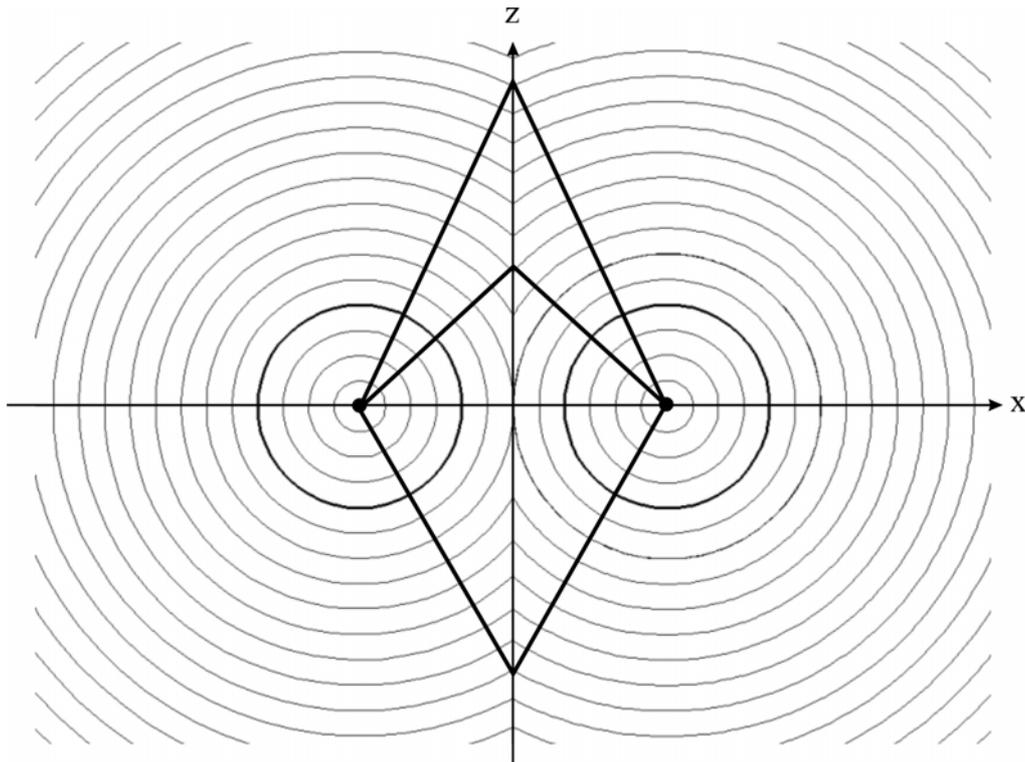


Abb. 12: Von der Störlinie $x,y=0$ ausgehende Kegelmäntel von Flächennormalen (einige Beispiele)

Um weitere Möglichkeiten der vollständigen Raumauffüllung zu erhalten, helfen folgende Überlegungen. Genauso wie die Verbiegung des Zylinders sollte auch eine Deformation des Torus weitere Raumfüllungsmöglichkeiten eröffnen. Die Möglichkeiten hierzu sind aber überaus begrenzt. Wenn man den Kreis im Schnitt der x,z -Ebene z.B. zu einer Ellipse biegt, geht die Möglichkeit der idealen Raumauffüllung bereits verloren, wenn man das Innere der Ellipse mit äquidistanten Lamellen füllen möchte. Während beim Kreis nur der Mittelpunkt zur Störstelle entartet, findet sich bei der Ellipse bereits eine ganze Linie, an der die Lamellen nicht mehr ideal aufeinander liegen können. Die Ursache hierfür ist die unterschiedliche Krümmung der Ellipsenoberfläche. Hieraus folgt aber bereits, dass im allgemeinen Fall der Fokalkegel die Kreisform im zentralen Schnitt erhalten bleiben muss. Als einzig vorstellbare Form der Störung bleibt dann die Veränderung des Radius eines der beiden zur gleichen geometrischen Form gehörenden zentralen Schnittkreise. Wenn in einem solchen Fall die aufeinander liegenden Lamellen im x,z -Schnitt betrachtet werden, findet man, dass aus der Rotationsachse des ursprünglichen Torus eine Hyperbellinie entsteht. Auch in diesem Schnitt bleibt die Kreisform bei allen übereinander liegenden Lamellen erhalten. Die Hyperbel trifft an der Stelle auf die x -Achse, wo die beiden zu gleichen geometrischen Figuren gehörenden Kreise von außen aufeinander treffen. Der Brennpunkt des rechten Hyperbelastes ist der

Mittelpunkt des außen liegenden Kreises. Der linke Teil schneidet den Mittelpunkt des linken Kreises, ist aber in diesem Fall nicht von Interesse. Legt man die z-Achse in die Mitte zwischen den Mittelpunkten der sich berührenden Kreise mit den Radien A und B, dann gilt für die äquidistanten Kreispaare:

$$\begin{aligned} \left(x + \frac{A-B}{2}\right)^2 + z^2 &= (A+t)^2 \\ \left(x - \frac{A-B}{2}\right)^2 + z^2 &= (A+t)^2 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 29})$$

Durch Variation von t in gleichen Schritten erhält man die Paare der äquidistanten Kreise. Der Schnittpunkt der beiden Kreise bei gleichem t -Wert ergibt die Störlinie in der Form:

$$\frac{x^2}{\left(\frac{A-B}{2}\right)^2} - \frac{y^2}{A \cdot B} = 1 \quad (\text{Gl. 30})$$

Man erhält für $A > B$ den rechten Ast einer Hyperbel mit den Halbachsen $\frac{A-B}{2}$ und $\sqrt{A \cdot B}$.

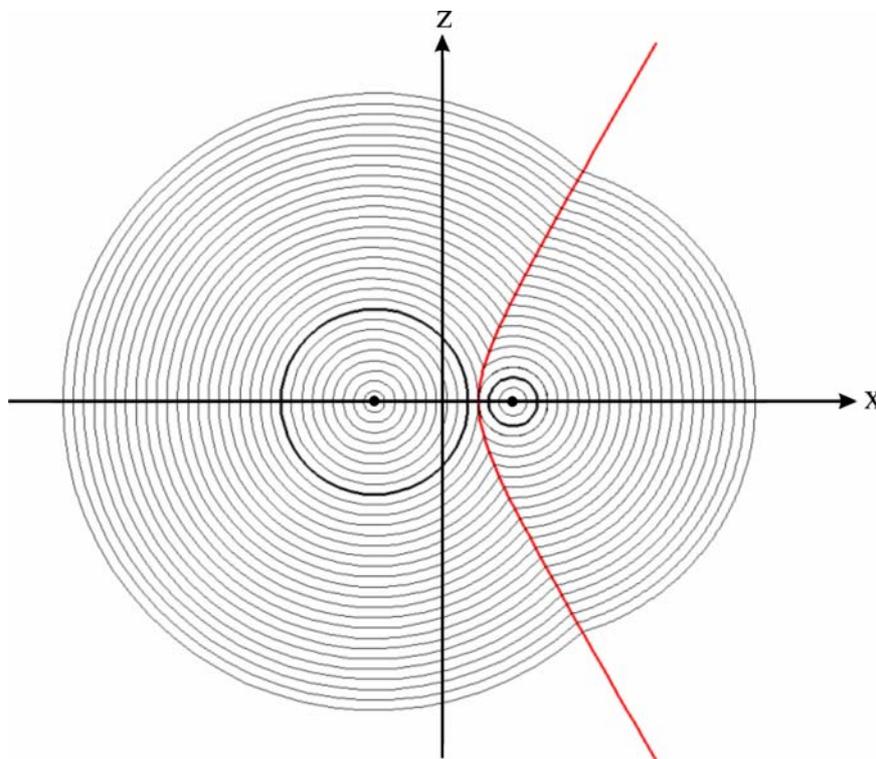


Abb. 13: Schnitt durch äquidistante Lamellen in der x,z -Ebene mit Hyperbel als Störlinie

Um die Verhältnisse weiter zu verdeutlichen, hilft es den zentralen Schnitt in der x,z -Ebene zunächst an einem einzigen verzerrten Torus zu betrachten, um daraus den Schnitt auch durch die x,y -Ebene zu ermitteln. Die gesuchte Fläche ist die Einhüllende, der auf den beiden Kreisen mit unterschiedlichem Radius abrollenden Kugeln (vgl. Abb. 14). Für die Berechnung wählt man einen Punkt x,y und sucht den Punkt der maximalen Annäherung der von außen annähernden Kugeln in der x,y -Ebene. Abb. 14 zeigt, dass der Mittelpunkt der Kugeln auf einer Hyperbelbahn rollt.

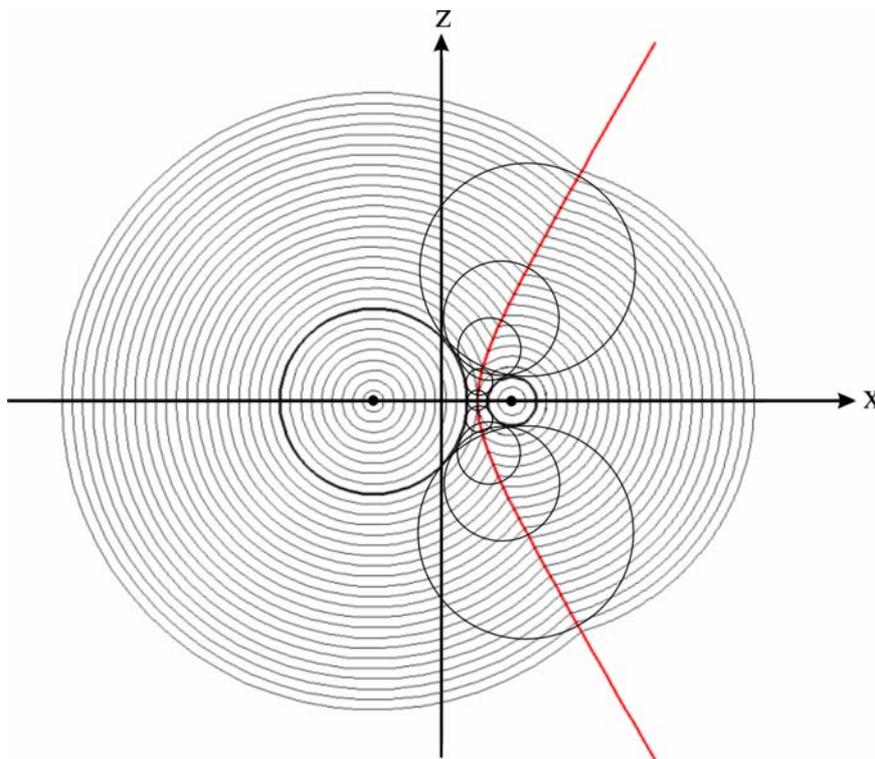


Abb. 14: Entstehung einer Hyperbel durch Abrollen von Kugeln zwischen den beiden erzeugenden (ungleich großen) Kreisen

Analog Abb. 8 ergibt diese Kugel in der x,y -Ebene zwei ineinander liegende Kreise beim Schnitt durch die x,y -Ebene. Die gegenseitige Lage der beiden Schnitte zeigt Abb. 15.

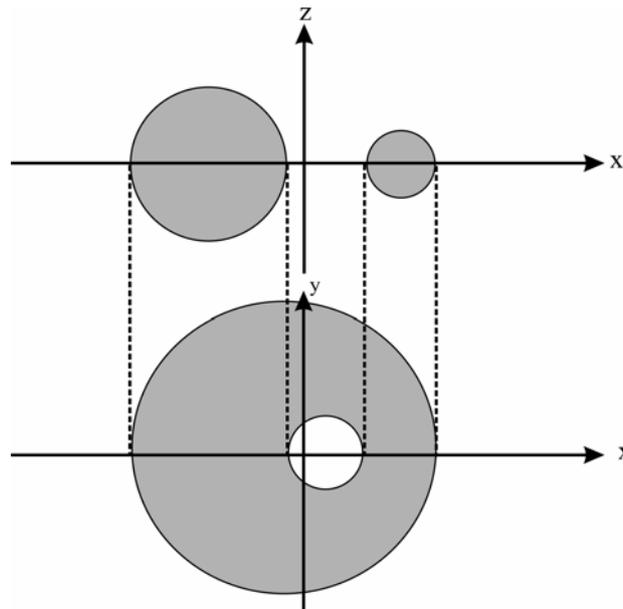


Abb. 15: Schnitt durch einen verzerrten Torus mit Rotationsachse z in der x,z -Ebene oben und in der x,y -Ebene unten

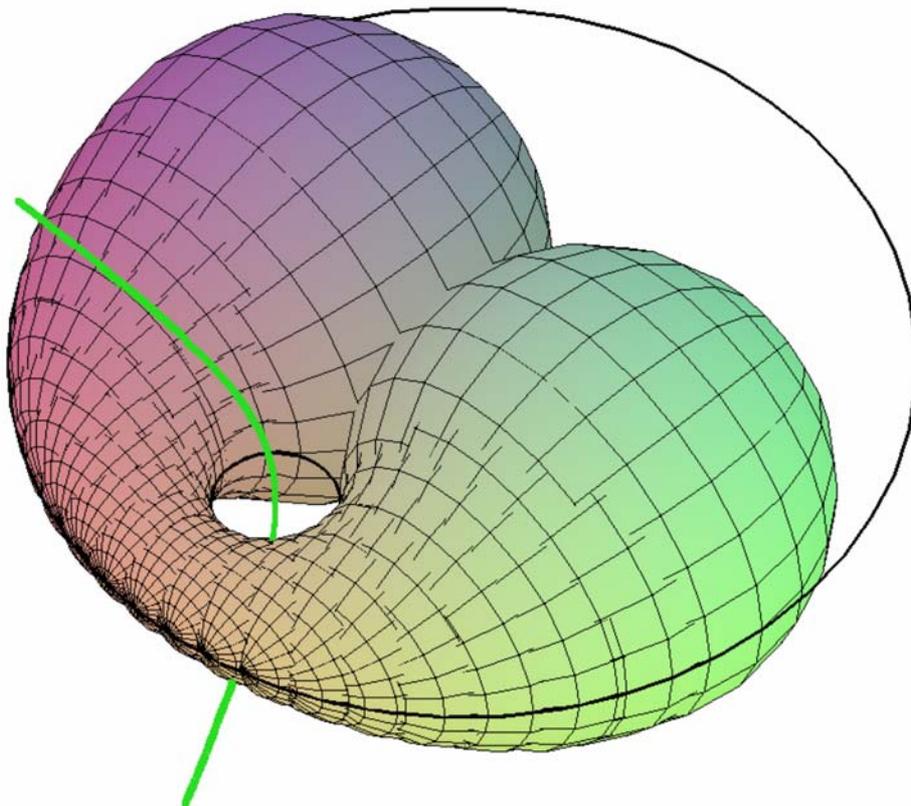


Abb. 16: Dreidimensionale Ansicht der in x,y -Richtung abrollenden Kugeln der beiden ineinander liegenden Kreise; halb abgerollter Zustand; In der x,z -Ebene ist die Hyperbel eingezeichnet.

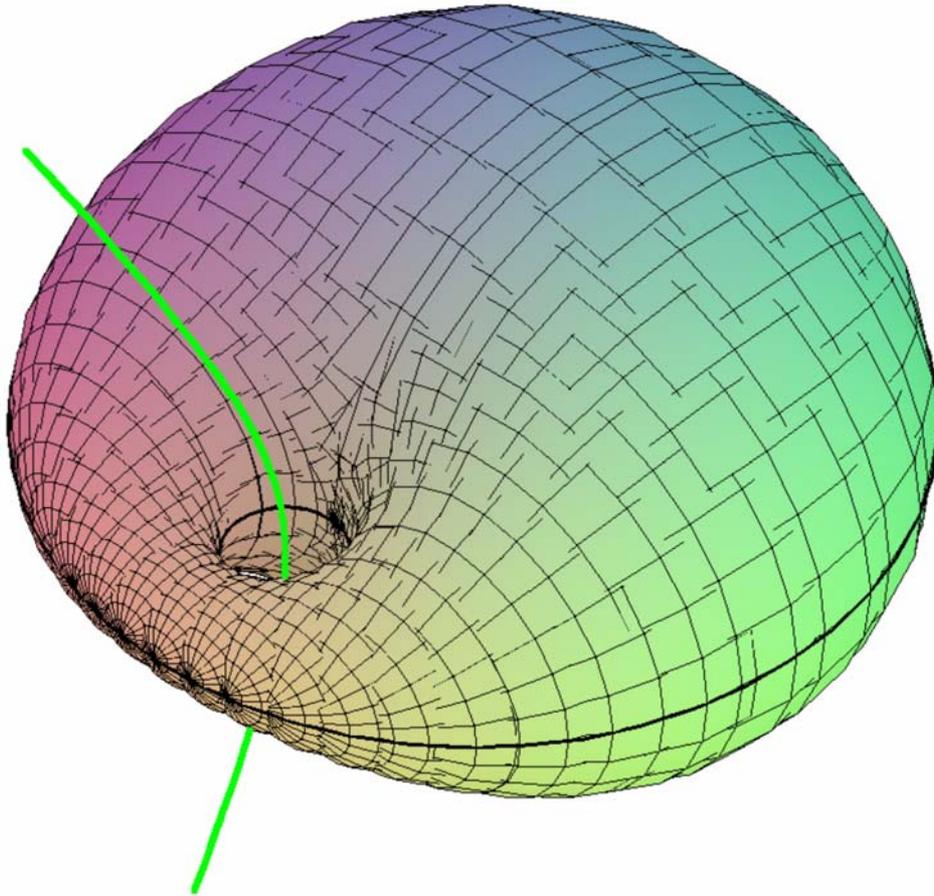


Abb. 17: Dreidimensionale Ansicht der in x,y -Richtung abrollenden Kugeln der beiden ineinander liegenden Kreise; voll abgerollter Zustand; In der x,z -Ebene ist die Hyperbel eingezeichnet.

Die beiden ineinander liegenden sich berührenden Kreise gehören wieder zu einer einzigen räumlichen Fläche. Die äquidistanten Flächen liegen außerhalb des kleinen aber innerhalb des großen Kreises. Für die ineinander liegenden Kreispaare gilt:

$$\begin{aligned} \left(x + \frac{A+B}{2}\right)^2 + z^2 &= (A+t)^2 \\ \left(x - \frac{A+B}{2}\right)^2 + z^2 &= (B-t)^2 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 31})$$

Die beiden Kreise schneiden sich auf einer Ellipsenbahn. Dafür gilt:

$$\frac{x^2}{\left(\frac{A+B}{2}\right)^2} - \frac{y^2}{A \cdot B} = 1 \quad (\text{Gl. 32})$$

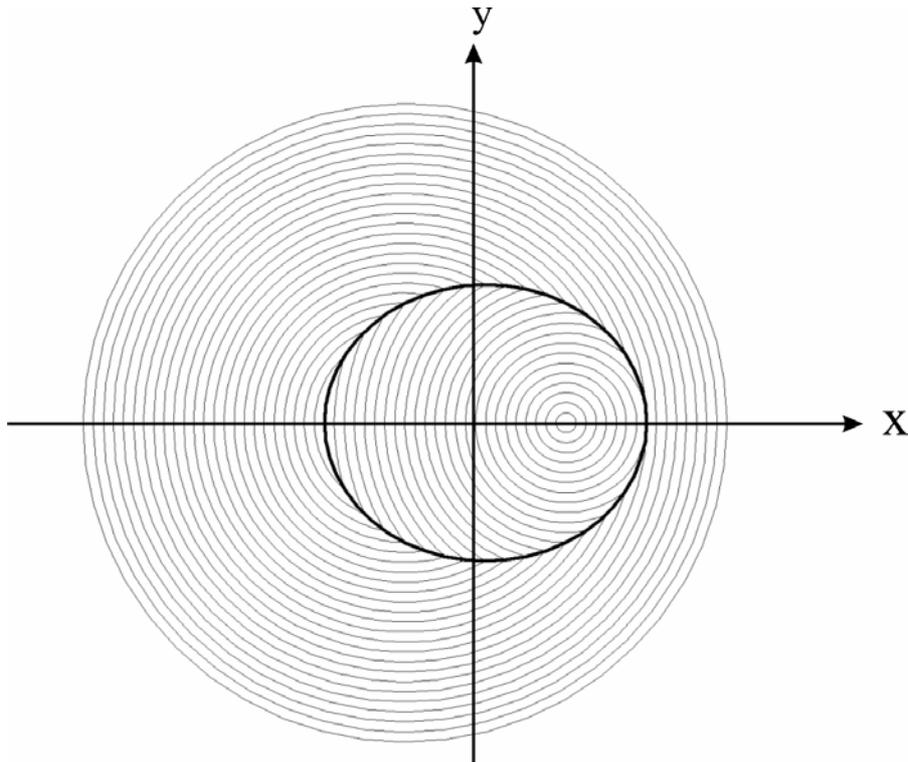


Abb. 18: Schnitt durch Cyclidenschar in der x,y -Ebene

Man erhält eine Hyperbel in x,z - und eine Ellipse (vgl. Abb. 18) in der x,y -Ebene. Die Ellipse schneidet die Brennpunkte der Hyperbel und umgekehrt. Beide Kugelschnitte sind konfokal. Um für einen beliebigen Punkt im Raum die dort vorliegende Lamellenneigung zu ermitteln, genügt es, die Linie zu finden, die durch den betrachteten Punkt und durch beide Störlinien läuft. Dabei ist aber zu beachten, dass die Linie sowohl an der Ellipse als auch an der Hyperbel enden muss, d.h. der betrachtete Punkt muss zwischen beiden Grenzen liegen. Da die Hyperbel nur an einer Seite hin gebogen ist, erhält man weite Raumbereiche, in denen man diese Konstruktion nicht durchführen kann. In solchen Fällen hilft die folgende Überlegung. Wenn die Umgebung an einem Punkt der Störlinie stark vergrößert wird, treffen die beiden erzeugenden Kreise im gleichen Winkel als Geraden auf die Störlinie. Die abrollenden Kreise erzeugen dann einen Kegelmantel (vgl. Abb. 19).

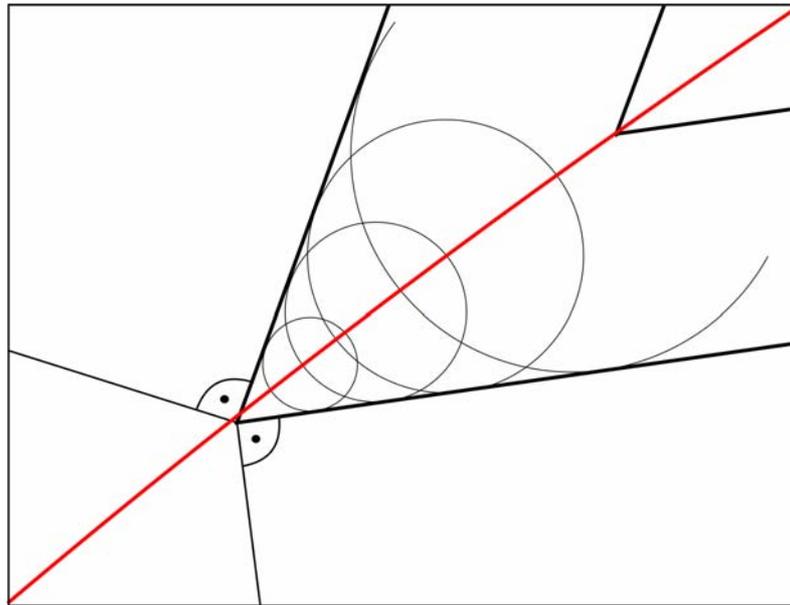


Abb. 19: Kegelmantel aus abrollenden Kreisen an der hyperbolischen Störlinie zwischen den erzeugenden Kreisen; Die erzeugenden Kreise bilden direkt an der Hyperbel annähernd eine Gerade. Senkrecht zu ihnen ist jeweils eine Flächennormale eingezeichnet.

Die Flächennormalen, die von diesem Punkt ausgehen, liegen ebenfalls auf einem Kegelmantel mit der Tangente an der Störlinie als Rotationsachse. Die Hyperbel liegt in der x,z -Ebene. Die dazu konfokale Ellipse schneidet diese Ebene im Brennpunkt der Hyperbel. Der Kegelmantel der Flächennormalen berührt die Ellipse auf ihrem ganzen Umfang und deshalb an dem Punkt, wo die Ellipse die x,z -Ebene schneidet. Der Winkel zwischen Hyperbeltangente und der Schnittlinie zwischen dem Berührungspunkt der Hyperbel und ihrem Brennpunkt ist deshalb der gesuchte halbe Öffnungswinkel. In der x,y -Ebene gelingt die analoge Konstruktion, wenn man eine Linie von Ellipsenumfang an ihren Umfang zieht. Um nun die Flächennormale an einem beliebigen Punkt des Raumes zu ermitteln, wandert man von dem Punkt ausgehend die Ellipse ab, bis der Winkel mit der Tangente an der Ellipse mit dem der Flächennormale übereinstimmt. Es ist also möglich, die Lamellenneigung auch im allgemeinen Fall an jedem Raumpunkt x,y,z zu bestimmen, wenn die konfokalen Fokalkegel bekannt sind. Die Kenntnis der Gleichung für die Cyclidenoberfläche ist nicht nötig. Die Lamellennormale ist die optische Achse des Systems am Punkt x_0,y_0,z_0 . Dies bedeutet, dass die Fokalkegeleigenschaften auch ohne Kenntnis der Flächengleichung bestimmt werden können.

Parabolische Fokalkegel

Wenn der Radius des einen erzeugenden Kreises A immer größer wird als B (vgl. Abb. 20), werden die Schnittpunkte von Ellipse und konfokaler Hyperbel in der x -Achse immer weiter vom Ursprung weg geschoben. Die interessanten Effekte geschehen aber in der Umgebung der rechts liegenden Brennpunkte.

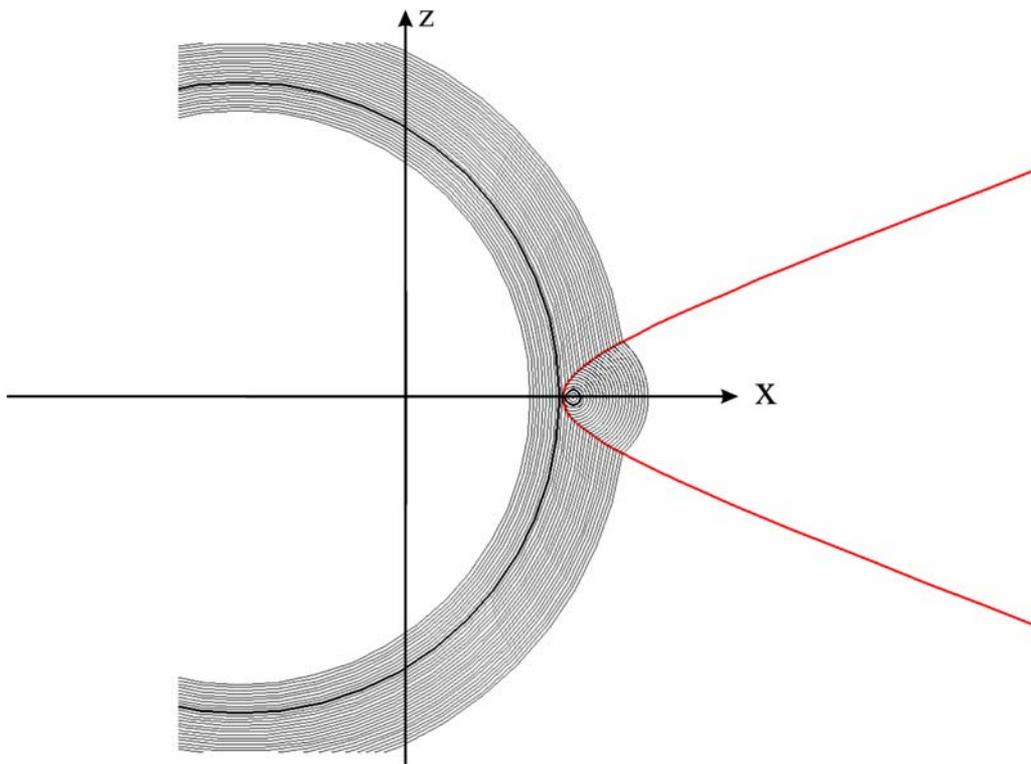


Abb. 20: Gestalt der Fokalkegelschnitte bei $A=30, B=1$

Es ist deshalb sinnvoll, den Koordinatenursprung auf der x -Achse in die Mitte zwischen die positiven Brennpunkte von Ellipse und Hyperbel zu legen. Für die Ellipse und Hyperbel gelten dann folgende Formeln:

$$\frac{\left(x - \frac{A}{2}\right)^2}{\left(\frac{A-B}{2}\right)^2} - \frac{z^2}{A \cdot B} = 1 \quad (\text{Gl. 33})$$

$$\frac{\left(x - \frac{A}{2}\right)^2}{\left(\frac{A+B}{2}\right)^2} + \frac{y^2}{A \cdot B} = 1 \quad (\text{Gl. 34})$$

Im Grenzfall für $A \rightarrow \infty$ erhält man:

$$x = \frac{x^2}{4 \cdot B} - \frac{B}{2} \quad (\text{Gl. 35})$$

und

$$x = \frac{-y^2}{4 \cdot B} + \frac{B}{2} \quad (\text{Gl. 36})$$

Dies sind zwei Parabeln, die senkrecht zueinander stehen, wobei die eine durch den Brennpunkt der anderen verläuft. Die Brennweite ist B , die Brennpunkte liegen bei $x = \pm \frac{B}{2}$.

Aus Abb. 21 ist ersichtlich, dass im Grenzfall ($A \rightarrow \infty$) aus den beiden erzeugenden Kreisen ein Paar aus einer Geraden und einem Kreis entsteht. Im Schnitt durch die x, z -Ebene zeigt die dazugehörige Störlinie exakt Parabelform, wenn die Lamellen äquidistant übereinander gelegt werden.

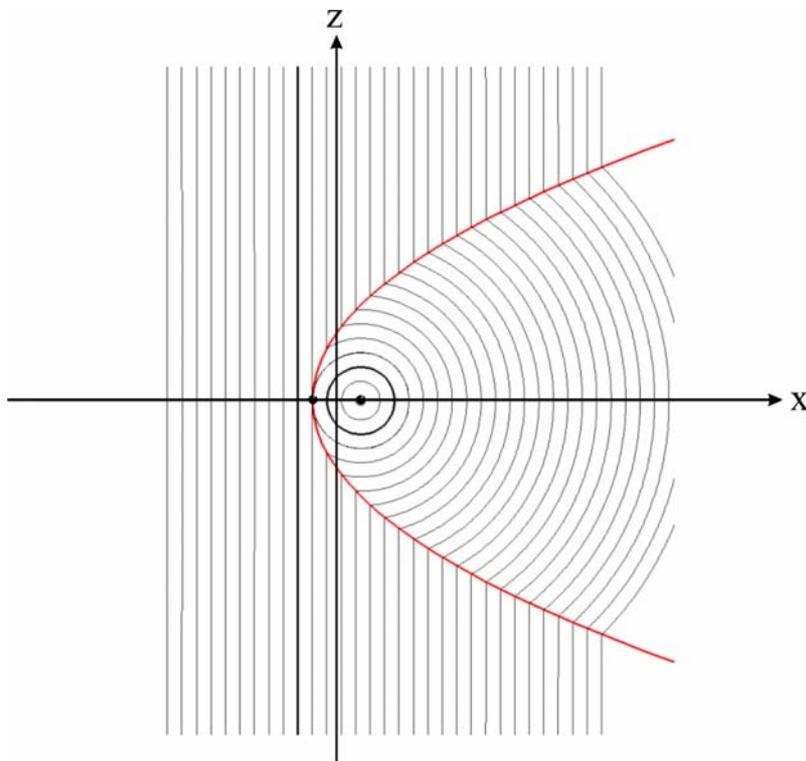


Abb. 21: Bildung einer Parabel als Störlinie bei $A \rightarrow \infty$

Zum Verständnis der hier entstehenden parabolischen Fokalkegel ist es sinnvoll, wieder eine einzige Lamellenfläche zu betrachten. Aus dem Schnitt in der x,z -Ebene erhält man durch analoge Konstruktion wie bei den normalen Fokalkegeln die Gestalt des Schnittes durch die x,y -Ebene. Die Mittelpunkte der abrollenden Kugeln, deren Einhüllende die gesuchte Fläche ergibt, liegen auf einer Parabel.

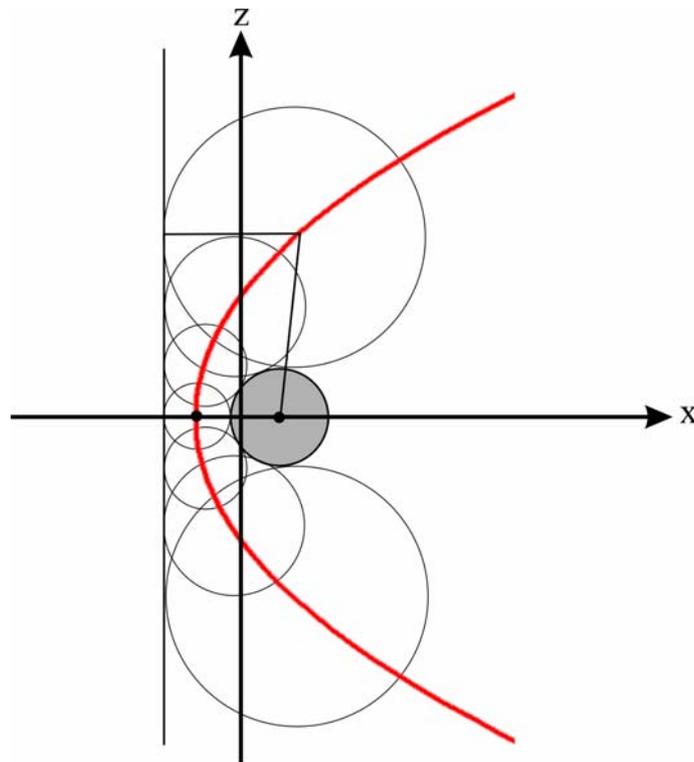


Abb. 22: Entstehung einer Parabel durch Abrollen von Kugeln zwischen den beiden erzeugenden Kreisen bzw. hier (bei $A \rightarrow \infty$) zwischen einer Geraden und einem Kreis

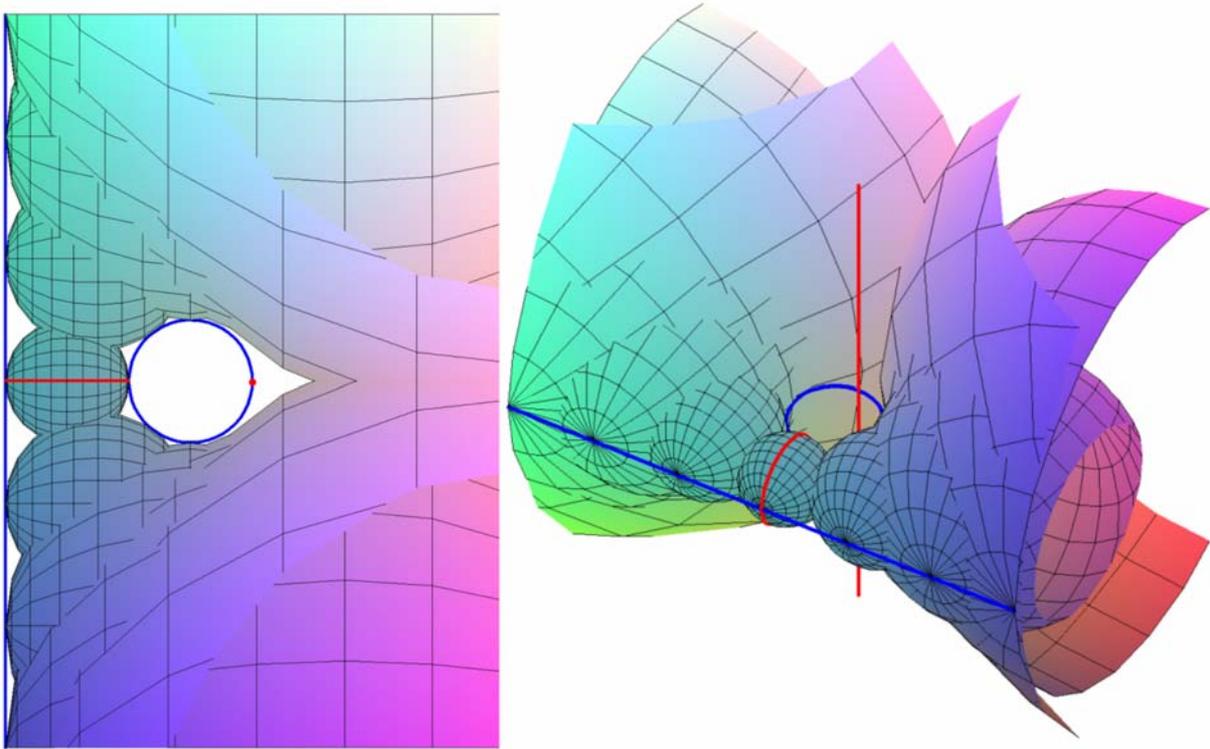


Abb. 23: Abrollen von Kugeln zwischen einer Geraden und einem Kreis; linkes Bild: Kugeln in der zweidimensionalen Perspektive von Abb. 22; rechtes Bild: dreidimensionale Ansicht einiger abrollenden Kugeln; Der erzeugende Kreis und die erzeugende Linie in der x,z -Ebene sind blau eingezeichnet. Der durch das Abrollen entstehende neue Kreis und die neue Gerade in der x,y -Ebene sind rot gekennzeichnet.

Für die abrollende Kugel gilt:

$$(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + z^2 = t^2 \quad (\text{Gl. 37})$$

Die Parabel auf die der Kugelmittelpunkt gleitet lautet:

$$x_0 = -\frac{2b^2 - y_0^2}{4b} \quad (\text{Gl. 38})$$

Durch Einsetzen erhält man:

$$\frac{(4xb + 2b^2 - y_0^2)^2}{16b^2} + (y-y_0)^2 + z^2 = \frac{(2b^2 - y_0^2 + 4vb)^2}{16b^2} \quad (\text{Gl. 39})$$

Um die Position z der gesuchten Einhüllenden am Punkt x,y zu ermitteln, differenziert man

nun nach z und sucht den Extremalwert bei $\frac{d(z)^2}{dx} = 0$

$$\frac{-(4xb + 2b^2 - y_0^2)y_0}{4b^2} - 2y + 2y_0 = -\frac{(2b^2 - y_0^2 + 4vb)y_0}{4b^2} \quad (\text{Gl. 40})$$

Daraus erhält man:

$$y_0 = \frac{2yb}{-x + 2b + v} \quad (\text{Gl. 41})$$

y_0 ist der y -Wert des Mittelpunktes von der Kugel, die am Punkt x, y, z die Einhüllende berührt. Um nun die Gleichung der Einhüllenden zu erhalten, genügt es y_0 in obige Gleichung einzusetzen. Man erhält:

$$\frac{x^3 - x^2b - x^2v + xz^2 + xy^2 - 2xvb - 2xb^2 - xv^2 - y^2v + 2vb^2 - 2z^2b - z^2v + 3bv^2 + v^3}{x - 2b - v} = 0 \quad (\text{Gl. 42})$$

Die Einhüllende für eine erzeugende Gerade bei $x=v$ und einem berührenden Kreis mit dem Radius B , der der Brennweite der Parabel entspricht, ist durch folgende Gleichung in implizierter Form gegeben:

$$\begin{aligned} fgz(x, y, z, b, v) &= z^2(x - 2b - v) + x^3 - x^2b - x^2v - \\ &- xv^2 + xy^2 - 2xvb - 2xb^2 - y^2v + 2vb^2 + 3bv^2 + v^3 = 0 \end{aligned} \quad (\text{Gl. 43})$$

Zum Verständnis ist es sinnvoll die Gleichung nach y und z aufzulösen. Man findet für

$$y^2 = \frac{-(x - 2b - v)(x^2 + xb - vb + z^2 - v^2)}{x - v} \quad (\text{Gl. 44})$$

und für

$$z^2 = \frac{-(x - v)(x^2 - xb + y^2 - 3vb - 2b^2 - v^2)}{x - 2b - v} \quad (\text{Gl. 45})$$

Die typische Gestalt der Einhüllenden ist aus diesen Gleichungen leicht zu erkennen. Für $x = v$ ist $z = 0$, y kann dann jeden beliebigen Wert annehmen. Für $x = v + 2b$ ist $y = 0$, damit kann dann z jeden beliebigen Wert annehmen. Zwischen diesen beiden senkrecht zueinander liegenden Geraden dehnt sich die dazugehörige Einhüllende aus. Dies bedeutet, dass jede Einhüllende eine Verzerrung um den Wert $2b$ in der lamellaren Ebene erzeugt. In der y,z -Ebene existiert die Einhüllende jedoch unbegrenzt. Abb. 24 und Abb. 25 verdeutlichen diese Verhältnisse.

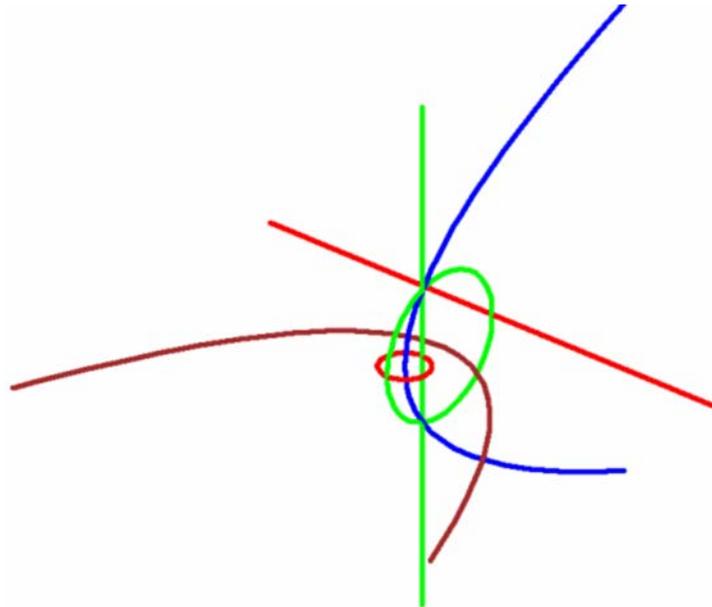


Abb. 24: Räumliche Darstellung der Schnitte in der x,y - und x,z -Ebene durch die Einhüllende von Abb. 25; braun und blau: konfokale Parabeln; Zusätzlich eingezeichnet sind die Paare von erzeugendem Kreis und erzeugender Gerade in der x,y -Ebene (rot) und x,z -Ebene (grün).

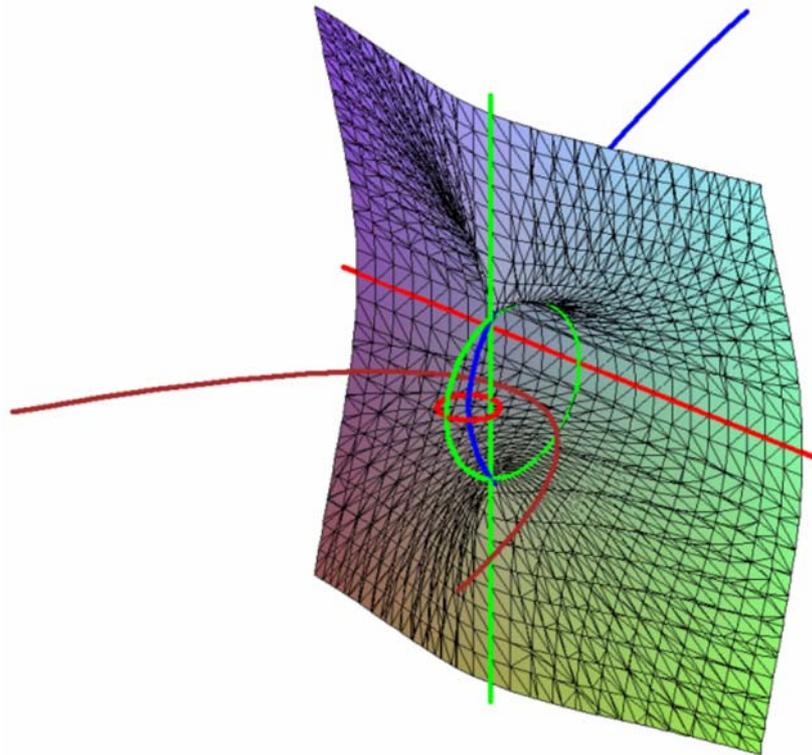


Abb. 25: Räumliche Darstellung der Schnitte in der x,y - und x,z -Ebene mit einer Einhüllenden; Man erkennt, dass die Einhüllende nicht den gesamten Umfang des Kreises in der x,z -Ebene (grün) schneidet und den Kreis in der x,y -Ebene (rot) nicht berührt; $b=3$, $v=-6$

Interessant ist die Symmetrie der Einhüllenden.

$$fgz(x, y, z, b, v) = -fgz(-x, z, y, b, -v - 2b) \quad (\text{Gl. 46})$$

Man erhält eine Einhüllende mit exakt gleicher Form, die um 90° um die x -Achse gedreht ist, wenn man den Wert von y und z vertauscht, $x = -x$ setzt und v durch $-2b - v$ ersetzt.

Verknüpfung parabolischer Fokalkegel zu Mustern

Während sich Fokalkegel zu Malteserkugeln wandeln, werden die Einhüllenden bei parabolischen Fokalkegeln für große Werte von x , y oder z im Grenzfall zu ebenen Lamellen. Es ist deshalb verständlich, dass sich einzelne Scharen von parabolischen Fokalkegeln an unterschiedlichen Stellen in der Lamelle bilden können, die sich dann wegen ihrer Ausdehnung gegenseitig stören. Um die Wechselwirkungsenergie möglichst gering zu halten müssen die einzelnen Scharen von Fokalkegeln sich mit allen ihren Lamellenflächen

aneinander passen. Dies ist nur möglich, wenn alle Brennweiten gleich groß sind und wenn die Scharen alle in gleich große Blöcke geschnitten werden. Dies führt zu zwei verschiedenen Möglichkeiten der Anordnung. Diese sind in Abb. 27 und Abb. 28 dargestellt. Dort treffen an den Zellgrenzen jeweils vier Parabelbögen aufeinander. Dies bedeutet, dass übereinander und nebeneinander liegende Muster jeweils um 90° von Zelle zu Zelle gedreht werden. Schräg stehende benachbarte Muster bleiben unverändert.

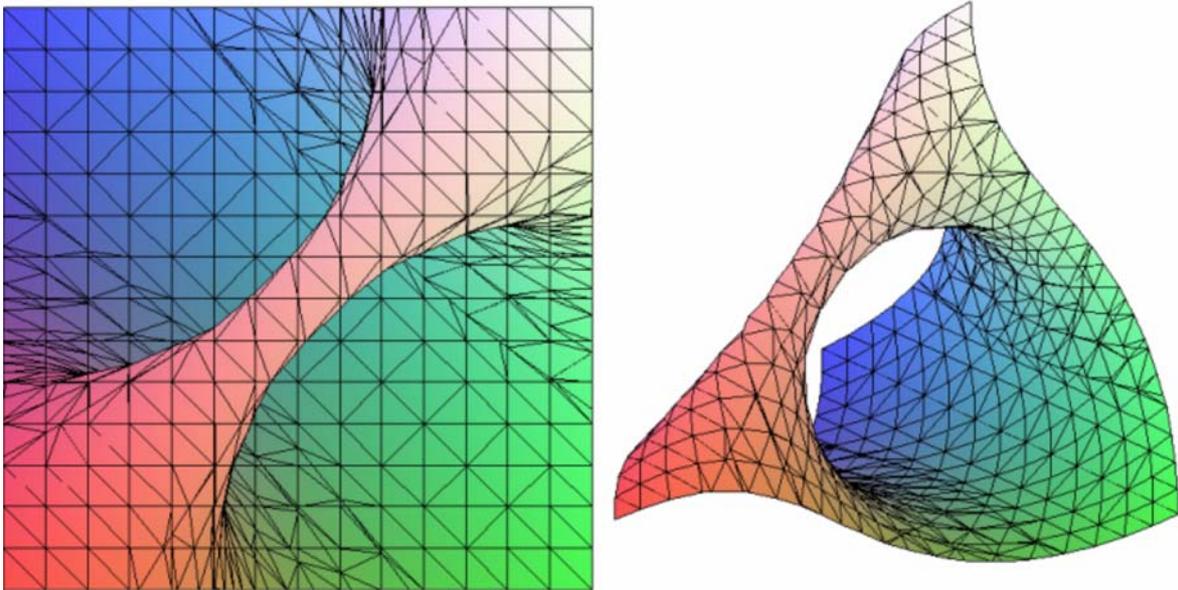


Abb. 26: Einzelmuster aus zwei konfokalen Parabeln ($b=3$, $v=-4$) in Stellung für Abb. 28; um 45° gedreht für Abb. 27

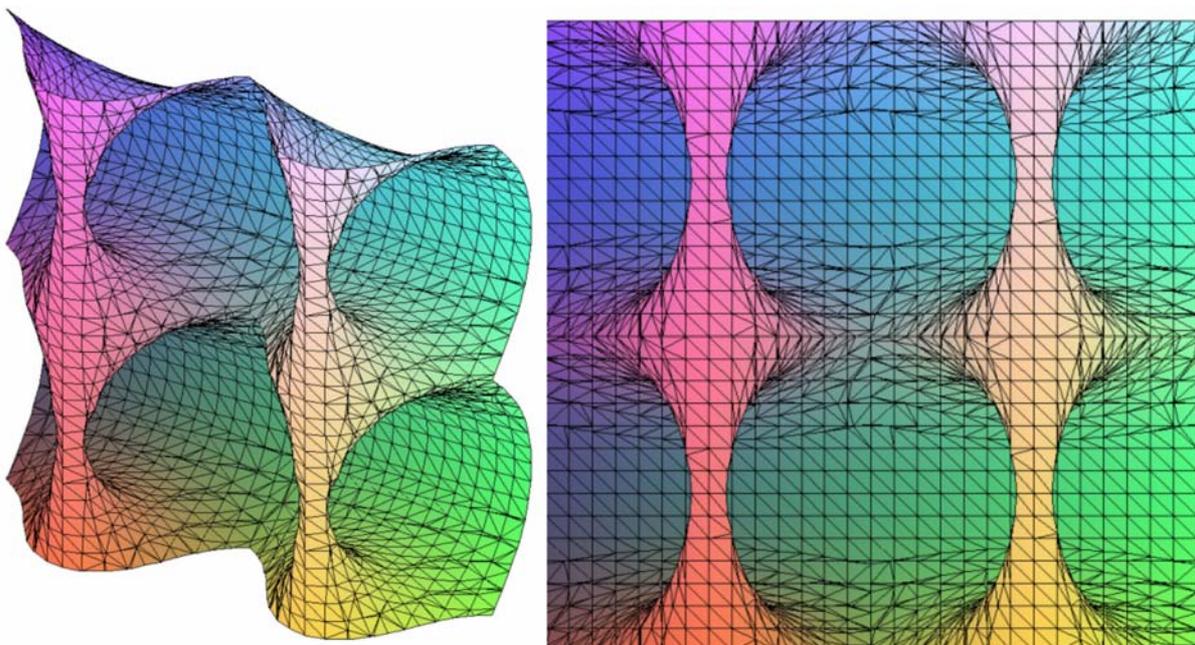


Abb. 27: Anordnungsmöglichkeit 1 zur Bildung von Mustern aus einzelnen Zellen von parabolischen Fokalkegeln ($b=3$, $v=-4$)

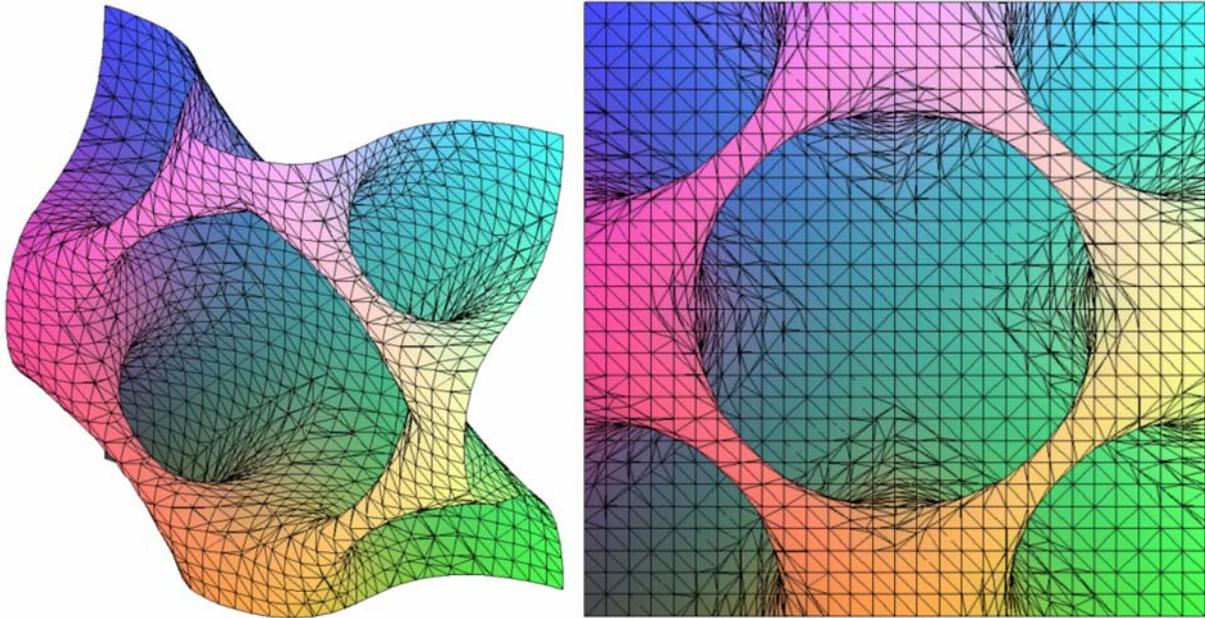


Abb. 28: Anordnungsmöglichkeit 2 (richtige Anordnung) zur Bildung von Mustern aus einzelnen Zellen von parabolischen Fokalkegeln ($b=3, v=-4$)

Nur die Form in Abb. 28 wird verwendet. Das dazugehörige Parabelnetz zeigt Abb. 30. Die entstehende makroskopische Form eines Musters von parabolischen Fokalkegeln ist ausschließlich von zwei Parametern bestimmt, der Brennweite b und der Ausdehnung der einzelnen Zellen in der Musterebene. Wenn man die Brennweite auf Eins normiert, ist die Form nur noch durch den Parameter der Zellgröße bestimmt. Im Mikroskop wird die Zellgröße gemessen. Der einzig zu normierende Parameter ist dann die Brennweite.

Um die Musteranordnung zu beschreiben, ist es sinnvoll die Koordinaten in der y,z -Ebene um 45° zu drehen.

$$\begin{pmatrix} y_{neu} \\ z_{neu} \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_{alt} \\ z_{alt} \end{pmatrix} \quad (Gl. 47)$$

Man erhält damit die Funktion

$$\begin{aligned} fh2(x, y, z, b, v) = 0 = & -by^2 + 2byz - bz^2 - vy^2 - vz^2 + xy^2 + z^2x - 2bvx + \\ & + v^3 - vx^2 + 3bv^2 + 2b^2v - bx^2 - xv^2 + x^3 - 2b^2x \end{aligned} \quad (Gl. 48)$$

Diese Funktion besitzt folgende Symmetrie $fh2(x, y, z, b, v) = -fh2(-x, -y, z, -v, -2b)$. Um eine Elementarzelle der Länge a_0 zu bilden, setzt man zwei identische im Intervall

$-a_0/4 \leq y \leq +a_0/4$ und $-a_0/4 \leq z \leq +a_0/4$ berechneten Cycliden nach Abb. 29 aneinander. Die beiden fehlenden Musterzellen werden erhalten, wenn die y- oder z-Koordinate in *fh2* negativ gesetzt wird.

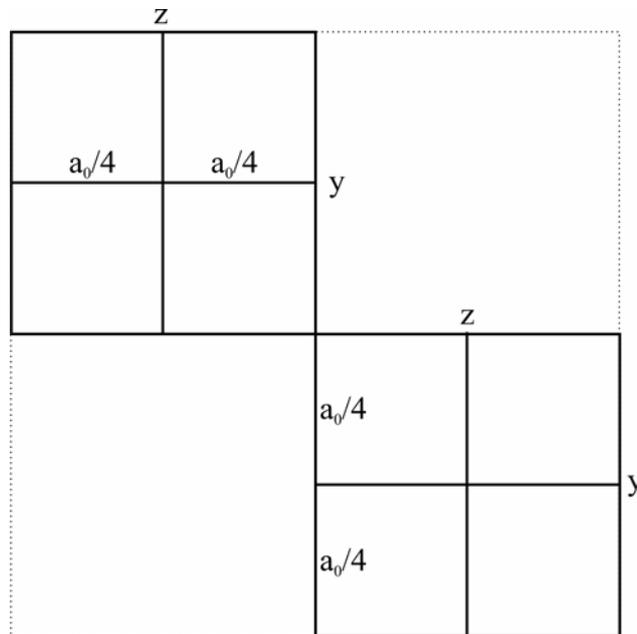


Abb. 29: Zur Ermittlung der Elementarzelle

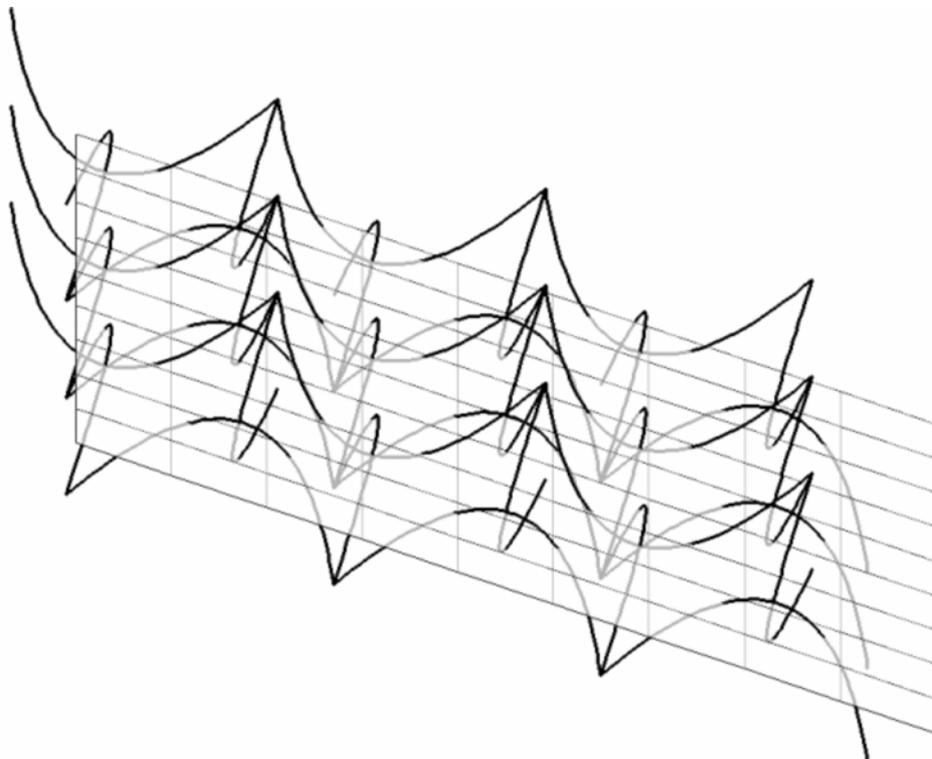


Abb. 30: Darstellung der fokalkonischen Kegelschnitttextur; eingezeichnet: eine halbtransparente Mittelebene bei $x=0$

Zur Ermittlung der optischen Achse bei parabolischen Fokalkegeln

Bei bekannter Form der Lamellenfläche erhält man die optische Achse als Flächennormale. Diese ist einfach das auf den Wert 1 normierte Skalarprodukt von zwei Tangentenvektoren, die am Punkt x,y,z die Fläche berühren. Beim System mit Fokalkegeln wird aber nicht nur eine einzige Lamellenfläche, sondern eine ganze Schar von Lamellen betrachtet. Aus diesem Grund muss zuerst ermittelt werden, welche Lamelle oder Cyclide den Punkt x,y,z enthält. Bei als bekannt angenommener Brennweite b ermittelt man die Lösung von Gleichung 43 für einen v -Wert, der im Intervall $x-2b$ bis x liegen muss. Dieses Intervall folgt aus der Tatsache, dass die Lamellenfläche nur eine Ausdehnung von v bis $v+2b$ in der x -Richtung besitzt. Für die polmikroskopische Betrachtung interessiert die Komponente der optischen Achse, die in der y,z -Ebene senkrecht zum Lichtstrahl liegt. Um diese Komponente zu ermitteln, bildet man die Ableitung $\left(\frac{dy}{dz}\right)_x$. Die gesuchte Komponente ist in der y,z -Ebene der Vektor $\langle \Delta y_x, \Delta z_x \rangle$.

Δy_x ist dabei der Zähler der Ableitung Δz_x der Nenner. Um die Wirkung einer solchen Lamellenschicht mit der Dicke Δx auf den Polarisationszustand des Lichtes zu beschreiben, muss eine passende JONES-Matrix gebildet werden. Die optische Verschiebung zwischen dem außerordentlichen und dem ordentlichen Strahl in x,y,z -Richtung kann zur Vereinfachung vernachlässigt werden. Für die x -Richtung gilt Gleichung 10, d.h. die Phasenverschiebung $\Delta\varphi$ ist proportional zu $\Delta n \cdot (1 - \cos^2 \alpha)$. $\cos \alpha$ ist das Skalarprodukt aus dem Vektor $(1,0,0)$ und dem Normalenvektor im Punkt x,y,z . $\cos \alpha$ ist somit die x -Komponente des Normalvektors.

3. METHODEN UND APPARATUREN

3.1. Rheologie ^(96, 97, 98, 99)

Die Rheologie ist die Wissenschaft der Deformation und des Fließverhaltens v.a. von Flüssigkeiten. Bei rheologischen Messungen wirkt eine Kraft meist tangential auf eine Fläche ein. Der Quotient aus Kraft und Fläche heißt Schubspannung τ . Es existieren zwei ideale Grenzfälle in der Rheologie, der HOOKE'sche Festkörper und die NEWTON'sche Flüssigkeit. Ersterer beschreibt ein Modell ideal elastischen Verhaltens. Bei rein elastischen Festkörpern ist die Deformation γ proportional zur einwirkenden Schubspannung. Die Proportionalitätskonstante G heißt Scher- oder Schubmodul.

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (\text{Gl. 49})$$

Der zweite Grenzfall ist ein Modell zur Beschreibung idealen Fließens. Für solche Flüssigkeiten herrscht eine Proportionalität zwischen der Schubspannung und der Scherrate $\dot{\gamma}$. Die Proportionalitätskonstante η wird Viskosität genannt und ist im Falle von NEWTON'schen Flüssigkeiten nur druck- und temperaturabhängig.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Gl. 50})$$

Von Nicht-NEWTON'schen Flüssigkeiten spricht man unter anderem, wenn die Viskosität z.B. auch von der Scherrate abhängig ist, was in der Praxis von großer Bedeutung ist. Man spricht hier von Strukturviskosität.

Neben Rheologiemessungen unter gleichförmiger Scherung sind auch oszillierende Untersuchungen üblich. Scherspannung und Deformation werden analog zum HOOKE'schen Gesetz für oszillierende Messungen über einen komplexen Schubmodul G^* ausgedrückt.

$$\tau(t) = G^*(\omega) \cdot \gamma(t) \quad (Gl. 51)$$

G^* setzt sich aus einem Real- und einem Imaginärteil zusammen.

$$G^* = G' + G'' \quad (Gl. 52)$$

Der Realteil G' wird als Speichermodul bezeichnet und ist ein Maß für die elastischen Anteile. Es ist die Energie, die beim Deformationsvorgang vom System gespeichert wird. Der Imaginärteil G'' ist der Verlustmodul und gibt die viskosen Anteile an. Er kennzeichnet den als Wärme übergehenden Anteil der Energie.

Oszillierende Messungen müssen immer im so genannten linear viskoelastischen Bereich durchgeführt werden, also im Bereich, in dem Schubspannung und Deformation proportional zueinander sind. Bei zu hoher Amplitude der Deformation bzw. der Schubspannung ist dann im nichtlinearen Bereich eine Auswertung der Messung nur noch schwer möglich.

Bei viskoelastischen Stoffen besteht die Systemantwort auf eine in der Form einer Schubspannung einwirkende Kraft stets aus einer Kombination von elastischer und viskoser Deformation. Viskoelastische Tensidlösungen vereinigen somit die Eigenschaften eines elastischen Festkörpers mit denen einer viskosen Flüssigkeit. Nach MAXWELL gelten als Modell für solche Flüssigkeiten eine Feder und ein Stossdämpfer, die in Reihe geschaltet sind. Wird dieses Modell mit Kraft belastet zeigt zunächst nur die Feder eine Verformung, die proportional zur aufgebrachten Kraft ist. Erst danach verformt sich der Stossdämpfer kontinuierlich, solange die Krafteinwirkung anhält. Wird das Modell entlastet, geht die Feder in ihren Ausgangszustand zurück, während der Stossdämpfer in dem verformten Zustand bleibt. Eine viskoelastische Flüssigkeit bleibt also nach einem Belastungs-Entlastungs-Zyklus teilweise verformt. Die Rückdehnung entspricht dem elastischen Anteil der Probe, die bleibende Verformung entspricht dem viskosen Anteil.

Die Rheogramme wurden am Gerät CS10 der Firma BOHLIN mit einem Kegel-Platte-System (\varnothing 40 mm, 4° Winkel) bei einer Deformation von 1 % aufgenommen. Die Temperatur wurde auf 25°C eingestellt. Das BOHLIN CS10 Gerät ist schubspannungskontrolliert, d.h. es gibt die Schubspannung vor und misst die Deformation.

3.2. Leitfähigkeit ⁽¹⁰⁰⁾

Die Leitfähigkeit ist ein Maß für die Fähigkeit eines Stoffes, Ladungsträger für den Stromtransport zur Verfügung zu stellen. Legt man an eine Lösung von Elektrolyten mittels zweier Elektroden eine elektrische Spannung an, so fließt Strom. Mit Hilfe des Ohm'schen Widerstands R definiert durch

$$R = \frac{U}{I} \quad (\text{Gl. 53})$$

wobei U die angelegte Spannung und I die Feldstärke ist, lässt sich aus dem Kehrwert die Leitfähigkeit berechnen.

Der Kehrwert des spezifischen Widerstands ρ ist die spezifische Leitfähigkeit κ und berechnet sich aus:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (\text{Gl. 54})$$

Das Verhältnis des Elektrodenabstands l zur Elektrodenfläche A heißt Zellkonstante und ist für jede Elektrode spezifisch. Sie wurde vor jeder Messung mit 0,1 M KCl-Lösung bekannter Leitfähigkeit bestimmt.

Mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung kann bei ionischen Tensiden auch die cmc bestimmt werden. Nach der Bildung von Mizellen ist der Leitfähigkeitsanstieg bei Erhöhung der Tensidkonzentration in einer Lösung schwächer als vor dem Erreichen der cmc, da die abstoßende Wirkung der Kopfgruppen der Tensidmoleküle in den Mizellen untereinander teilweise durch die Assoziation durch die in der Lösung vorliegenden Gegenionen kompensiert wird.

Zusätzlich können durch Leitfähigkeitsmessung auch andere Struktur- und Phasenumwandlungen untersucht werden, da sie auch von Geometrie und Dimension der Tensidaggregate abhängig ist. So ist die Leitfähigkeit beim Vorliegen von Mizellen höher als in lamellaren Phasen, da Mizellen in kontinuierlicher Wasserphase ungehindert transportiert werden können. In der lamellaren Phase dagegen ist der Transport von Ladungsträgern

erschwert und die Leitfähigkeit deswegen niedriger. In der Vesikelphase ist sie noch niedriger, da ein Teil der Ladungsträger in den Vesikeln eingeschlossen ist, wenn die Voraussetzung erfüllt ist, dass die Vesikelmembran für die Ladungsträger impermeabel ist. Man muss dann davon ausgehen, dass nur Ladungsträger, die sich auf der Außenseite der Vesikel befinden, zur Leitfähigkeit beitragen. Darüber hinaus lassen sich die Vesikeldichte und deren durchschnittliche Größe abschätzen. ^(101,102,103)

Gemessen wurde mit einem Leitfähigkeitsgerät Cond197i von WTW.

3.3. Dichte

Die Dichten der Proben wurden in dieser Arbeit mithilfe eines Biegeschwingers ermittelt. Dabei wird ein temperiertes U-förmiges Glasrohr durch einen elektromechanischen Generator zu einer Sinusschwingung angeregt. Die Schenkel des Schwingerrohres bilden die Federelemente des Schwingers. Für dessen Frequenz μ gilt:

$$\mu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{m}} \quad (\text{Gl. 55})$$

D ist durch die elastischen Eigenschaften des Biegerohrs gegeben, m ist die effektiv schwingende Masse. Die elastischen Eigenschaften des U-Rohrs – und damit D – ändern sich nicht, wenn flüssige Proben mit unterschiedlichen Dichten eingefüllt werden. Da unabhängig von der Dichte immer das gleiche Volumen eingefüllt wird, steigt die schwingende Masse, wenn Proben höherer Dichten eingefüllt werden. Die Elastizitätskonstante D , das Einfüllvolumen V und die effektiv wirkende Masse des Biegerohrs sind nicht bekannt. Für die Masse kann daher nur eine Abhängigkeitsgleichung angegeben werden.

$$m = m_0 + \rho \cdot V \quad V = \text{const.} \quad (\text{Gl. 56})$$

Daraus folgt:

$$\frac{1}{f^2} = \frac{4\pi}{D} (m_0 + \rho \cdot V) \quad (\text{Gl. 57})$$

und

$$\frac{1}{f^2} = a + b \cdot \rho \quad (\text{Gl. 58})$$

a und b sind durch Eichung mit Luft und Flüssigkeiten bekannter Dichte zu ermitteln. Gemessen wird die Frequenz auf fünf Dezimale. Als Messgerät diente ein extern temperiertes OCR-D Oszillationskapillarviskosimeter und -densimeter von CHEMPRO PAAR.

3.4. Grenzflächenspannung, Kontaktwinkel ^(104, 105, 106, 107)

Der Kontaktwinkel zwischen zwei Phasen auf festem Grund folgt aus dem Kräftegleichgewicht der Grenzflächenspannungen nach YOUNG.

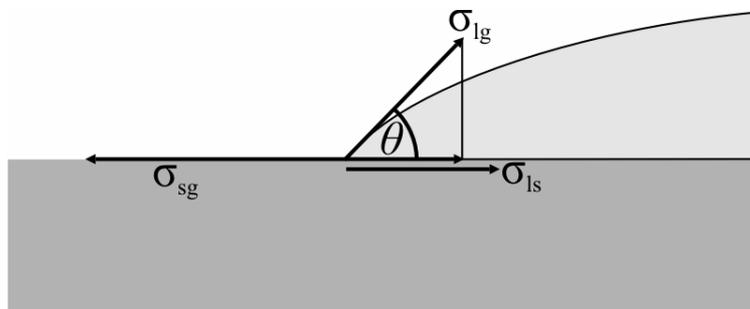


Abb. 31: Kräftegleichgewicht zur Kontaktwinkelseinstellung auf ebenen Festkörpern (nach YOUNG)

$$\sigma_{sg} = \sigma_{lg} \cdot \cos \theta + \sigma_{ls} \quad (\text{Gl. 59})$$

σ_{sg} , σ_{lg} und σ_{ls} sind die Grenzflächenspannungen zwischen fester Phase und Luft, flüssiger Phase und Luft und flüssiger und fester Phase.

Je kleiner der Kontaktwinkel ist, umso stärker benetzt die flüssige Phase den Festkörper. Wenn die Grenzflächenspannung σ_{sg} größer ist als die Summe der beiden anderen, so spreitet der Tropfen. Dies nennt man vollständige Benetzung. Völlige Nichtbenetzung wird erreicht, wenn die Grenzflächenspannung zwischen fester und flüssiger Phase größer ist, als die

Summe der anderen beiden Grenzflächenspannungen. Im Grenzfall beträgt der Kontaktwinkel 180° . Kleinere Kontaktwinkel als 10° und größere als 170° sind experimentell mit einfachen Methoden nicht bestimmbar.

Bei rauen Oberflächen wird durch verzögerte Be- und Entnetzung Hysterese beobachtet. Der Kontaktwinkel ist unabhängig von der Größe des aufgetragenen Tropfens.

Die Untersuchungen wurden mit dem Kontaktwinkelmessgerät OCA 20 der Firma DATAPHYSICS durchgeführt, das mit einer hochauflösenden CCD-Kamera ausgestattet war. Für die Berechnung der Oberflächen- und Grenzflächenspannung aus der Tropfen- oder Lamellenkontur wurde die entsprechende Software SCA 20 verwendet.

3.5. Abbe-Refraktometer

Zur Bestimmung der Brechungsindices wurde ein ABBE-Refraktometer verwendet. Bei diesem Gerät wird ein dünner Film zwischen zwei plane Glasoberflächen gedrückt. Der Grenzwinkel der Totalreflexion aus dem unteren Prisma in die Flüssigkeit wird durch optische Beobachtung der Hell-Dunkel-Grenze der Totalreflexion ermittelt. Für diese Methode werden Gläser mit besonders hohen Brechungsindices benötigt. Diese sind mechanisch allerdings sehr empfindlich und dürfen nicht durch aggressive Reinigung beschädigt werden. In der Nähe der Totalreflexion verläuft der Lichtstrahl in der Probe nahezu parallel zur Glasoberfläche. Dies ermöglicht die exakte Bestimmung der Doppelbrechung bei flüssig-kristallinen Proben, wenn diese zwischen beiden Glasoberflächen exakt ausgerichtet sind.

Lamellare Phasen bevorzugen Lamellenordnung parallel zu den Glasoberflächen. Die optische Achse einer solch perfekten Phase steht senkrecht zur Glasoberfläche und senkrecht zum Lichtstrahl. Wenn die Messung mit unpolarisiertem Licht erfolgt, findet sich in diesen Fällen keine scharfe Grenzlinie. Wird aber mithilfe einer Polarisationsfolie am Okular nur Licht durchgelassen, dessen E-Vektor in Richtung der optischen Achse weist, ist eine scharfe Grenzlinie zu beobachten. Aus dieser Linie kann der Brechungsindex n_\perp (senkrecht) ermittelt werden. Bei Drehung der Folie um 90° erscheint eine neue scharfe Grenzlinie, aus der der Brechungsindex n_\parallel (parallel) ermittelt wird. Die Verwendung von polarisiertem Licht führt zu keinen brauchbaren Ergebnissen.

Die Brechungsindices wurden mit einem ABBE-Refraktometer Mark II Plus von LEICA mit der Temperiereinheit PT31 von KRÜSS gemessen.

3.6. *Polarisationsmikroskopie* ^(108,109,110,111)

Bei hoch verdünnten Proben werden anisotrope optische Eigenschaften erkannt, wenn man die Proben im Reagenzglas zwischen zwei gekreuzten Polarisatoren betrachtet. Die Proben erscheinen dann bunt, wenn die Phasenverschiebung zwischen den beiden senkrecht zueinander liegenden Lichtbündel im Bereich des sichtbaren Lichtes ist. Die Farbe stammt von der unterschiedlichen Phasenverschiebung von rotem und blauem Licht.

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \quad (\text{Gl. 60})$$

Konzentriertere Proben erscheinen hell und weiß, weil die Phasenverschiebung ein Vielfaches von 2π erreicht, wodurch die Kohärenz, d.h. die Phasenlage zwischen den Strahlen verloren geht.

Höher konzentrierte Proben eignen sich wegen der dort höheren Doppelbrechung zur mikroskopischen Untersuchung zwischen gekreuzten Polarisatoren, der Polarisationsmikroskopie. Die örtliche Auflösung des Polarisationsmikroskops entspricht dem eines gewöhnlichen Mikroskops. Die Auflösung in der Beobachtungsrichtung ist durch die Tiefenschärfe der Abbildung bestimmt und hängt von der Aperturblende ab. Auch doppelbrechende Objekte, die sich außerhalb der Tiefenschärfe befinden, führen nur zu einem geringen depolarisierten Anteil des am Ort des Bildpunktes aufgefangenen Lichtes. Beim depolarisierten Licht ist die Phasenlage der beiden senkrecht zueinander stehenden Strahlen verloren gegangen. Im Bereich der Brennebene laufen die Strahlen im Mittel senkrecht durch die Probe. Die am Bildpunkt empfangene Helligkeit ist durch die Lage der optischen Achse im Objektpunkt zum Lichtstrahl gegeben. Es gelten die im Theorie-Kapitel erläuterten Zusammenhänge.

Für weitere Untersuchungen kann das Vorzeichen der Doppelbrechung mit Hilfe eines λ -Blattes (Gangunterschied von 550 nm) sichtbar gemacht werden. Flächen mit positiver Doppelbrechung erscheinen blau, gelbe Flächen haben eine negative Doppelbrechung. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die vorliegenden Aggregate ziehen, da jede flüssigkristalline Struktur eine charakteristische Ausrichtung besitzt und daher spezielle Texturen ausbildet.

Mit Hilfe der Differentialinterferenzkontrastmikroskopie (DIC) lassen sich vor allem Objekte mit unterschiedlichen Phasen untersuchen.

Bei der Interferenzmikroskopie wird das Licht unterhalb des Präparats durch zwei mit Kalkspatkeilen modifizierten Wollastonprismen in zwei Wellenzüge aufgespaltet, von denen der eine durch das Objekt und der andere durch das Umfeld verläuft. Beide Wellenzüge erhalten einen Gangunterschied und interferieren schließlich miteinander. Die Phasenobjekte erscheinen in einem Hell-Dunkel- oder in einem Farbkontrast. ⁽¹¹²⁾

Die Proben wurden an einem LEICA DMR XE Polarisationsmikroskop untersucht, an dem man auch Interferenzmikroskopie zuschalten konnte. Die Arbeiten wurden mit 50 bis 640facher Vergrößerung bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Aufnahmequelle diente die Digitalkamera DC 300 von LEICA mit der entsprechenden Aufnahmesoftware für den PC.

Tab. 2: *Verwendete Polarisationsobjektive der Firma LEICA*

5x/0.15 Pol	556502	∞ /-/D	HCX PL FLUOTAR
10x/0.30 Pol	556503	∞ /-/D	HCX PL FLUOTAR
20x/0.50 Pol	556501	∞ /0.17/D	HCX PL FLUOTAR
40x/0.75 Pol	556052	∞ /0.17/D	HCX PL FLUOTAR

3.7. Probenherstellung und Konodenbestimmung

3.7.1. Probenherstellung

Es wurden Proben mit einem Volumen von ca. 10 ml hergestellt. Zu den Lösungen von SDS in Wasser (oder Salzlösung) wurde zuerst der Alkohol dann der Kohlenwasserstoff hinzugefügt. Die Proben wurden mittels Magnetrührer ca. 10 Minuten gemischt und anschließend bei konstanter Temperatur einen Tag stehen gelassen. Nach 24 Stunden wurden die Phasen mit gekreuzten Polarisationsfolien charakterisiert und ihren Volumenanteil gemessen. Nach der Durchführung dieser ersten Beobachtungen wurden die Proben wieder gemischt und einige Tage später nochmals geprüft, um zu kontrollieren, ob das neue Phasenverhältnis konstant blieb, das zuerst beobachtet wurde. Die meisten Proben erreichten bereits nach den ersten Mischungen das konstante Phasenverhältnis. Bei höher viskosen Proben konnte die hierzu notwendige Zeit erheblich ansteigen. Zur Abtrennung von

koexistierenden Phasen in mehrphasigen Bereichen wurden die Proben eine halbe Stunde mit einer Multispeed Zentrifuge PK121 von ALC bei 4000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert und anschließend abpipettiert.

3.7.2. Bestimmung des SDS-Gehalts

In Mischungen aus SDS, Wasser und flüchtigen organischen Komponenten wie Hexanol, Oktanol, Dekanol oder Dekan kann der SDS Gehalt gravimetrisch bestimmt werden. Hierzu wurde etwa 1 g der Phase auf eine gewogene Petrischale gegossen und im Trockenschrank bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Zurück bleibt reines SDS. Der Gehalt wird durch Wägung bestimmt. Die Genauigkeit lag im Bereich von 1 % des ermittelten Wertes.

3.7.3. Bestimmung des Tensid- und Kohlenwasserstoffanteils

Da die vorhandenen analytischen Methoden für Tensid- und Wassersysteme nicht direkt eingesetzt werden können, erwies es sich als sinnvoll, Dichte- und Brechungsindexmessungen hierfür einzusetzen. Wenn man annimmt, dass die partiellen Molvolumina unabhängig vom Mischungsverhältnis bleiben, kann man das Gesamtvolumen durch Addition der einzelnen Volumina angeben. Die Volumina sind aus dem Gleichgewichtsanteil x und der Dichte ρ zu ermitteln. Es gilt:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{x_w}{\rho_w} + \frac{x_T}{\rho_T} + \frac{x_D}{\rho_D} + \frac{x_H}{\rho_H} = \frac{1}{\rho_w} + x_T \left(\frac{1}{\rho_T} - \frac{1}{\rho_w} \right) + x_D \left(\frac{1}{\rho_D} - \frac{1}{\rho_w} \right) + x_H \left(\frac{1}{\rho_H} - \frac{1}{\rho_w} \right) \quad (\text{Gl. 61})$$

D steht für Dekan, H für Hexanol, T für Tensid. Bei bekanntem SDS-Gehalt x_T erhält man dann:

$$\frac{\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_w} - x_T \left(\frac{1}{\rho_T} - \frac{1}{\rho_w} \right)}{\frac{1}{\rho_H} - \frac{1}{\rho_w}} = x_H + \frac{\left(\frac{1}{\rho_D} - \frac{1}{\rho_w} \right)}{\left(\frac{1}{\rho_H} - \frac{1}{\rho_w} \right)} x_D \quad (\text{Gl. 62})$$

Man erhält für obige Gleichung eine Schnittlinie durch das Phasendiagramm, die anzeigt, wie der Dekan-Alkohol-Gehalt in der untersuchten Probe zusammenhängen muss, damit Dichte und SDS-Gehalt mit den Messwerten übereinstimmen. Wenn der Schnitt durch das Phasendiagramm bei dem gefundenen SDS-Gehalt bekannt ist, schneidet sich die Linie mit der Linie des entsprechenden Zweiphasengebiets. Der Schnittpunkt ergibt den gesuchten Gehalt von Alkohol und Kohlenwasserstoff. Es gilt:

$$n^2 = \frac{x_w \cdot \frac{1}{\rho_w} n_w^2 + x_H \cdot \frac{1}{\rho_H} n_H^2 + x_D \cdot \frac{1}{\rho_D} n_D^2 + x_T \cdot \frac{1}{\rho_T} n_T^2}{x_w \cdot \frac{1}{\rho_w} + x_H \cdot \frac{1}{\rho_H} + x_D \cdot \frac{1}{\rho_D} + x_T \cdot \frac{1}{\rho_T}} \quad (\text{Gl. 63})$$

Aus obiger Gleichung erhält man wieder bei bekanntem SDS-Gehalt den Anteil von Alkohol und Kohlenwasserstoff. Am Schnittpunkt der Geraden aus der Dichtemessung und der Brechungsindexlinie liegt der gesuchte Anteil der beiden Größen. Bei lamellaren Proben ist dabei für den Brechungsindex der isotrope Anteil einzusetzen:

$$n = \frac{2n_o + n_{ao}}{3} \quad (\text{Gl. 64})$$

3.8. Darstellung der Lamellenflächen

Die räumlichen Darstellungen der Lamellenflächen wurden mit dem Mathematikprogramm MAPLE 10 erzeugt.

4. CHEMIKALIEN UND ÜBERSICHT

4.1. Verwendete Chemikalien

Folgende Tabelle führt die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und deren Bezugsquelle und Reinheit auf.

Tab. 3: Eingesetzte Chemikalien

Chemikalie	Reinheitsgrad	Hersteller
1-Pentanol	≥99,0 %	Fluka
1-Hexanol	≥98,0 %	Merck
1-Heptanol	≥99,5 %	Fluka
1-Oktanol	≥99,5 %	Fluka
Dekan	≥95,0 %	Fluka
Cyclohexan	≥99,0 %	Merck
Toluol	≥99,0 %	Merck
SDS	≥99,9 %	Serva
KCl	99,5 % p.a.	Merck
NaCl	99,5 % p.a.	Merck

Für alle Lösungen und Proben wurde vollentsalztes und bidestilliertes Wasser verwendet. Die Ansätze wurden ständig bei Raumtemperatur gelagert.

4.2. SDS

Natriumdodecylsulfat ist ein anionisches Detergens. Es handelt sich hierbei um einen Schwefelsäureester des Laurylalkohols (Dodekanol) bzw. um dessen Natriumsalz. SDS ist die älteste bekannte oberflächenaktive Waschsubstanz. Dementsprechend wurden schon von vor

über 70 Jahren viele Untersuchungen mit SDS-Lösungen durchgeführt und bis heute umfassend untersucht. ^(113, 114, 115, 116, 117, 118, 119)

SDS findet heute im Hausgebrauch Anwendung in den Kosmetika als Emulgator, in Duschgelen oder z.B. auch in Reinigungsmitteln. In der Forschung außerhalb der Tensidchemie wird Natriumdodecylsulfat z.B. als Denaturierungsmittel für Proteine ⁽¹²⁰⁾ oder bei der Polyacrylamid-Gelelektrophorese (SDS-PAGE) verwendet. ⁽¹²¹⁾

SDS entsteht durch Veresterung von Dodekanol mit Schwefelsäure. ⁽¹²²⁾

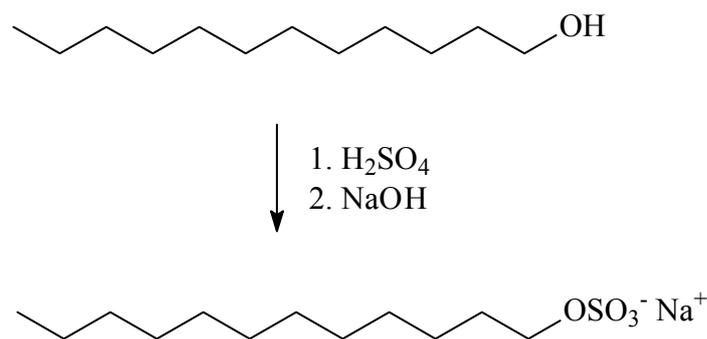


Abb. 32: Synthese von Natriumdodecylsulfat aus Dodekanol

Da SDS aufgrund der großen Kopfgruppe in Wasser Kugelmizellen ausbildet, können nur geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen solubilisiert werden. SDS ist in Kohlenwasserstoffen unlöslich. Nur durch Zugabe eines Kotensids wie Alkohol, kann das System so gestaltet werden, dass sich eine Grenzfläche zwischen Kohlenwasserstoff und Wasser ausbilden kann, so dass sich gleiche Anteile an Kohlenwasserstoff und Wasser ineinander lösen. ^(66, 67, 68, 70, 123)

Das Phasenverhalten quaternärer Systeme aus SDS, Wasser, Kohlenwasserstoff und Alkohol wurde bereits in vielen Arbeiten untersucht. ^(98, 124, 125, 126)

5. PHASENEIGENSCHAFTEN DES QUATERNÄREN SYSTEMS

15 % SDS / WASSER / HEXANOL / DEKAN

5.1. Phasendiagramm

Das quaternäre System mit 15 Gew.-% SDS, Wasser, Hexan und Dekan wurde in größeren Schritten von A. Stark untersucht (vgl. Abb. 33).⁽⁹⁸⁾ Von besonderem Interesse ist in dieser Arbeit die lamellare Phase und das isotrop / lamellare Zweiphasengebiet. Dieser Bereich wurde genau ermittelt (vgl. Abb. 34). Die lamellare Phase zieht sich bei nahezu konstantem Hexanolgehalt von der Wasser- zur Dekanseite. Dieses Verhalten beweist, dass Hexanol fast vollständig in die amphiphile Schicht eingebaut wird und dort bei konstantem SDS-Gehalt die notwendige Geometrie (Packungsparameter) für den Aufbau von Lamellen liefert.

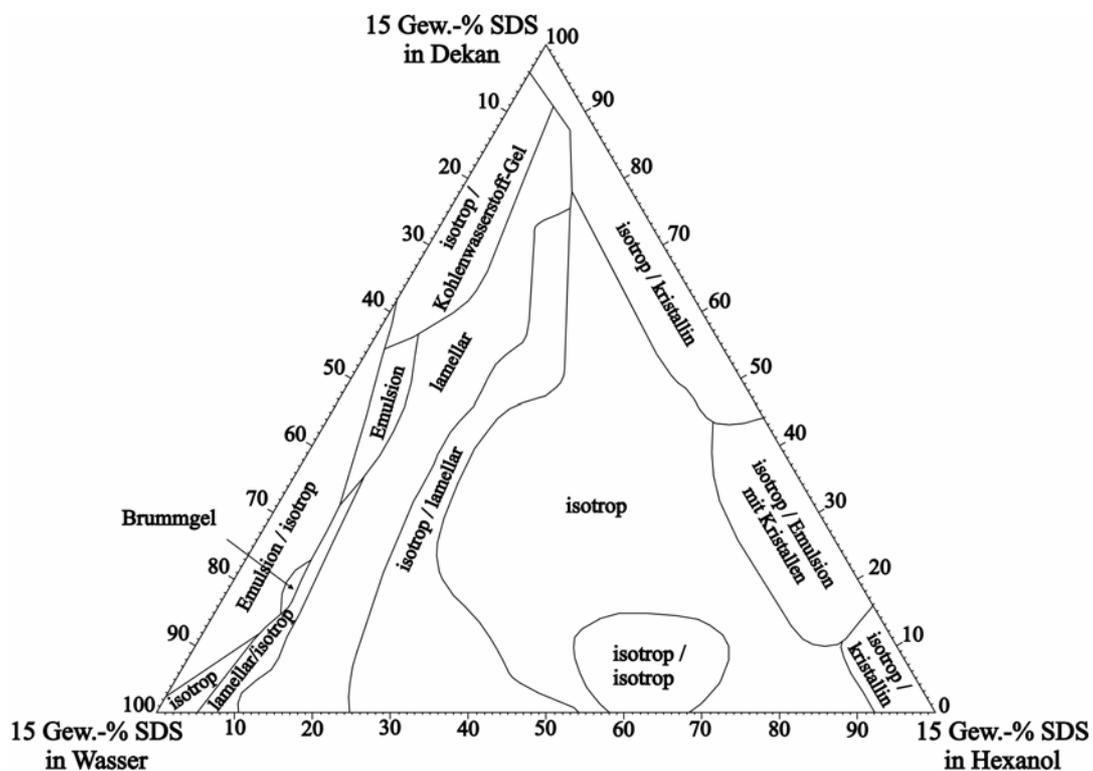


Abb. 33: Phasendiagramm für das quaternäre System 15 Gew.-% SDS / Wasser / Hexanol / Dekan bei 25 °C; nach A. Stark⁽⁹⁸⁾

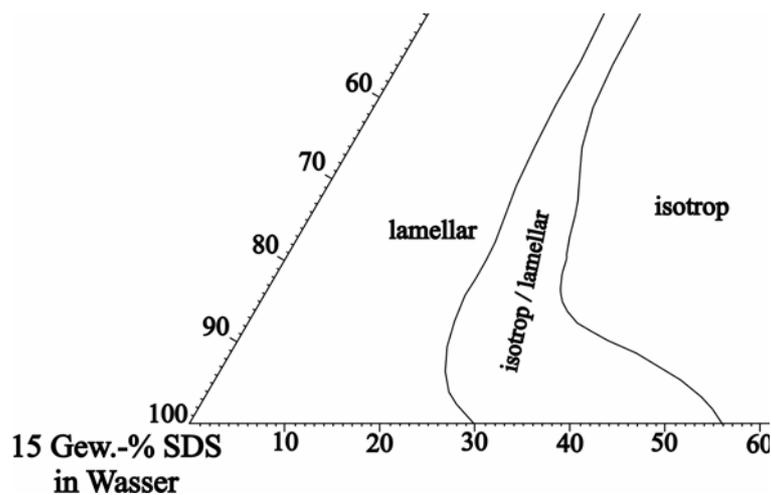


Abb. 34: In dieser Arbeit gefundenes isotrop / lamellares Zweiphasengebiet für das quaternäre System 15 Gew.-% SDS / Wasser / Hexanol / Dekan bei 25 °C

5.2. Konodenbestimmung im Zweiphasengebiet isotrop / lamellar

5.2.1. Gehaltsbestimmung von SDS

Zur Ermittlung der Konoden im Zweiphasengebiet isotrop / lamellar mussten zuerst der SDS-Gehalt bestimmt werden. Die gravimetrischen Bestimmungen lassen erkennen, dass die lamellaren Phasen mehr SDS enthalten, als die koexistierenden isotropen Anteile der Proben. Abb. 35 zeigt einen Schnitt durch das Zweiphasengebiet von der dekanreichen zur wasserreichen Seite des Phasendiagramms. Deutlich ist zu erkennen, dass dieser Unterschied mit dem Dekangehalt stark zunimmt. Auf der wasserreichen Seite ist der SDS-Gehalt der beiden Phasen fast gleich.

Abb. 36 zeigt einen Schnitt durch das Zweiphasengebiet bei konstantem Dekan / Hexanol – Verhältnis. Der lineare Verlauf des Volumenbruchs als Funktion des Dekangehalts weist darauf hin, dass die Konoden nahe der Schnittlinie Dekan / Hexanol verlaufen sollten.

Tatsächlich variiert der SDS-Anteil nur zwischen 14,7 Gew.-% und 16,8 Gew.-% in der L_{α} -Phase und zwischen 12,5 und 14,7 % in der L_3 -Phase. Das Minimum des SDS-Gehalts in der lamellaren Phase wird an der Phasengrenze zum einphasigen L_{α} -Gebiet erreicht. Der Wert entspricht wie zu erwarten ist, der Einwaagemenge der Gesamtprobe. Das Maximum des SDS-Gehalts in der isotropen Phase wird an der Phasengrenze zum einphasigen L_3 -Gebiet erreicht und entspricht dort ebenfalls der ursprünglich eingewogenen Menge an SDS.

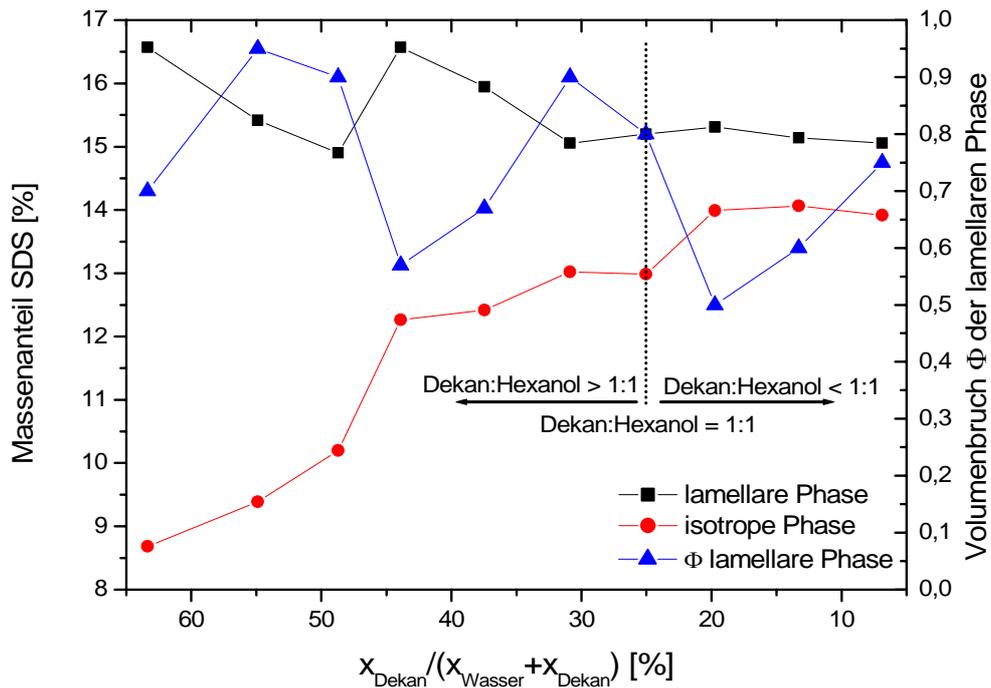


Abb. 35: SDS-Gehalt der Phasen im Zweiphasengebiet von der dekanreichen zur wasserreichen Seite (SDS-Gehalt absolut: 14,7Gew.-%)

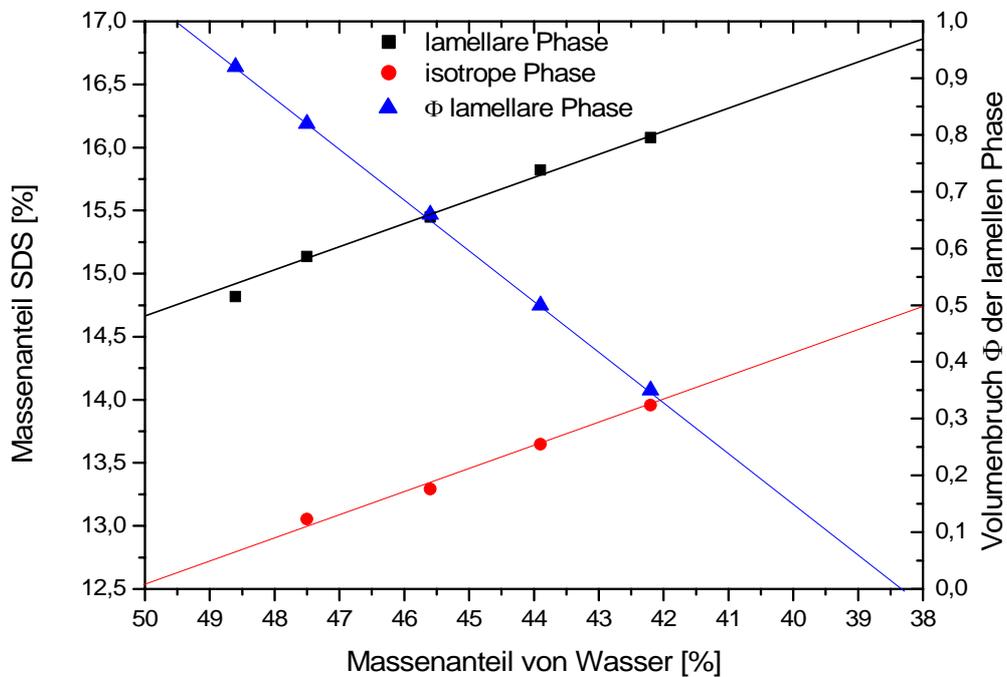


Abb. 36: SDS-Gehalt der Phasen im Zweiphasengebiet bei Hexanol/Dekan 1:1 (SDS-Gehalt absolut: 14,7%)

5.2.2. Konodenbestimmung aus Dichte- und Brechungsindexmessungen

Um mithilfe der in Kapitel 3.7.3 aufgezeigten Dichtegleichungen die Konoden im Zweiphasengebiet isotrop / lamellar zu ermitteln, mussten die hierzu notwendigen Parameter bestimmt werden. Die Dichte von SDS in Lösung wurde dabei aus der Auftragung der reziproken Dichte der SDS-Lösung gegen den Massenbruch von SDS ermittelt (vgl. Abb. 38). Aus der Steigung wurde für SDS eine Dichte von 1,150 g/ml gefunden. Die gemessene Dichte von Wasser betrug 0,996 g/ml.

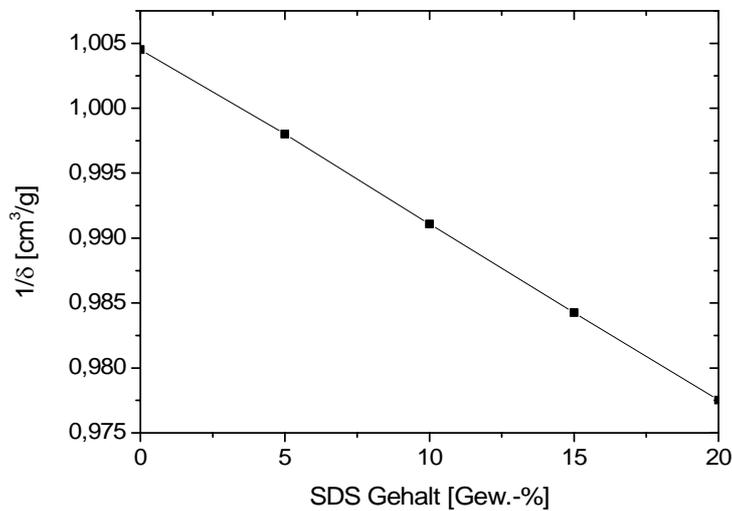


Abb. 37: Eichgeraden zur Ermittlung der Dichte von SDS

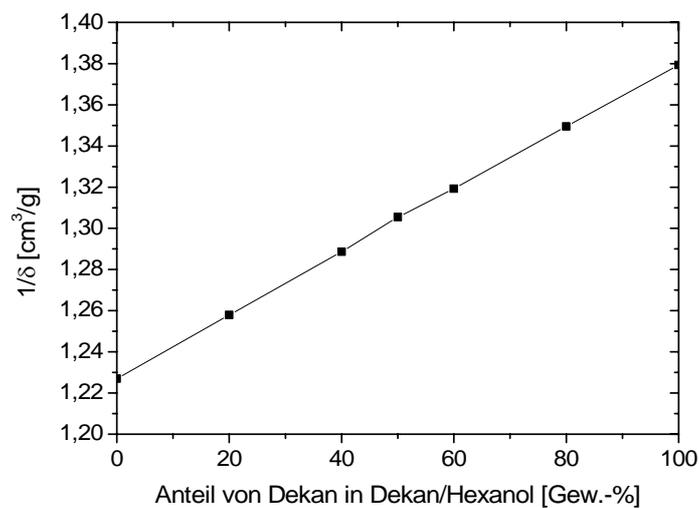


Abb. 38: Eichgeraden zur Ermittlung der Dichte von Dekan und Hexanol

Die lineare Abhängigkeit der reziproken Dichte vom Massenanteil gilt auch für das Dekan / Hexanol-System (vgl. Abb. 38). Es wurde für Dekan eine Dichte von 0,725 g/ml und für Hexanol 0,815 g/ml ermittelt. Kontrollmessungen von lamellaren Einphasenproben bestätigen die Anwendbarkeit der Dichtegleichungen.

Abb. 39 zeigt exemplarisch den aus den Dichtemessung und dem SDS-Gehalt gezeigten Zusammenhang zwischen dem Dekan- und Hexanolgehalt der koexistierenden Phasen. Der Schnitt dieser Linie mit der jeweiligen zur Phase gehörenden Phasengrenze ergibt die gesuchten Zusammensetzungen.

Aus den Ergebnissen ist zu schließen, dass die Konoden nahezu exakt auf die Wasserecke zulaufen.

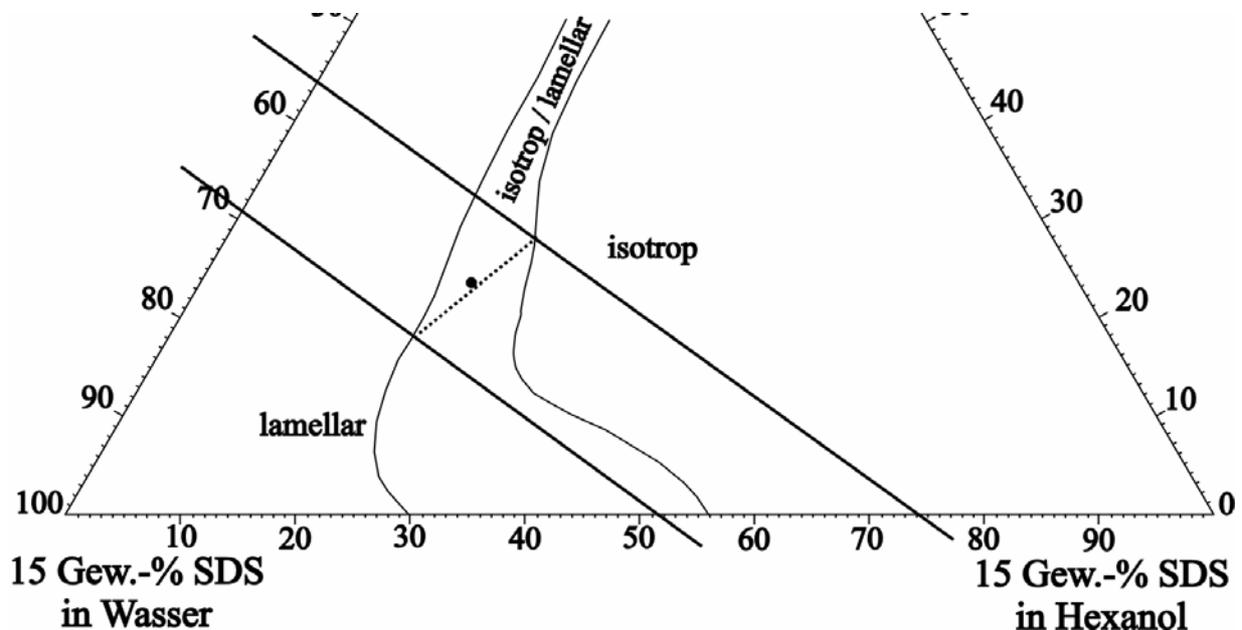


Abb. 39: Die zwei Dichtegeraden einer Probe mit 15 Gew.-% SDS, 45 % Wasser, 20 % Hexanol, 20 % Dekan; Dichte lamellare Phase: 0,925 g/ml, isotrope Phase: 0,886 g/ml; resultierende Konode (gestrichelt); Gesamtproben-zusammensetzung: schwarzer Punkt

Der notwendige Brechungsindex für SDS für die in Kapitel 3.7.3 aufgezeigte Brechungsindexgleichung wurde aus Messungen in wässriger SDS-Lösung ermittelt. Man erhält für $n_{SDS}=1,4532$ und für $n_{Wasser}=1,3332$. Die Brechungsindices von Dekan und Hexanol sind nur wenig unterschiedlich. Die unerwartete Nichtlinearität bei der Mischung beider Substanzen ist in diesem Fall zurückzuführen auf Wechselwirkungseffekte, die über die Brechungsindex-Änderungen dominieren. Für die Konodenbestimmung sind diese Fehler aber belanglos. Man findet für $n_{Dekan}=1,4113$ und für $n_{Hexanol}=1,4167$.

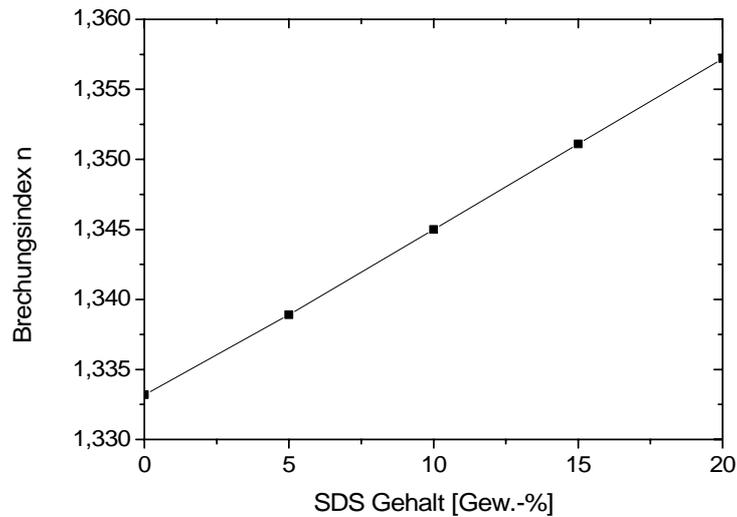


Abb. 40: Eichgeraden zur Ermittlung des Brechungsindex von SDS

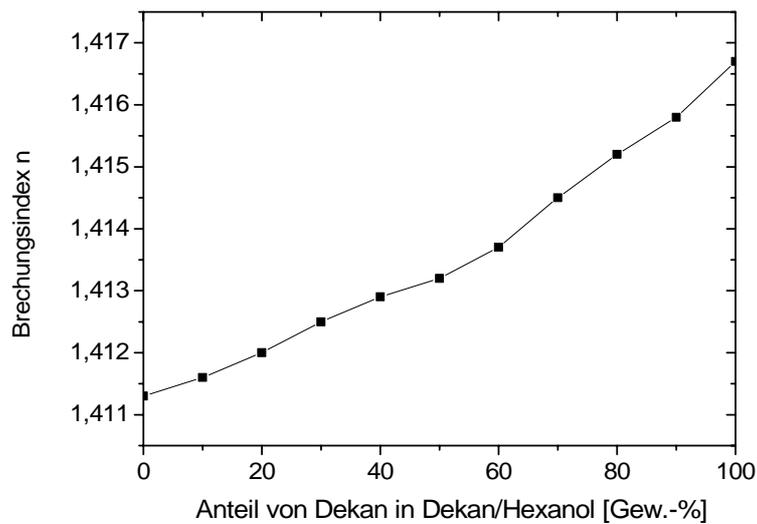


Abb. 41: Eichgeraden zur Ermittlung der Brechungsindices von Dekan und Hexanol

Für die Berechnungen wurden nur Werte aus eigenen Messungen verwendet, um Fehler der Messapparatur weitgehend zu eliminieren. Messungen im Einphasengebiet bestätigen die Gültigkeit der Brechungsindexgleichungen. Im Gebiet der lamellaren Phase werden wie erwartet zwei verschiedene Brechungsindices gemessen. Der höhere wird erhalten, wenn der Polfilter parallel polarisiert und der niedrigere, wenn der Polfilter senkrecht polarisiert.

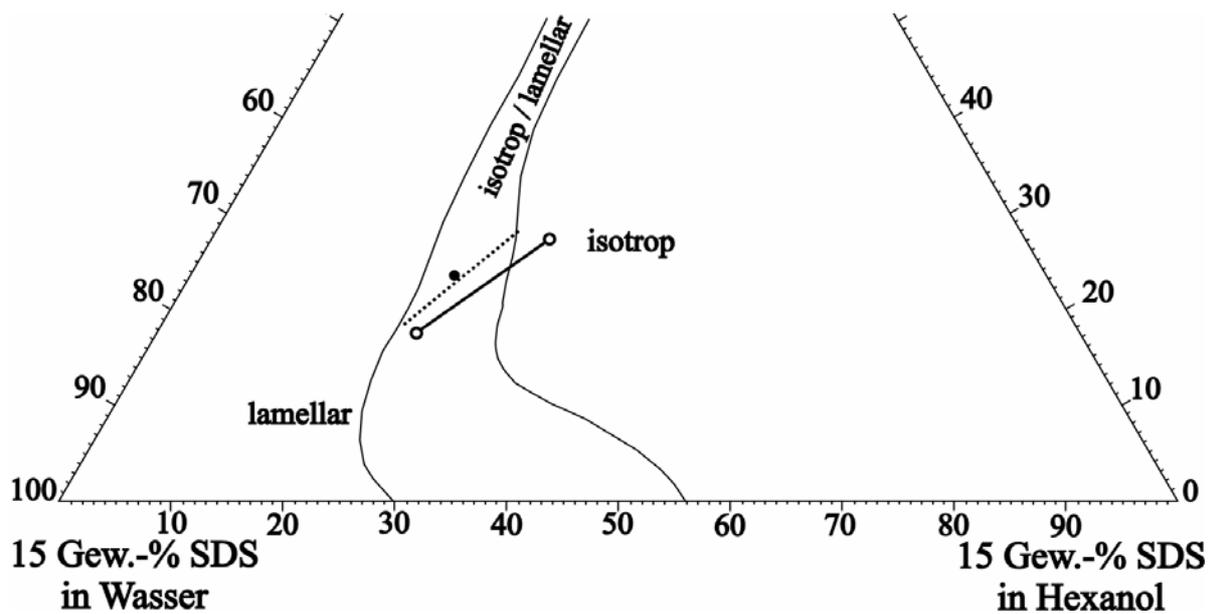


Abb. 42: Aus den Brechungsindices und Dichten ermittelte Zusammensetzung der koexistierenden Phasen (offene Kreise); Gesamtprobe (schwarzer Punkt): 15 Gew.-% SDS, 45 % Wasser, 20 % Hexanol, 20 % Dekan; Brechungsindices: lamellare Phase: 1,382 g/ml, isotrope Phase: 1,3921 g/ml; resultierende Konode (Linie); in Abb. 39 ermittelte Konode (gestrichelt)

5.3. Rheologie

Das rheologische Verhalten der als exemplarische Probe in Abb. 43 untersuchten lamellaren Phase ist durch nahezu konstante Werte von Speicher- und Verlustmodul im Frequenzbereich von 0,01 bis 10 Hz charakterisiert. Dies weist auf das Vorliegen von Fließgrenzen hin. Allerdings ist zu erwarten, dass die Module bei kleineren Frequenzen sinken. Dieses Verhalten ist für L_α -Phasen typisch.

Die in Abb. 44 ausgewählte isotrope Phase einer Zweiphasenprobe zeigt im Rahmen der hier möglichen Methoden NEWTONSches Verhalten, d.h., G'' steigt linear mit der Frequenz und η^* ist konstant. Die Speichermodule sind viel kleiner als die Verlustmodule und sind daher nicht mehr zuverlässig zu ermitteln.

Die Rheologie der Phasen in den lamellaren und isotropen Einphasengebieten zeigen sehr ähnliche Ergebnisse im Viskositätsverhalten.

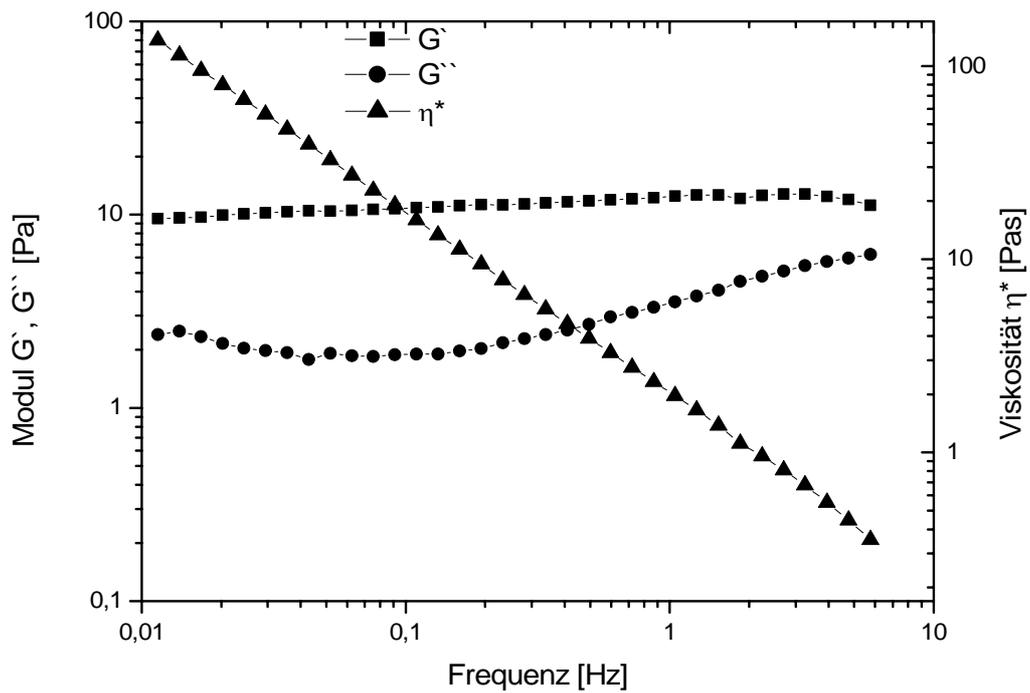


Abb. 43: G' , G'' und η^* der lamellaren Phase einer zweiphasigen Probe (15 Gew.-% SDS, 46 % Wasser, 19,5 % Hexanol, 19,5 % Dekan; 1 % Deformation, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$)

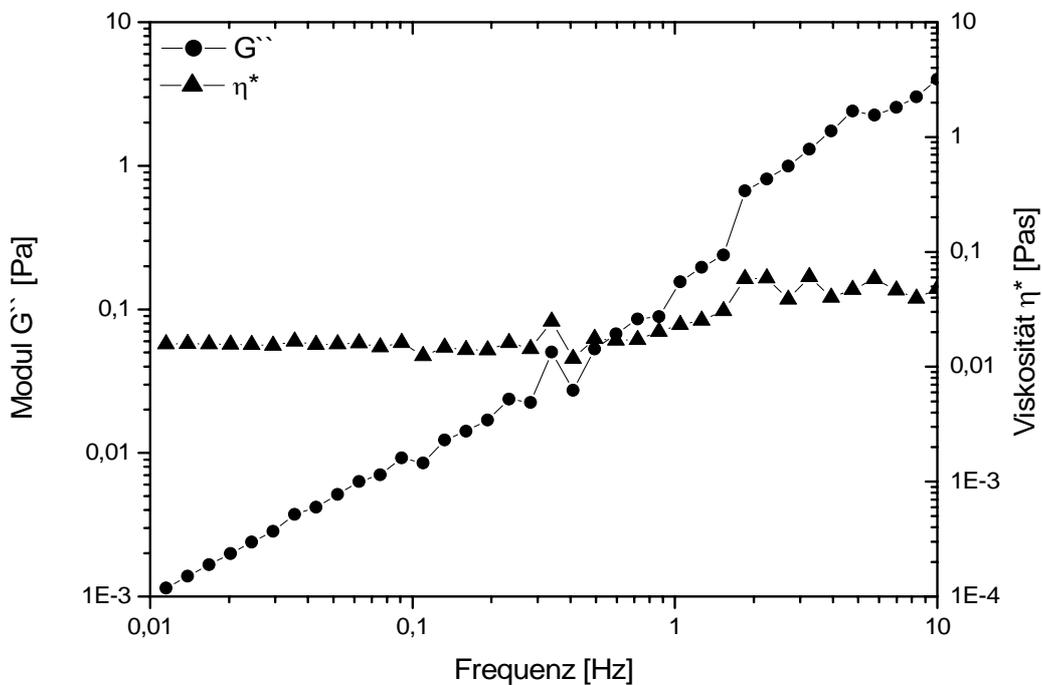


Abb. 44: G'' und η^* der isotropen Phase einer zweiphasigen Probe (15 Gew.-% SDS, 46 % Wasser, 19,5 % Hexanol, 19,5 % Dekan; 1 % Deformation, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$)

Typisch für lamellare Phasen ist die starke Abnahme der Module G' , G'' und η^* bei zunehmendem Kotensidanteil (vgl. Abb. 45). Die bei höherem Hexanolgehalt koexistierende L_α -Phase besitzt immer die kleinsten Werte dieser Module.

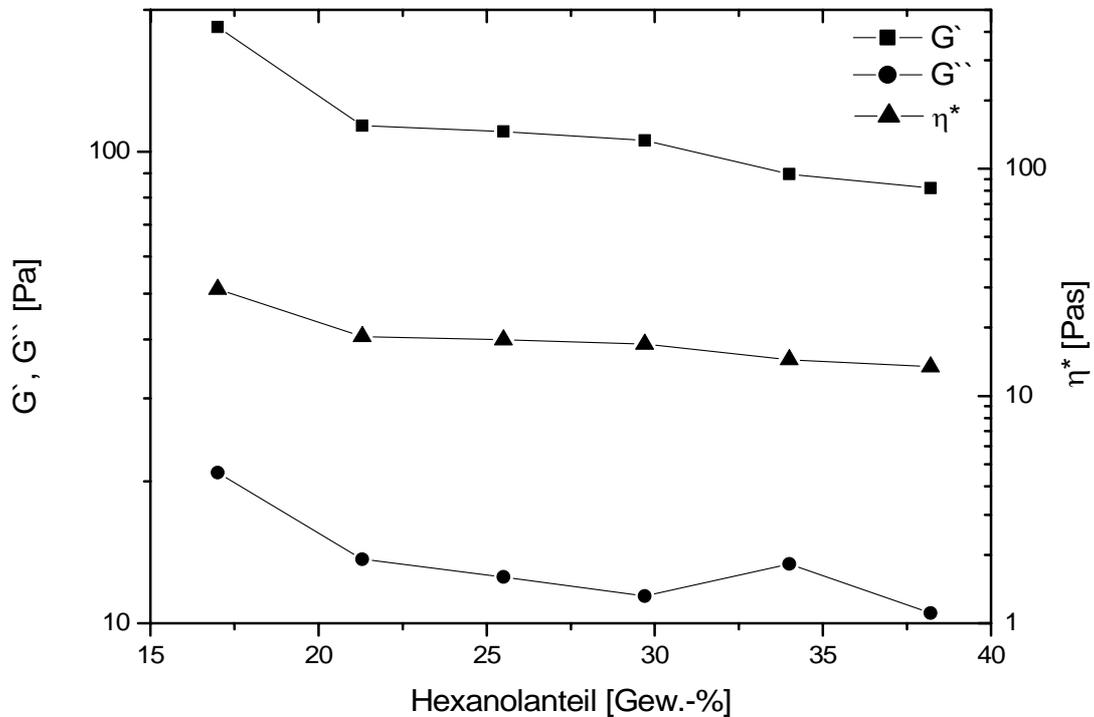


Abb. 45: Viskositätsverhalten lamellarer Phasen im Ein- und Zweiphasengebiet im ternären System Wasser, 15 Gew.-% SDS, Hexanol; (1 % Deformation, 1 Hz, $T = 25$ °C, nach Vorschauer)

Beim Schnitt durch das lamellare Einphasengebiet durch Zugabe von Dekan findet man ein Maximum der Module bei etwa 30 % Dekan und minimale Module bei knapp 20 % Dekan (vgl. Abb. 46), also etwa beim gleichen Verhältnis von Alkohol und Kohlenwasserstoff. Zwischen diesen Extremwerten sind signifikante Unterschiede in der Ordnung der Lamellen zu erwarten.

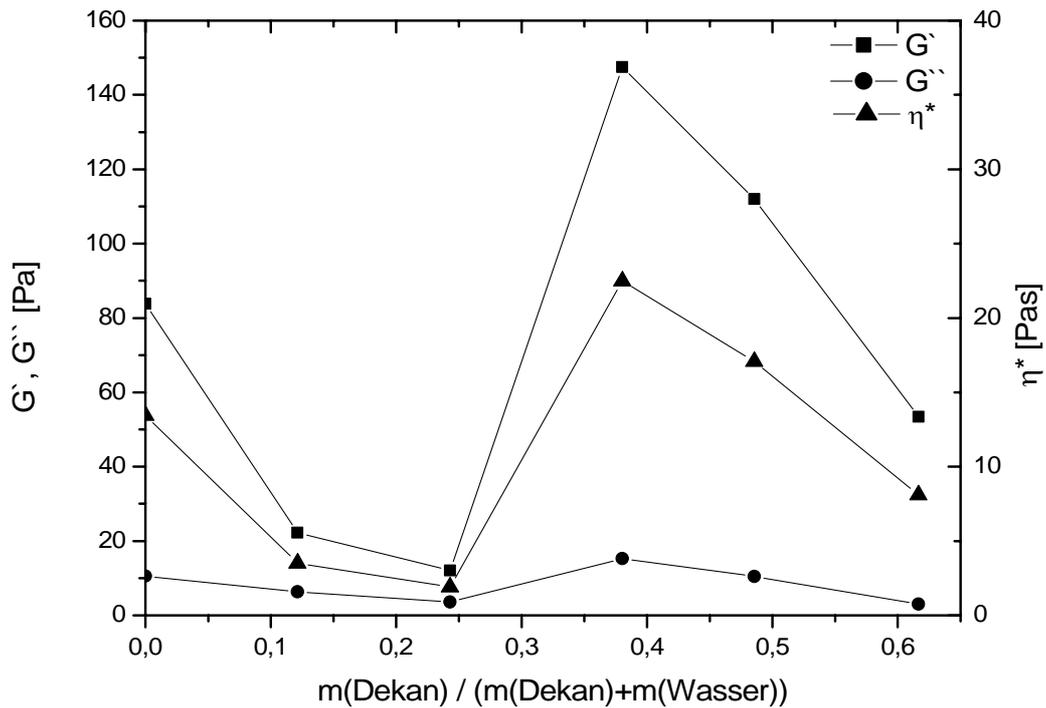


Abb. 46: G' und G'' in Abhängigkeit vom Massenbruch von Dekan und Wasser im lamellaren Einphasengebiet des quaternären Systems 15 Gew.-% SDS, Wasser, 17 % Hexanol, Dekan; (1 % Deformation, 1 Hz, $T = 25\text{ °C}$)

5.4. Bestimmung der Doppelbrechung in der lamellaren Phase

Das charakteristische Verhalten der Doppelbrechung in der lamellaren Phase zeigen Schnitte (vgl. Abb. 47) durch das ternäre System. Beim Durchqueren der L_0 -Phase von der hexanolarmen zur hexanolreichen Seite bei konstantem Wassergehalt (Schnitt Nr. 1) nimmt die Doppelbrechung um mehr als den Faktor 3 zu und erreicht an der Grenze zur L_3 -Phase ihren annähernd maximalen Wert (vgl. Abb. 48).

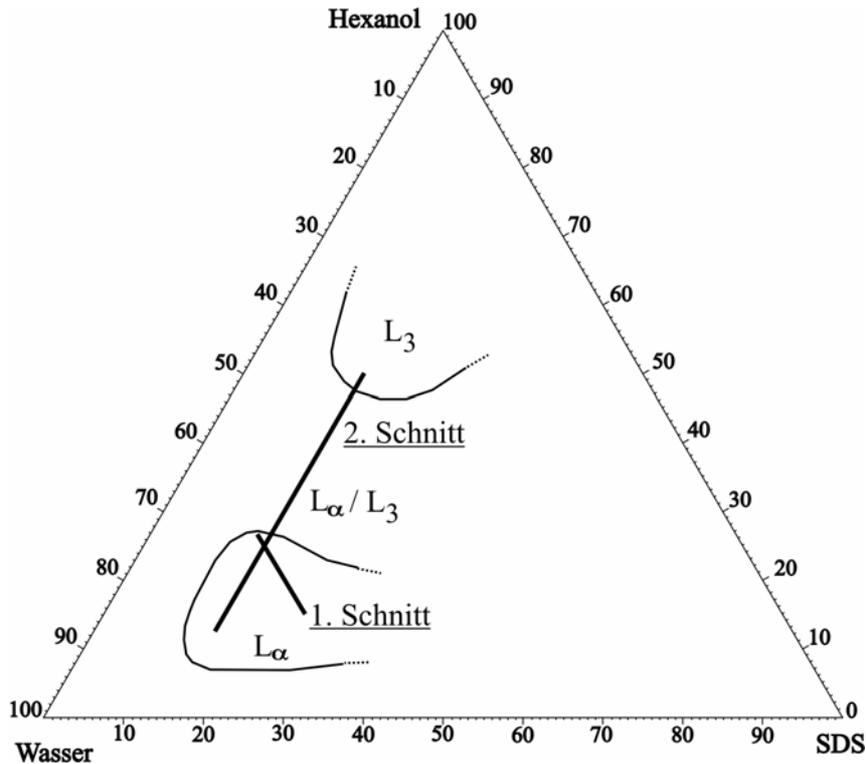


Abb. 47: Untersuchte Schnitte durch das ternäre Phasendiagramm von Wasser, Hexanol und SDS; angedeutet: einige Phasengrenzen der lamellaren und isotropen Gebiete

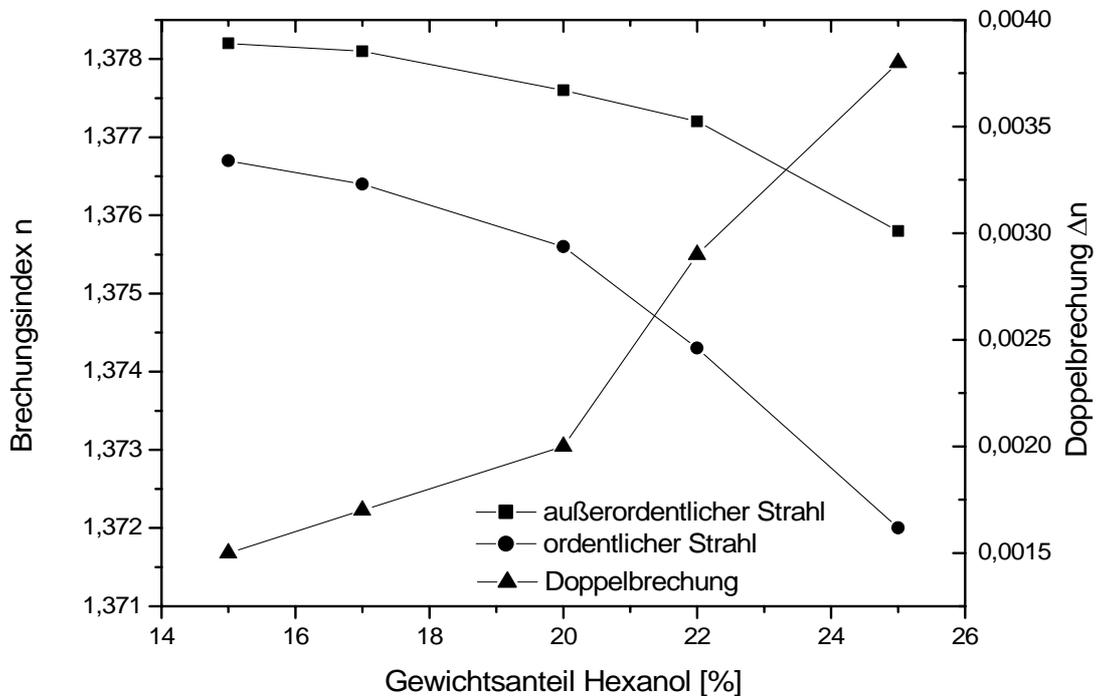


Abb. 48: Schnitt Nr. 1: Brechungsindices und Doppelbrechungsverlauf beim Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm Wasser, SDS und Hexanol bei konstant 60 % Wasser

Dieses Verhalten der Doppelbrechung zeigt sich auch in einem zweiten Schnitt hin zu mehr Hexanol bei konstantem Tensidgehalt (Abb. 50). Bei Zugabe von Hexanol über die Phasengrenze hinaus, bleibt die Doppelbrechung der lamellaren Phase im Koexistenzgebiet nahezu konstant, bis schließlich das isotrope Einphasengebiet der L_3 -Phase erreicht wird.

Es ist interessant, dass eine einzige Gerade den isotropen Anteil des Brechungsindex der lamellaren Phase und des Brechungsindex der L_3 -Phase verbindet (vgl. Abb. 49). Dieses Ergebnis bestätigt nochmals die Anwendbarkeit des Brechungsindex zur Konodenbestimmung.

Wenn nun bei konstantem Hexanol- und SDS-Gehalt Dekan zugegeben wird, bleibt die Doppelbrechung fast durch das gesamte Phasendiagramm annähernd konstant (vgl. Abb. 51). Diese Beobachtung ist unerwartet, da aus den Viskositätsmessungen unterschiedliche Lamellenordnungen zu erwarten gewesen waren.

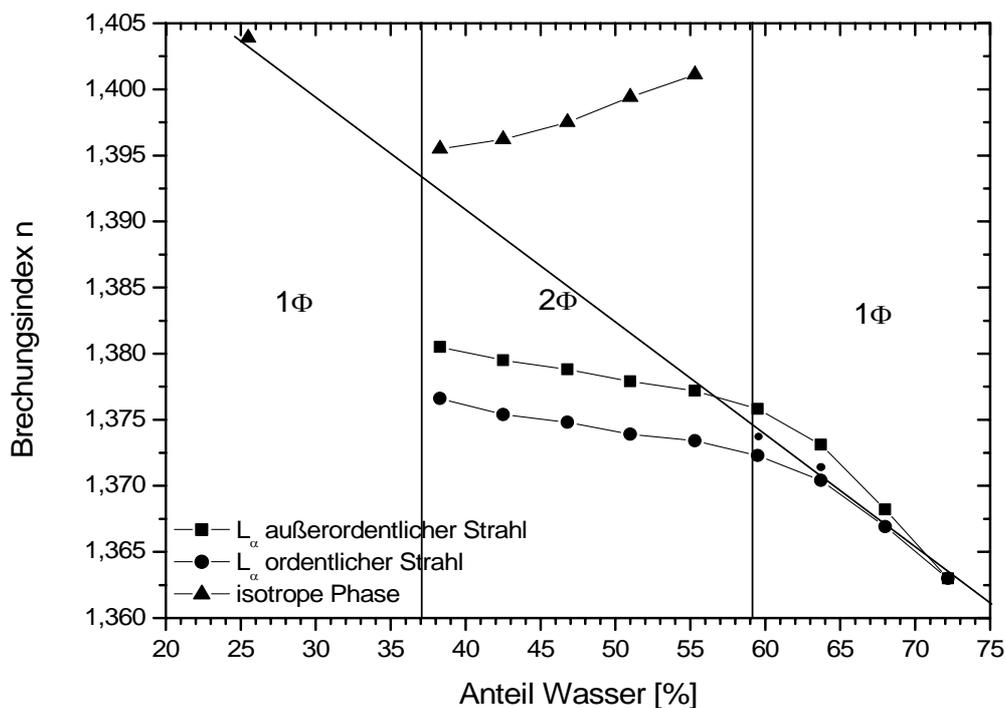


Abb. 49: Schnitt Nr. 2: Brechungsindices der Phasen im tertiären System 15 Gew.-% SDS, Wasser, Hexanol; Gerade durch die isotropen Anteile der Brechungsindices der lamellaren Phase und der Brechungsindices der L_3 -Phase

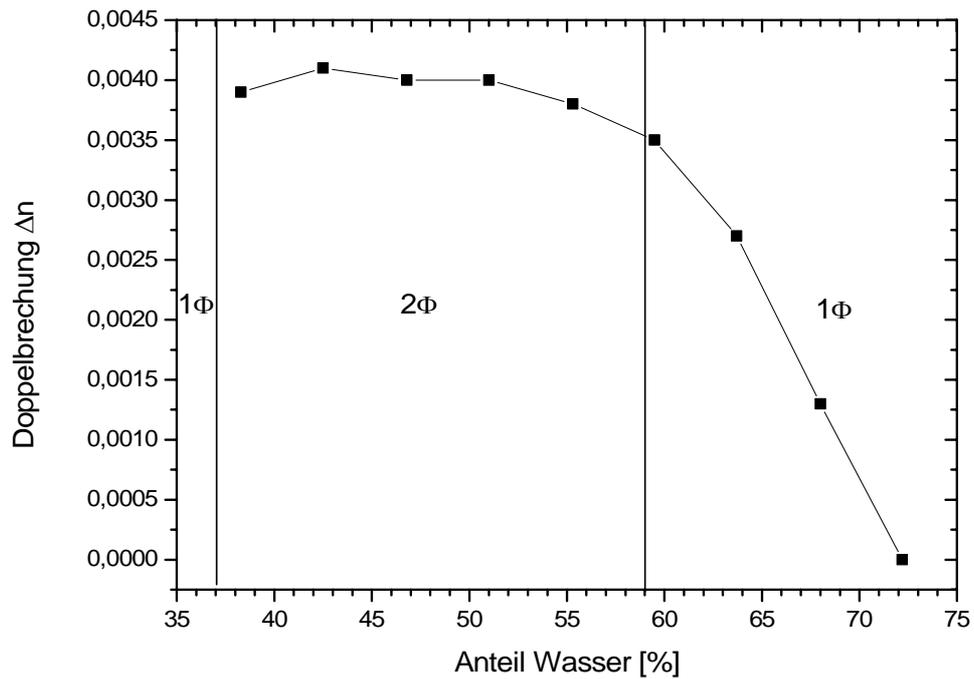


Abb. 50: Doppelbrechung der lamellaren Phasen im tertiären System 15 Gew.-% SDS, Wasser, Hexanol

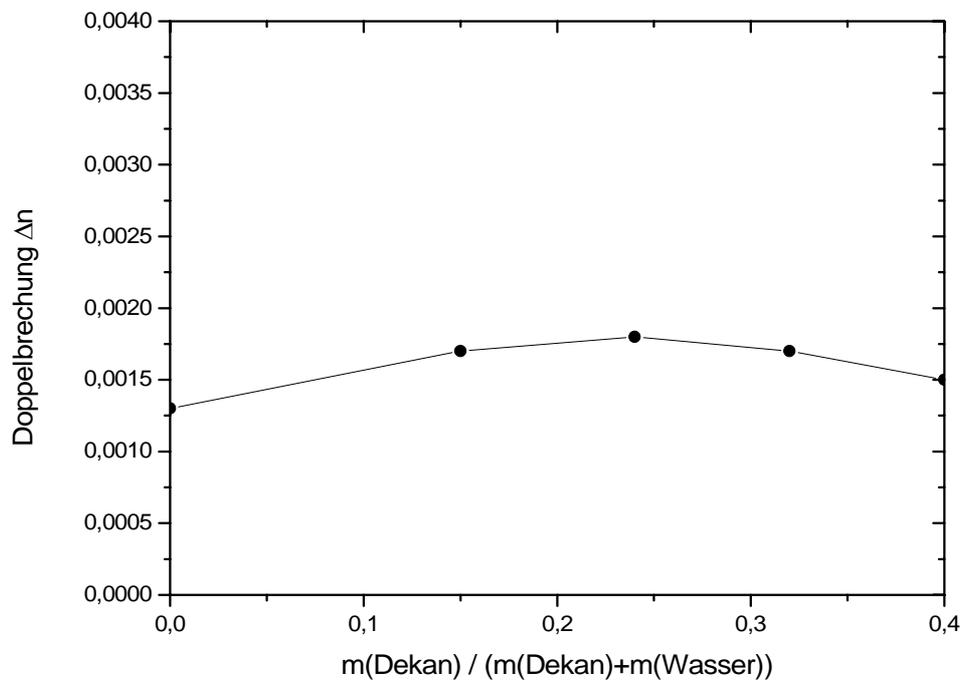


Abb. 51: Doppelbrechungsverlauf von L_{α} -Phasen beim Schnitt durch das quaternäre Phasendiagramm Wasser, 15 % SDS, 17 % Hexanol und Dekan

Hohe Doppelbrechung bedeutet einen hohen Wert des Packungsparameters. Hohe Ordnungen bedeuten perfekte Phasen die leicht fließen, mit einem Packungsparameter von ungefähr Eins. Es ist deshalb interessant, dass bei dem in Abb. 52 untersuchten System tatsächlich ein linearer Zusammenhang zwischen Abnahme der Doppelbrechung und dem zunehmenden Speichermodul besteht. Im Gegensatz zur Dekanzugabe wird hier das erwartete Verhalten gefunden.

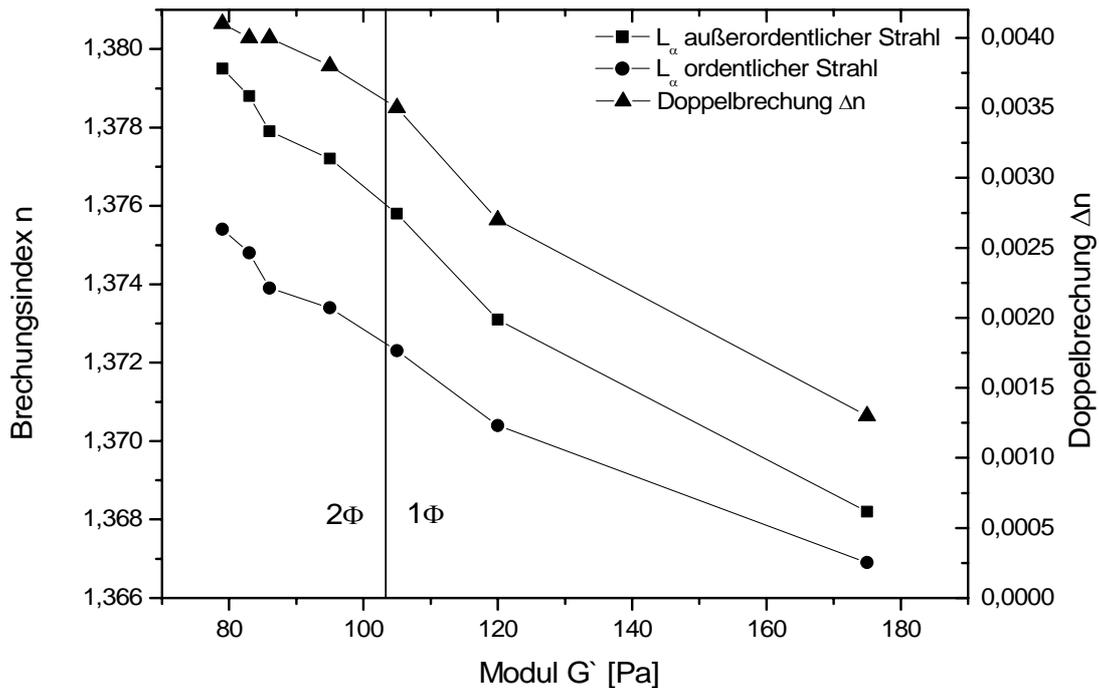


Abb. 52: Brechungsindices und Doppelbrechungen in Abhängigkeit vom Modul G' im tertiären System 15 % Gew.-SDS, Wasser, Hexanol; zwischen 42 und 68 % Wasseranteil; 1 % Deformation, 1 Hz, $T = 25^\circ\text{C}$

In Abb. 53 wurden die Brechungsindices im Zweiphasengebiet nahe dem Konodenverlauf gemessen. Wie zu erwarten bleiben Brechungsindex und Doppelbrechung nahezu konstant.

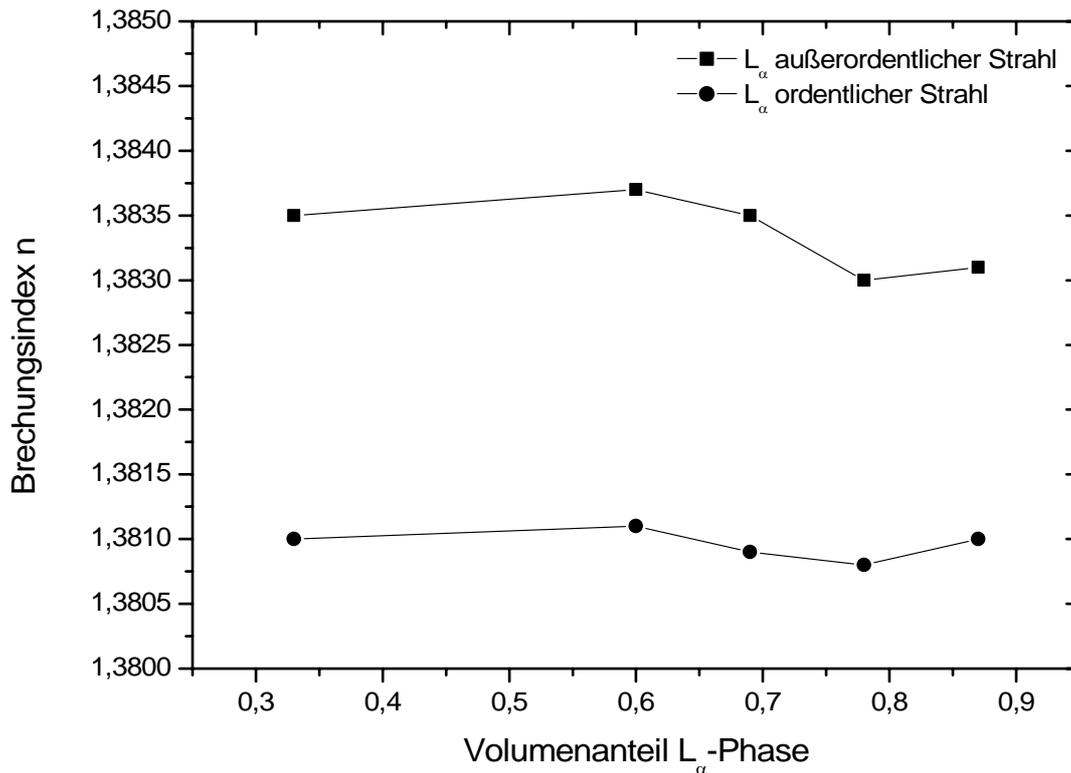


Abb. 53: Brechungsindices im Zweiphasengebiet isotrop / lamellar bei 15 Gew.-% SDS, Wasser, Hexanol / Dekan 1:1

Der Brechungsindex des außerordentlichen Strahls ist in allen Fällen größer als der des ordentlichen Strahls, d.h. die Doppelbrechung ist negativ. Als wesentliches Ergebnis der hier gezeigten Messungen ist folgendes herauszustellen. Bei der L_α -Phase mit 15 % SDS im Vierkomponentensystem ist die Doppelbrechung am Rand der L_3 -Phase am höchsten und erreicht im Mittel den Wert 0,004.

5.5. Kontaktwinkelmessungen

Zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Glasoberflächen im Zweiphasengebiet isotrop / lamellar wurde versucht, Kontaktwinkelmessungen durchzuführen. Die Grenzflächenspannungen gegen Luft wurden exemplarisch an einer Lösung mit 15 Gew.-% SDS Probe, 49 % Wasser und jeweils 18 % Hexanol und Dekan durchgeführt. Es zeigte sich, dass die L_3 -Phase deutlich besser auf Glas benetzte ($\langle \theta \rangle = 10,5^\circ$) als die lamellare

($\langle\theta\rangle=26,0^\circ$). Die Grenzflächenspannung der Phasen gegen Luft betrug bei der isotropen Phase im Mittel 29,4 mN/m, bei der lamellaren Phase war sie etwa fünf Prozent kleiner, bei 27,7 mN/m. Die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen lag bei etwa 0,07 mN/m. Letzter Wert war wegen des geringen Dichteunterschieds und der relativ hohen Viskosität der L_α -Phase nicht genau zu ermitteln.

Besonders interessant ist aber, dass die lamellare Phase spreitet, wenn ein Tropfen von ihr auf die in L_3 -Phase getauchte Oberfläche gegeben wird. Dieser Prozess dauert aber wegen der hohen Viskosität etwa eine Stunde.

5.6. Salzeinfluss auf das quaternäre SDS-System

Wie in Abb. 54 ersichtlich, führt eine schrittweise Zugabe von Salz zu einer Erhöhung des isotropen Anteils in der Probe. Ausgangspunkt vor Salzzugabe war in diesem Beispiel eine Probe mit 15 Gew.-% SDS und Hexanol / Dekan 1:1 nahe der Grenze zum lamellaren Einphasengebiet. Schon etwa 0,5 Gew.-% NaCl reichte aus, um von dieser Phasengrenze an das andere Ende der Konode zu gelangen. Der Volumenbruch verändert sich hierbei linear proportional zur Zugabe vom Salz. Damit verschiebt in diesem Gebiet jede Zugabe von 0,05 % NaCl das Zweiphasengebiet um 1 % in Richtung des wasserreichen Gebietes.

Auch im lamellaren Einphasengebiet lässt sich dieser Salzeinfluss feststellen. So genügt bei einer sehr viskosen lamellaren Probe mit 15 % SDS, 52 % Wasser und Hexanol / Dekan 1:1 schon 0,2 % NaCl, um zweiphasig und viel weniger viskos zu werden. Damit hat diese Probe sowohl Phaseneigenschaften als auch das rheologische Verhalten wie eine Probe mit der Zusammensetzung 15 % SDS, 48 % Wasser, 18,5 % Hexanol und 18,5 % Dekan.

Der Salzeinfluss von Na_2SO_4 ist im Vergleich zu dem von NaCl etwas geringer (Betrachtung der zugegebenen Molaritäten). Die Kalziumsalze wirken bei der Phasenverschiebung dagegen mehr als doppelt so stark.

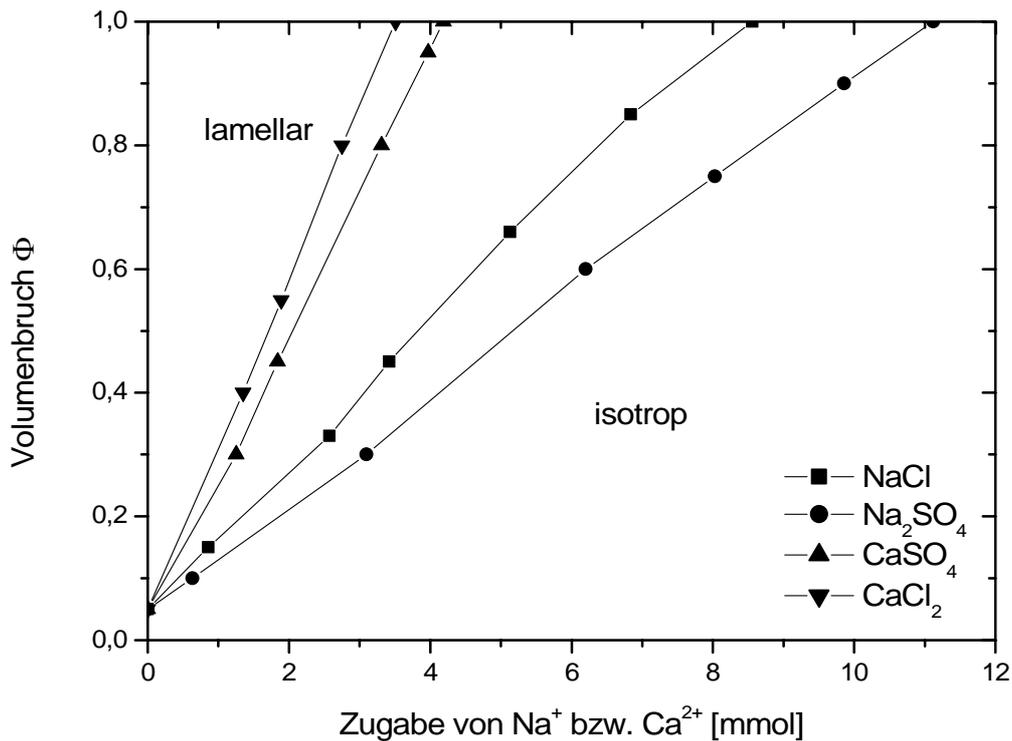


Abb. 54: Salzeinfluss einer 10 g Probe mit 15 Gew.-% SDS, 49 % Wasser, 18 % Hexanol und 18 % Dekan

Die Phasenverschiebung durch Salz wurde auch in der Literatur in einigen Arbeiten in Systemen mit anionischem Tensid, Alkohol und Salz erkannt.^(127, 128, 129, 130) Dort finden sich auch Untersuchungen in SDS-Systemen, die sich auf den Einfluss von Salzen fokussieren und obige Ergebnisse bestätigen. So findet man für das System SDS / Wasser / Pentanol, dass durch Salzzugabe der Umfang der isotropen Phase abnimmt und gleichzeitig die Lamellen zunehmen. So kann durch Hinzufügung des Salzes, die Lamellenphase soweit in die wasserreiche Region verlängert werden, dass sie sogar bei Wassergehalten auftreten, die 95 % übersteigen. So ist es möglich, sehr dünne L_{α} -Phasen herzustellen, die dann schwach doppelbrechend und stark streuend sind.

Der Grund dieser Phasenverschiebung ist in den elektrostatischen Interaktionen der freien Ionen im Wasser zwischen den Lamellen zu sehen. Dies führt eher zu gequollenen Lamellenphasen im Gegensatz zu mizellaren Phasen ohne den Einfluss von Salz.

5.7. Temperatureinfluss auf das quaternäre SDS-System

Das Phasenverhalten in Abhängigkeit von der Temperatur wurde im Zweiphasengebiet isotrop / lamellar untersucht. Dabei war festzustellen, dass mit steigender Temperatur der Volumenanteil der lamellaren Phase anstieg. Bei Erhöhung der Temperatur um 1 K stieg der Anteil der L_α -Phase um fast 0,5 % an. Diese Abhängigkeit verlief annähernd linear (vgl. Abb. 55).

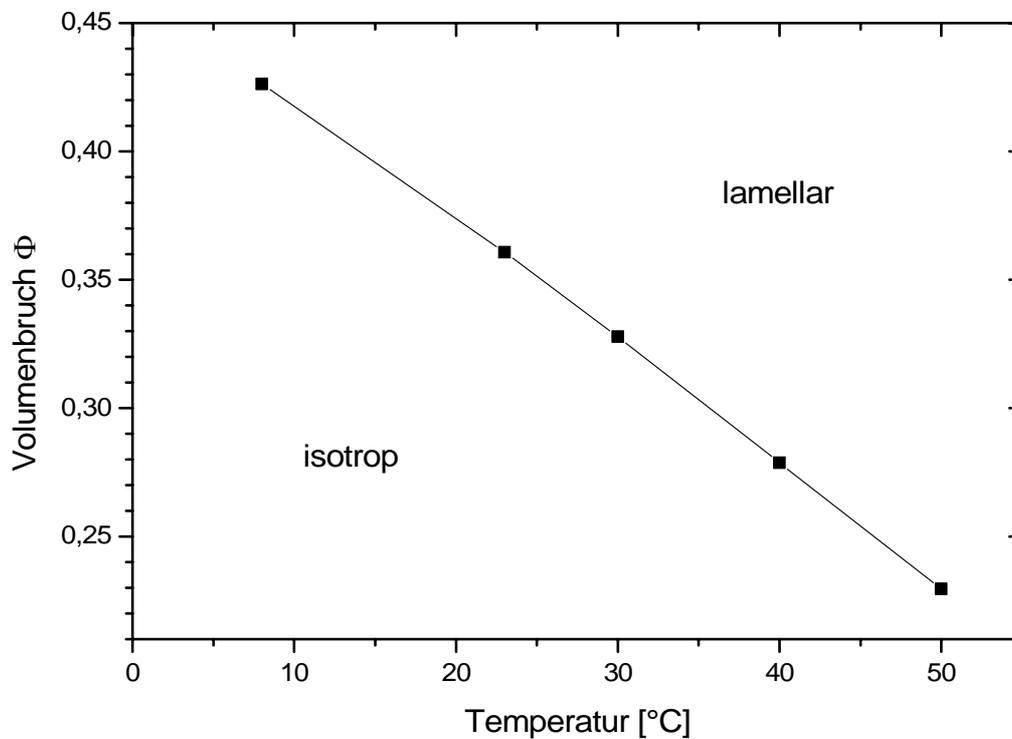


Abb. 55: Volumenbruch in Abhängigkeit von der Temperatur; 15 Gew.-% SDS, 45 % Wasser, 20 % Hexanol, 20 % Dekan

Durch Temperatursteigerung verschob sich das gesamte Zweiphasengebiet in den wasserärmeren Bereich des Phasendiagramms. Das isotrope Einphasengebiet im wasserreichen Gebiet wurde dabei etwas ausgedehnt.

Ähnliche Temperatureffekte in SDS-Systemen wurden bereits in der Literatur vereinzelt beschrieben.⁽¹³¹⁾

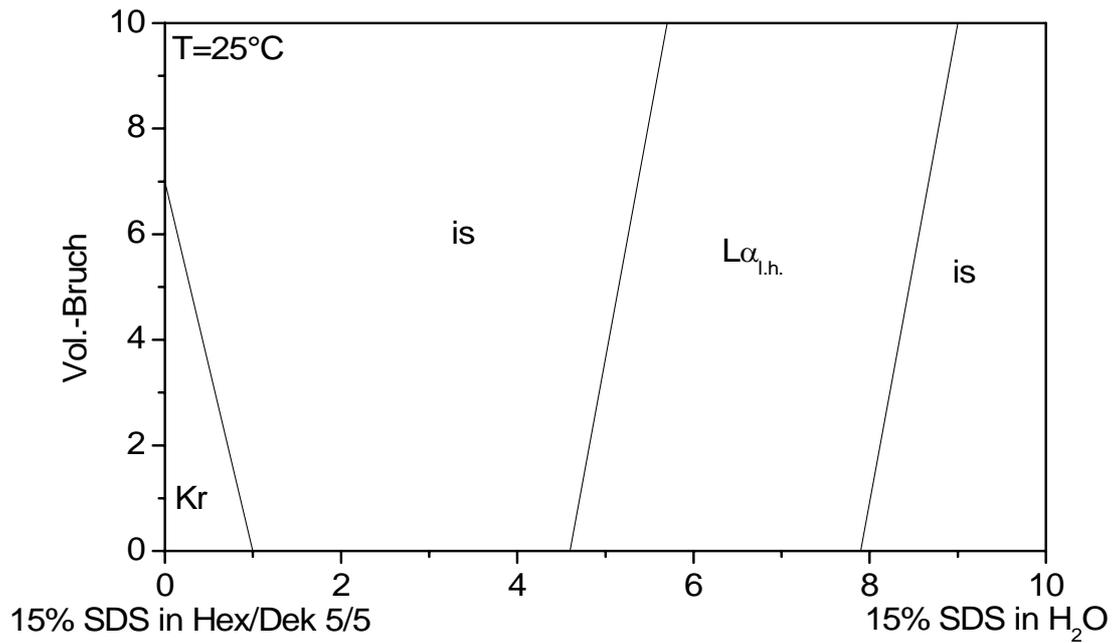


Abb. 56: Phasenquerschnitt des Systems 15 Gew.-% SDS, Wasser, Hexanol/Dekan 1:1 bei 25 °C

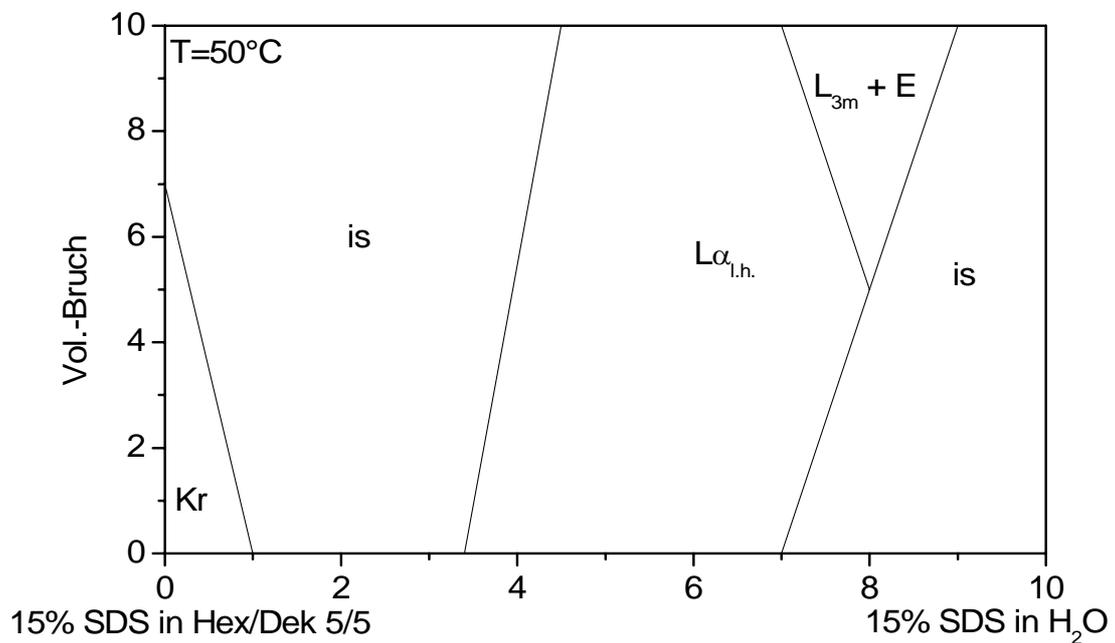


Abb. 57: Phasenquerschnitt des Systems 15 Gew.-% SDS, Wasser, Hexanol/Dekan 1:1 bei 50 °C

6. PHASENSYSTEME MIT KDS ALS TENSID

Erdalkalimetalldodecylsulfate sind schwerlöslich und daher leicht z.B. aus einer SDS-Lösung auszufällen. ⁽¹³²⁾ Dieser Effekt wird z.B. in der Genetik bei der Analyse von Proteinen ausgenutzt. Normalerweise können Proteine durch SDS-Polyacrylamidgelelektrophorese untersucht werden. Doch oft sind dafür die Konzentrationen zu klein. So sind z.B. kontraktile Proteine die zahlreichsten Bestandteile des skelettartigen Muskels, doch einige ihrer Iso-Verbindungen sind nur in sehr kleinen Spuren vorhanden. In SDS gelöste Proteine in nanomolaren Lösungen werden durch KCl Zugabe durch den entstehenden Kaliumdodecylsulfat (KDS) Niederschlag konzentriert. Daher ist die Methode ein leistungsfähiges Werkzeug, um Proteine (z.B. auch DNA-Proteine) in hoch verdünnten Lösungen zu isolieren. ^(133, 134)

KDS wurde aus chemischen Aspekten wie cmc, Phasenverhalten, etc. nur in wenigen Arbeiten untersucht. ^(135, 136)

KDS erhält man aus einer äquimolaren wässrigen Mischung aus SDS und KCl. Die Lösung wird bei 60 °C einige Stunden gerührt, dann langsam bis auf 30 °C abgekühlt. Es entsteht ein weißer kristalliner Niederschlag, der mit Wasser noch einige Male gewaschen wird. Anschließend wird mittels Chloridnachweis die Reinheit geprüft und im Hochvakuum das KDS getrocknet. KDS hat seinen Krafftunkt bei etwa 30 °C, ist also im Gegensatz zu SDS bei Raumtemperatur in Wasser unlöslich. Durch Zugabe von z.B. Hexanol kann dieser jedoch herabgesetzt werden, was eine vergleichbare Probenpräparation wie bei SDS möglich macht.

KDS sollte nun hinsichtlich seines Phasenverhaltens in tertiären und v.a. quaternären Systemen untersucht werden. Dies war von Interesse, um den Einfluss eines anderen einwertigen Gegenions auf die Fokalkegelbildung zu untersuchen. Abb. 58 und Abb. 59 zeigen Phasenvolumenschnitte, die die wesentlichen Elemente des Phasenverhaltens von KDS verdeutlichen. Bei Zugabe von Oktanol findet man eine hochquellende lamellare Phase, die nicht von einer L₃-Phase eingegrenzt wird.

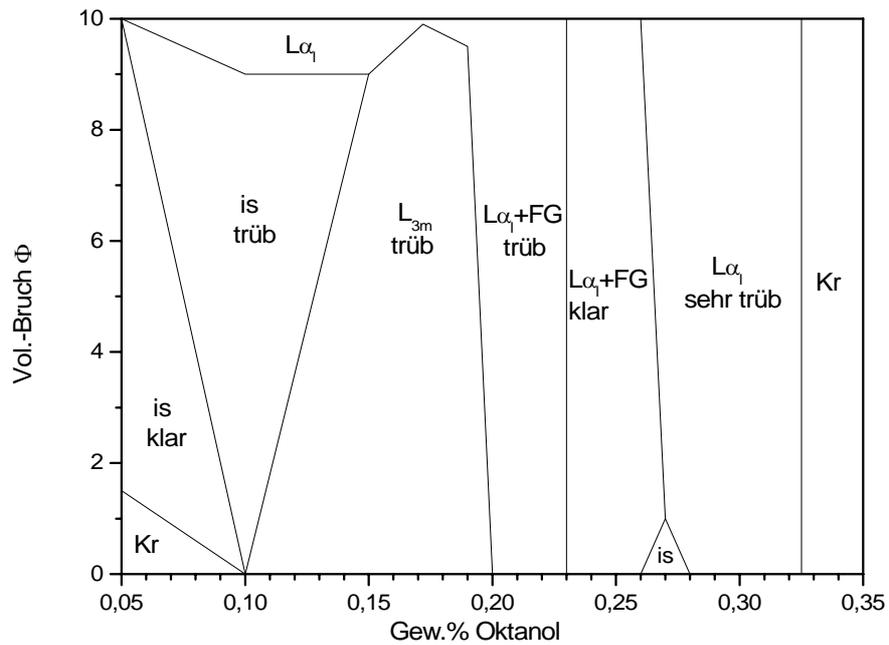


Abb. 58: Phasenvolumina in Abhängigkeit vom Oktanolgehalt am Beispiel einer 1,5%igen KDS-Lösung bei 25 °C

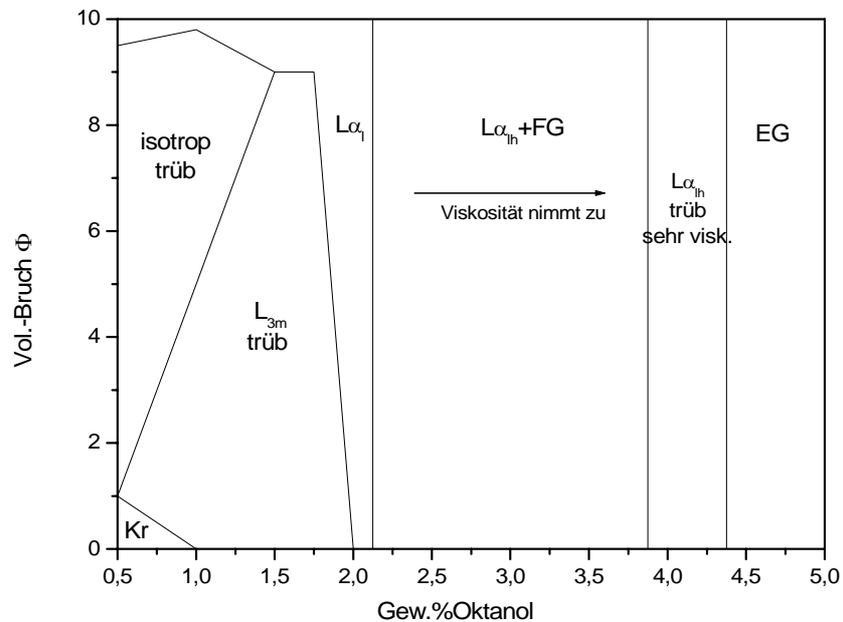


Abb. 59: Volumenbruch in Abhängigkeit vom Oktanolgehalt einer 2%igen KDS-Lösung bei 25 °C

Ähnlich wie im SDS-System findet man im tertiären System Wasser, Hexanol und 15 Gew.-% KDS bei einem Hexanolanteil zwischen 24 und 51 % ein Zweiphasengebiet, bestehend aus einer unteren isotropen und einer darüber stehenden lamellaren Phase. Bei Zugabe von Dekan verschmälert sich dieses Gebiet wieder vergleichbar wie im quaternären SDS-Tensidsystem.

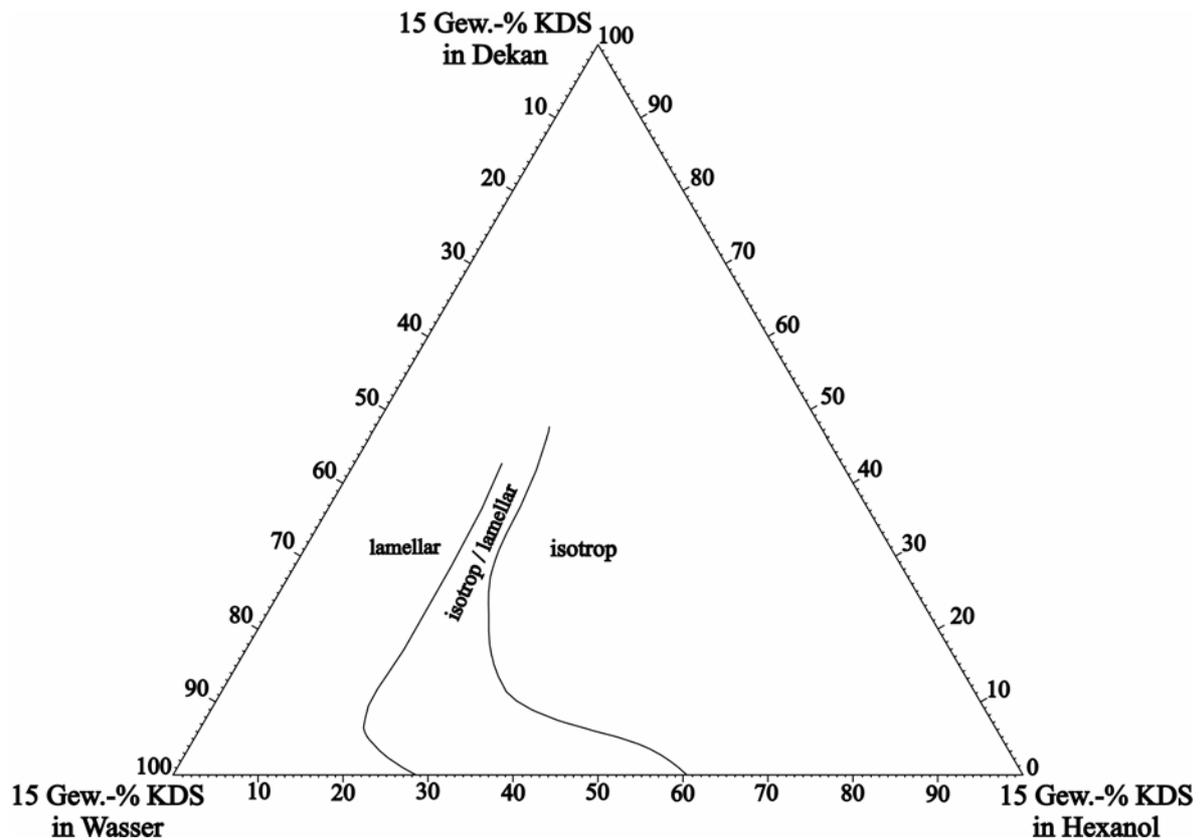


Abb. 60: Zweiphasengebiet isotrop / lamellar im quaternären System 15 Gew.-% KDS / Wasser / Hexanol / Dekan bei 25 °C bei niedrigen und mittleren Konzentrationen an Dekan

7. SCHRITTE DER ENTSTEHUNG VON PARABOLISCHEN FOKALKEGELMUSTERN

7.1. Probenpräparation für die Mikroskopie

Zur Aufnahme der Proben für das Mikroskop wurden ca. 3 cm lang geschnittene rechteckförmige Kapillaren – im folgenden Microslides genannt – der Firma CAMLAB (UK) verwendet. Als besonders geeignet erwiesen sich dabei Probenraumdicken von 0,05 bis 0,4 mm. Die Kapillarstücke wurden in ca. 1-2 cm mit Phasen gefüllte Glasgefäße gestellt. Die Füllung erfolgte durch Kapillarkräfte. Die schnelle Abdichtung der Röhrchen gelang mit geeignetem Material (z.B. Seal-Ease Tube Sealer and Holder von BECTON DICKINSON AND COMPANY, NJ). Zur nahezu vollständigen Verhinderung der Diffusion der Volumenphase aus dem Röhrchen heraus wurde je nach Bedarf Nagellack verwendet.

7.2. I. Zustand der Proben: Doppelbrechung

Im Einphasengebiet der lamellaren Phase wird das typische Texturverhalten einer L_{cl} -Phase gefunden (vgl. Abb. 61). Die Proben erscheinen schwach doppelbrechend mit helleren und dunkleren Stellen.

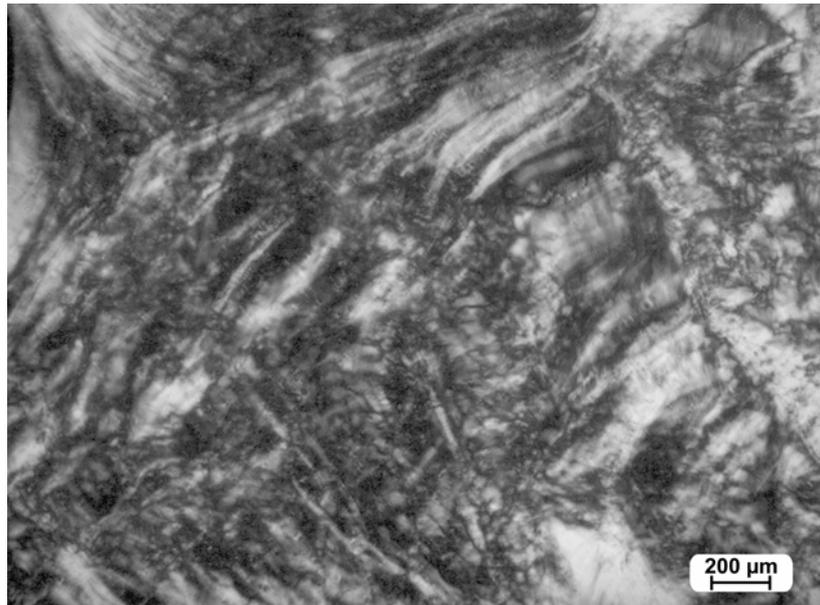


Abb. 61: Textur einer einphasig lamellaren Probe

Proben aus dem Zweiphasengebiet isotrop / lamellar mit überwiegend lamellarem Anteil erscheinen unmittelbar nach dem Verschießen der Microslides zunächst auch stark doppelbrechend (vgl. Abb. 62). Hier findet man L_{α} -Phasen in Form von Netzwerk- und polygonalen Strukturen und auch oily streaks (bereits eine Form von Fokalkegeln). In Systemen mit höherem Anteil an isotroper Phase lassen sich auch lamellare Tröpfchen erkennen.

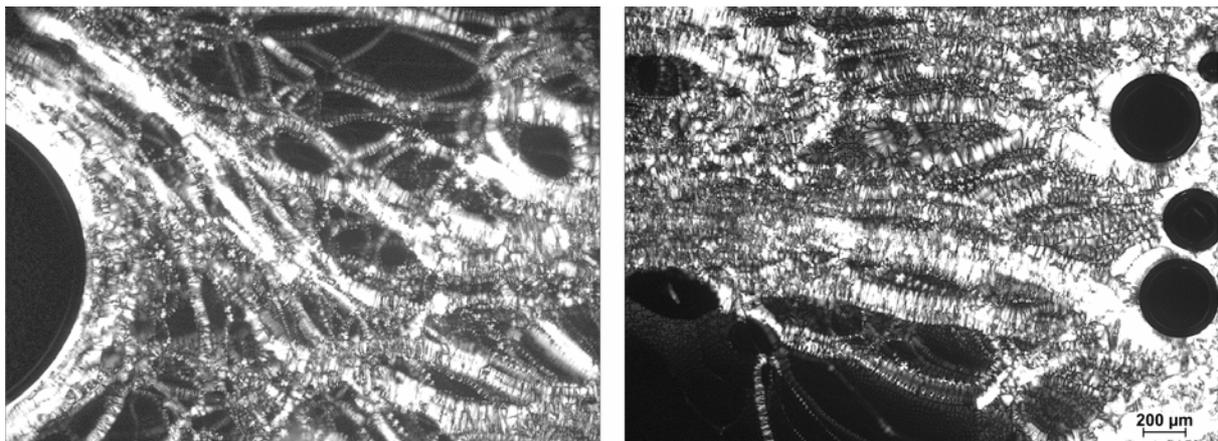


Abb. 62: Doppelbrechende Strukturen im Microslide direkt nach der Probenpräparation vor Beginn der Pseudoisotropiebildung

7.3. II. Zustand der Proben: Pseudoisotropie

Die Texturmuster aus einphasig lamellaren Phasen bleiben bis zur Austrocknung der Proben zeitlich unverändert. Es wird keine perfekte lamellare Ordnung erreicht, die zu einer Pseudoisotropie führt.

Nur wenn man Proben aus dem Koexistenzbereich L_3 / L_α nimmt, entwickelt sich mit der Zeit Pseudoisotropie. Je nach Microslidedicke ordnen sich dabei die Lamellen unterschiedlich schnell. Die doppelbrechenden Texturen lösen sich auf, indem sie sich ineinander schieben oder zusammenziehen. Die Bewegungen im Microslide sind zu diesem Zeitpunkt sehr hoch. Zum Teil sind isotrope Tröpfchen an dem Ineinanderschieben der oily streaks beteiligt. Die Proben erscheinen dann pseudoisotrop (vgl. Abb. 63).

Dieser Ordnungsvorgang des Systems ist die Grundvoraussetzung für die Entstehung parabolischer Fokalkegel. Es wurde bei allen Untersuchungen in der Arbeit in keinem einphasig lamellaren System Fokalkegelbildung beobachtet. Für die Bildung von Pseudoisotropie und damit auch der Texturentstehung sind Proben nötig, die mindestens die Phasenzusammensetzung an der Grenze zum Zweiphasengebiet besitzen. Es ist also immer ein isotroper Phasenanteil notwendig. Nähere Betrachtungen gibt Kapitel 8.2.

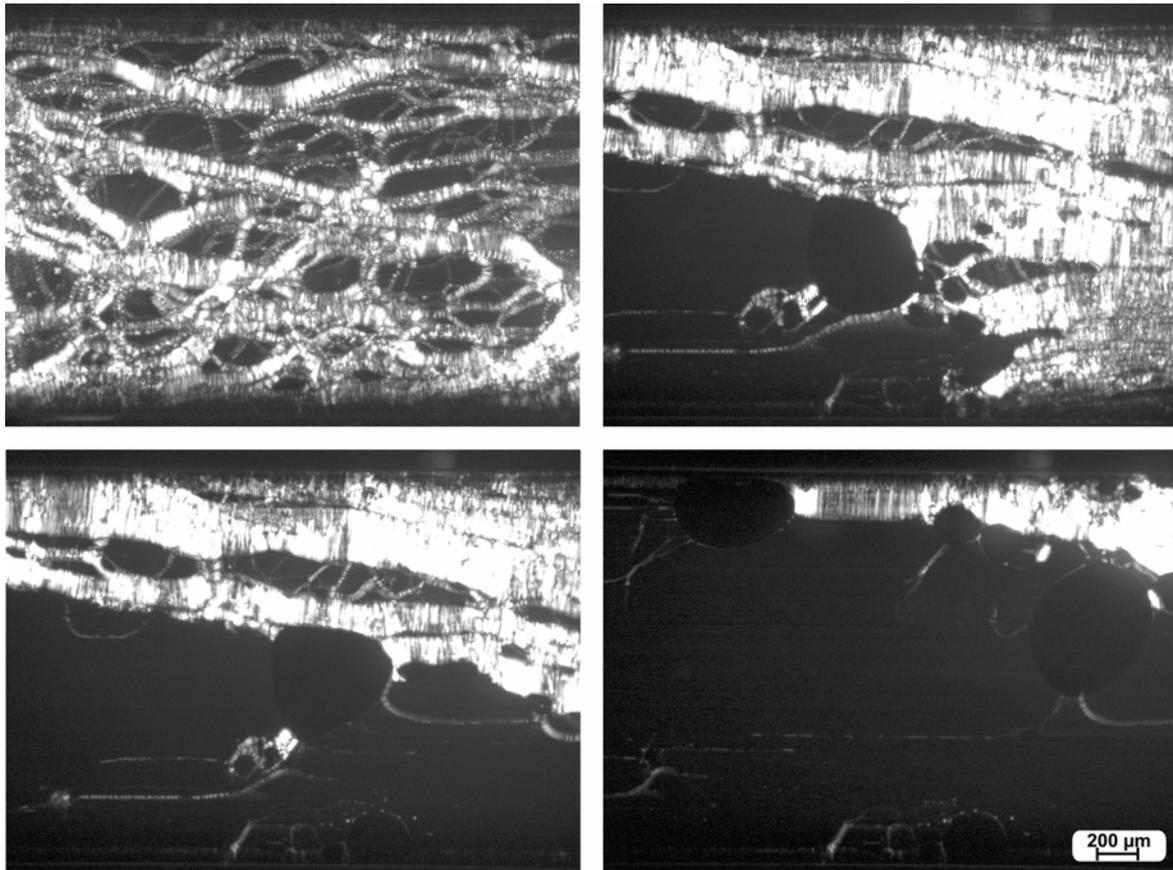


Abb. 63: Entwicklung der Pseudoisotropie aus der doppelbrechenden lamellaren Textur einer zweiphasigen Probe (direkt nach Probenpräparation, nach 30 min, nach 40 min, nach 60 min; 0,2 mm Microslide; 15 Gew.-% SDS, 49 % Wasser, 18 % Hexanol, 18 % Dekan)

Die Pseudoisotropiebildung ging bei Kapillaren mit 0,05 mm und 0,1 mm Dicke bei Raumtemperatur in nur maximal zehn Minuten vonstatten. Bei Kapillaren mit größeren Schichtdicken konnte sich dies auch über einen Tag ausdehnen. Die durchschnittliche Zeit wuchs exponentiell mit der Microslidedicke (vgl. Abb. 64).

Die Pseudoisotropie lässt sich auch durch die Qualität des Verschließens der Microslides beeinflussen. Je weniger gut sie verschlossen werden, desto schneller werden die Proben pseudoisotrop. Dies kann beschleunigt werden bis zu dem Extrem, dass die Kapillaren gar nicht mehr abgedichtet werden, was aber wiederum zu großen Verdunstungseffekten führt, welche die Bildung von hoch geordneten Fokalkegelfeldern verhindert.

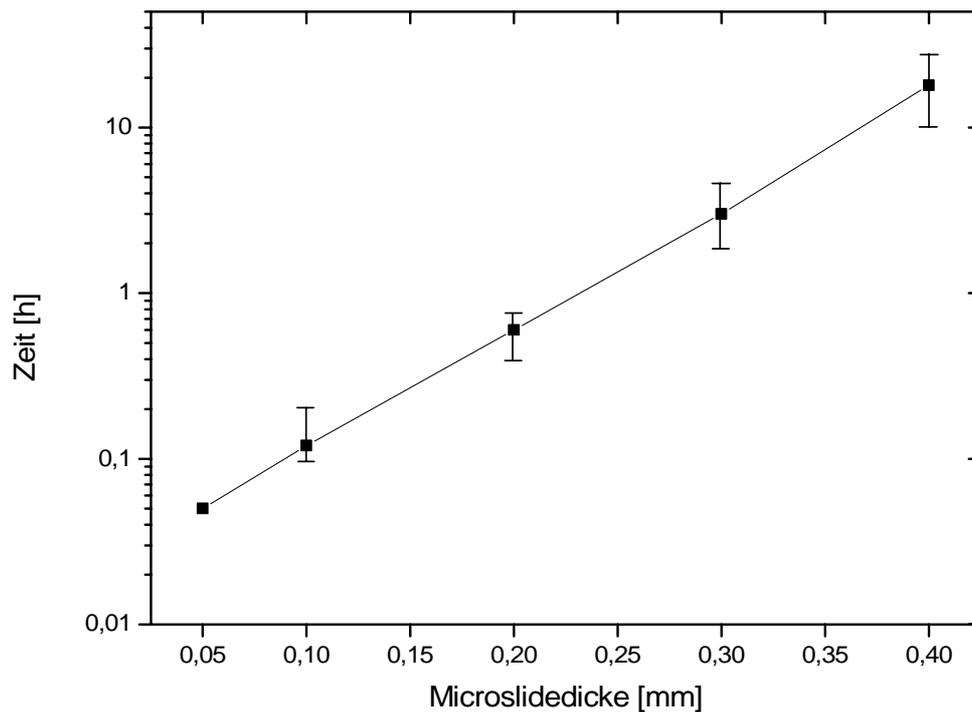


Abb. 64: Mittlere zeitliche Entwicklung der Pseudoisotropie bei unterschiedlichen Microslidedicken (15 Gew.-% SDS, 49 % Wasser, 18 % Hexanol, 18 % Dekan)

7.4. III. Zustand der Proben: Nebelbildung

Die parabolischen Fokalkegel entstehen aus den vollständig geordneten lamellaren Phasen heraus. Unter dem Polarisationsmikroskop erscheint die Probe deshalb im Inneren zunächst völlig dunkel. Wenn die Probe aus der 0°- oder 90°-Richtung herausgedreht wird, bringt die starke Doppelbrechung der orientierten Phase nur den Rand der Probe, wo die Lamellen wegen der Randbedingungen umgebogen sind, unter dem Polarisationsmikroskop zum hellen Aufleuchten. Nur wenn man die Lichtquelle des Mikroskops in voller Intensität einsetzt und die Belichtungszeit der Digitalkamera gegenüber den Bildern in Abb. 63 um etwa den Faktor Zehn vergrößert, erkennt man streifenartige Muster im Bereich der lamellaren Phase, während die Bereiche der isotropen Phase völlig dunkel bleiben. In diese Streifen herein wächst keilförmig vom verschlossenen Ende der Probe innerhalb von Stunden oder Tagen eine nebelartige Fahne in die Volumenphase hinein. In ihr sind bereits Strukturen geordneter

Fokalkegel sichtbar. Diese Muster lassen sich in der Höhe sehr genau fokussieren. Die Untersuchungen beweisen, dass die Zellen stets in der Mitte zwischen Ober- und Unterseite des Microslides auftreten.

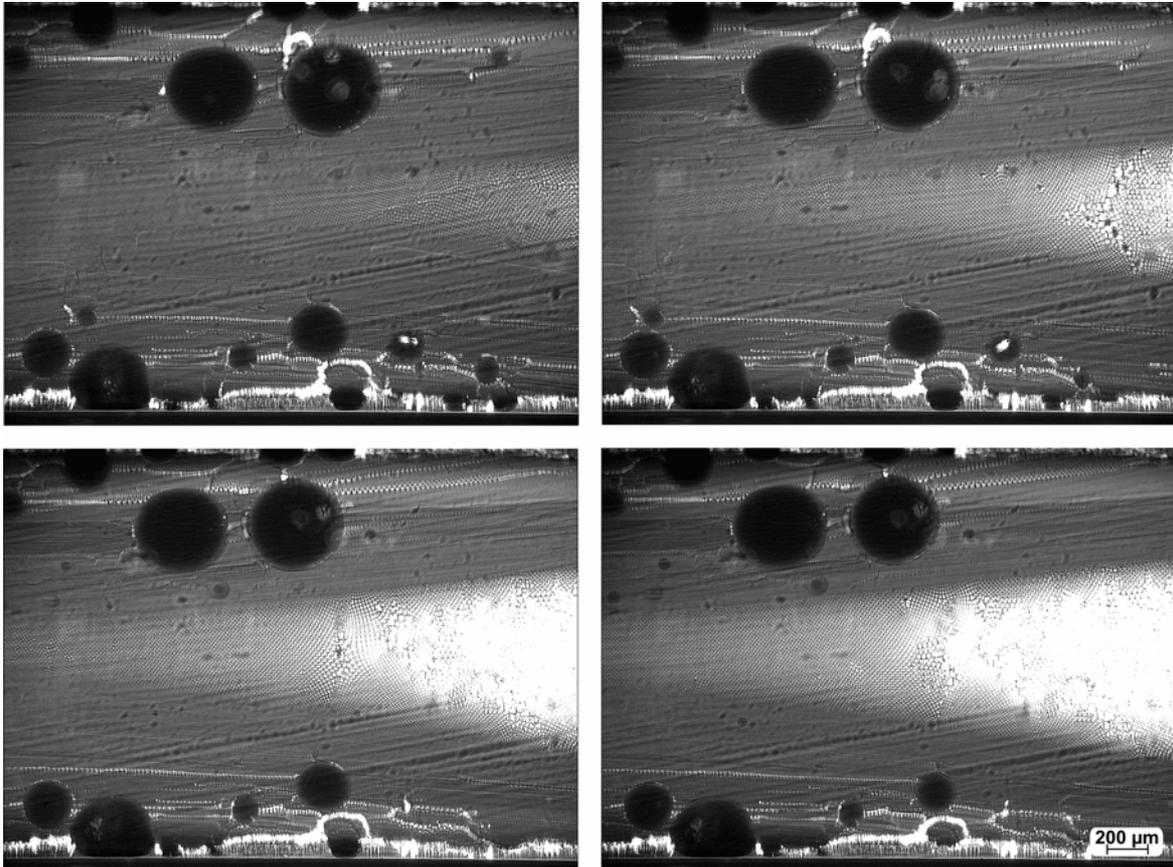


Abb. 65: Beginnende Entstehung der Nebelfahne nach Entwicklung der Pseudoisotropie (Intervall: 30 min; 0,2 mm Microslide; Belichtungszeit: 2 sec)

Das Wachstum der Fokalkegel begann grundsätzlich, sobald an den verschlossenen Microslideenden die Phase pseudoisotrop geworden ist. In Proben, in denen die Pseudoisotropiebildung erst sehr spät einsetzte, verzögerte sich die anschließende Nebelbildung im Extremfall sogar um mehrere Tage.

Abb. 65 verdeutlicht noch einen interessanten Zusammenhang. Während die mit isotroper Phase gefüllten Bläschen bei voller Licht- und Kameraintensität noch völlig schwarz erscheinen, sind die Gebiete mit orientierter lamellarer Phase dann bereits deutlich erhellt. Die darin sichtbaren Streifen zeigen Strukturen der Glasoberflächen. Die Resthelligkeit stammt von Depolarisationseffekten der orientierten Phase. Diese Effekte und die Streifenabbildungen begrenzen normalerweise die Möglichkeiten der Polarisationsmikroskopie. Nur mit der hohen Qualität der verwendeten Mikroskopobjektive

war es möglich, in die Grenzen der optischen Auflösung bei lamellaren Phasen vorzustoßen. Tatsächlich ist es möglich, mit dem Depolarisationseffekt die Gebiete mit hochgeordnete L_α -Phase von Einphasenregionen klar zu unterscheiden, ohne dass der Objektträger dabei gekippt werden muss.

7.4.1. Betrachtungen der Nebelgrenzen und Ausbreitungsrichtungen

Bei Fokussierung auf den Nebelstreifen erkennt man, dass er aus zur Fließrichtung hin geordneten parabolischen Fokalkegeln besteht. Zum Rand hin werden die Muster diffus und der optische Kontrast nimmt dort hin kontinuierlich bis zum vollständigen Verschwinden ab (vgl. Abb. 66).

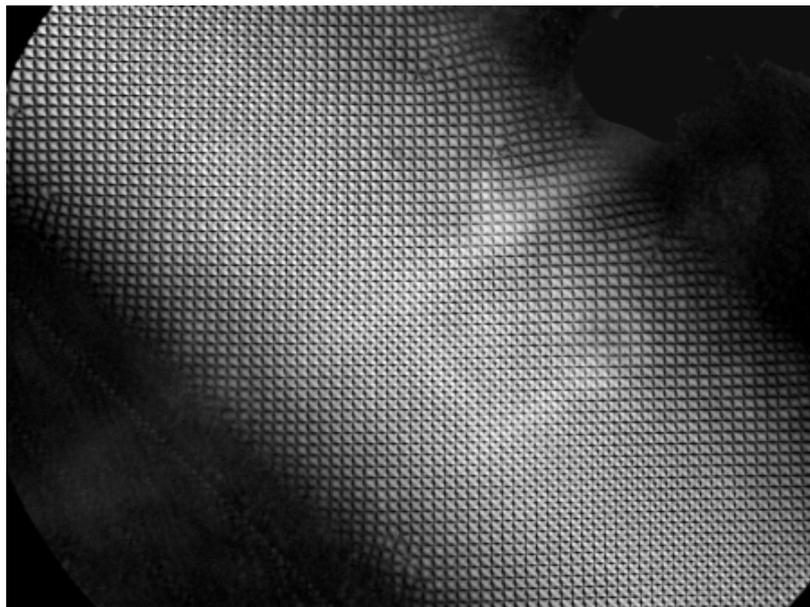


Abb. 66: „Nebelstreifen“, früher Zustand parabolischer Fokalkegel, Fließrichtung 45° zur Bildachse, Polarisator-Analysator in Richtung Bildachse

Das gesamte Muster der parabolischen Fokalkegel fließt in allen Fällen kontinuierlich in Richtung der Küvettenlängsachse, allerdings entgegen der Nebelausbreitungsrichtung, also Richtung dem verschlossenen Ende der Probe (vgl. Abb. 67). Die in unterschiedlich großen Raumbereichen „kristallin“ geordneten Muster zeigen dabei immer die gleiche Orientierung zur Fließrichtung, d.h. auch zur Küvettenlängsachse. Es sieht oft so aus, als würde das Muster

wie auf einem Stück Papier fixiert am Beobachter vorbei gezogen. Außerhalb des Nebels sind diffuse Texturen zu erkennen, die ebenfalls Richtung dem verschlossenen Ende des Microslides sich bewegen. Das Breitenwachstum der Fahne geschieht durch Wachstum der Fokalkegelquadrate und durch seitliche Bildung neuer Fokalkegel.

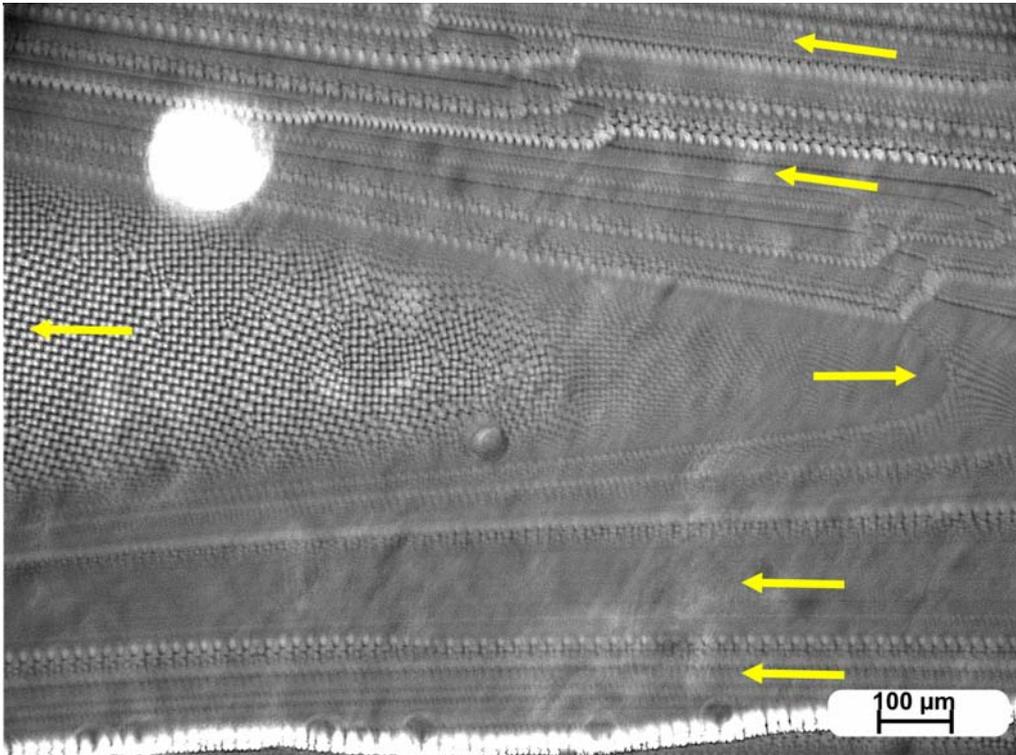


Abb. 67: Fließrichtungen von Nebelspitze und den Texturen außerhalb der Fokalkegelbereiche (Belichtungszeit: 2 sec)

Die parabolischen Fokalkegel sind an der Nebelspitze und an den Rändern zunächst völlig diffus. Aus diesem Bereich erscheinen sie dann bei Nebelwachstum plötzlich klein und schwach ausgeprägt. In Abb. 68 ist der Verlauf von bereits erkennbaren Mustern bis hin zu den pseudoisotropen Stellen mit Depolarisation zu erkennen. In diesem Randbereich wurden Sequenzaufnahmen gemacht, um die dynamischen Vorgänge besser zu verstehen. Das gesamte Muster breitet sich in Abb. 69 mit der Zeit aus. Während dieses Vorgangs werden am Rand immer wieder Zellreihen aus diffusen Bereichen gebildet, so dass die in dieser Abbildung beobachtete Zelle immer weiter im Inneren des Nebels erscheint. Interessant ist, dass die neuen Zellen im Randbereich immer sofort die Größe der benachbarten Zellen besitzen. Die minimale sichtbare Kantenlänge der Einheitszelle betrug mindestens $13 \mu\text{m}$. Die plausible Deutung, dass hier die Qualitätsgrenze der Linsen und Polarisatoren überschritten sei, wird auch hier durch die Beobachtung des dynamischen Verhaltens widerlegt: Bestimmte

Bereiche der diffusen und streifigen Strukturen bewegen sich wie die Muster der parabolischen Fokalkegel in Längsrichtung der Microslides. Die Geschwindigkeit ist dabei aber etwa um eine ganze Größenordnung höher als bei den geordneten Mustern. Man findet sogar, dass sich klar ausgebildete Streifen mit diffuser Struktur im Randbereich der Proben in die entgegengesetzte Richtung bewegen wie die direkt daneben im Bereich der Probenmitte ganz langsam fließenden Fokalkegelmuster.

Es wurde erwartet, dass ein Übergang von den diffusen, streifigen Strukturen zu geordneten parabolischen Fokalkegeln nachgewiesen werden könnte. Bei den Messungen blieb das Verhalten an den untersuchten ortsfesten Punkten jedoch stationär erhalten. Die diffusen Strukturen scheinen zu Bereichen mit parabolischen Fokalkegeln hin- oder wegzufließen und somit zur Entwicklung der parabolischen Fokalkegel beizutragen.

Es ist hervorzuheben, dass die diffusen dynamischen Strukturen nicht fokussierbar sind. Im Gegensatz zu den parabolischen Fokalkegeln wird ihr Aussehen durch Höhenverstellung des Objektives nicht beeinflusst.

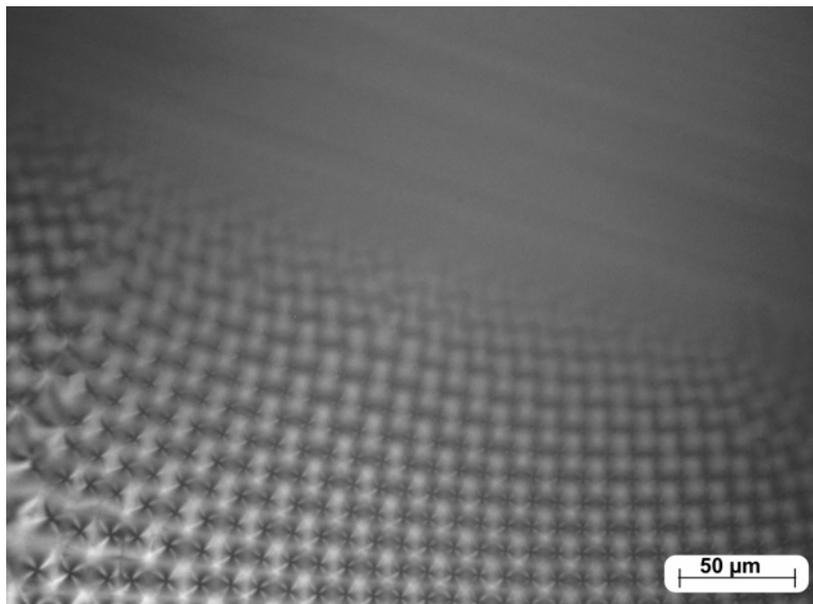


Abb. 68: Entwicklung parabolischer Fokalkegel am Nebelrand (Belichtungszeit: 2 sec)

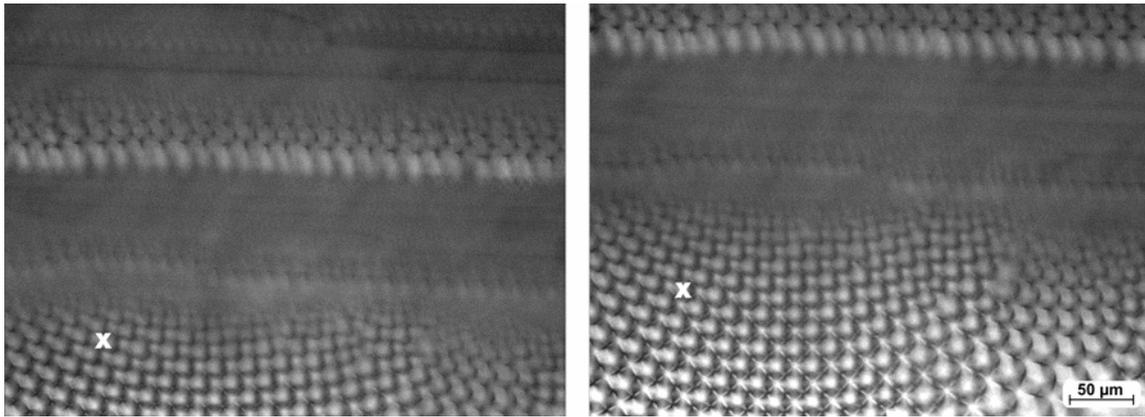


Abb. 69: Fokalkegelentstehung am Nebelrand; Bildung neuer Fokalkegelreihen aus den diffusen Bereichen am Rande des Nebels im Zeitintervall von 200 Minuten

7.4.2. Geschwindigkeit der Nebelbildung

Die Geschwindigkeit, mit der die gesamte Nebelstruktur in die Probe hinein wandert ist zunächst konstant. Auch die Breitenzunahme verläuft erst stetig (vgl. Abb. 70).

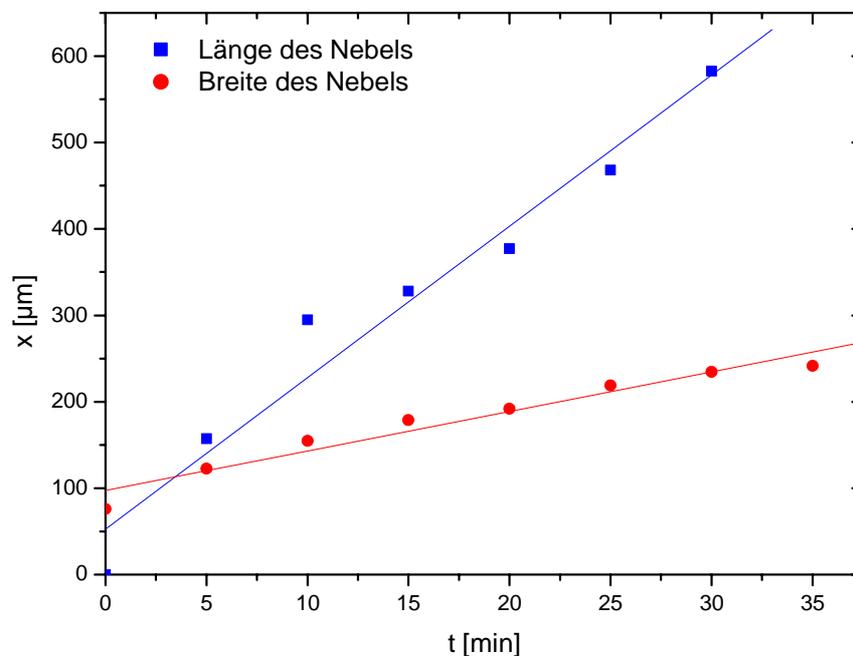


Abb. 70: Beispiel eines typischen Anfangsverlaufs der Nebelbildung ab Beginn der Beobachtungszeit $t=0$; (Microslidedicke 0,1 mm, Probenzusammensetzung: 15 Gew.-% SDS, 49 % Wasser, 18 % 1-Hexanol, 18 % Dekan; Linien: linearer Fit)

Im weiteren Verlauf ist zu erkennen, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit sinkt, je größer und breiter die Nebelfahne wird. Da die Ausbreitung in der Breite sehr schnell durch die Abgrenzungen des Microslides begrenzt wird, ist die Ausbreitung in dieser Richtung schneller beendet. Die Längenzunahme kann begrenzt werden z.B. durch einen zweiten Fokalkegelnebel, der von der Gegenseite aus heran wächst. Vielfach kam es vor, dass doppelbrechende Texturen nicht pseudoisotrop geworden sind. Kamen solche Strukturen in die Ausbreitungslinie einer Nebelfahne wurde die Wachstumsgeschwindigkeit jedoch erheblich gestört. Isotrope Tröpfchen konnten bei dieser Störung ebenfalls oft beobachtet werden.

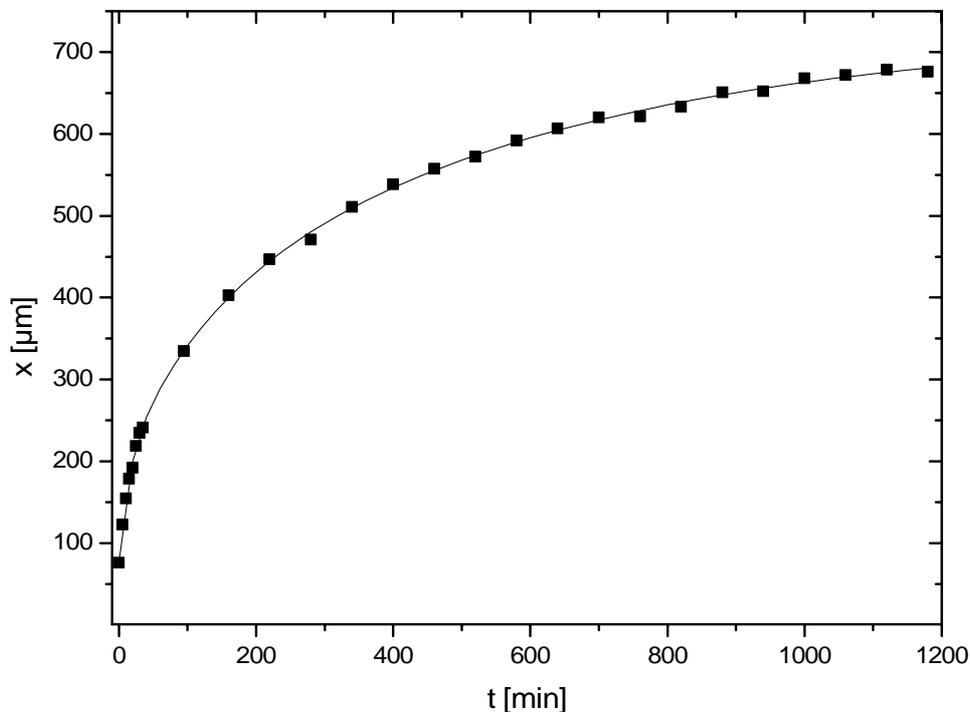


Abb. 71: Beispiel eines typischen Geschwindigkeitsverlaufs der Nebelbildung (Messung der Zunahme der Breite der Nebelfahne; Microslidedicke 0,1 mm, Probenzusammensetzung: 15 Gew.-% SDS, 49 % Wasser, 18 % 1-Hexanol, 18 % Dekan)

Die Nebelbreite im Beispiel in Abb. 71 steigt mit t^α ($\alpha=0,3$). Entsprechend sinkt die Geschwindigkeit des Breitenwachstums mit der Zeit. Die typischen Nebelausbreitungsgeschwindigkeiten für das beginnende Nebelwachstum lagen meist im Bereich von 10 bis 30 $\mu\text{m}/\text{min}$, selten darüber. Auch die Musterbewegungen in den Nebelfahnen hatten diese Geschwindigkeiten. Es wurden aber auch Proben gefunden, wo sich Geschwindigkeiten bis zu

100 $\mu\text{m}/\text{min}$ messen ließen. Ein quantitativer Zusammenhang für das Zeitverhalten bei unterschiedlichen Microslidedicken, z.B. ein Skalierungsexponent, wurde nicht gefunden.

7.4.3. Störstellen in der Nebelgeometrie

Die Musterbewegungen innerhalb des Nebels entgegengesetzt zur Ausbreitungsrichtung kann dazu führen, dass die Muster ineinander übergehen, was zu Störstellen und Faltungen führt. Dadurch geht die Homogenität des Musters kaputt. Der häufigste Grund für Kollisionsstellen ist, dass die zurück wandernden Muster am Kapillarabschluss immer langsamer werden. Es bilden sich mehrere Stoßfronten zwischen den schneller zurück fließenden Bereichen aus der Spitze und unbeweglicheren Mustern. Abb. 72 zeigt die Bewegungen in so einem Bereich. Die schneller zurück fließenden Muster können an der Stoßfront zerstört werden. Sie platzen dann ähnlich wie Seifenblasen. An der Stauseite werden größere Muster gebildet.

Durch das Zusammenschieben kann es aber auch passieren, dass ganze Bereiche von Fokalkegeln nur gedreht werden (vgl. Abb. 73 / 4). Andere Gründe für Störstellen sind Luftblasen und isotrope Tröpfchen, die durch Eigenbewegung in Fokalkegelbereiche eintreten (vgl. Abb. 73 / 1 und 2). Des Weiteren verursachen lamellare Texturen, die sich nicht geordnet haben, z.B. oily streaks, durch Scherung ebenfalls Störstellen.

Die Homogenität des Musters der parabolischen Fokalkegel, das direkt am wachsverschlossenen Ende der Kapillaren gebildet wird, ist hoch, wenn die Kapillare sehr sorgfältig mit einer ebenen Sperrschicht abgedeckt wurde, und niedrig, wenn die Grenzfläche zum Kapillarinneren unter dem Mikroskop nach weniger gelungener Präparation zerrissen und uneben aussieht oder sehr dünn präpariert wurde. Der Grund ist darin zu finden, dass bei gut abgedichteten Microslides die Dynamik im Nebel wesentlich geringer ist als bei weniger gut präparierten, wo die Diffusion der Volumenphase höher ist.

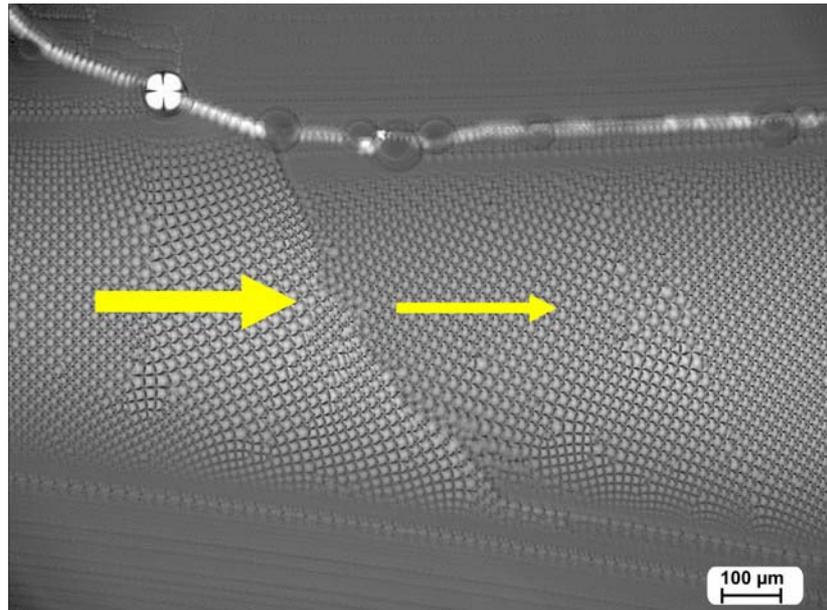


Abb. 72: Fokalkegelnebel mit einer Knickstelle; Die Ausbreitungsrichtung verläuft von links nach rechts (s. Pfeile). Der linke Musterbereich ist schneller als das rechte Fokalkegelfeld.

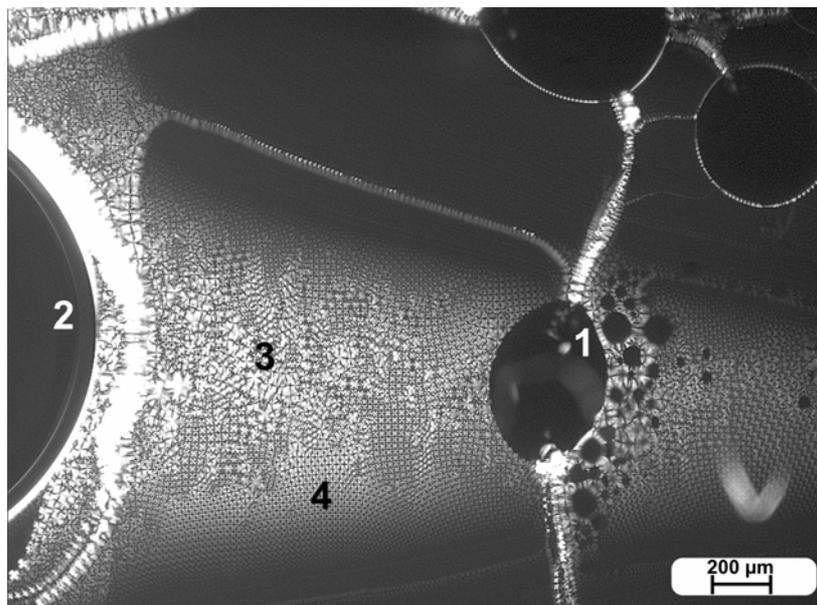


Abb. 73: Nebelfahne von parabolischen Fokalkegeln mit verschiedenen Ursachen von Störstellen und Faltungen

- 1) Stauchung der Muster durch isotrope Bereiche und oily streaks
- 2) Stauchung durch Luftbläschen
- 3) Musterzerstörung bzw. Mutation durch Zusammenschieben von Fokalkegeln
- 4) Drehung von Musterbereichen um 45° durch Musterbewegungen

7.4.4. Nebeldynamik im scheinbar stationären Bereich

Wie schon beschrieben breitet sich die Nebelfahne von einem verschlossenen Ende des Microslides entlang der Längsachse immer weiter aus. Dabei kommt es gleichzeitig zu einem Breitenwachstum des Musters, welches durch die relativ dünne Kapillare aber schnell begrenzt wird. Die Längenzunahme des Nebels wird gestoppt, wenn ein weiterer Nebel von der Gegenseite her heranwächst und beide sich berühren. Bei ähnlich gutem Gefäßverschluss geschah dies meist genau in der Mitte des Microslides. Danach ist nur noch eine Breitenzunahme zu verzeichnen bis zu dem Punkt, an dem der gesamte Probenraum mit parabolischen Fokalkegeln abgedeckt ist. Dann ist scheinbar keine Dynamik mehr in den Proben zu verzeichnen. Beobachtet man die Textur über einen Zeitraum vom mehreren Wochen immer weiter, so sind aber dennoch Musterveränderungen zu beobachten, die sich durch Alterungseffekte entwickeln können (vgl. Kapitel 10), falls die Probe nicht durch eine zu hohe Verdunstung vorher austrocknet. Weiterhin beginnt die Nebelstruktur sich dahingehend zu verändern, dass der Grad der Ordnung des Musters abnimmt.

Solange die Nebelfahnen noch genug Platz für ihr Wachstum haben, kann die Dynamik über Tage hin verfolgt werden. Dabei fällt auf, dass sich im Inneren der Kapillaren sehr langsam am Rand zum Verschließwachs eine oder zwei Luftblasen bilden. Der optische Kontrast der parabolischen Fokalkegel steigt stark an, wenn das Gesamtvolumen dieser Blasen größer wird. Die Blasen sind sogar Ausgangspunkte für die Entwicklung neuer und oft gut geordneter Bereiche mit parabolischen Fokalkegeln. Im Raum zwischen dem Kapillarende und der benachbarten Luftblase werden die Fokalkegel dabei immer kontrastreicher, und ihre gegenseitige Ordnung verschwindet. Es bleiben dort gewöhnliche Fokalkegeltexturen.

Das Auftreten der Luftblasen lässt erkennen, dass die Bildung der parabolischen Fokalkegel durch Abdiffusion der Volumenphase bei Zurückhaltung des Tensids gefördert wird. Um diese Hypothese zu prüfen, wurden die bereits mit Wachs verschlossenen Microslides mit einem wasserdichten Lack versiegelt. Die Ausbildung der parabolischen Fokalkegel wurde hierdurch zwar nicht verhindert, die Geschwindigkeit der dynamischen Prozesse nahm aber nach einiger Zeit stark ab.

Ein besonderes Phänomen zeigt sich, wenn man die Proben entlang der Höhenachse untersucht. Bei Fokussierung der Tiefenschärfe erkennt man, dass die Fokalkegelfelder bzw.

Nebelfahnen nur aus einer Schicht von Fokalkegeln bestehen und diese sich immer genau in der Mitte des Microslides befinden.

7.4.5. Ausbildung von Musterbereichen anderer Orientierung

Bei langsamer Alterung kann noch nach Wochen und Monaten beobachtet werden, dass die Muster „aufreißen“. In der Rissstelle können sich dann Muster unterschiedlicher Orientierung bilden. Abb. 74 zeigt ein Band von Fokalkegeln, das um 90 Grad zur x-Ebene gedreht ist. Dieser Bereich erscheint unter dem Polarisationsmikroskop nur dann dunkel, wenn er in 0° oder 90°-Stellung zum Polarisator steht. Um dieses Band wächst ein Fokalkegelnebel mit gewohnter Orientierung.

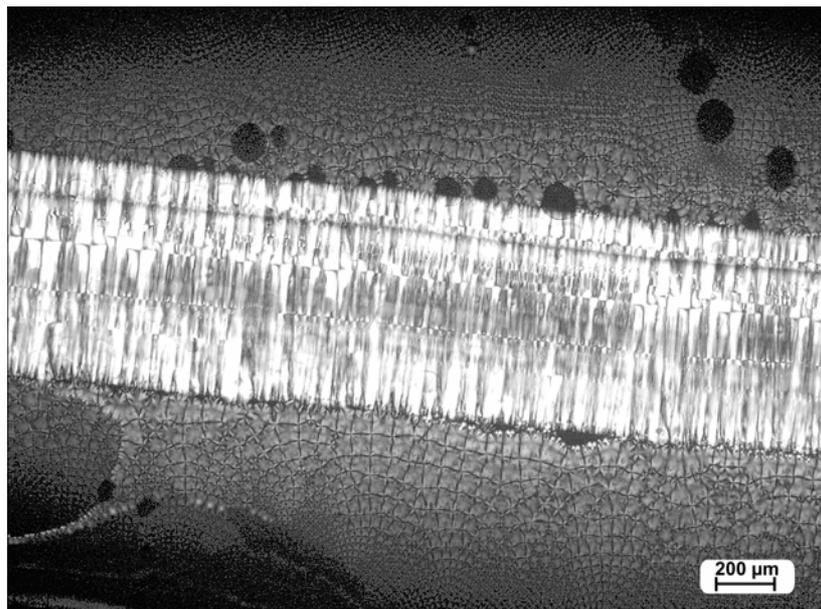


Abb. 74: Band von Fokalkegel, das um 90° in der x-Ebene gedreht ist in einer Fokalkegelfahne mit regulärem Muster

Besonders interessant ist das in Abb. 75 gezeigte Verhalten. Dort wächst ein Finger mit großen Fokalkegeln in die Probe, dessen Zellen um 45° in y,z-Richtung gegenüber dem Ausgangsmuster verdreht sind. Man erkennt die Verknüpfung unterschiedlicher Domänen und Richtungen. Dies beweist auch, dass parabolische Fokalkegel in unterschiedlichen Mustergrößen nebeneinander existieren können.

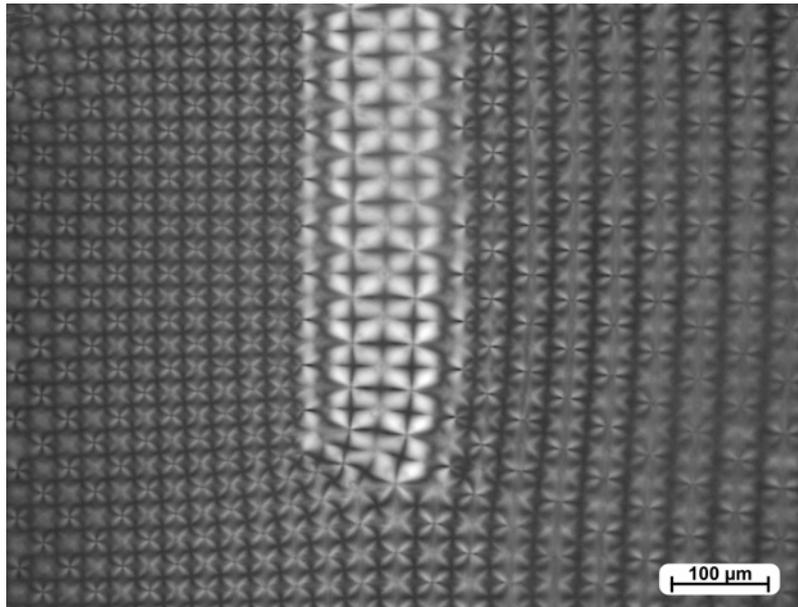


Abb. 75: Einbau von Fokalkegel in das reguläre Muster, die um 45° in der y,z -Ebene gedreht sind

8. EINFLUSSFAKTOREN AUF DIE ORDNUNG DER FOKALKEGEL UND DIE GESCHWINDIGKEIT DES NEBELWACHSTUMS

8.1. Abhängigkeit vom Phasenverhältnis im Microslide

Das Wachstum der Fokalkegel lässt sich mit unterschiedlichen Mitteln beeinflussen. Dabei kann sowohl die Geschwindigkeit als auch die Ordnung des Systems gesteuert werden. So konnte beim Aufziehen der Kapillare mit lamellarer Probenlösung immer etwas isotrope Phase zusätzlich dazu gegeben werden. Nach der Präparation konnte gleich unter dem Mikroskop erkannt werden, dass die isotropen Tröpfchen in der Probe innerhalb weniger Minuten zu größeren Tröpfchen konglomerierten. Da diese Prozesse z.T. eine hohe Dynamik aufwiesen, wurden dabei die doppelbrechenden Texturen wie z.B. oily streaks durchstoßen und wodurch diese sich sehr schnell auflösten. Dies hatte den Effekt, dass die gesamte Probe schneller pseudoisotrop wurde, wodurch wiederum sich schneller eine Nebelfahne ausbilden konnte. Die Geschwindigkeit des Wachstums des Fokalkegelnebels selbst wurde durch die Zugabe von isotroper Phase jedoch nicht beeinflusst. Durch isotrope Tröpfchen die nicht immer nur an den Rändern des Microslides hafteten wurde im Gegenteil das Wachstum z.T. gehemmt und die Ordnung der Textur gestört. Die Förderung des Wachstums durch Zugabe von isotroper Phase zeigt auch hier, dass das Vorhandensein dieser Phase nötig ist für die Ausbildung von Fokalkegeln.

8.2. Fokalkegelentstehung nach Zentrifugation

Durch Zentrifugation lässt sich die Fokalkegelentstehung ebenfalls beeinflussen bzw. sogar verhindern. Unzentrifugierte lamellare Phasen werden je nach Microslidedicke innerhalb weniger Stunden pseudoisotrop und bilden Fokalkegel. Frisch zentrifugierte Proben lamellarer Phasen, die von der isotropen getrennt wurden, zeigten allerdings unter dem

Mikroskop keine Textur. Jedenfalls nicht mehr innerhalb einer Woche. Die Proben waren stark doppelbrechend, ohne oily streaks und ohne Pseudoisotropie. Ein kleinerer Teil der Proben bildeten aber dennoch nach längerer Zeit (nach über einer Woche) noch einzelne Fokalkegelbereiche. In den Stammlösungen dieser Proben separierten sich in dieser Zeit minimale Anteile isotroper Phase. Durch erneutes Zentrifugieren und anschließende Entfernung des isotropen Anteils der Proben konnte schließlich eine Texturbildung dann vollständig (Messung innerhalb von 6 Wochen) verhindert werden.

Nach dem Beimischen isotroper Phase konnten je nach Qualität des Mischens wieder größere pseudoisotrope Phasen erkennbar werden, in denen sich auch wieder Fokalkegel bildeten. Sogar in schon eine Woche alten zentrifugierten lamellaren Microslideproben konnte durch Injizierung von wenig isotroper Phase sofort innerhalb von fünf Minuten eine Fokalkegelbildung provoziert werden (vgl. Abb. 76).

Die Ergebnisse zeigen, dass zur Ausbildung von Pseudoisotropie und der Texturausbildung unbedingt ein isotroper Anteil in den zu untersuchenden Proben notwendig ist. Dass dafür auch ein sehr geringer Gehalt an L_3 -Phase ausreicht, zeigt folgender Versuch:

Nach jedem Zentrifugieren wurde die isotrope Phase in Zentrifugationsröhrchen großzügig abpipettiert und die lamellare Phase in ein neues sauberes Gefäß überführt. Wurden dann daraus Microslideproben präpariert, so konnte wie oben beschrieben keine Fokalkegelbildung beobachtet werden. Überführte man jedoch die lamellare Phase nicht und schüttelte die Probe in dem noch leicht mit isotroper Phase benetzten Wände des Zentrifugationsgefäßes, so konnte danach wieder Texturbildung beobachtet werden. Je nach Stärke des Schüttelns der isotropen Phase war die Qualität der Fokalkegelordnung unterschiedlich hoch (vgl. Abb. 77).

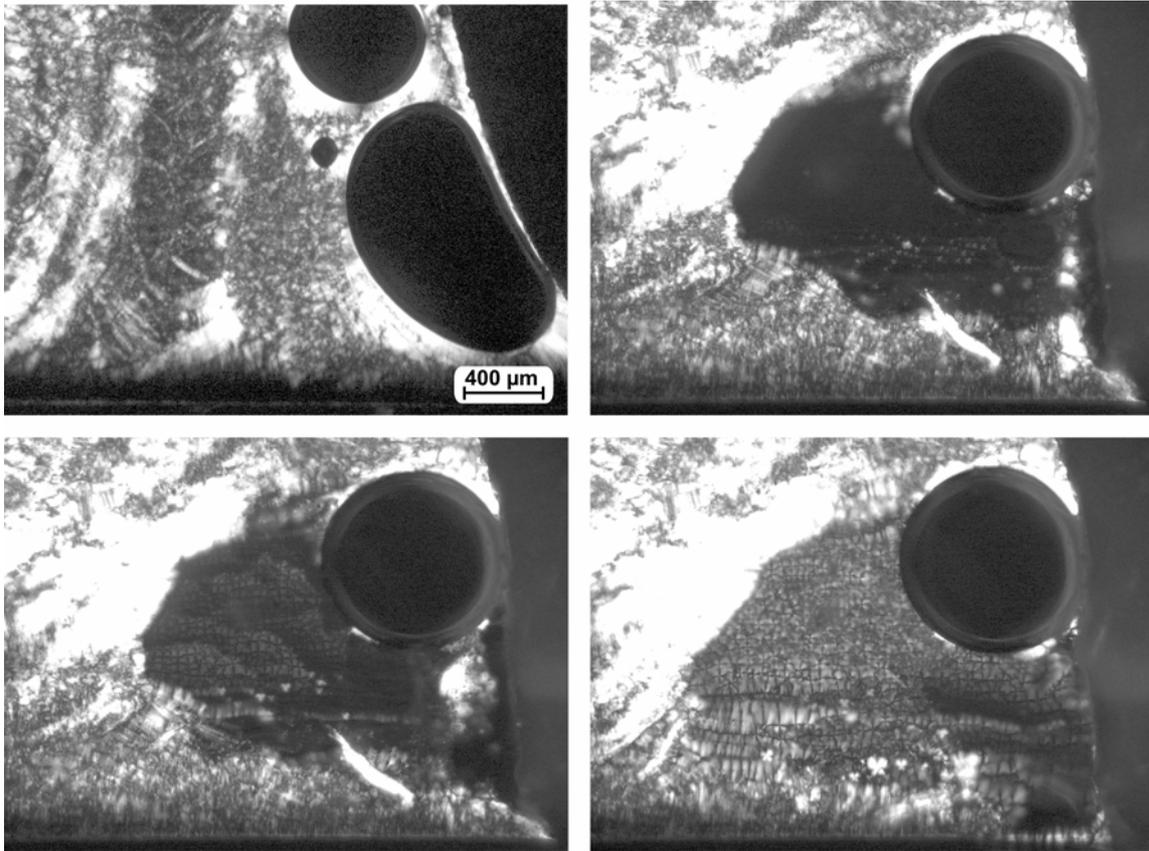


Abb. 76: Einfluss einer isotropen Phase auf eine zentrifugierte lamellare Probe;

links oben: zentrifugierte lamellare Probe (einige Tage alt; mit Luftbläschen) ohne Pseudoisotropie und daher ohne Fokalkegel

rechts oben: Zugabe von etwas isotroper Phase; Die Probe ist an dieser Stelle unter dem Mikroskop sofort pseudoisotrop.

links unten: 2 Minuten nach Zugabe; Bildung von parabolischen Fokalkegeln;

rechts unten: 5 Minuten nach Zugabe; Der komplette pseudoisotrope Raum ist mit Fokalkegeln bedeckt.

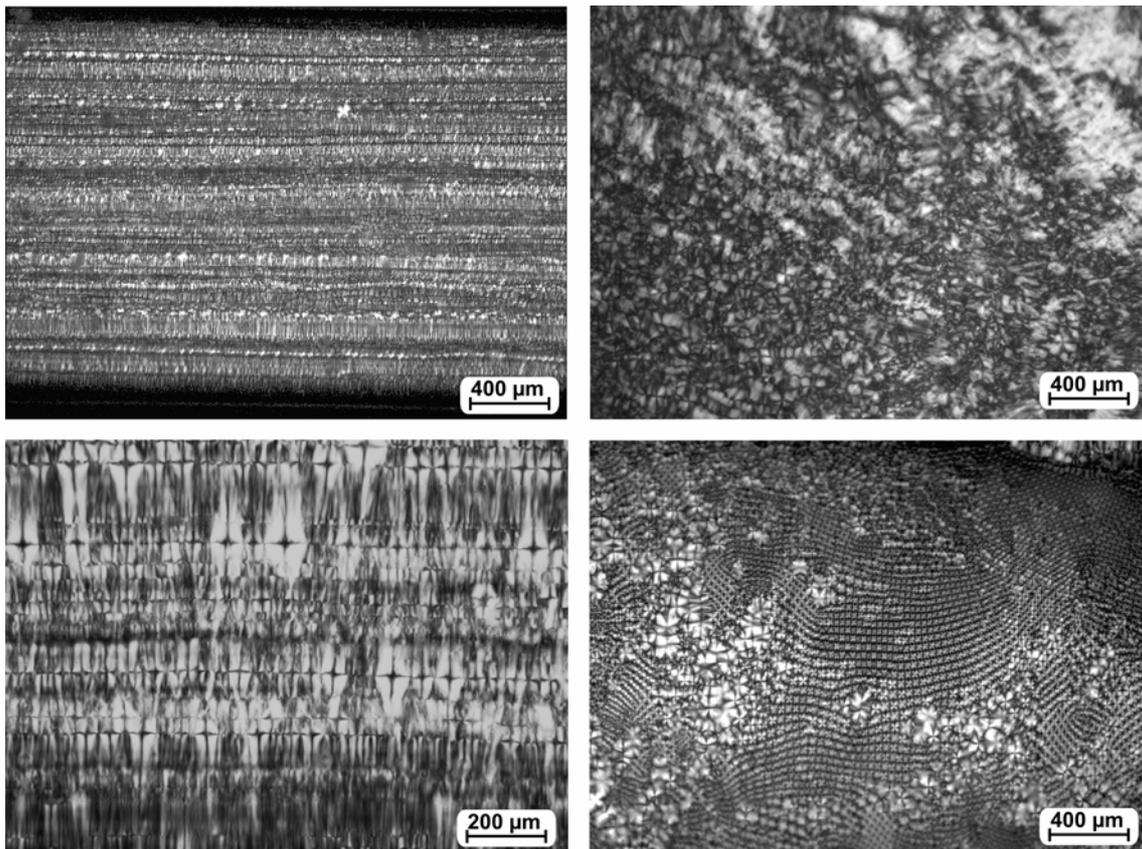


Abb. 77: *Texturbildung frisch zentrifugierter lamellarer Phasen*
oben: *zentrifugierte Proben mit bzw. ohne einer gewissen Orientierung der lamellaren Phase (links bzw. rechts)*

links unten: *Probe nach leichtem Schütteln im noch mit L_3 -Phase benetzten Zentrifugationsgefäßes; Es bilden sich um 90° zur Objektträgerebene gedrehte Fokalkegel (aber nur an einigen Stellen des Microslides)*

rechts unten: *Probe nach stärkerem Schütteln; Es bilden sich wieder größere Fokalkegelstrukturen üblicher Ordnung und Orientierung*

8.3. Abhängigkeit von der Verschlussqualität des Microslides

Ein weiterer Faktor, der die Ordnung und die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Fokalkegelssysteme beeinflusst, ist die Qualität des Verschlusses der Microslides. Je dichter die Sperrschicht (z.B. auch durch zusätzliche Verwendung von Nagellack), desto langsamer wurde die Nebelausbreitung beobachtet, desto höher ist aber auch die Ordnung des Systems. Diese wird des Weiteren begünstigt durch eine ebene Sperrschicht zum Kapillarrinneren (vgl. weiter oben). Ist das Wachs beim Abdichten gerade und ohne Fransen, dann wird die Probe schneller pseudoisotrop und es entstehen schneller Nebel als an abgedichteten Stellen, die

schiefe Wachsabdichtungen oder rissige Stellen haben. Ohne Abdichtung gibt es zwar auch schneller Pseudoisotropie, allerdings verdunstet die Probe schneller, als dass Fokalkegel entstehen könnten.

8.4. Abhängigkeit von der Konzentration von Hexanol und Dekan

Der Grad der Ordnung des parabolischen Fokalkegelmusters hängt sowohl von der Zusammensetzung der Probe innerhalb des Zweiphasengebietes bei gleicher SDS-Konzentration ab, als auch von der SDS-Konzentration selbst.

Am Geordnetsten entwickelten sich die Fokalkegel bei 15 Gew.-% SDS im Zweiphasengebiet isotrop/lamellar im Gebiet bei einem Verhältnis von Dekan zu Hexanol von 1:1. Je weiter von dieser Linie in den dekanreicheren oder dekanärmeren Bereich abgewichen wurde, desto schlechter geordneter wurden die Nebelfahnen. In den Gebieten etwa unter 10 % und über 50 Gew.-% Dekangehalt wurden meist nur einzelne Fokalkegelgruppen gefunden, aber keine Nebel mehr. Damit zeigte sich, dass sich im gesamten Zweiphasengebiet parabolische Fokalkegel ausbilden können, auch – wenn auch mit sehr geringer Ordnung – auf der Grundlinie Wasser/Hexanol ohne das Vorhandensein von Dekan.

Rheologische Untersuchungen der lamellaren Phase im Zweiphasengebiet zeigen ein Viskositätsminimum im Bereich der Dekan / Hexanol Parität (vgl. Abb. 78). Auch die Leitfähigkeit hat dort ihre kleinsten Werte (vgl. Abb. 79). Die Messungen weisen darauf hin, dass die lamellare Struktur dort höher geordnet ist, denn stärker gestörte Strukturen begünstigen die Leitfähigkeitsbrückenbildung und erhöhen die Viskosität.

Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass im Zweiphasengebiet isotrop/lamellar in dem Bereich Dekan / Hexanol 1:1 die lamellaren Phasen sich besser ordnen können und dadurch geordnetere Fokalkegelnebel mit weniger Störstellen ausbilden können. Dagegen sind in den dekanreicheren und dekanärmeren Sektoren mehr Bereiche zu sehen, die entweder viele Musterfehler in den Fokalkegeln aufweisen oder sich gar nicht erst zu einer pseudoisotropen Struktur ordnen.

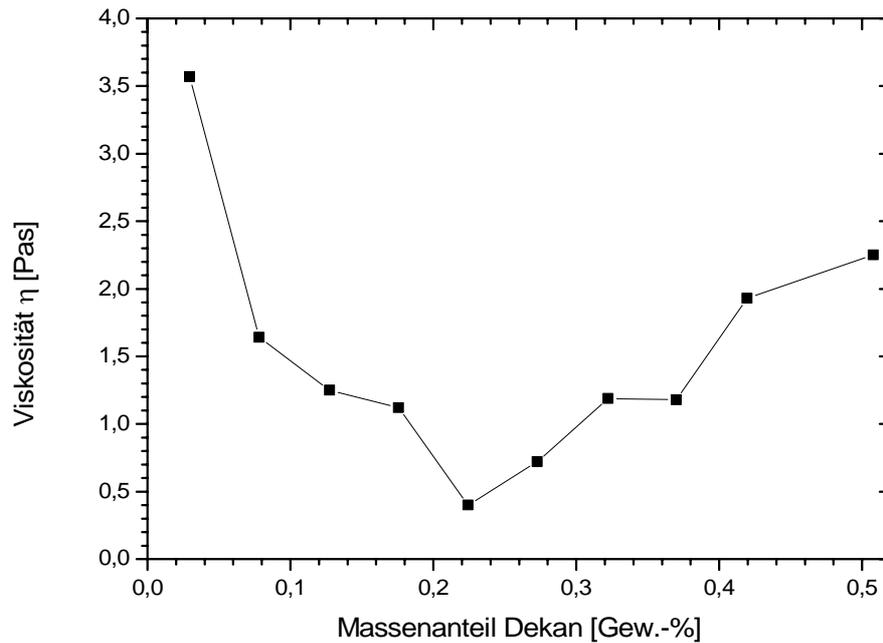


Abb. 78: Viskosität der lamellaren Phasen in einem Schnitt durch das Zweiphasengebiet von der dekanarmen zur dekanreichen Seite; Das Minimum entspricht der Probe: 15 Gew.-% SDS, 41 % Wasser, 22 % Hexanol, 22 % Dekan; $\gamma^\circ=1$ 1/s, 25 °C

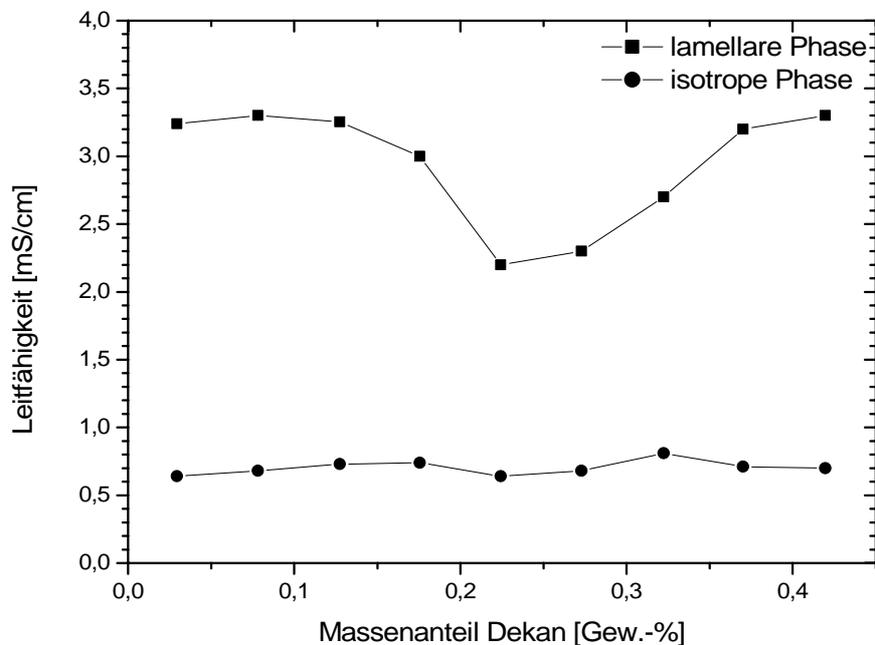


Abb. 79: Leitfähigkeit der lamellaren und der isotropen Phasen in einem Schnitt durch das Zweiphasengebiet von der dekanarmen zur dekanreichen Seite; Das Minimum entspricht der Probe: 15 Gew.-% SDS, 41 % Wasser, 22 % Hexanol, 22 % Dekan; 25°C

8.5. Abhängigkeit vom Kotensid

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Geschwindigkeit und die Ordnung des Fokalkegelmusters ist im Einsatz des Kotensides zu sehen. Bei Variation der Kettenlänge des eingesetzten Alkohols sind v.a. Unterschiede im Ordnungsgrad der Muster festzustellen.

Untersucht wurden Systeme mit Pentanol, Hexanol, Heptanol und Oktanol. Bei den Hexanol-Proben mit 0,3 mm Schichtdicke war durchschnittlich nach drei Stunden nach Präparation die komplette lamellare Struktur zu einer pseudoisotropen Phase aufgelöst und es bildeten sich an den Verschlusskanten Anfänge von Fokalkegelnebel. Bei Schichtdicken von 0,2 mm waren die Proben nach etwa 20 Minuten pseudoisotrop. Diese Ergebnisse wurden auch bei vergleichbaren Pentanolsystemen gefunden. Pentanol und Hexanol bilden also durchaus vergleichbare Fokalkegelstrukturen, was Geschwindigkeit, aber auch Ordnungsgrad der Fokalkegel angeht. Bei Heptanol allerdings – und bei Oktanol noch viel mehr – nahm die Fähigkeit der Bildung pseudoisotroper Strukturen und somit der Bildung von Fokalkegeln rapide ab. Bei Microslides mit 0,2 mm und 0,3 mm Durchmesser wurden die Proben auch nach mehreren Tagen nur noch teilweise pseudoisotrop und bildeten nur in diesen Bereichen Fokalkegel. In den Oktanolsystemen fand man auffallend oft in der isotropen Phase große Ansammlungen von Malteserkreuzen.

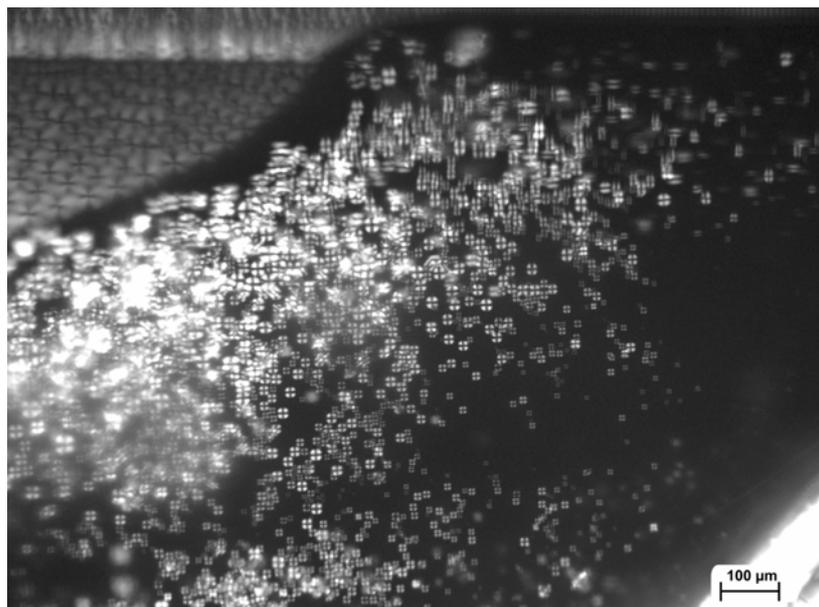


Abb. 80: Malteserkreuze in der isotropen Phase einer Probe mit Oktanol als Kotensid

8.6. Abhängigkeit von der SDS-Konzentration

Bei der Betrachtung des Zweiphasengebiets bei unterschiedlichen SDS-Gehalten finden sich ebenfalls Unterschiede im Grad der Ordnung der entstehenden parabolischen Fokalkegelnebel.

Untersucht wurden Systeme von 2 bis 25 % SDS-Gehalt. Bei SDS-Konzentrationen unter 5 % wurden keine Fokalkegel beobachtet. Die Doppelbrechung bei so geringem Tensidgehalt ist so schwach, dass mithilfe der Polarisationsmikroskopie keine Texturen erkennbar sind.

Bei 5 % SDS Proben waren nach ca. zwei Tagen in 0,3 mm dicken Microslides Fokalkegelnebel erkennbar, die aber eine sehr geringe Ordnung der Muster aufwiesen. Bei höheren Konzentrationen – 12 %, 15 % und 17,5 % – waren meist wesentlich höhere Ordnungen festzustellen. Die höchste Ordnung wurde bei 20 % SDS Proben bestimmt. Noch höhere Konzentrationen wiesen wieder niedrigere Ordnungen auf, z.B. bei 25 %.

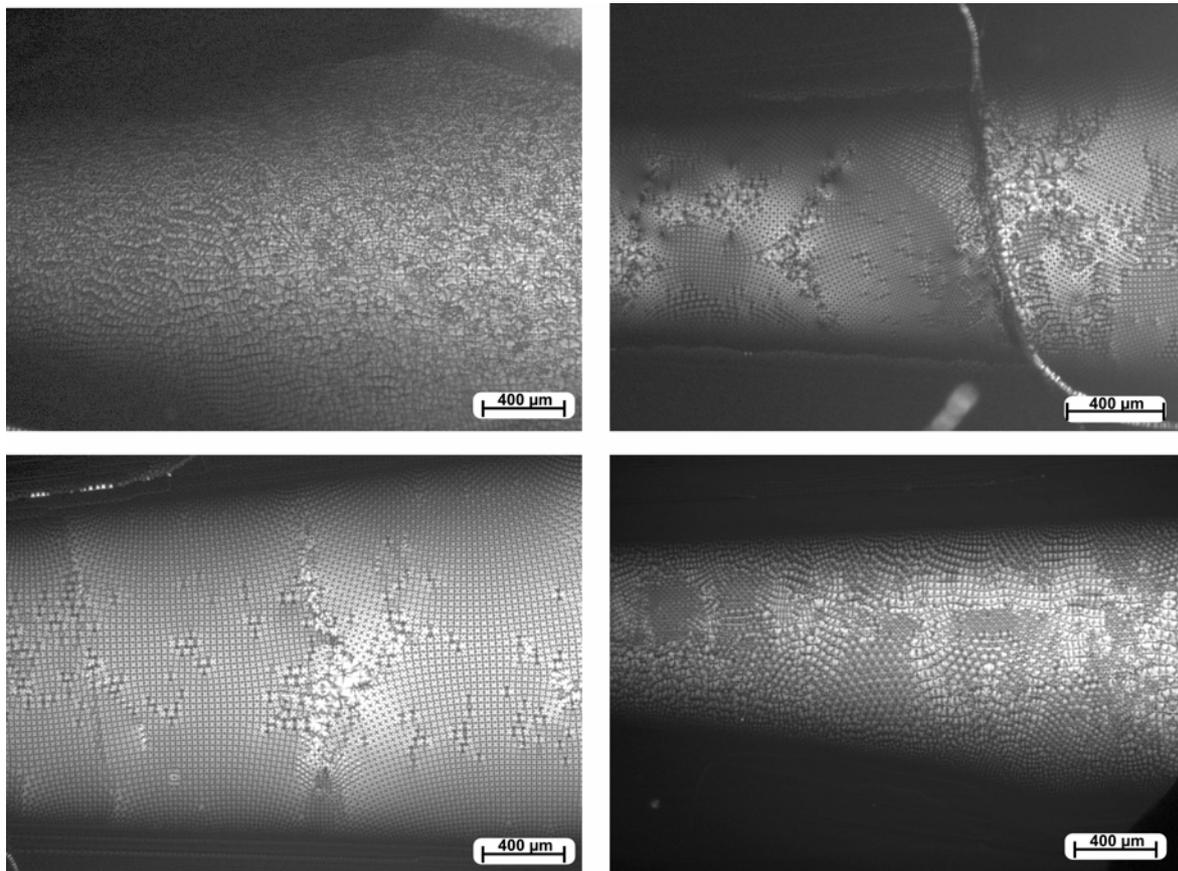


Abb. 81: Repräsentative Fokalkegelnebel unterschiedlicher Musterordnung von Proben mit 5 Gew.-% SDS (links oben), 15 % (rechts oben), 20 % (links unten) und 25 % (rechts unten)

8.7. Abhängigkeit von der Temperatur

Bisherige Untersuchungen verliefen alle bei Raumtemperatur. Es sollte nun untersucht werden, ob die Fokalkegel abhängig von der Temperatur gebildet werden. Um verlässliche Daten zu erhalten, wurden zu den verschiedenen Microslidedicken jeweils zahlreiche Proben angesetzt und diese bei 50 °C im Ofen gelagert. Nur jeweils kurz zum Vermessen unter dem Mikroskop wurden sie nicht temperiert. Parallel dazu wurden die gleichen Probensätze bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Schon nach einigen Stunden ließen sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden Probensätzen erkennen. Die bei Raumtemperatur gelagerten zeigten schon weitgehend pseudoisotrope Probenräume, während die bei 50 °C gelagerten noch weitgehend isotrop waren. Der Eindruck der langsameren Entwicklung bei den höher temperierten Proben zeigte sich auch bei nach Beendigung des Wachstums nach einigen Tagen. Die Mehrheit aller raumtemperierten Proben zeigte bei vollständiger Pseudoisotropie Fokalkegelnebel, während die Mehrzahl der hochtemperierten Proben größtenteils isotrop geblieben sind und demnach nur meist kleinere Fokalkegelfelder gebildet haben mit wenig hoch geordneter Symmetrie (vgl. Abb. 82, Abb. 83). Diese Ergebnisse zeigten sich unabhängig den Schichtdicken der Microslides.

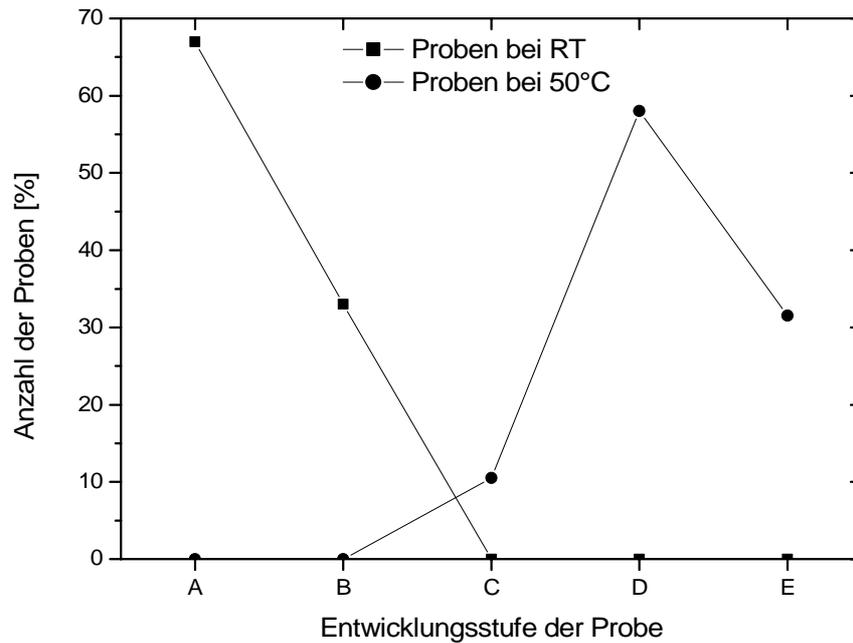


Abb. 82: Entwicklung der Proben bei Raumtemperatur und bei 50 °C (nach Beendigung des Wachstums; Probenzusammensetzung: 15 Gew.-% SDS, 49 % Wasser, 18 % Hexanol, 18 % Dekan)

Entwicklungsstufen:

- A: völlige Pseudoisotropie, perfekte Nebelausbildung
- B: weitgehend pseudoisotrop, Nebel an einigen Stellen gestört
- C: größere Bereiche pseudoisotrop, Nebelansätze
- D: größere Lücken pseudoisotrop, darin Fokalkegelfelder
- E: nur kleine Lücken mit Pseudoisotropie, vereinzelte Fokalkegelfelder

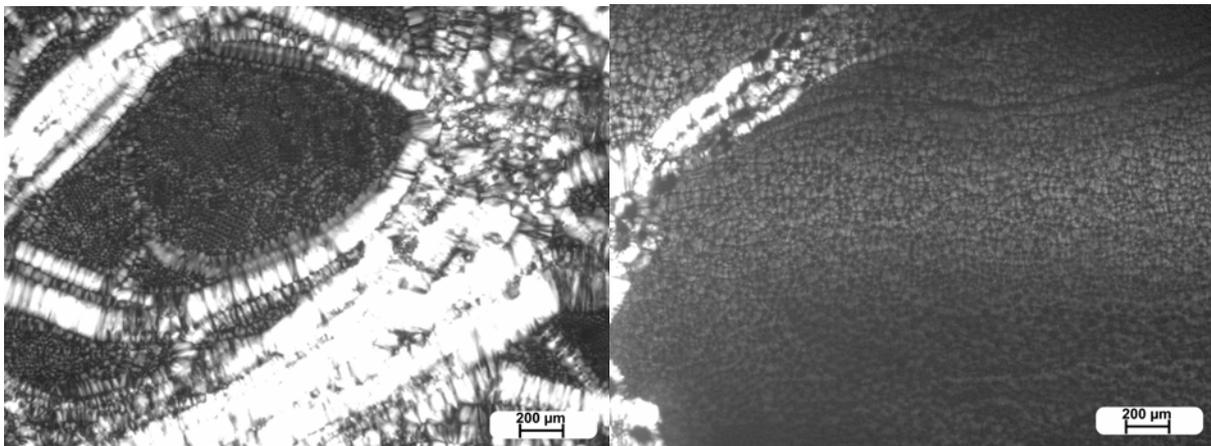


Abb. 83: Proben bei 50 °C
 links: Probe, bei der die doppelbrechende Struktur weitgehend erhalten bleibt; nur kleine Fokalkegelbereiche;
 rechts: Probe mit wenig geordneten und schlecht ausgebildeten Fokalkegeln

8.8. Fokalkegelbildung in KDS-Systemen

Von besonderem Interesse war nun zu klären, ob die quaternären KDS-Systeme parabolische Fokalkegel ausbilden können.

Es ist festzustellen, dass wie bei den SDS-Systemen in den koexistierenden lamellaren / isotropen Phasen Fokalkegel auftreten. Auch wieder analog zu SDS fand man im dekanarmen und dekanreichen Gebieten eher niedrigere Ordnungen (Abb. 85) und im Bereich von gleichen Anteilen Kohlenwasserstoff und Alkohol eher einen hohen Ordnungsgrad in der Ausbildung von parabolischen Fokalkegeln (Abb. 84). In Proben mit einphasigen lamellaren Gebieten wurde keine Fokalkegelbildung beobachtet.

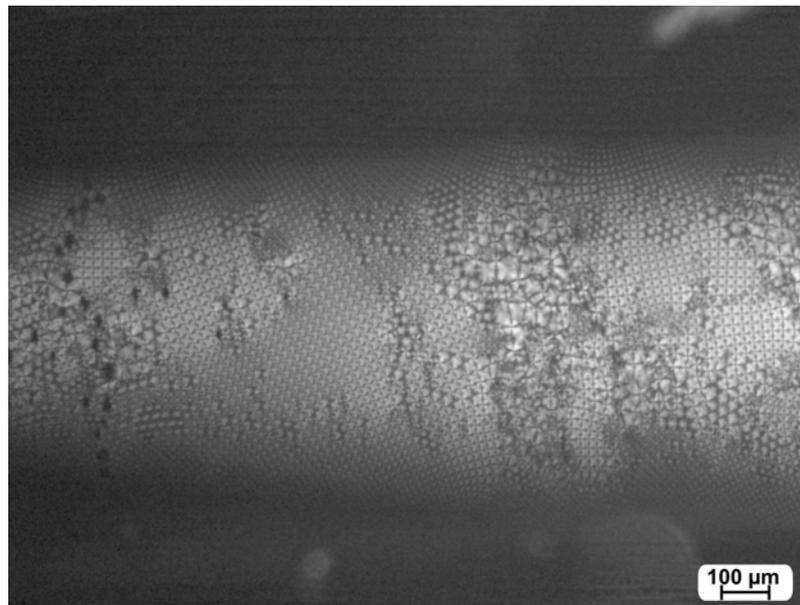


Abb. 84: Parabolische Fokalkegeltextur im KDS-System bei gleichem Gehalt von Kohlenwasserstoff und Alkohol (15 Gew.-% KDS, 51 % Wasser, 17 % Hexanol, 17 % Dekan)

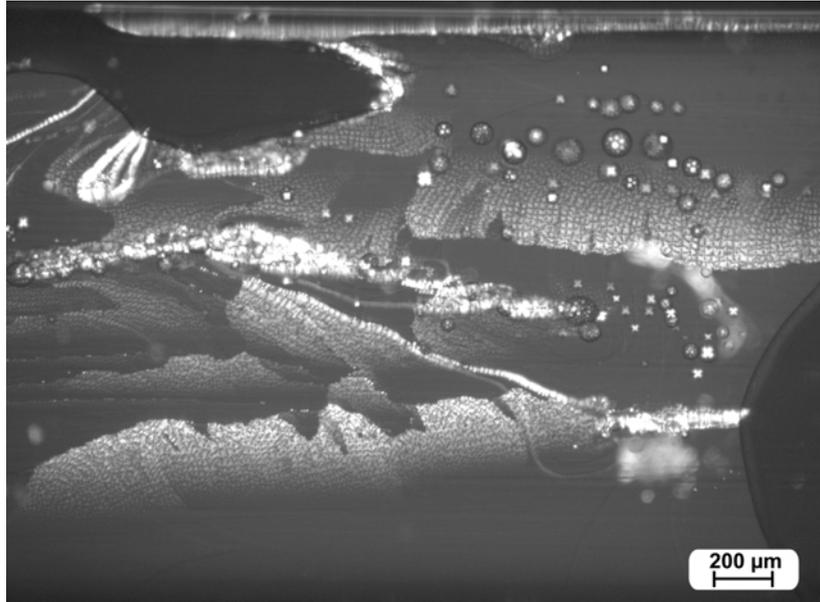


Abb. 85: Parabolische Fokalkegeltextrur im KDS-System ohne Kohlenwasserstoff (15 Gew.-% KDS, 42,5 % Wasser, 42,5 % Hexanol)

9. QUANTITATIVE UNTERSUCHUNG DER OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN DER PARABOLISCHEN FOKALKEGEL

9.1. Grundstruktur und Fokusebenen

Betrachtet man die Nebelfahnen nun im Detail unter dem Polarisationsmikroskop, so lassen sich die parabolischen Fokalkegel genauer untersuchen. Im Folgenden soll deren Geometrie, Größen und verschiedene Ausbildungen bei unterschiedlicher Polarisator-Analysator-Ausrichtung aufgezeigt werden.

Das typische Muster der Fokalkegel unter dem Polarisationsmikroskop sind die hellen schiffsschraubenähnlichen Fokalkegelkreuze (vgl. Abb. 86), die entstehen, wo vier Parabeln aufeinander laufen und in 45° zur Bildachse stehen.

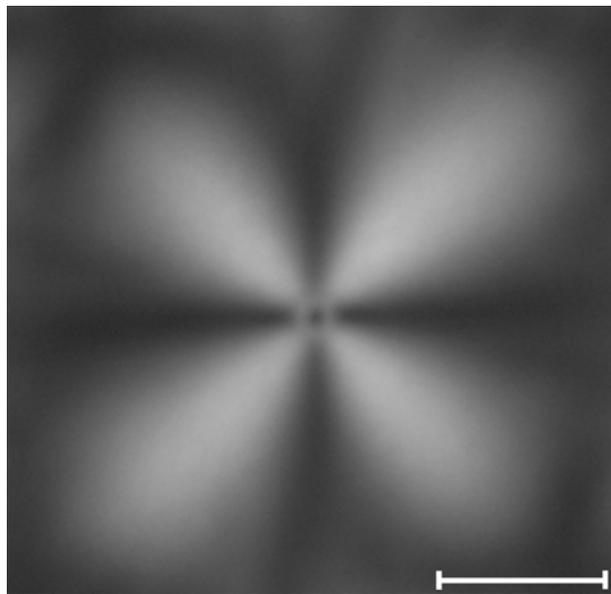


Abb. 86: *Detailansicht eines Fokalkegelkreuzes bei maximaler Vergrößerung; Maßstab: 10 μ m*

Um aus der Fokalkegeltextrur Einheitszellen zu bilden, werden acht Parabeln benötigt (vgl. Abb. 87). Sie sind idealerweise quadratisch.

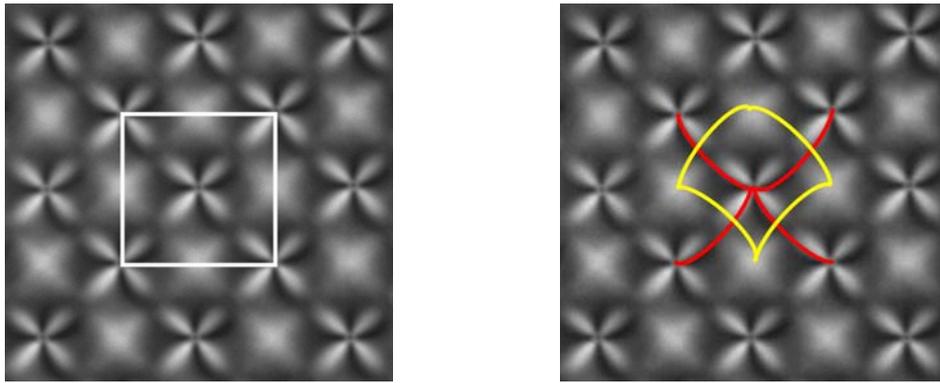


Abb. 87: Einheitszelle einer Fokalkegeltstruktur (links) und deren acht Parabeln (rechts)

Durch Fokussierung der Tiefenschärfe lassen sich drei Ebenen der Fokalkegelstruktur bei einer Winkelstellung des Polarisator-Analysator-Paares von 0° erkennen, eine obere, eine Mittelebene und eine untere Ebene (vgl. Abb. 88). Nur in der Mittelebene lassen sich alle acht Parabeln einer Einheitszelle gleichzeitig erkennen.

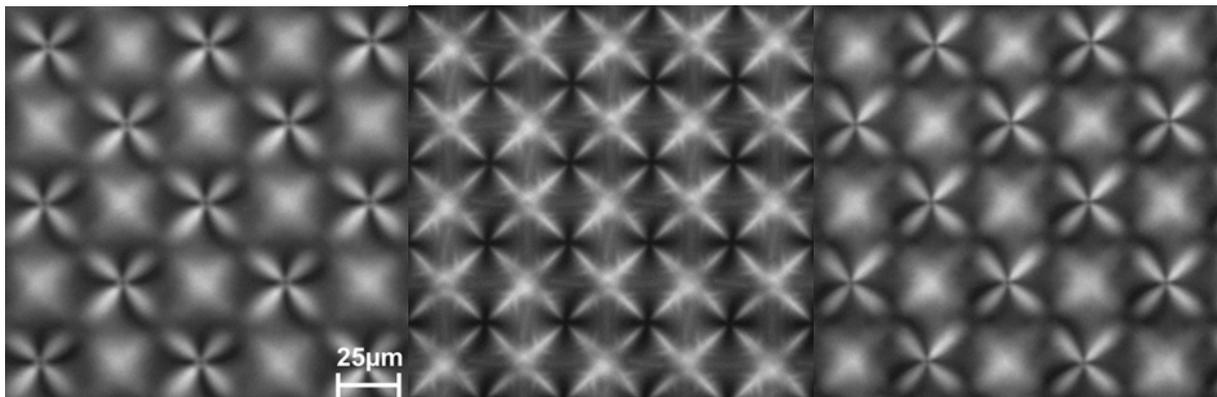


Abb. 88: Die drei Ebenen der parabolischen Fokalkegelstruktur bei 0° zum Polarisator-Analysator-Paar (links: obere Ebene, Mitte: Mittelebene, rechts: untere Ebene; Die Höhenachse von obere zur Mittelebene und von Mittelebene zur unteren Ebene beträgt jeweils $21 \mu\text{m} \pm 1$)

Die obere und untere Ebene sehen gleich aus, sind aber um einen Parabelbogen versetzt (entspricht die Hälfte einer Länge einer Einheitszelle). Die Mittelebene liegt in der Brennweite der Parabeln. Wenn die Fokusebene noch weiter von der Mitte über die obere oder untere Ebene hinaus zum Küvettendeckel oder -boden hin verschoben wird, sind auch noch zwei weitere Ebenen zu erkennen. Diese zeigen ebenfalls ein regelmäßiges Quadratmuster. Das Licht ist dort depolarisiert. Die Ebenen sind aber nicht mehr scharf zu

fokussieren, und die zugehörigen Abbildungen sind weitgehend diffus. Diese Ebenen wurden deshalb nicht mehr näher in die Untersuchungen einbezogen.

Nur noch bei einer zweiten Winkelstellung des Polarisator-Analysator-Paares, nämlich bei 45° erhält man Muster mit quadratischer Symmetrie. Das dann entstehende Muster ist um $\sqrt{2}$ größer als das bei einer Winkelstellung von 0° . Zu sehen sind je nach Betrachtungsweise ein kreisförmiges oder ein kleeblattförmiges Strukturmuster.

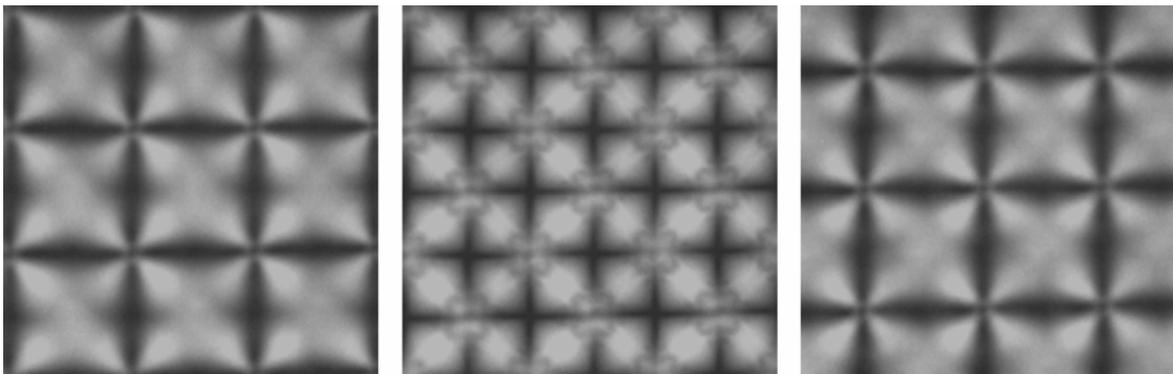


Abb. 89: Die drei Ebenen der parabolischen Fokalkegelstruktur bei 45° zum Polarisator-Analysator-Paar (links: obere Ebene, Mitte: Mittelebene, rechts: untere Ebene)

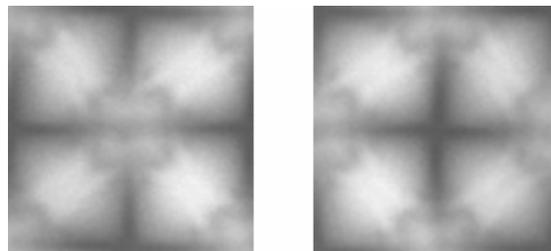


Abb. 90: Je nach Betrachtungsweise: Kleeblattstruktur oder Kreisstruktur bei 45° in der Mittelebene

Das Lambda-Blatt ist für die Analyse des Vorzeichens der Doppelbrechung nützlich. Die blaue Farbe steht für positive Doppelbrechung, gelb (rot) steht für negative Doppelbrechung. Unter dem Lambda-Blatt erscheint eine Fokalkegeltextur in der Mittelebene bei 0° als schachbrettartiges Muster von gelben und blauen Vierecken (vgl. Abb. 91).

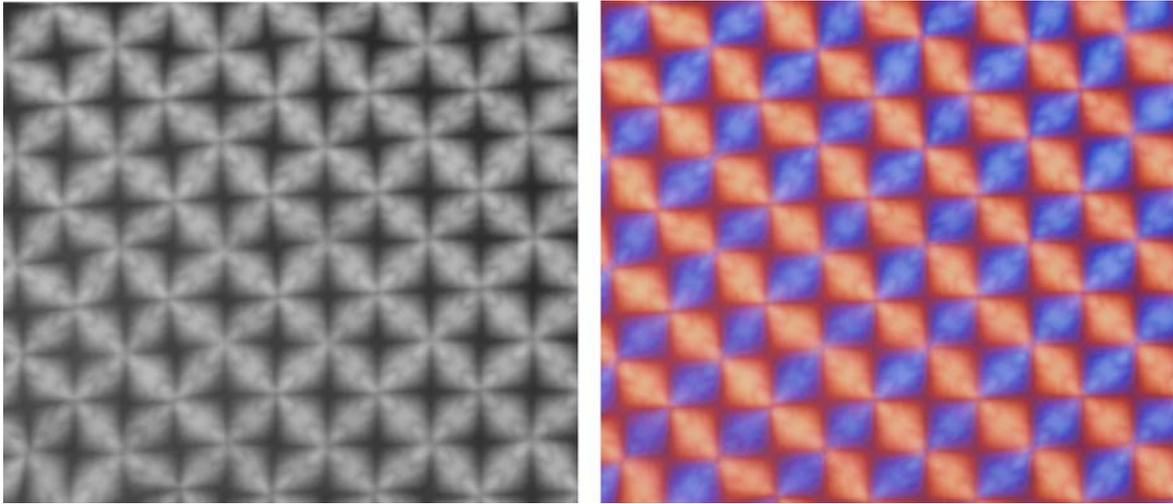


Abb. 91: Mittelebene in der 45°-Stellung ohne Lambda-Blatt (links) und mit Lambda-Blatt (rechts)

Abb. 92 zeigt das unterschiedliche Aussehen der parabolischen Fokalkegel, wenn der Probentisch des Mikroskops gedreht wird. Ganz signifikante Unterschiede erscheinen bei 0° und 45°. Die für 0° typische Textur kann noch bis zu einem Winkel von 15° erkannt werden, die zu 45° gehörende Textur bis zu etwa 35°. Der Einfluss der Polarisationssebene auf das Aussehen der Probe kann wesentlich stärker verdeutlicht werden, wenn die Probe fixiert bleibt und nur das Polarisator-Analysator-Paar gedreht wird (vgl. Abb. 93). Die Bilder von Abb. 93 wurden durch Drehung der Bilder von Abb. 92 erhalten.

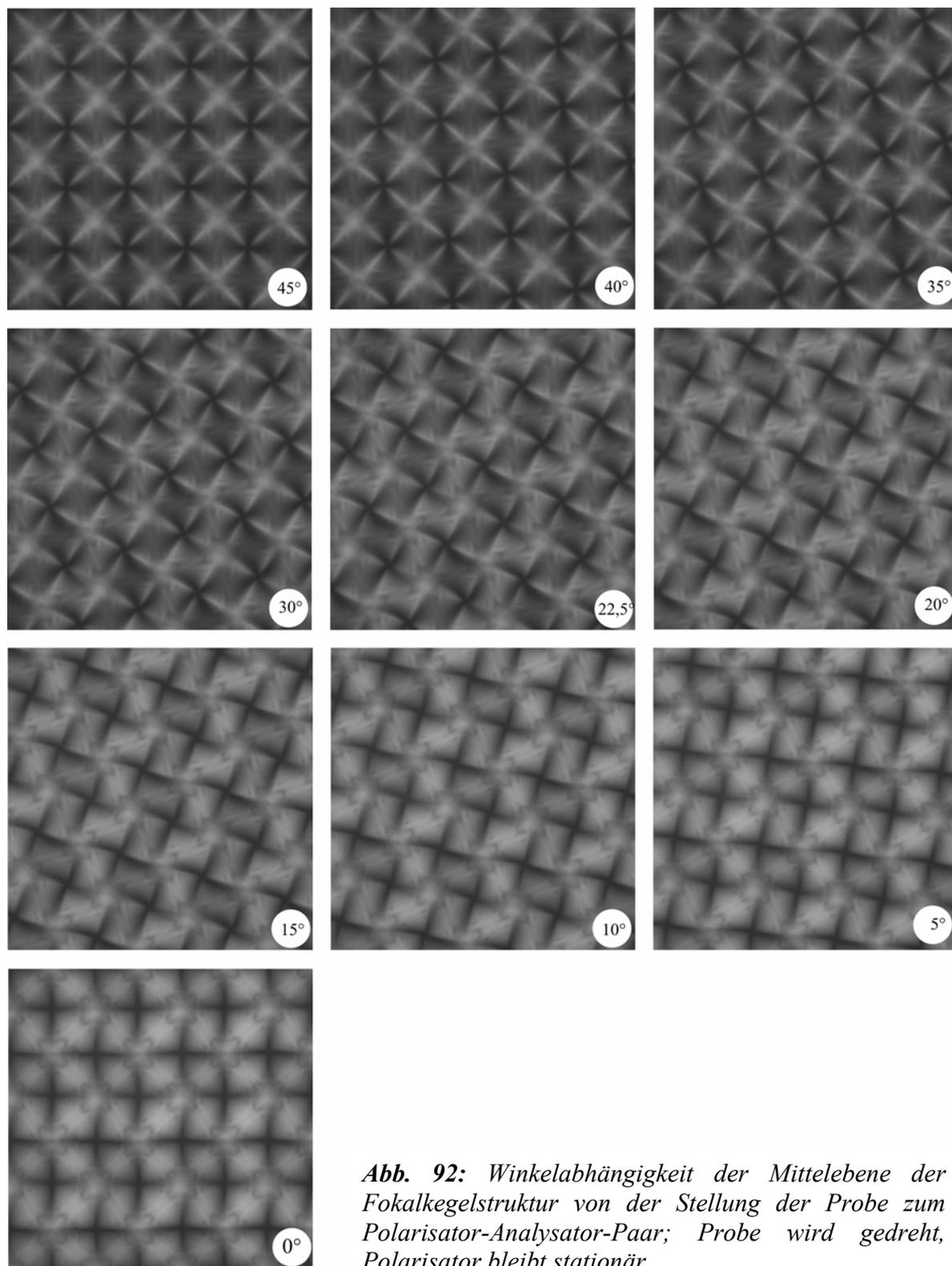


Abb. 92: Winkelabhängigkeit der Mittelebene der Fokalkegelstruktur von der Stellung der Probe zum Polarisator-Analysator-Paar; Probe wird gedreht, Polarisator bleibt stationär

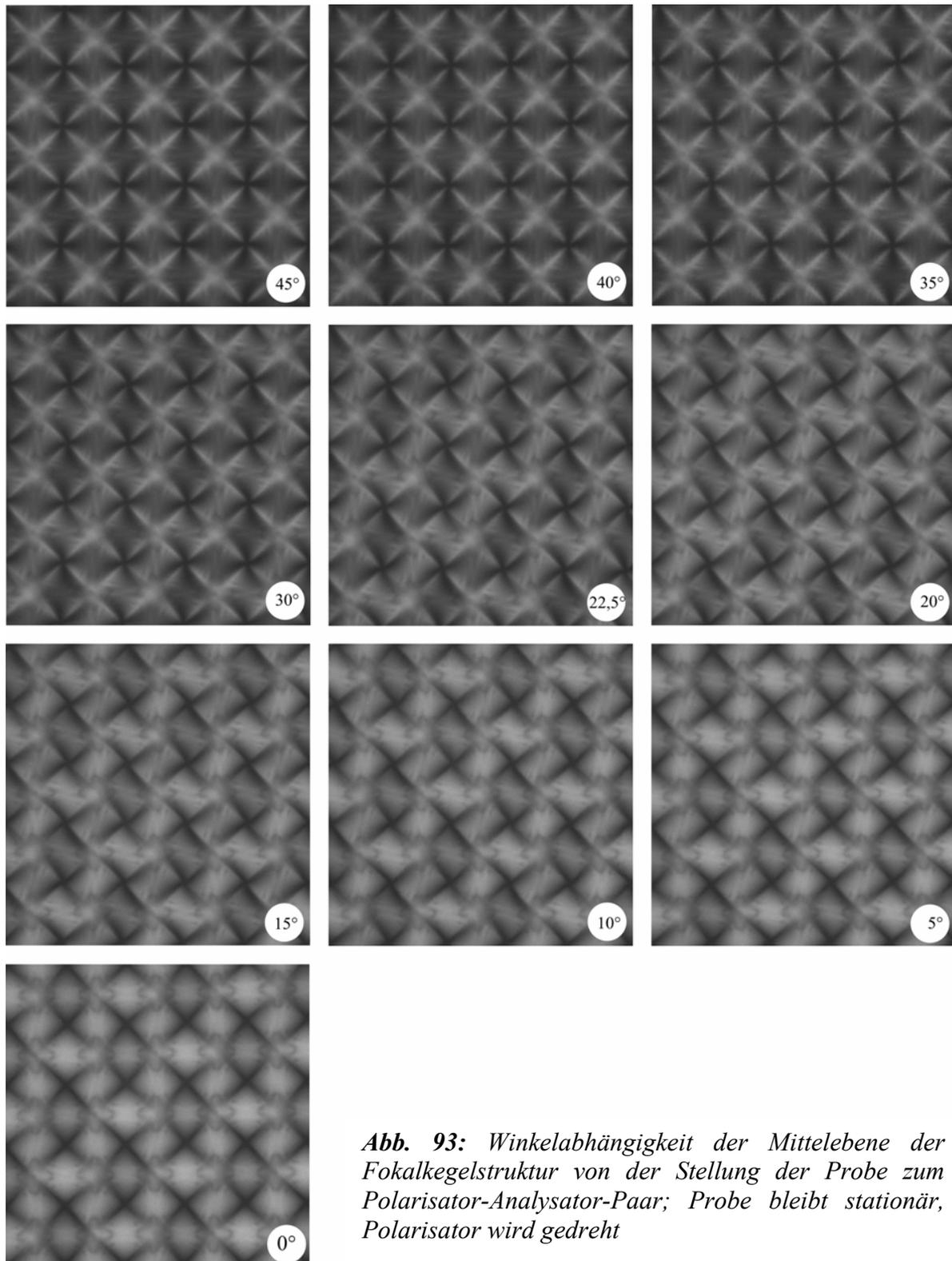


Abb. 93: Winkelabhängigkeit der Mittelebene der Fokalkegelstruktur von der Stellung der Probe zum Polarisator-Analysator-Paar; Probe bleibt stationär, Polarisator wird gedreht

9.2. Einfluss der Aperturblende auf die Erscheinungsform

Die Gestalt der parabolischen Fokalkegel ist stark abhängig von der Einstellung der Aperturblende. Gut fokussierbare Musterebenen erhält man nur bei mittlerer Apertur. Wie zu erwarten, erhöht eine größere Blende die Tiefenschärfe. Die unscharfe Abbildung der Bereiche oberhalb und unterhalb der Fokalebene führt dann aber zu einem hellen depolarisierten Hintergrund. Der Einfluss der Aperturblende auf das Aussehen der Fokalkegel ist in folgender Abbildung verdeutlicht.

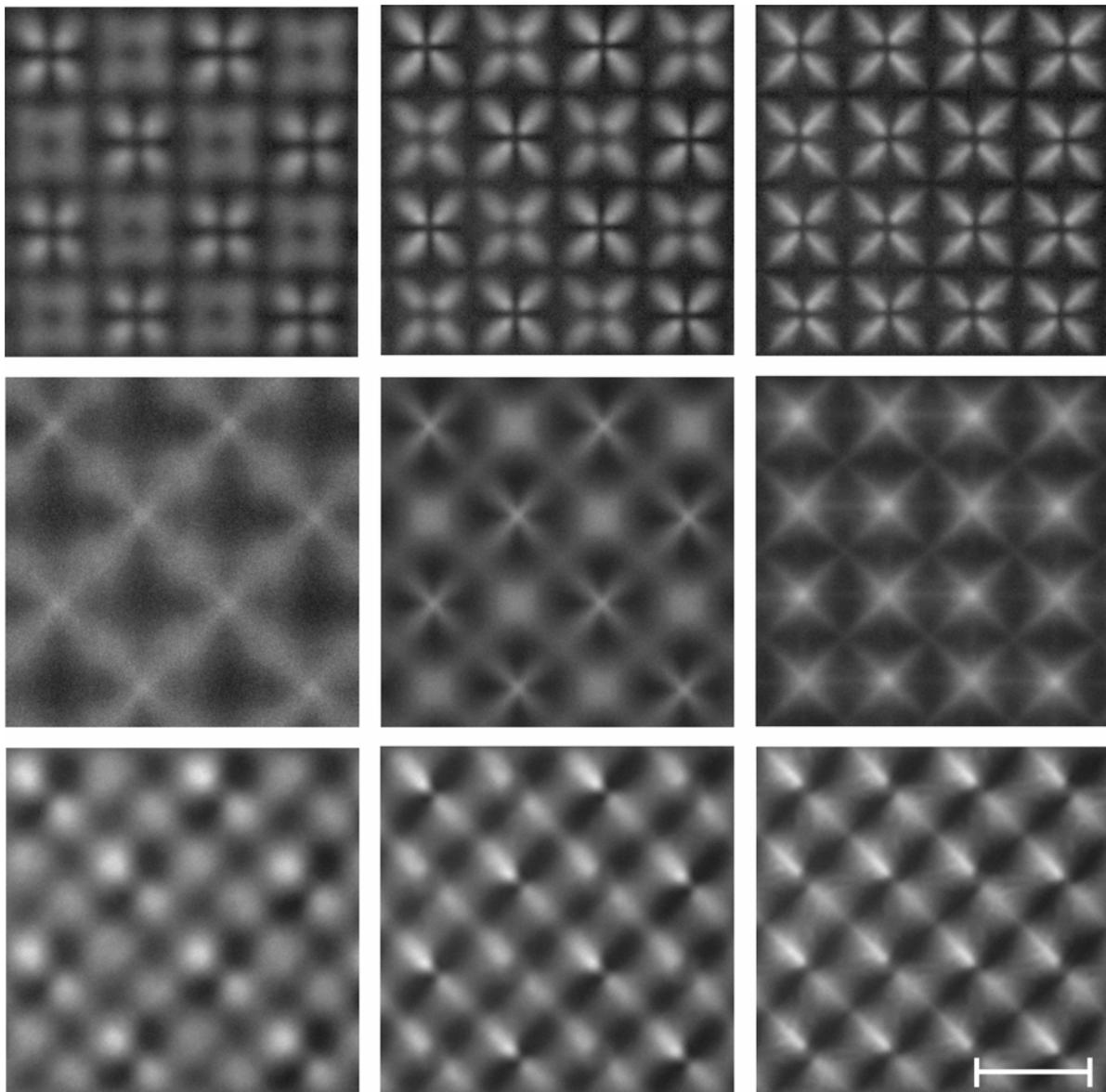


Abb. 94: Fokusebenen der Fokalkegel bei verschiedenen optischen Einstellungen; Maßstab: $25\mu\text{m}$
 oben: niedrige Apertur, Mitte: hohe Apertur, unten: DIC;
 rechte Spalte: Mittelebene, mittlere Spalte: $5\mu\text{m}$ von Mittelebene entfernt,
 linke Spalte: obere Ebene ($30\mu\text{m}$ von Mittelebene)

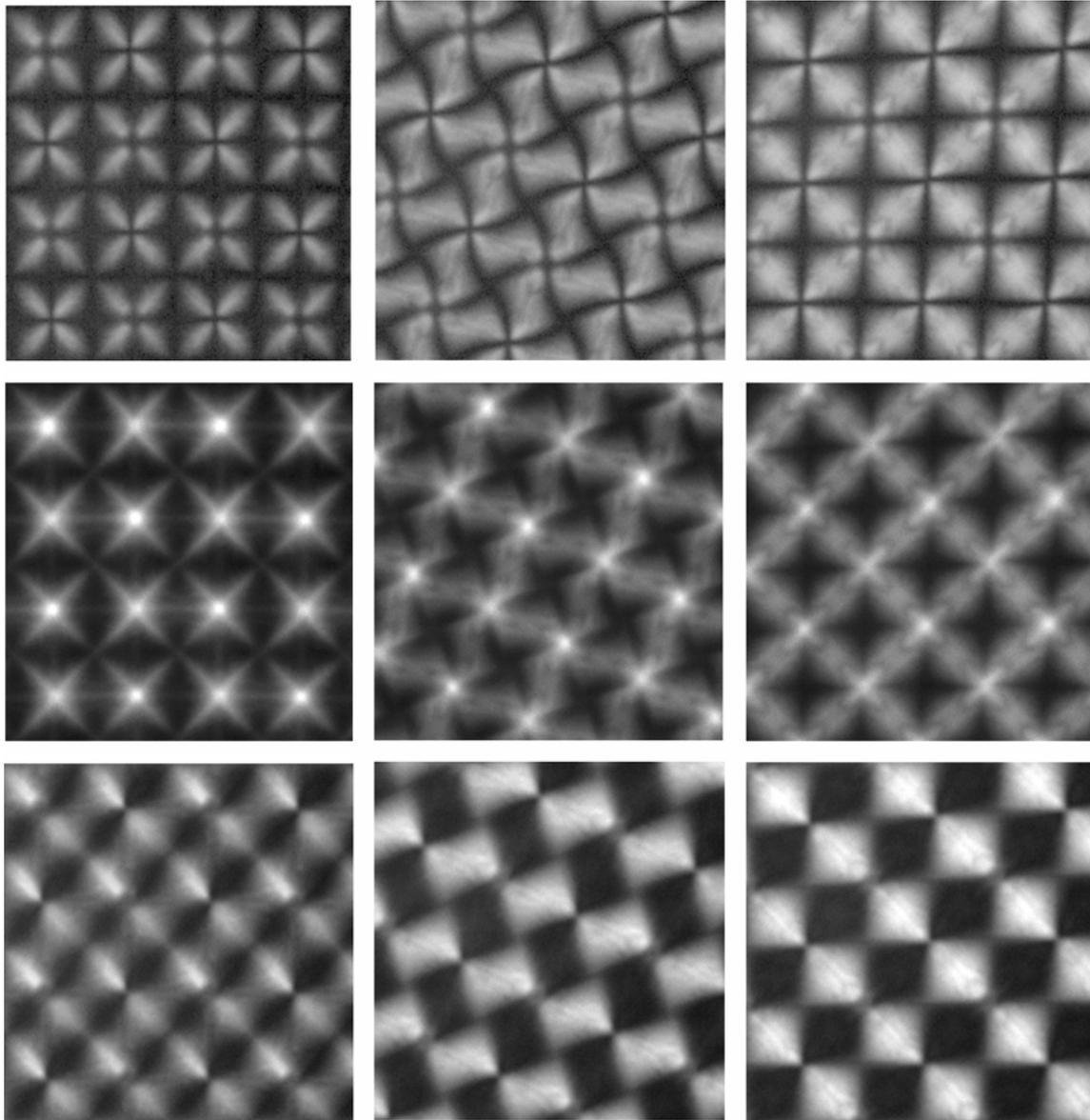


Abb. 95: Fokalkegel in der Mittelebene bei verschiedenen Winkelstellungen und optischen Einstellungen: links bei 45° , mittlere Spalte bei 22° , rechts bei 0° ; oben: kleine Apertur, mittlere Zeile: große Apertur, unten: DIC

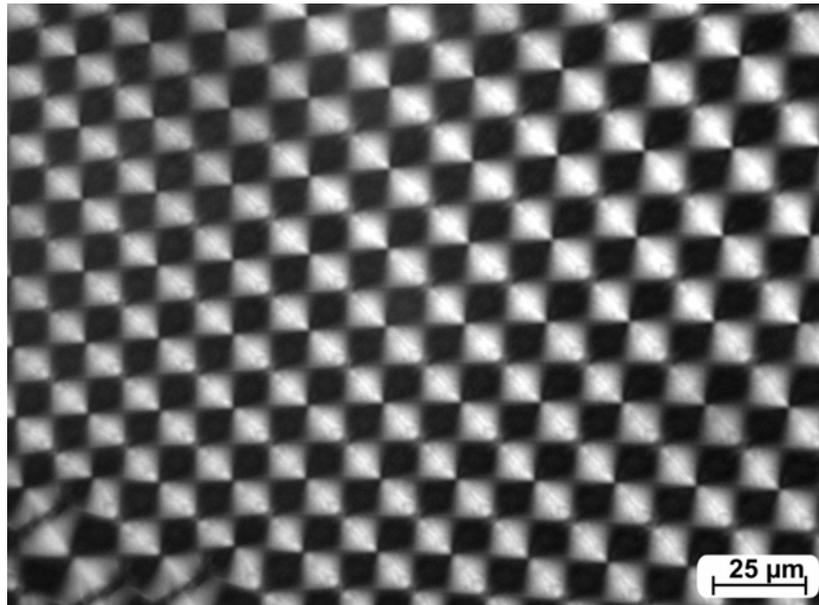


Abb. 96: Schachbrettartige Textur der Fokalkegel in der 0° Stellung in der Mittelebene mit DIC

Im Folgenden wurden nur die Muster bei einer Winkelstellung des Polarisator-Analysator-Paares bei 0° untersucht, denn dies ist auch die Bewegungsrichtung der Fokalkegelnebel.

9.3. Größe der Fokalkegel in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Microslides

Die Größe und die Entwicklung der Elementarzellen wurden bei verschiedenen Schichtdicken des Microslides zwischen 0,05 und 0,4 mm untersucht. Mit diesen Messungen konnte klar gezeigt werden, dass die Entwicklung des Fokalkegelmusters aus einer minimalen und nahezu von der Schichtdicke unabhängigen Zellgröße beginnt. So waren die Fokalkegel bei 0,1 mm Dicken mindestens etwa 14 μm, bei größeren Probenröhrchen leicht größer (vgl. Abb. 97). Nur bei den sehr kleinen Microslides von 0,05 mm Größe fand man kleinere Muster. Bei dieser Schichtdicke war allerdings der optische Kontrast immer sehr gering, so dass genaue Größenuntersuchungen sehr schwer wurden.

Die Zellen nehmen mit der Zeit zu, bis sie einen stationären Wert erreichen. Dieser Maximalwert ist dabei proportional zur Schichtdicke, d.h. für kleinere Schichtdicken ist er kleiner als bei entsprechend größeren Microslides. Für die maximale Größe der Fokalkegel, z.B. an der Nebelbasis kann näherungsweise angenommen werden:

$$y, z_{\max} [\mu\text{m}] = 200 \cdot \text{Dicke}_{\text{Microslide}} [\text{mm}] \quad (\text{Gl. 65})$$

Die Fokalkegelzellen werden also im ausgewachsenen Zustand etwa 20 % in y- bzw. z-Richtung groß, wie der Durchmesser der Röhrrchen. Für die Höhe der Muster (x-Richtung) bedeutet dies einen Anteil von etwa 23 %.

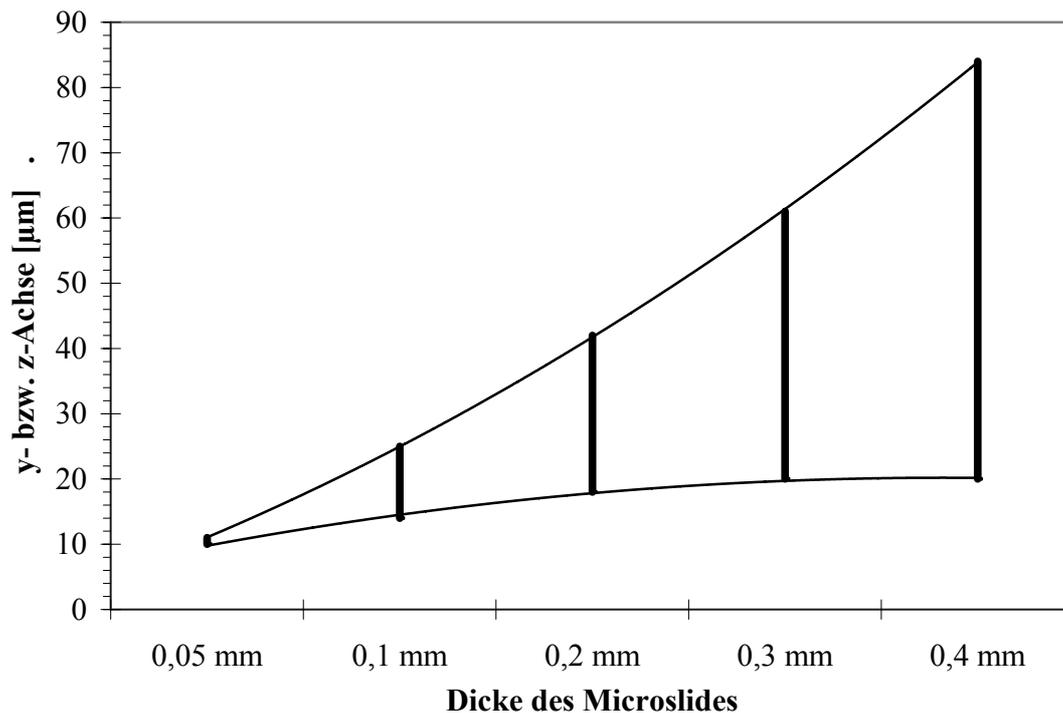


Abb. 97: Größe der Fokalkegel (y-, bzw. z-Achse) in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Microslides

Nun wurden bei allen Fokalkegelmustern die Position der oberen und unteren Brennebene ermittelt und mit der Größe der Elementarzelle verglichen. Das Ergebnis war unerwartet und zeigt einen bedeutenden Zusammenhang. Die Differenzen zwischen oberer und unterer Fokalkegelebene liegen als Funktion mit der Länge der quadratischen Elementarzelle auf einer einzigen Gerade, die durch den Nullpunkt geht. Dieser Bezug gilt dabei unabhängig vom Alter und der Größe der Fokalkegel und von der Dicke des Microslides. Dies bedeutet, dass alle Muster einander ähnlich sind. Mit Änderung der Größe der Einheitszelle verändert sich der Abstand zwischen oberer und unterer Ebene. Man findet $x=1,13y$. Die parabolischen Fokalkegel mit solcher Gestalt sollten also dem energetisch optimalen Zustand des Musters entsprechen.

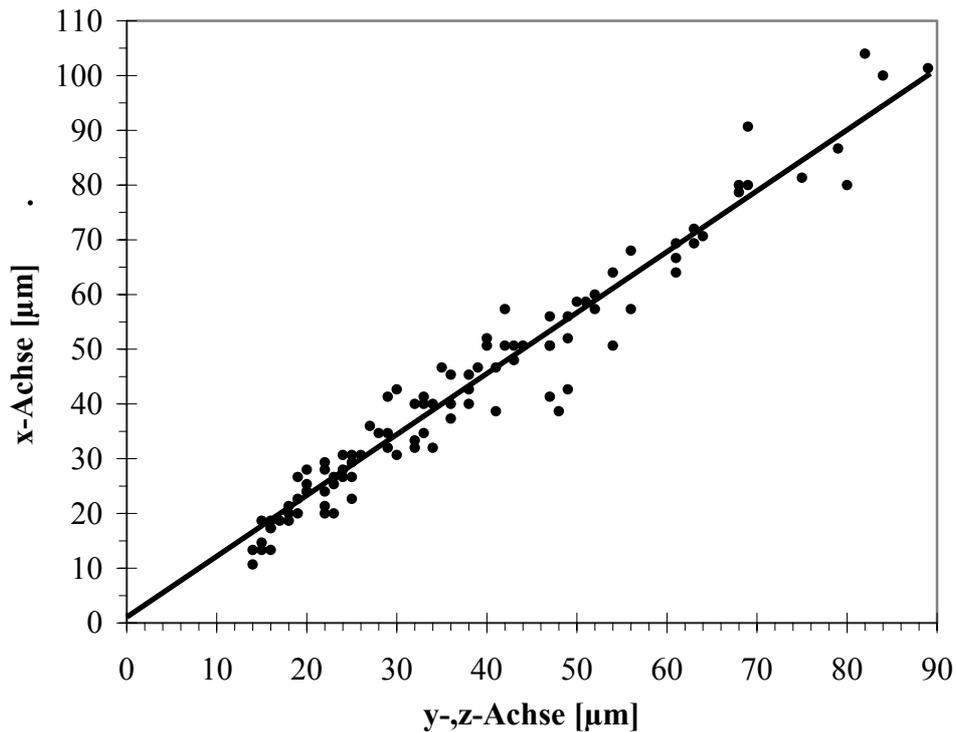


Abb. 98: *y- bzw. z-Achse der Fokalkegelzelle in Abhängigkeit von deren Höhe (x-Achse); Proben mit Microslidedicke von 0,1 mm bis 0,4 mm; Linie: Mittelwert $x=1,13y$*

Während aus der Seitenlänge der Einheitszelle die Ausdehnung des Parabelmusters in der y,z -Ebene sofort zu ermitteln ist, bleibt die Frage nach der Brennweite der Parabeln. Von A. Menzel (Lehrstuhl Theoretische Physik, Universität Bayreuth) stammt der Vorschlag, dass der Schnittpunkt von jeweils vier Parabeln mit der Fokusposition auf der x -Achse übereinstimmen sollte. Mit dieser Annahme lassen sich die Brennweiten ermitteln.

Es gilt für konfokale Parabeln: ⁽¹³⁷⁾

$$x = -b + \frac{y^2}{16b} \quad (\text{Gl. 66})$$

und daraus:

$$b = \frac{1}{4} \sqrt{y^2 + 4z^2} - \frac{x}{2} \quad (\text{Gl. 67})$$

Mit dem experimentell erhaltenen Ergebnis $x=1,13y$ folgt $b=0,053y$.

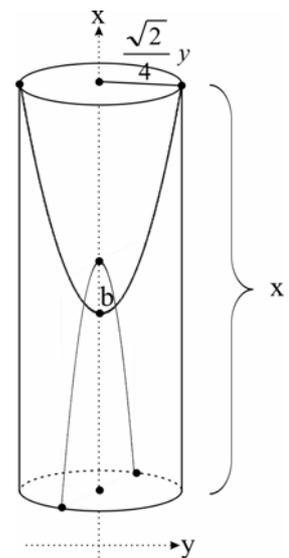


Abb. 99: *Schema zur Einordnung der Variablen x,y und b*

Die Brennweite der Fokalkegel betragen somit im Mittel 5,3 % der Länge einer Einheitszelle (vgl. Abb. 100). Die Abweichungen waren dabei sehr gering. Bei dem Vergleich der Brennweite mit der Höhe der Fokalkegel (x-Achse) war das Verhältnis etwa das selbe, nämlich im Mittel 4,6 %, allerdings bei höherer Divergenz (vgl. Abb. 101).

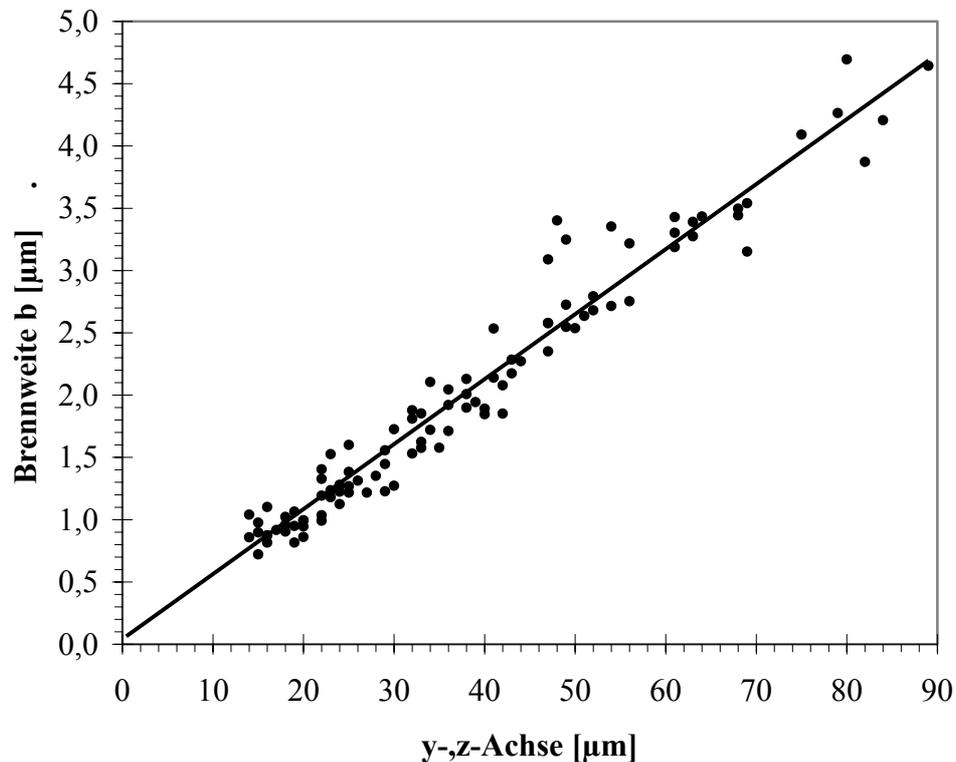


Abb. 100: y- bzw. z-Achse der Fokalkegelzelle in Abhängigkeit von deren Brennweite b ; Proben mit Microslidedicke von 0,1 mm bis 0,4 mm; Linie: Mittelwert $b=0,053y$

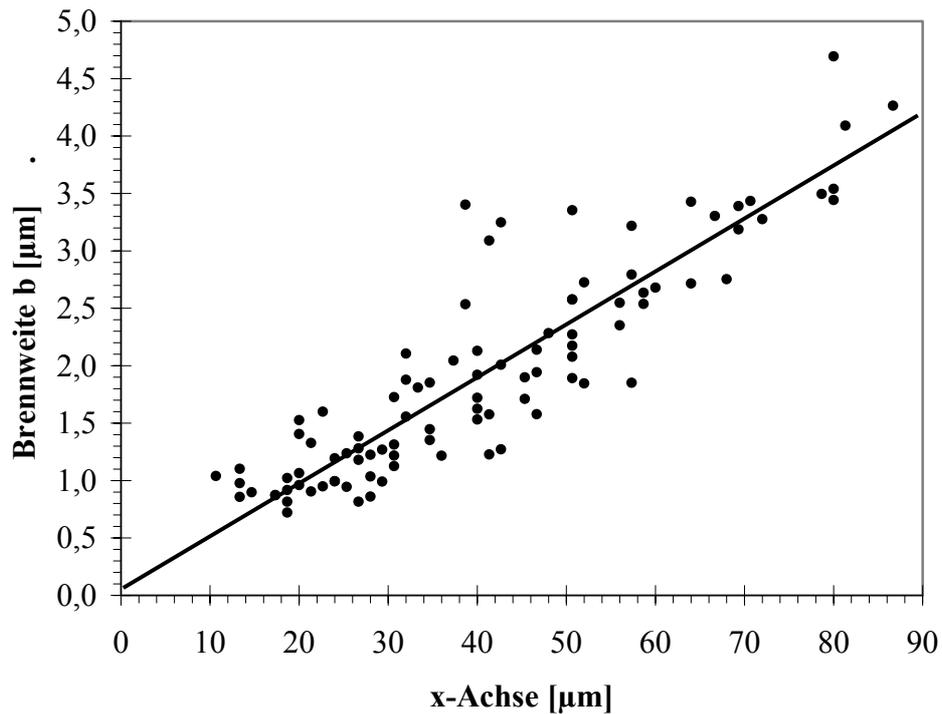


Abb. 101: *x*-Achse der Fokalkegelzelle in Abhängigkeit von deren Brennweite *b*; Proben mit Microslidedicke von 0,1 mm bis 0,4 mm; Linie: Mittelwert $b=0,046x$

Kleinere Schichtdicken als 0,05 mm sollten durch Quetschpräparate zwischen Objektträger und Deckglas erzwungen werden. Jedoch war die Verdunstungsrate aufgrund mangelnder Abdichtungsmöglichkeiten so hoch, dass sich niemals Fokalkegel ausbildeten. Durch die Quetschung der lamellaren Phasen wurden jedoch große Netzwerke von oily streaks provoziert, welche eine Vorstufe der Fokalkegel sind.

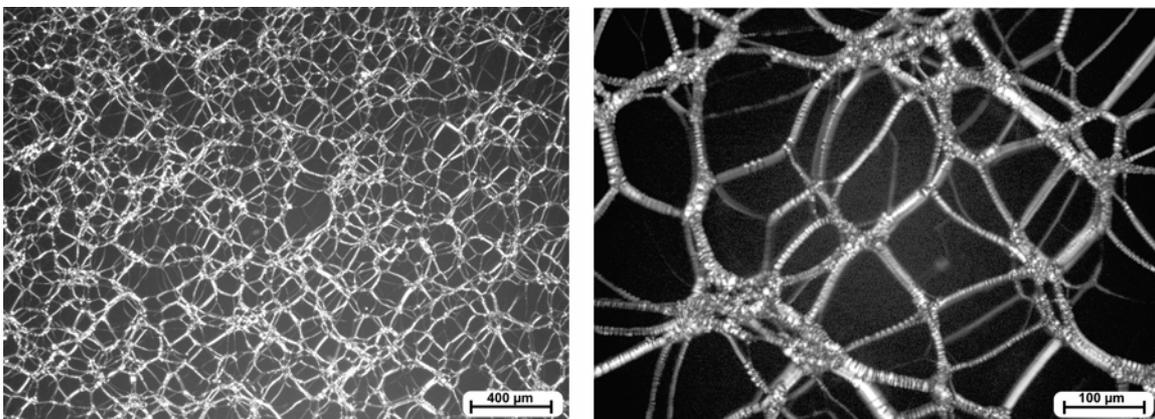


Abb. 102: Netzwerke von oily streaks in einem Quetschpräparat einer lamellaren Phase mit 15 % SDS

10. EINFLUSS VON SCHEREFFEKTEN AUF DAS ERSCHEINUNGSBILD VON PARABOLISCHEN FOKALKEGEL

10.1. Allgemeine Alterungseffekte

Ausgewachsene Nebelproben aus parabolischen Fokalkegeln zeigen auch nach dem Wachstum Veränderungen in Ordnung und Symmetrie der Muster. Voraussetzung ist hierbei, dass die Microslides so gut abgedichtet sind, dass sie auch nach mehreren Wochen nicht austrocknen. Dies war sehr oft nicht gegeben, da das Verschlusswachs nicht immer ausreichend den Kapillarrand abdichtete und der Einsatz von Nagellack ebenfalls nicht immer den gewünschten Erfolg brachte.

Dennoch ließen sich diverse Alterungseffekte der Fokalkegel beobachten, die sich zwischen zehn und 30 Tagen einstellten.

Eine Möglichkeit der Alterung ist die Zusammenlagerung von einzelnen Fokalkegeln. Hierbei entstanden z.T. riesige Strukturen von mehr als 200 μm , allerdings bei sehr geringer Ordnung des Musters (vgl. Abb. 103). Je größer diese Bereiche wurden, desto schlechter ließen sich die drei Fokusebenen einstellen, bis schließlich nur noch die Mittelebene klar eingestellt werden konnte. Diese zeigte jedoch dann einen hohen Kontrast mit sehr scharfen Linien entlang der Parabelbereiche (vgl. Abb. 104).

Solche Entartungen von Fokalkegeln wurden bei Proben beobachtet, die überwiegend isotrope Phase enthielten. Fokalkegelstrukturen entwickelten sich dann in den lamellaren Bereichen entweder nebelartig, oder aus ungeordneten, stark doppelbrechenden Gebieten.

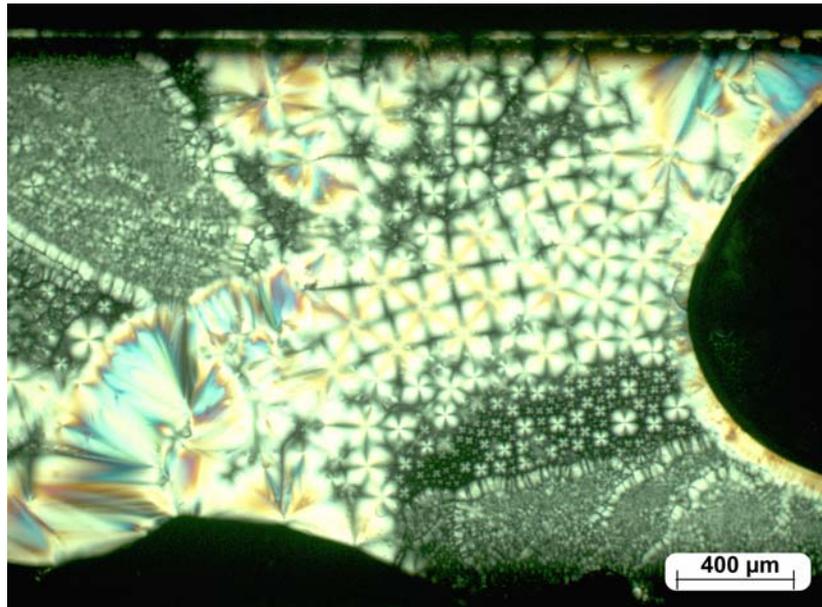


Abb. 103: Alterungseffekt einer zwei Wochen alten Probe; links oben: „normaler“ parabolischer Fokalkegelbereich, Mitte: extrem vergrößerte fokalkegelähnliche Muster (15 Gew.-% SDS, 49 % Wasser, Hexanol/Dekan 1:1; 0,2 mm Microslide)

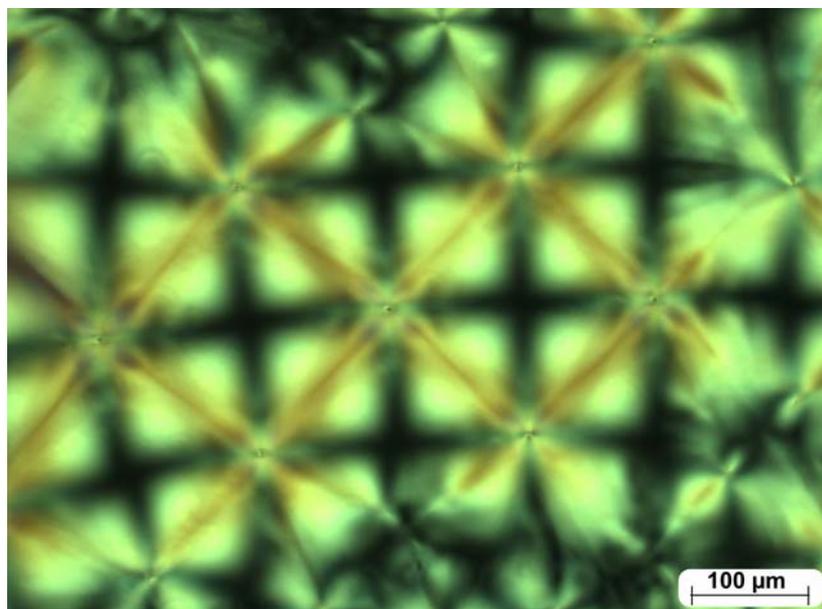


Abb. 104: Extrem gewachsene fokalkegelähnliche Muster aus ehemals parabolischen Fokalkegeln einer zwei Wochen alten Probe (15 Gew.-% SDS, 49 % Wasser, Hexanol/Dekan 1:1; 0,2 mm Microslide)

10.2. *Übergang von quadratischen Formen zur Parallelogrammgeometrie*

Parabolische Fokalkegel entstehen in Systemen ohne Fließgrenze. Diese Phasen sind also viskose Flüssigkeiten. Ihr Fließen kann aber ähnlich wie bei Schaumsystemen durch die Verschlingung der Lamellen beeinträchtigt werden. Es ist also von Interesse zu beobachten, wie die über Scherung vermittelte Schubspannung die Muster beeinflusst und verzerrt. Die experimentelle Methode hierzu ist einfach. Wenn die Diffusion der Flüssigkeit aus der Probe durch den Kapillarverschluss langsam genug ist, bleiben die Proben über Tage und Wochen stabil. Es sind dann sehr langsame Fließ- und Schervorgänge verfolgbar. Durch Beobachtung vieler Proben kann man nun die Bereiche finden, in denen interessante Effekte auftreten. Störstellen wie Tröpfchen isotroper Phase oder Luftbläschen sind die Quellen für die unterschiedlichen Scherströmungen. Man erhält dabei Verzerrungen, deren Geometrie zunächst kaum zu deuten ist. Abb. 105 ist ein typisches Beispiel. Die Scherung zieht dort die Probe im Bild von oben nach unten auseinander. Zur Deutung dieser Phänomene ist es deshalb notwendig die Übergänge vom originalen Muster zu verzerrten Formen zu finden. Abb. 108 bis Abb. 112 zeigen solche Übergänge.

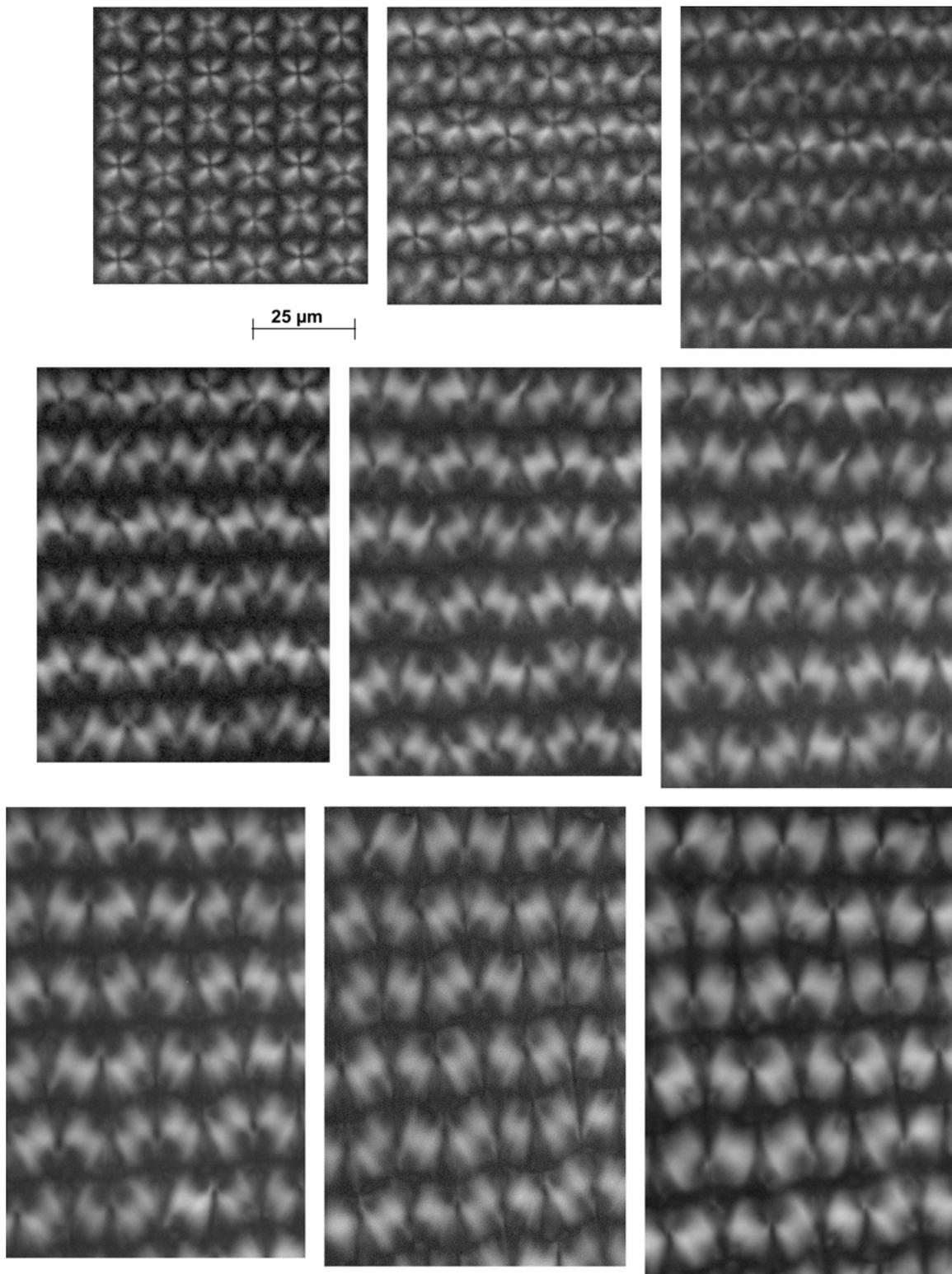


Abb. 105: Verzerrung der parabolischen Fokalkegelstruktur durch Schereffekte (Bild links oben: 14 Tage nach dem Ansetzen; Die Folgebilder sind immer nach einem weiteren Tag gemacht worden. Danach ändern sich die Muster nicht mehr; 15 Gew.-% SDS, 49 % Wasser, Dekan/Hexanol 1:1; 0,2 mm Microslide)

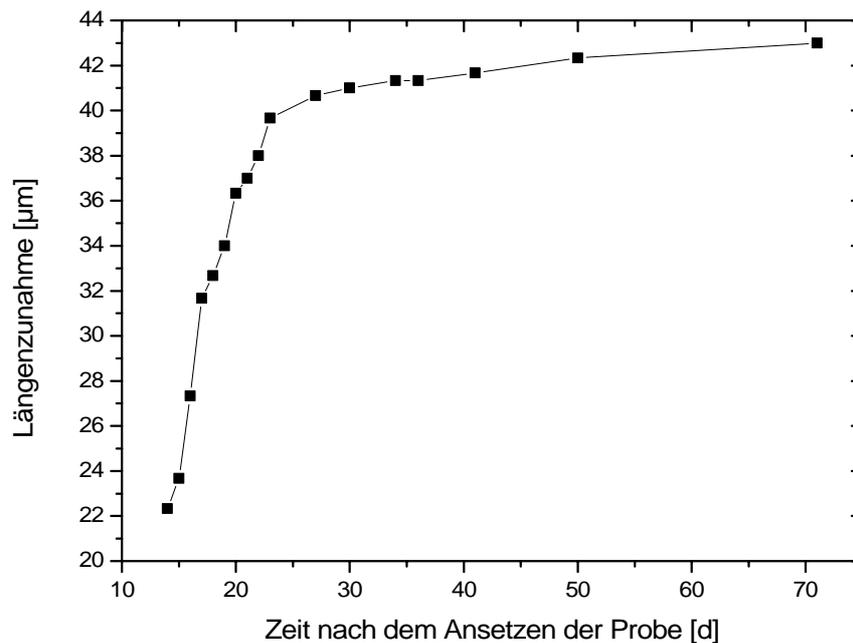


Abb. 106: Die durch Scherung verursachte Längenzunahme einer Fokalkegeleinheitszelle aus der Strukturprobe von Abb. 105

Das Muster in Abb. 107 lässt zunächst keinen Zusammenhang zu parabolischen Fokalkegeln erkennen. Abb. 108 zeigt aber, wie diese neue Form in einem kontinuierlichen Übergang aus einem unverzerrten quadratischen Muster entsteht. Die quadratische Form wird zu einem Parallelogramm mit einem Winkel von 60 und 120° verzerrt. Der Übergang erfolgt dabei in einem engen Bereich. Die Parallelogramme bilden dabei anscheinend wieder eine stabile Textur, bei einem konstanten Winkel. Diese Art von 120° -Verzerrungen konnte oft beobachtet werden. Abb. 110 zeigt ein weiteres exemplarisches Beispiel.

Wird die Probe von Abb. 108 um 45° unter dem Polarisationsmikroskop gedreht, entsteht eine Textur, die die Verzerrungen von Abb. 105 erklärt. Aus den Quadraten entstehen hier Rechtecke mit einem Seitenverhältnis von $\sqrt{3} : 1$. Die Verzerrung verläuft von oben nach unten.

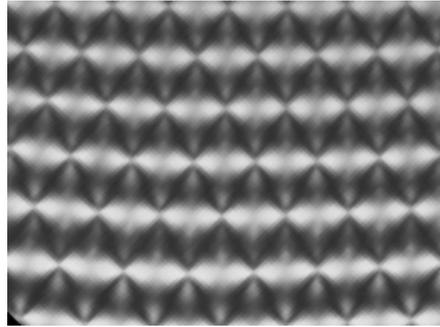


Abb. 107: Durch Scherung von parabolischen Fokalkegel entstandenes Muster

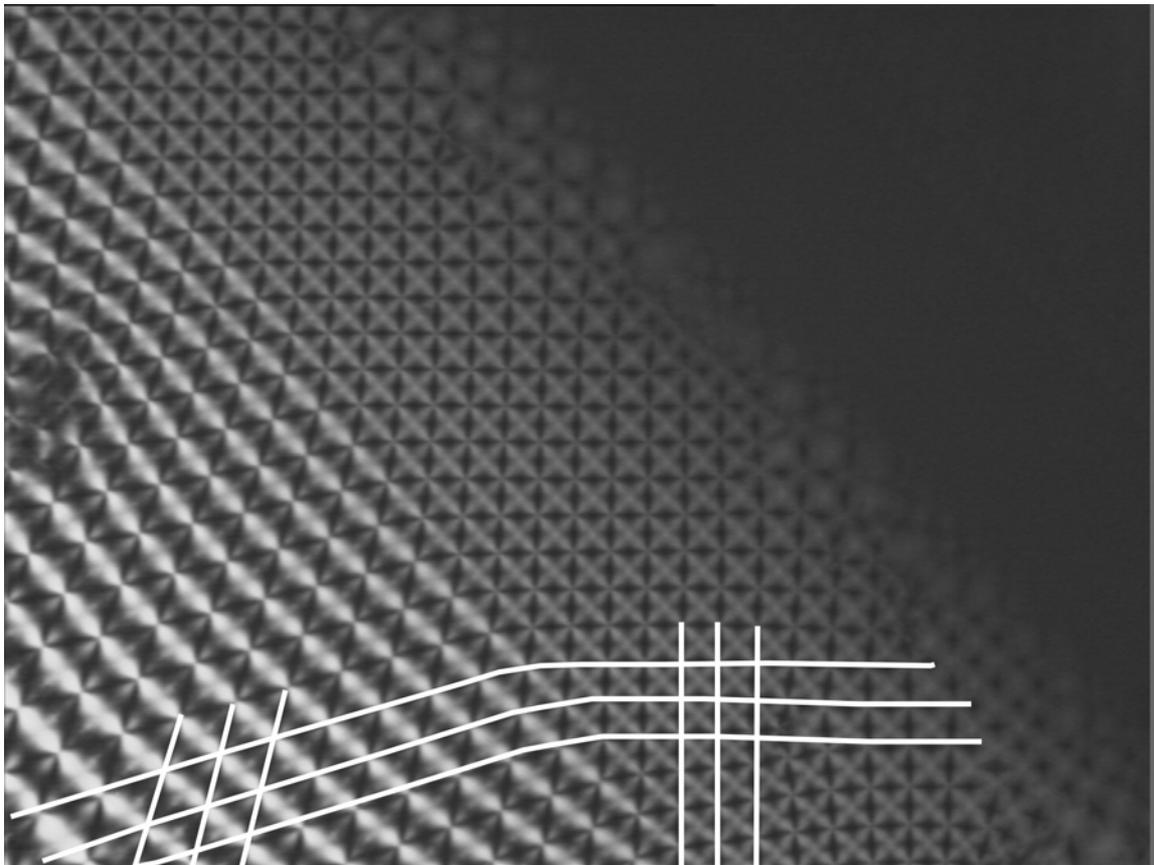


Abb. 108: Verzerrung der quadratischen Fokalkegelstruktur in eine rechteckige Struktur bzw. Parallelogrammform; 45° zur Nebelausbreitung; Eingezeichnet sind einige Musterverlaufslinien, die im unverzerrten Muster einen 90° Winkel zeigen und im verzerrten einen 120° Winkel.

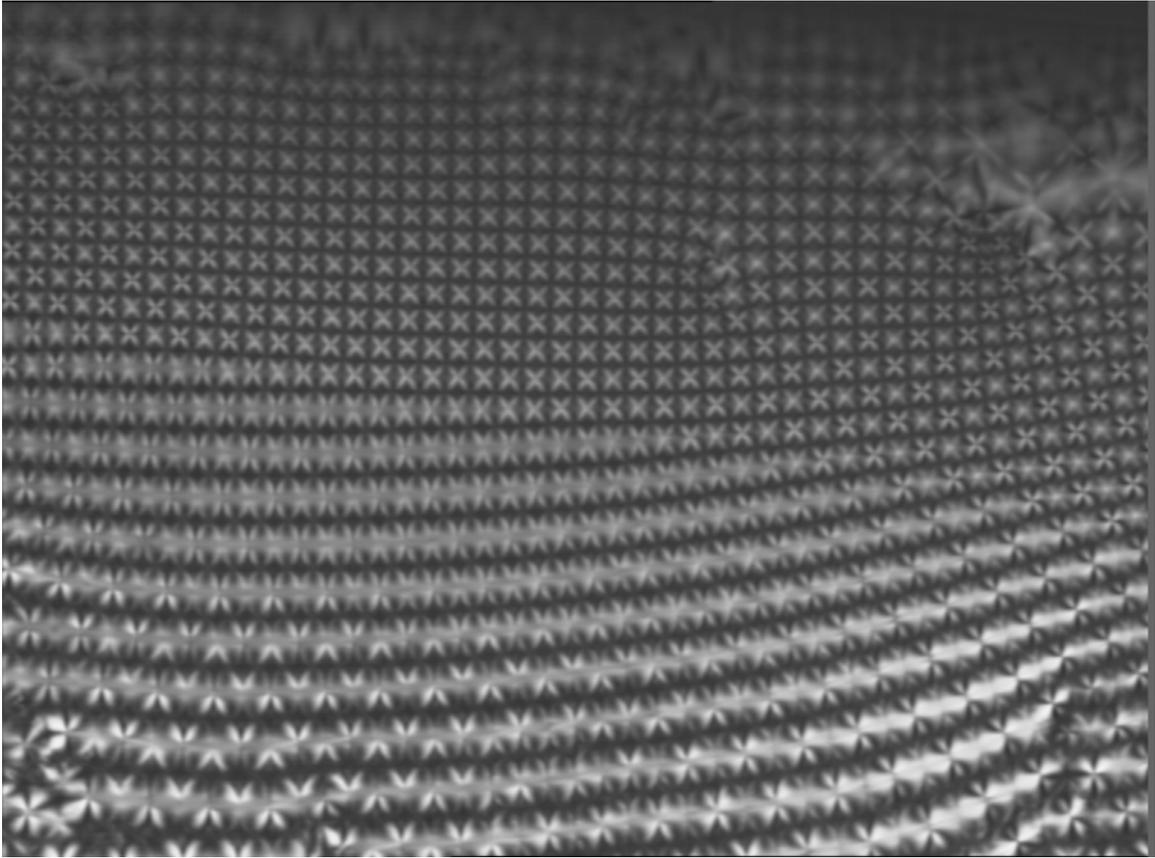


Abb. 109: Verzerrung der quadratischen Fokalkegelstruktur in eine rechteckige Struktur bzw. Parallelogrammform; gleiche Probe wie in Abb. 108, jedoch 0° zur Nebelausbreitung; Die Parallelogramme erscheinen hier als Rechtecke.

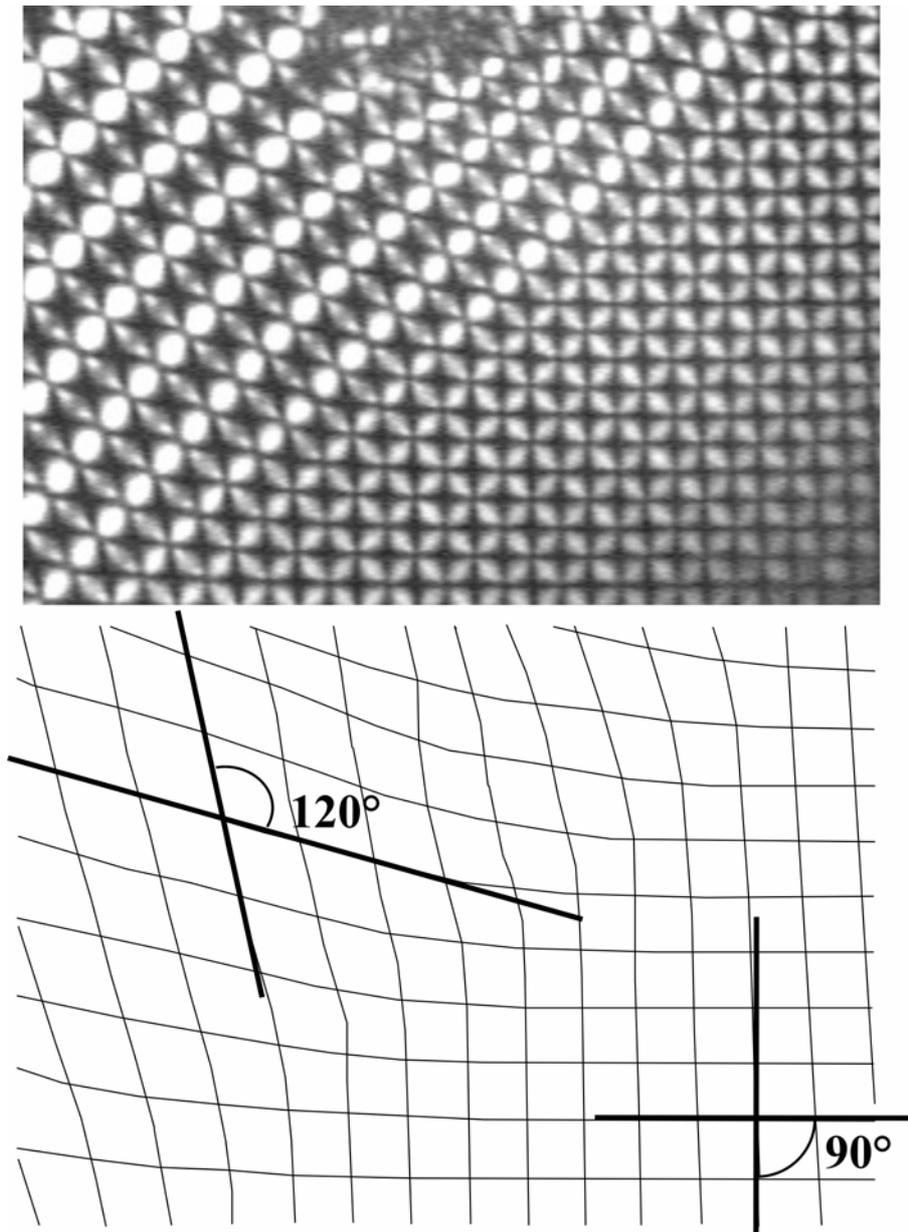


Abb. 110: Verzerrung des regulären quadratischen Musters in eine Parallelogrammform, unten: Schema des Musterverlaufs mit den entsprechenden Winkeln

In der idealen ungestörten Nebelfahne entstehen die Verzerrungen nur in der Mitte vom Nebel, am Nebelrand sind die Fokalkegel noch quadratisch (vgl. Abb. 111 und Abb. 112). Beständige Proben, die über Monate untersuchbar sind, zeigten, dass die ersten Wochen nach dem Nebelwachstum Musterverschiebungen auftreten, die aber immer mehr nachlassen und dann sogar stoppen. Dann sind die Proben über Monate stabil und behalten bei sehr schönen Proben an den Randbereichen auch immer die hohe Ordnung der unverzerrten parabolischen Fokalkegel. Folgende Proben zeigen dies in idealer Art und Weise.

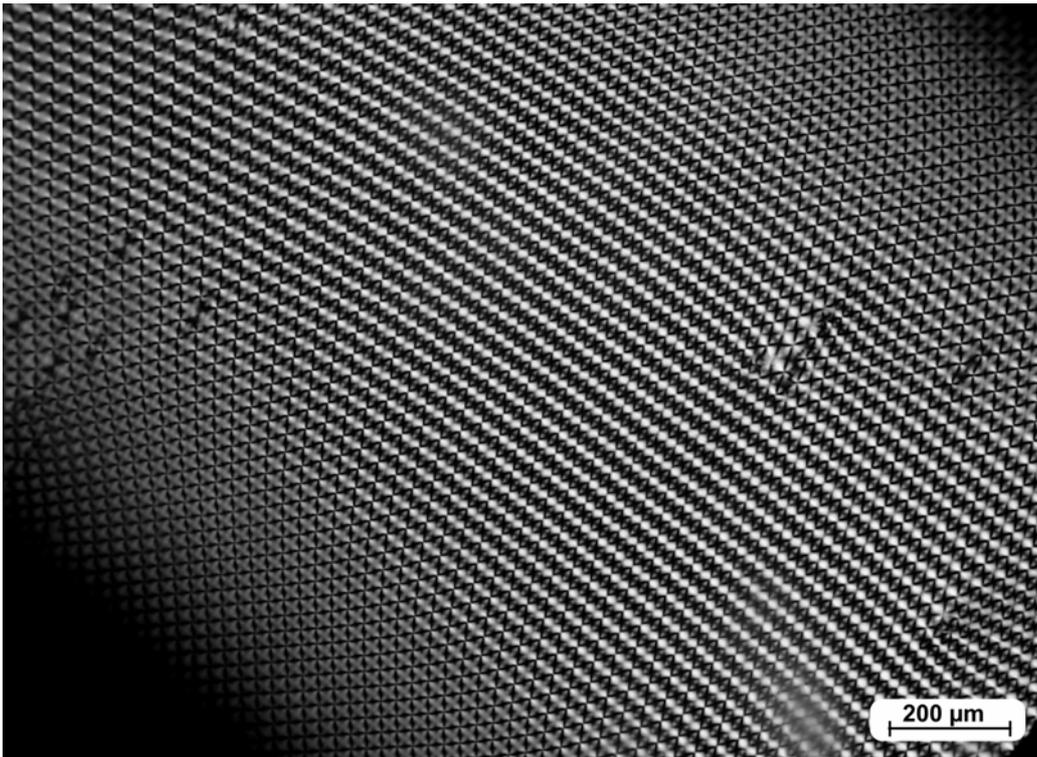


Abb. 111: Verzerrung der quadratischen Fokalkegelstruktur in eine Parallelogrammstruktur im Zentrum der Nebelfahne; 45° zur Nebelausbreitung

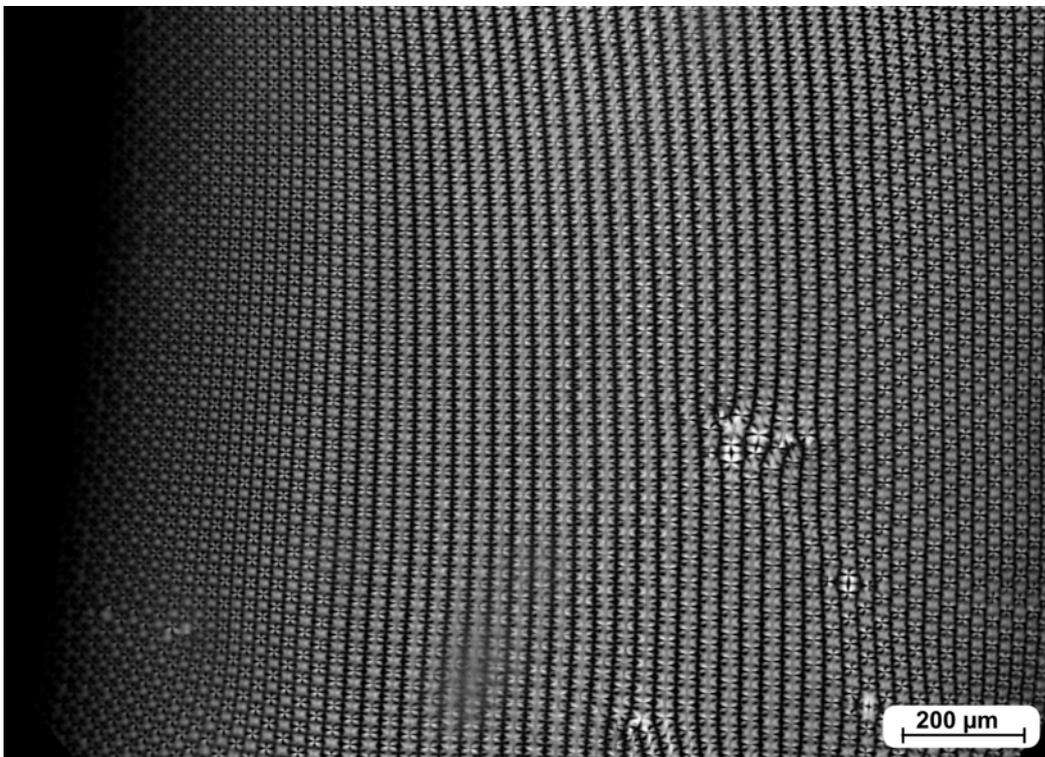


Abb. 112: Verzerrung der quadratischen Fokalkegelstruktur in eine Parallelogrammstruktur im Zentrum der Nebelfahne; 90° zur Nebelausbreitung

Die Verzerrungen müssen jedoch nicht unbedingt 90° zur Nebelausbreitung erfolgen. Je nach vorliegenden Strömungen in der Probe kann die Verzerrung auch kurvig verlaufen. Die Zusammenhänge mit den ungestörten Mustern sind auch hier zu erkennen (vgl. Abb. 113).

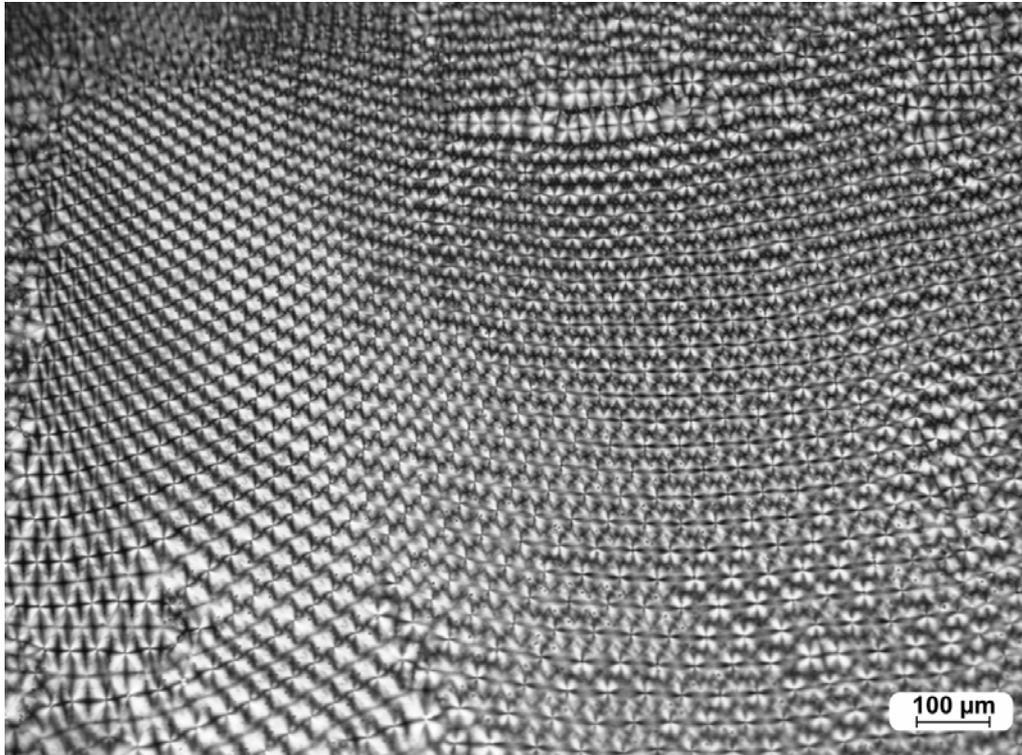


Abb. 113: Kurvenförmige Verzerrung der quadratischen Fokalkegelstruktur in eine Parallelogrammstruktur

10.3. Beispiele für ungeordnete Verzerrungen

Bei den meisten Proben verläuft die Strömung nicht immer ideal, so dass die Verzerrung von quadratischer zur Parallelogrammform nicht immer beobachtet wird. Die Muster wirken ungeordneter und vielfältiger (vgl. Abb. 114, Abb. 115). Trotzdem können auch in solchen Fällen bei genauer Betrachtung meist die oben beschriebenen Phänomene erkannt und verfolgt werden. Allerdings scheinen die Verzerrungen in Abb. 114 nicht in das beschriebene Muster zu passen. Es ist allerdings instabil und verschwindet nach einiger Zeit.

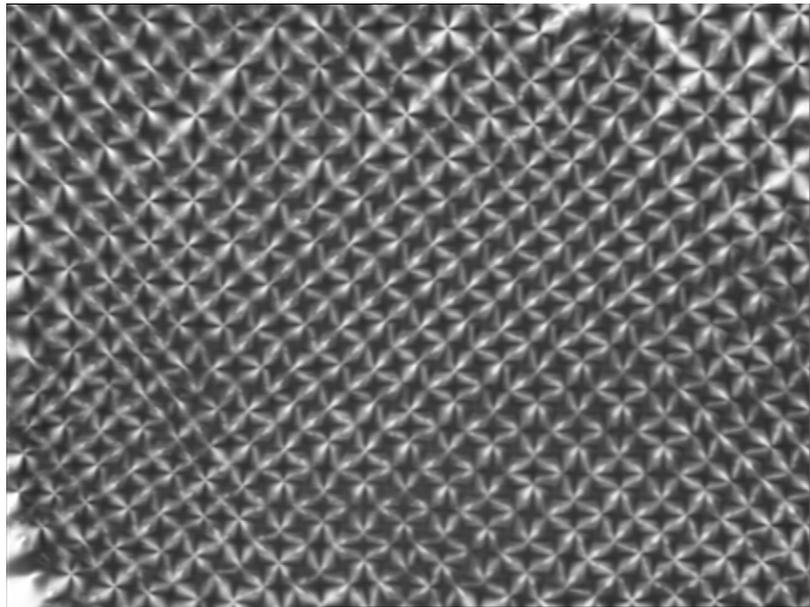


Abb. 114: Musterverzerrung; Übergang von unverzerrten Fokalkegeln (oben) zu verzerrten Strukturen (unten)

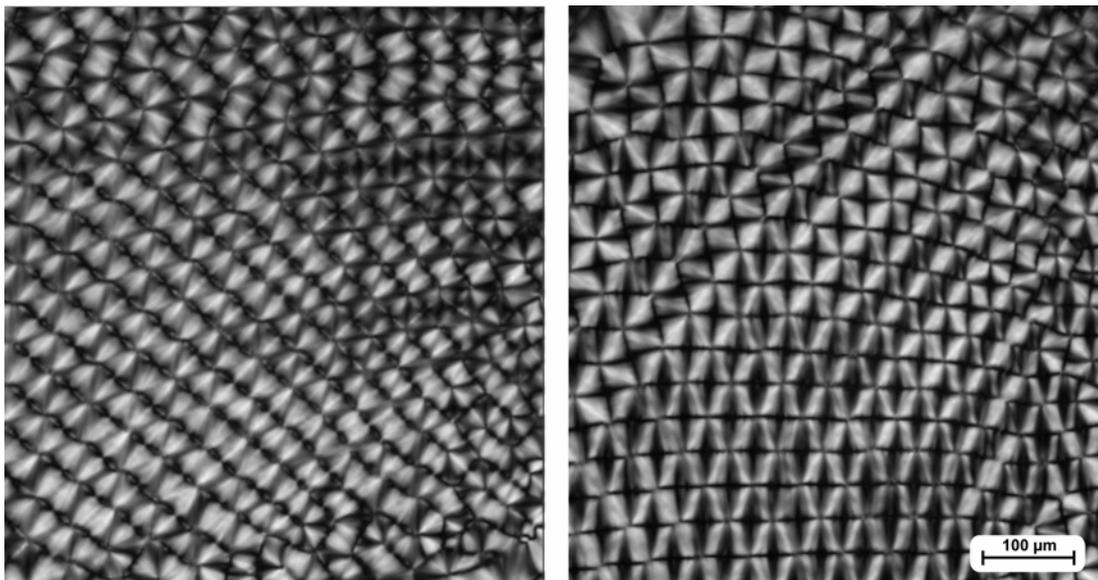


Abb. 115: Defektstruktur; rechts um 45° gedreht

Nach Lagerungszeit von mehreren Wochen kann auch beobachtet werden, dass die Muster im Inneren aufreißen. Dort erscheinen die Proben dann dunkel, wenn der Riss senkrecht oder parallel zur Polarisator-Analysator-Richtung steht und hell bei jeder anderen Richtung. Dies bedeutet, dass die Fokalkegel an der Rissstelle verschwunden sind und durch Lamellen ersetzt wurden, die in Rissrichtung und senkrecht zur Oberfläche des Microslides orientiert sind.

Dieser Vorgang kann dazu führen, die noch bestehenden parabolischen Fokalkegelmuster sowohl in x-Richtung, als auch 90° dazu in z-Richtung verschoben werden. Charakteristisch

für dieses Muster sind die in wellenförmigen Bändern angeordneten Fokalkegel (vgl. Abb. 116). Jedes „X“ der Fokalkegel ist dabei nach oben aufgespreitet und die einzelnen Reihen zur Seite hin verschoben (vgl. Schema Abb. 117).

Geometrisch betrachtet werden bei diesem Alterungseffekt von jeder Einheitszelle vier Parabeln aufgeweitet und vier gestaucht. Bei jedem Konfokalenpaar ist eine Parabel aufgeweitet und eine gestaucht. Es treffen sich auch nicht mehr vier Parabeln an einem Punkt, sondern nur noch jeweils zwei. Aus dem „X“ Muster werden so zwei halbe „X“. Dadurch dass die einzelnen Fokalkegelreihen gegeneinander versetzt sind (vorher liegt jedes Fokalkegelkreuz genau unter dem nächsten der benachbarten Reihe), erscheint das verzerrte Muster nun als ein wellenförmiges Band.

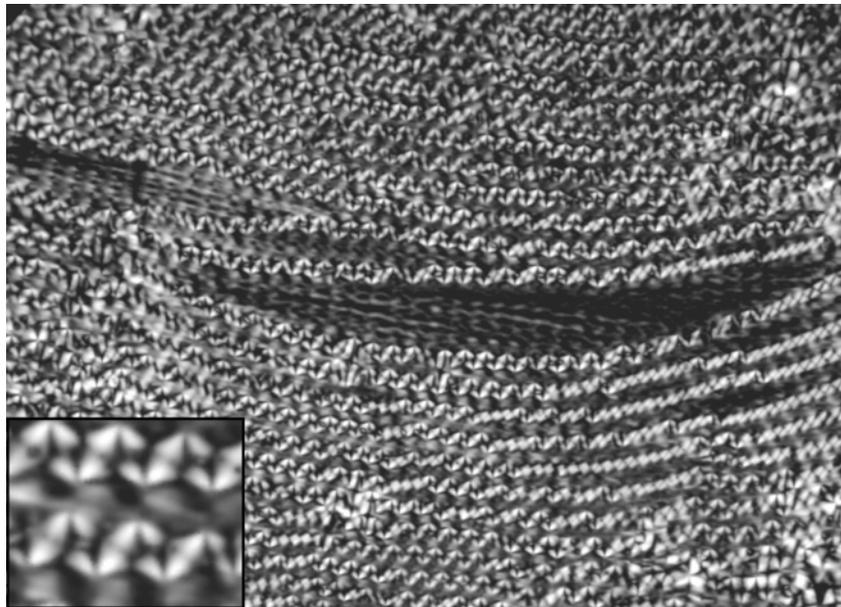


Abb. 116: Musterverzerrung 90° in x -Richtung und 90° in z -Richtung

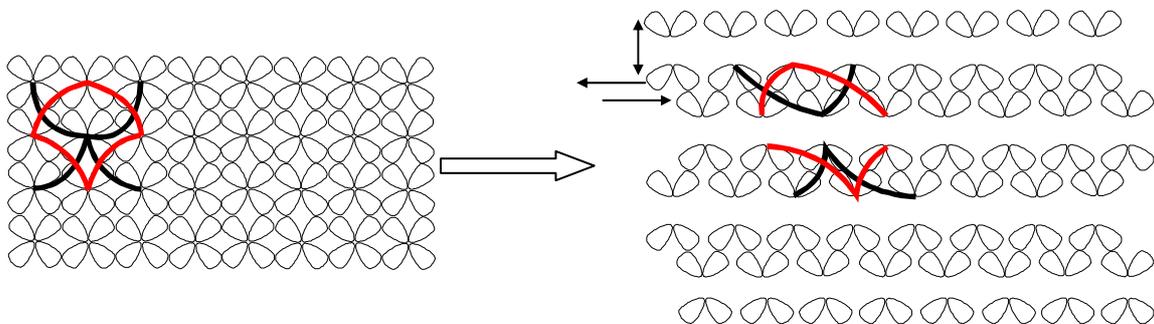


Abb. 117: Musterverzerrung von Abb. 116 schematisch dargestellt mit den entsprechenden Parabeln; dünne Pfeile: Verschiebungsrichtungen

10.4. *Geometrieänderung des Musters vom Quadrat in eine hexagonale Struktur*

Während bei den bisher gezeigten Verzerrungen starke Verschiebungen des Musters zugrunde lagen, bleibt im Folgenden die Musterfläche während der Verzerrung nahezu konstant. In diesem wohl interessantesten Beispiel entsteht aus einer bereits leicht verzerrten Struktur von parabolischen Fokalkegeln durch Rückbildung aller oberen und unter Verstärkung aller unteren Parabeln (oder umgekehrt) eine nahezu perfekte hexagonale Anordnung.

Dieser Effekt wurde bei Proben gefunden, die mindestens 15 % SDS enthielten, besser waren jedoch 20 % Proben, da dort die Ordnung der Fokalkegel höher ist. Nachdem die Fokalkegelnebel die Probenräume komplett eingenommen haben, verging mindestens eine Woche, bis im zentralen Bereich des Microslides Veränderungen in der Symmetrie der Struktur beobachtet wurden. Dabei war es sehr schwer, diese Verzerrungen zeitlich festzuhalten, denn weder die genaue Lage, noch die Zeit in der die Schereffekte vonstatten gehen, konnte vorausgesagt werden. Dazu kommt noch, dass die hexagonalen Strukturen nur sehr begrenzt an kleineren Orten zu beobachten waren und auch nicht – trotz sehr sorgfältiger Probenpräparation – in jeder Probe zu finden waren.

Ausgangspunkt der Entstehung der hexagonalen Struktur ist die geordnete quadratische parabolische Fokalkegelanordnung. Meist ist aber die quadratische Struktur schon ein Spezialfall, denn vorwiegend sind die Quadrate durch Verschiebungen in x- und z-Richtung schon zu Rechtecken verzerrt. Um jedes „Fokalkegelkreuz“ bilden die benachbarten Parabeln ebenfalls ein Rechteck (vgl. Abb. 119 links). Dieses wird mit beginnender Alterung zum offenen Parallelogramm verzerrt. Dabei werden die beiden 90 Grad Winkel, die oberhalb und unterhalb des „Fokalkegelkreuzes“ stehen vergrößert, die beiden anderen Ecken an der Seite brechen auf (vgl. Abb. 119 rechts). Die Winkel vergrößern sich bis auf ca. 120 Grad, die offenen Seiten werden immer mehr erweitert. Dabei verschwinden nach und nach die benachbarten Fokalkegelkreuze aus der Betrachtungsebene. Die Struktur wird hexagonal (vgl. Abb. 120 rechts). Die Kreuze in den Hexagonen werden etwa 20 bis 30 % größer. Das erklärt die leichte Größenzunahme der Musterzeilen. Die Lücken, resultierend aus den reduzierten Kreuzen, werden langsam geschlossen (vgl. Abb. 118 rechts).

Betrachtet man die Entwicklung nicht zeitlich, sondern örtlich über ein ganzes Fokalkegelfeld, so erkennt man, dass die Entstehung der hexagonalen Struktur von

Fokalkegel-Zeile zu Zeile entweder schrittweise verlaufen kann, d.h. eine schrittweise Winkelvergrößerung von 90 auf 120 Grad, oder sprunghaft. Abb. 120 links und Abb. 118 links zeigen exemplarisch, wie sprunghaft sich der Winkel von einer Parabelzeile zu der anderen ändern kann. Der Extremfall ist eine Änderung vom Rechteck zum Hexagon innerhalb einer Einheitszellenzeile (vgl. Abb. 118 links). Dabei sind im quadratischen Musterbereich die Fokalkegelkreuzhälften wechselnd halb reduziert, im hexagonalen Bereich aber plötzlich ganz reduziert, bzw. wechselnd wieder vollständig sichtbar.

Nach Beendigung der Umorientierung zur hexagonalen Struktur hatten die untersuchten Gebiete einen Winkel von meist $120^\circ \pm 2^\circ$, sofern die Fokalkegelreihen bzw. -zeilen nicht weiter verzerrt waren.

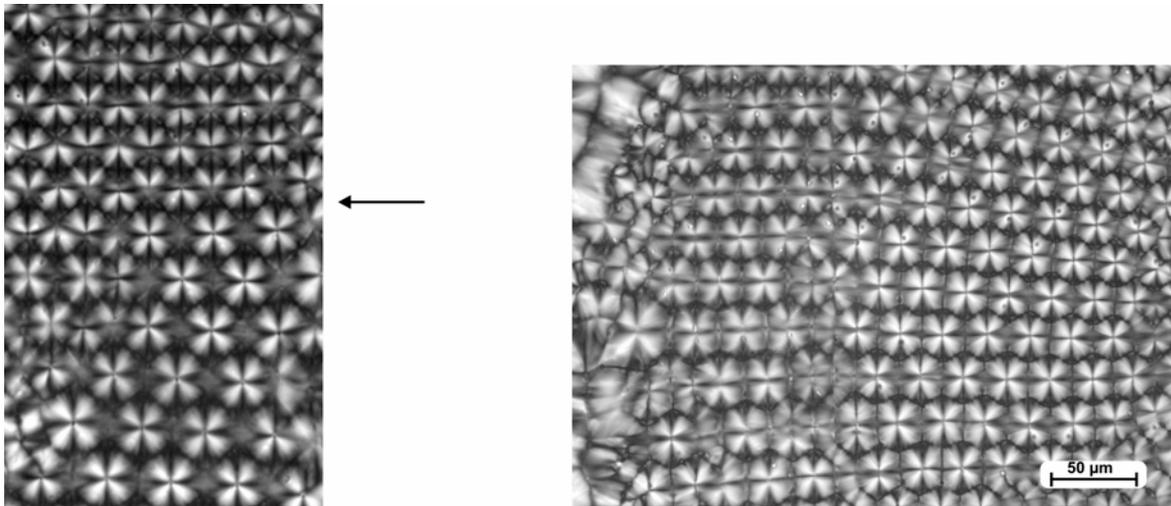


Abb. 118: links: sprunghafter Übergang einer hexagonalen Struktur aus einem „halben“ quadratischen Fokalkegelmuster (s. Pfeil)
rechts: hexagonales Muster nach dem Alterungsvorgang; Die Lücken, resultierend aus den reduzierten Fokalkegelkreuzen sind hier weitgehend geschlossen.

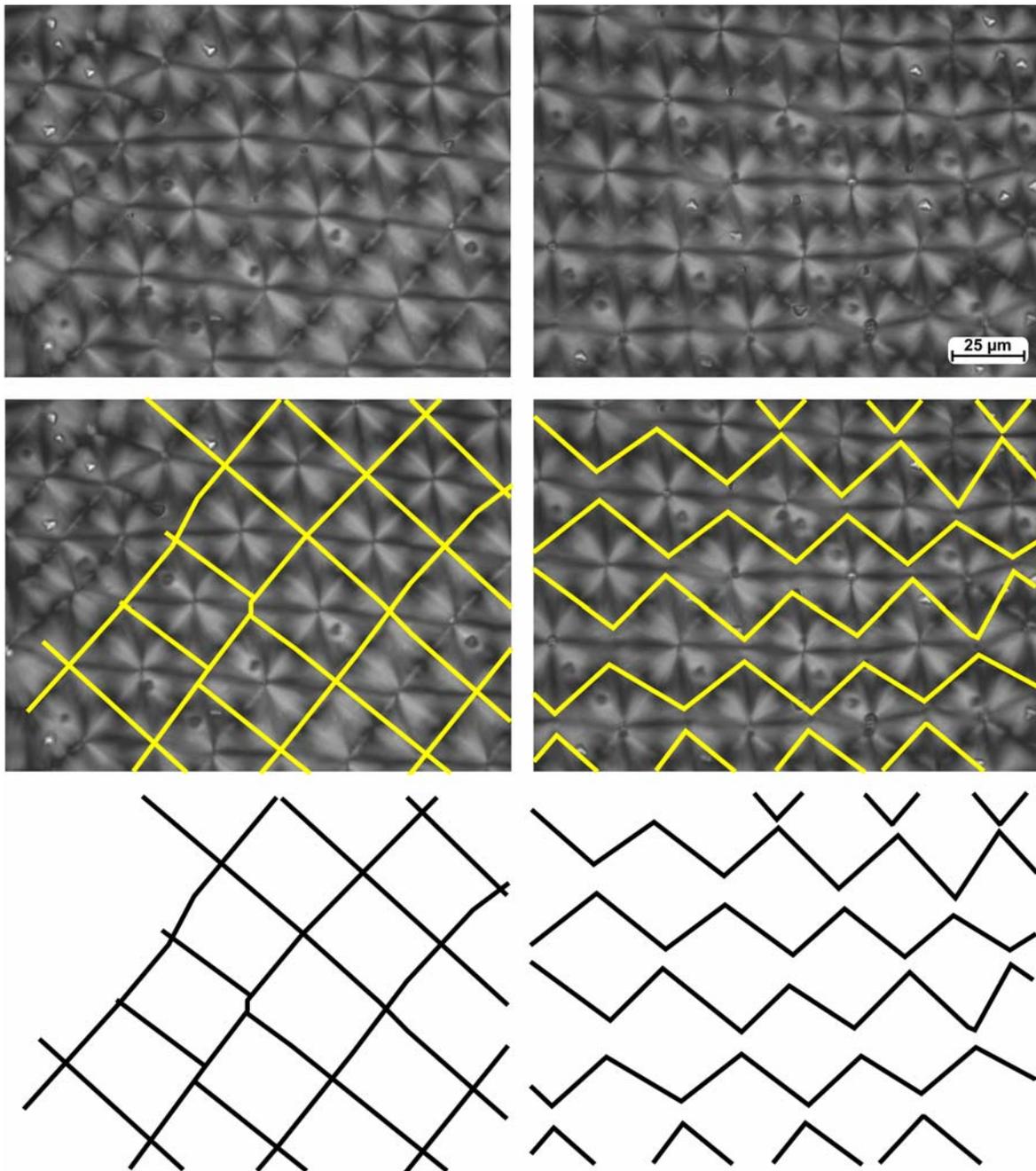


Abb. 119: Entstehung einer hexagonalen Struktur aus der quadratischen bzw. rechteckigen Fokalkegelstruktur (1. und 2. Schritt)

linke Abbildungen: rechteckiges Fokalkegelmuster vor der Alterung

rechte Abbildungen: Winkelaufweitungen der Rechtecke zu offenen Parallelogrammen

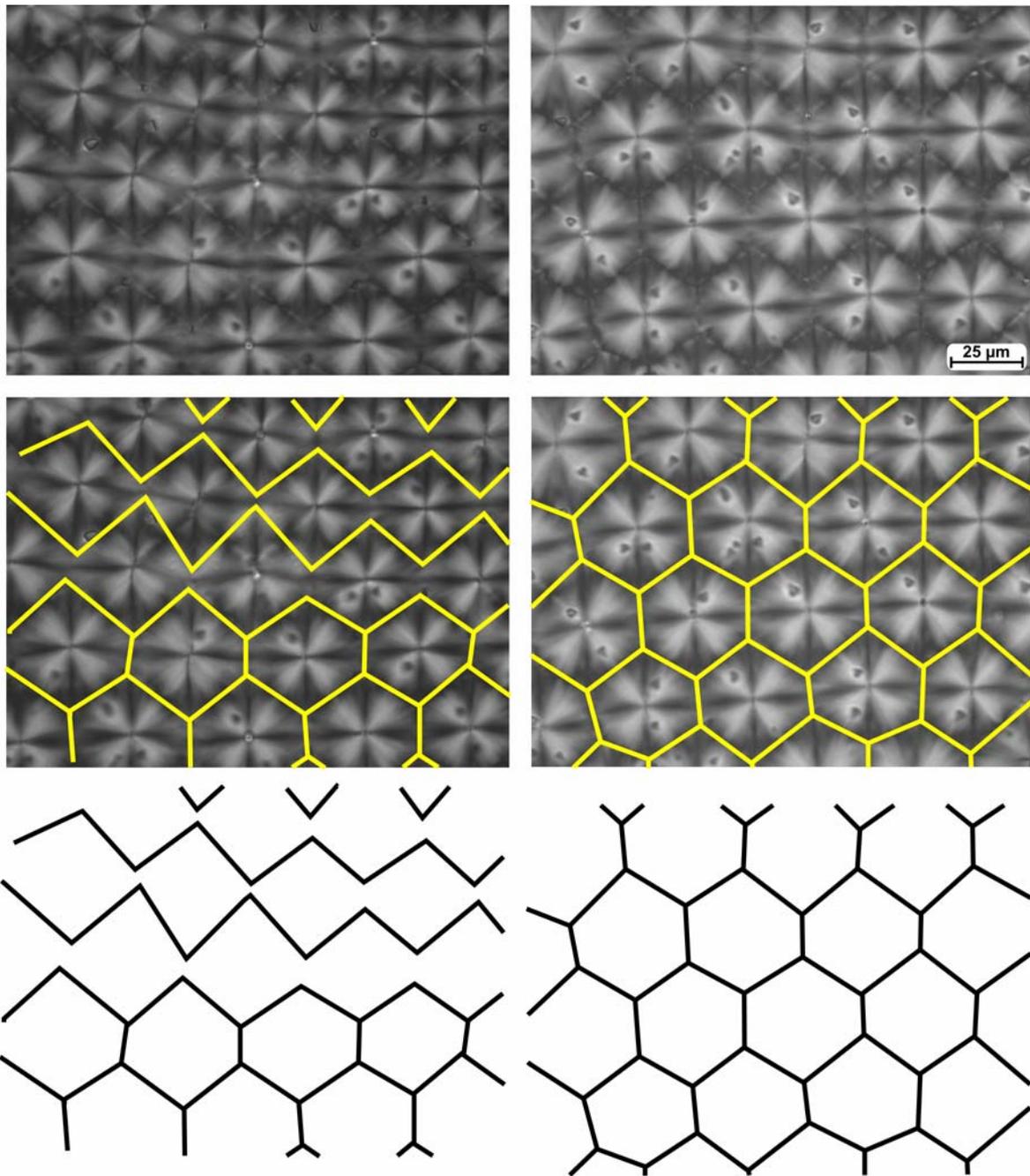


Abb. 120: Entstehung einer hexagonalen Struktur aus der quadratischen bzw. rechteckigen Fokalkegelstruktur (3. Schritt)

Einstellung der 120° Winkel zum hexagonalen Muster

linke Abbildungen: sprunghafte Einstellung der Hexagonwinkel

rechte Abbildungen: fertig ausgebildete hexagonale Struktur mit Winkeln von meist $120^\circ \pm 2^\circ$

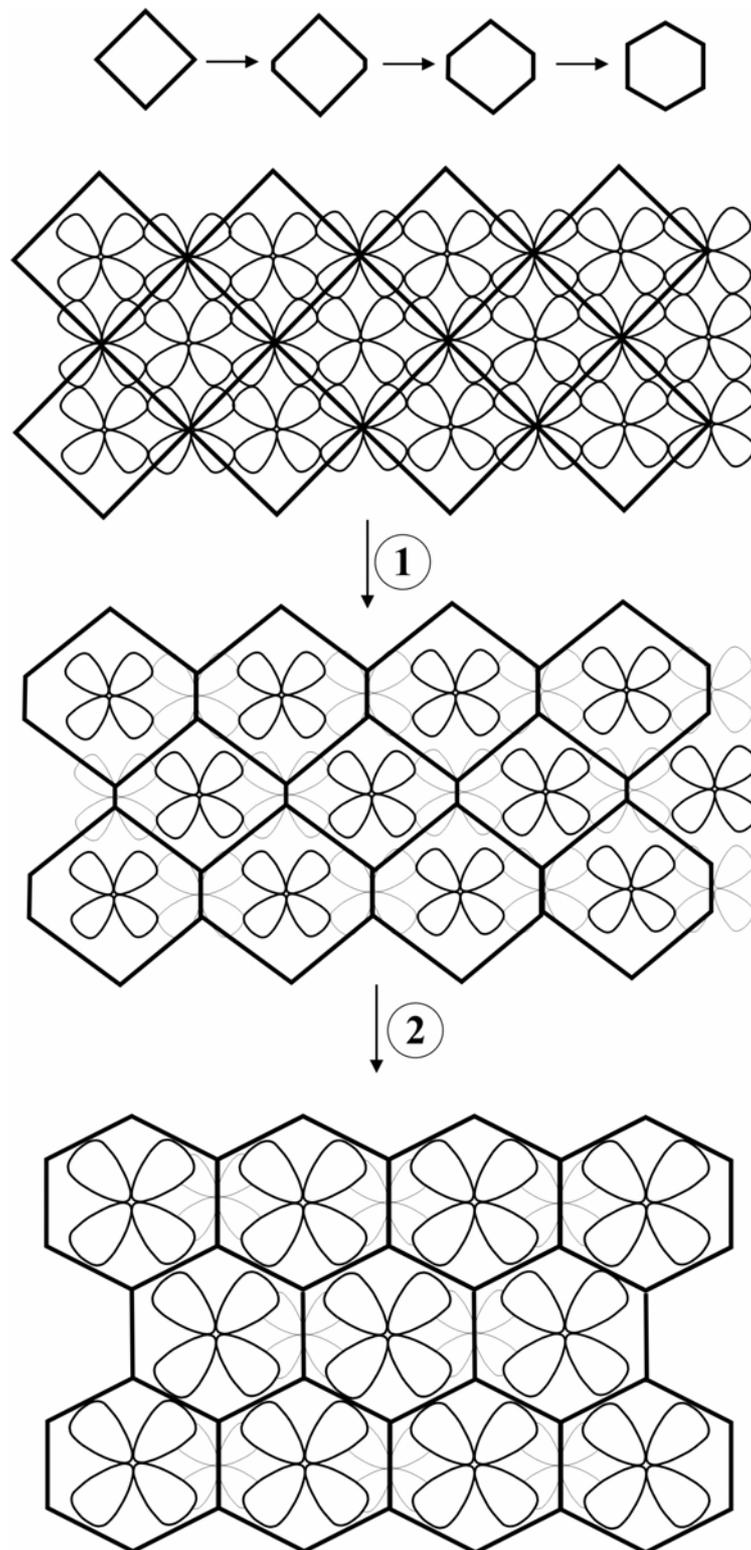


Abb. 121: Schematische Darstellung der Entstehung einer hexagonalen Struktur aus dem quadratischen Fokalkegelmuster; Darstellung eines Spezialfalls: vom Quadrat zum gleichseitigen Hexagon

Schritt 1: Die 90° Winkel der Quadrate werden erweitert. Die Quadrate brechen auf. Benachbarte Fokalkegelkreuze verschwinden langsam aus der Betrachterebene

Schritt 2: Die Winkel erweitern sich auf 120° . In den Hexagonen vergrößern sich die Kreuze, die Nachbarfokalkegel sind weitgehend reduziert.

Die scheinbar hexagonale Struktur verhält sich bei Drehung der Polarisator-Analysator-Richtung nicht mehr wie die klassischen parabolischen Fokalkegel. Die einzelnen Kreuze drehen sich im Kreuzzentrum ähnlich wie lamellare Tröpfchen, d.h. sie ändern ihr Aussehen nicht (vgl. Abb. 124). Tatsächlich nähert sich die zugrunde liegende Struktur der Lamellen dieser Form an. Ähnliche Phänomene wurden bereits durch Kleman und Blanc beschrieben.⁽⁸⁷⁾

Kleine Dreiecke, die an den hellen Bereichen erkennbar sind, drehen sich simultan mit der Polarisator-Analysator-Ausrichtung mit. Deren Natur ist bisher nicht geklärt. In den Lücken zwischen den Strukturen drehen sich bei Drehung des Probentisches die dunklen Bereiche wie Fokalkegel mit. In diesen dunklen Bereichen ist bei 45°-Stellung der Probe zum Polarisator-Analysator-Paar wieder die parabolische Grundstruktur erkennbar, allerdings beim hexagonalen Muster etwas verzerrt (vgl. Abb. 123).

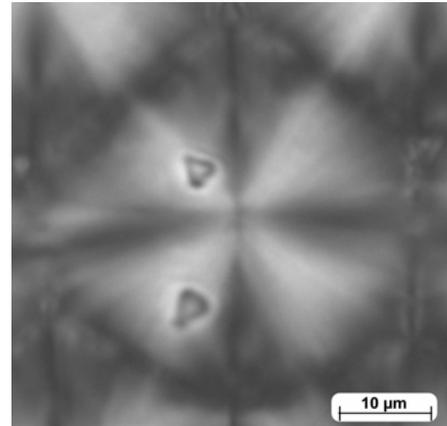


Abb. 122: Dreiecke im hexagonalen Muster

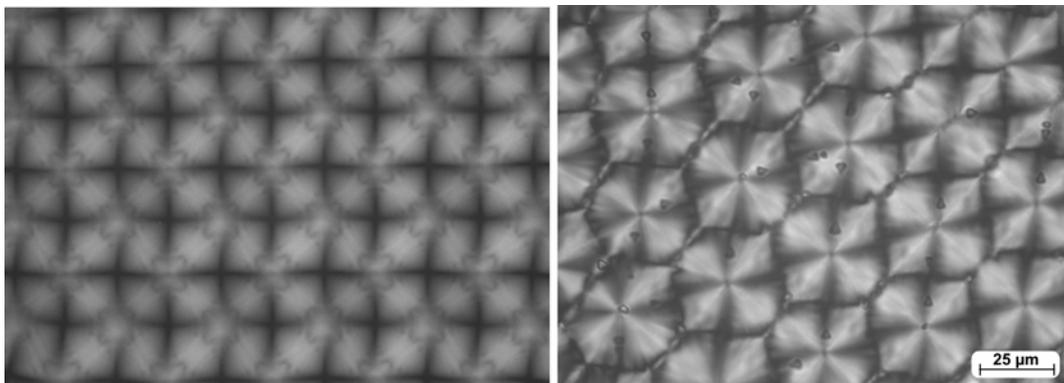


Abb. 123: links: Fokalkegelstruktur in 45°-Stellung der Probe zum Polarisator-Analysator-Paar; rechts: hexagonale Struktur in 45°-Stellung

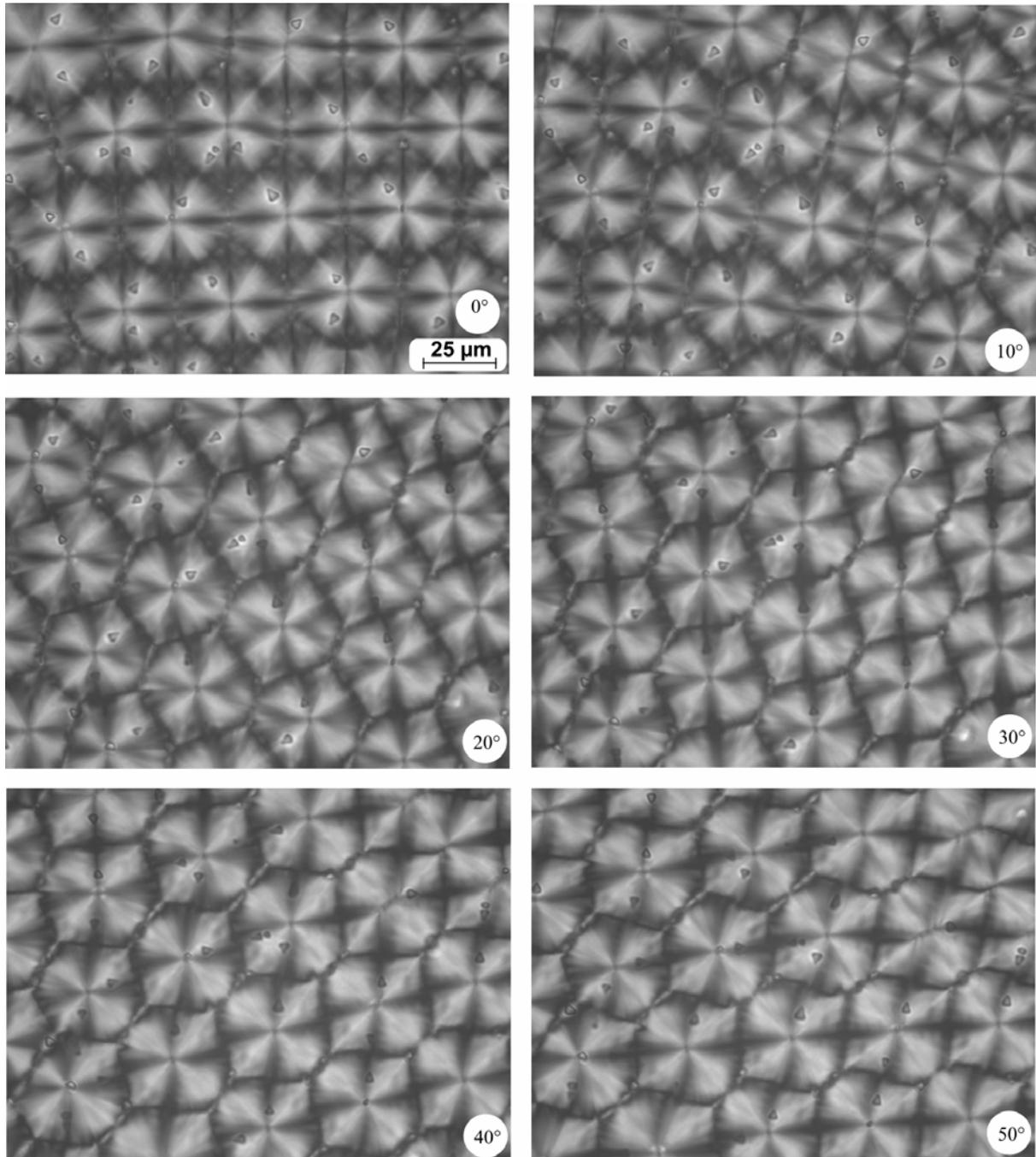


Abb. 124: Drehung des hexagonalen Musters in 10° Schritten; Probe wird gedreht, Polarisator bleibt stationär

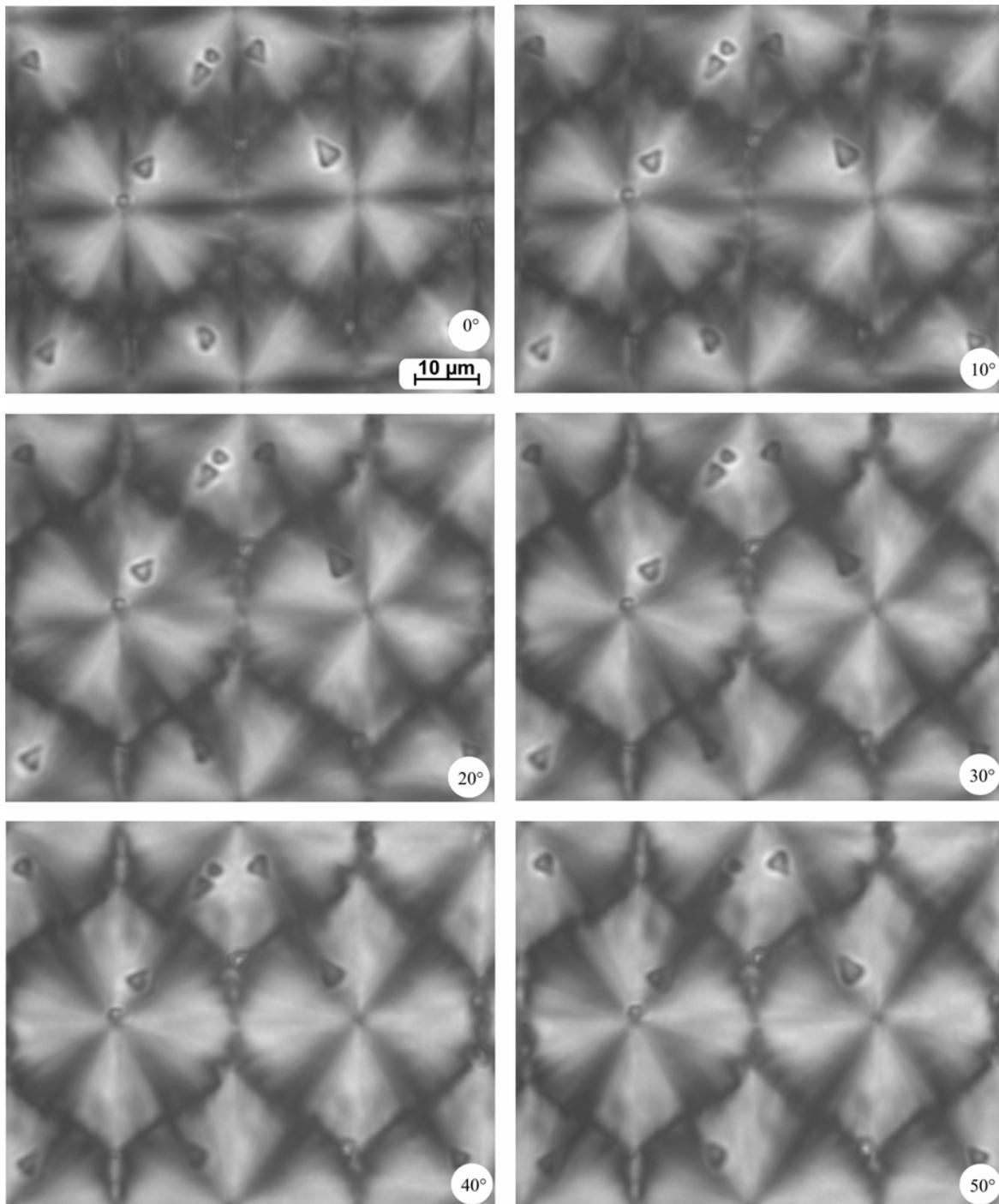


Abb. 125: Drehung des hexagonalen Musters in 10° Schritten; Probe bleibt stationär, Polarisator wird gedreht

Wie in diesem Kapitel diskutiert, sind die Scherungseffekte in parabolischen Fokalkegelsystemen durchaus vielfältig. Ausgehend von der regelmäßigen Struktur können sich nach einigen Tagen oder Wochen sowohl das Aussehen, als auch die Winkel der Muster ändern. Die Änderungen können dabei von Dauer sein, oder nur eine Zwischenstufe zu einer nächsten. In einigen Proben sind diese Effekte auch über Monate beobachtbar. Viele Muster

ändern sich aufgrund der zunehmenden Abdiffusion des Lösungsmittels auch noch nach sehr langer Zeit, so dass dort die Fokalkegelsysteme immer mehr ihre Ordnung verlieren (vgl. Abb. 126) und im Extremfall sogar bis zur vollständigen Unkenntlichkeit reduziert werden (vgl. Abb. 127).

Anzumerken ist, dass bei allen Alterungseffekten die Unterscheidbarkeit zwischen oberer und unterer Fokalkegelebene je nach Verzerrungsgrad immer mehr verschwindet. Es ist dann nur noch eine Ebene klar fokussierbar.

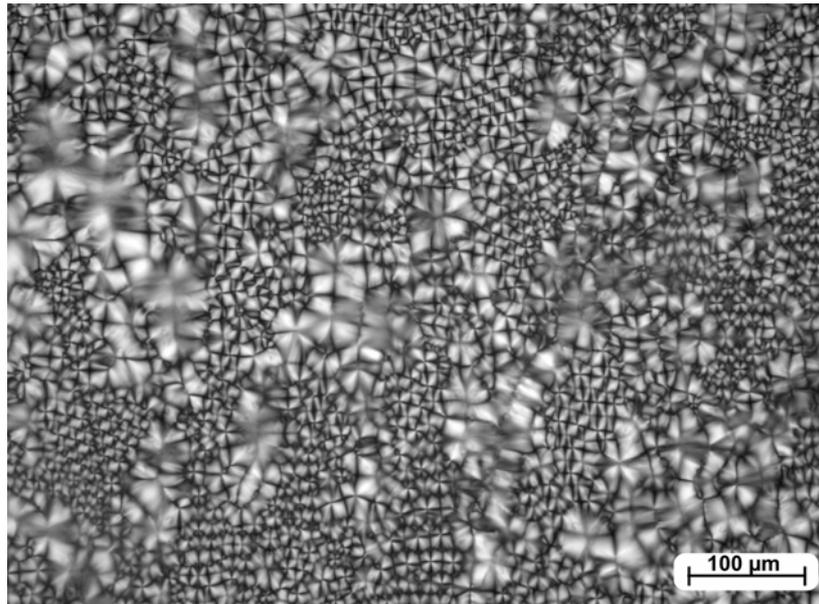


Abb. 126: Fokalkegelmuster nach mehreren Monaten; Die Ordnung ist weitgehend zerstört, die Mustergrößen sind unregelmäßig.

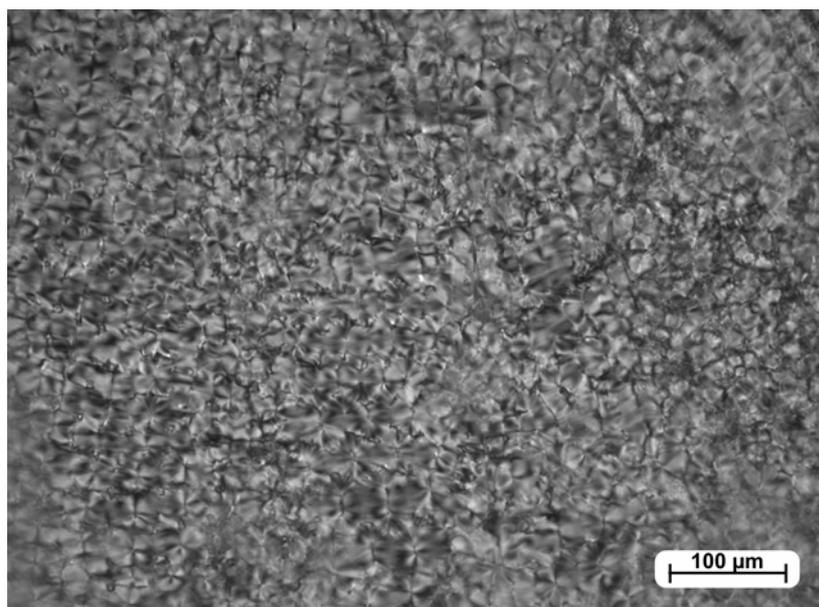


Abb. 127: Fokalkegelmuster nach mehreren Monaten; Die Struktur ist bis zur Unkenntlichkeit reduziert. Nur noch vereinzelte Parabeln sind erkennbar.

11. HEXAGONALE STRUKTUREN BEI ÜBERWIEGEND ISOTROPEN PHASENZUSAMMENSETZUNGEN

Bei den bisherigen polarisationsmikroskopischen Untersuchungen bestanden die Proben aus einer L_α -Phase, in der nur sehr kleine Mengen L_3 koexistierten. Nun sollte auch der umgekehrte Fall untersucht werden. Dazu wurden in die Microslides isotrope Phase aufgezogen und dabei auch kurz die Kapillare in die lamellare Phase gehalten, so dass wenige Prozent L_α in L_3 auftraten.

Beim unmittelbaren Betrachten der Proben unter dem Mikroskop fand man zum einen größere lamellare Bereiche, die anfangs mit einer oily streak Textur versehen waren, die sich aber schnell pseudoisotrop orientierten. Zum anderen fand man stark doppelbrechende L_α -Tröpfchen in der L_3 -Phase, die sich größtenteils nach einigen Minuten auflösten (vgl. Abb. 128). Deutlich ist bei den größeren lamellaren Bereichen eine Benetzung der Microslideränder zu erkennen. Abb. 128 zeigt die Resthelligkeit der pseudoisotropen Bereiche besonders gut.

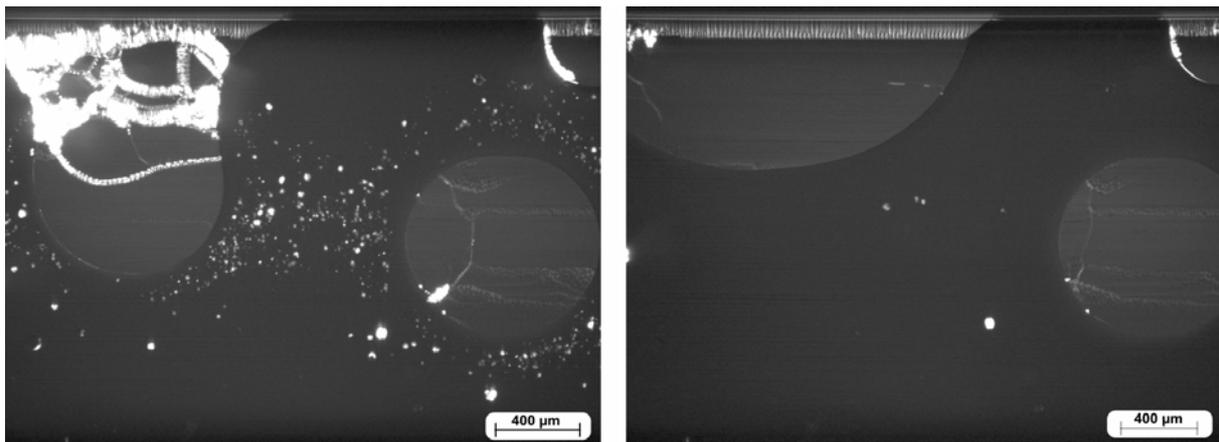


Abb. 128: *isotrope Phase mit lamellaren Tröpfchen unterschiedlicher Größe; links: direkt nach der Probenpräparation
rechts: nach 40 Minuten*

Im Inneren der pseudoisotropen Bereiche bildeten sich nach einiger Zeit parabolische Fokalkegel. Einige lamellare Tröpfchen in der isotropen Phase lösten sich zunächst nicht auf.

In der Umgebung dieser Tröpfchen konnten aber unerwartet völlig neue Phänomene beobachtet werden. Bei frisch angesetzten Proben entstanden diese Bereiche meist in der Nähe der Wachsverschlusskante des Microslides.

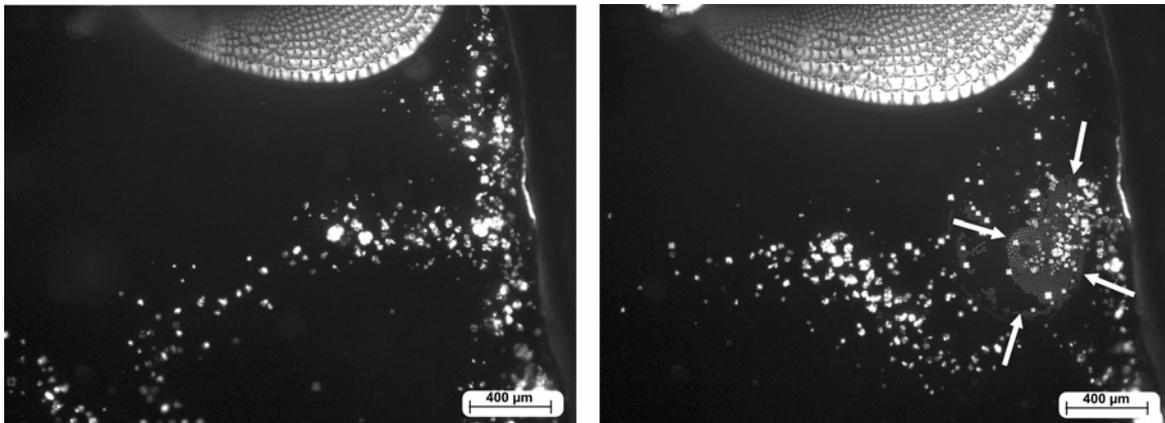


Abb. 129: L_α -Tröpfchen in L_3 -Phase; Bildung einer hexagonalen fokalkegelähnlichen Struktur (s. Pfeile); oben: Ausbildung von parabolischen Fokalkegeln aus einer pseudoisotropen Phase

Abb. 129 zeigt eine Ansammlung solcher lamellarer Tröpfchen. Nach einiger Zeit hat sich an der mit Pfeilen gekennzeichneten Stelle ein kreisförmiger Bereich gebildet. Bei der angegebenen Vergrößerung wirkt das Innere des Kreises wie die Resthelligkeit einer pseudoisotropen Probe. Bei höherer Vergrößerung findet man aber eine völlig neue Struktur, in nahezu perfekter hexagonaler Anordnung (vgl. Abb. 131). Das Muster verhält sich bei Drehung der Polarisator-Analysator-Achse wie eine dichtgepackte regelmäßige Anordnung gleich großer Malteserkreuze. Das dunkle Kreuz bewegt sich bei Achsendrehung mit und ändert dabei nicht sein geometrisches Aussehen. Die radiale Symmetrie des Musters wird auf diese Weise sichtbar. Typische Malteserkreuze von Tröpfchen lamellarer in isotroper Phase sehen allerdings etwas anders aus (vgl. Abb. 130).

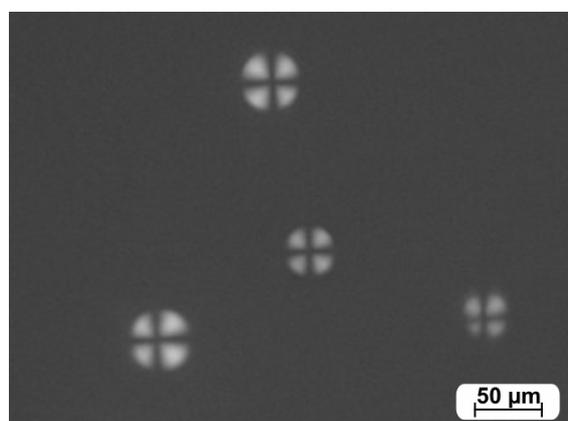


Abb. 130: Malteserkreuze in isotroper Phase

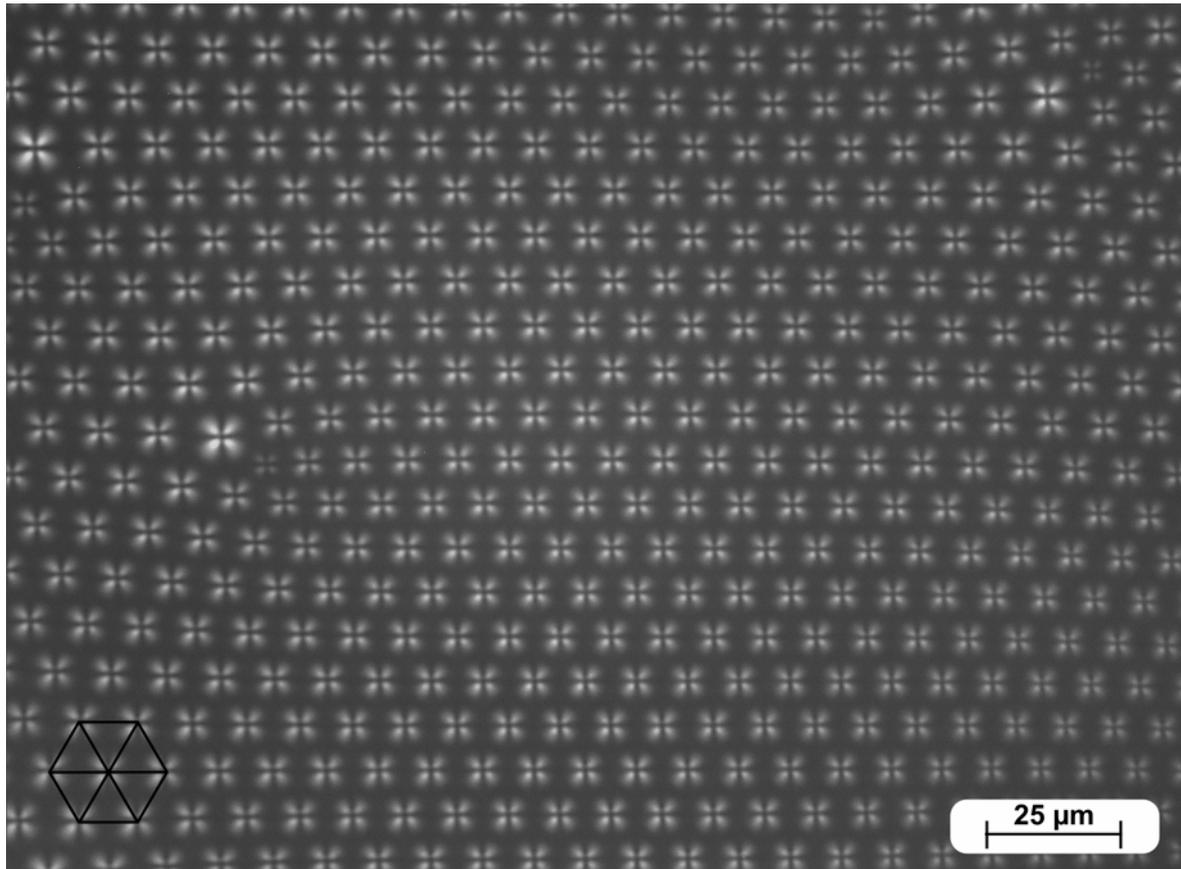


Abb. 131: fokalkegelähnliche Struktur in hexagonaler Anordnung

11.1. Dynamik der Musterbildung

Das hexagonale Muster entsteht nicht wie Fokalkegel aus einem kompakten Nebel, sondern zuerst aus kleinen Teilstrukturen, die sich erst mit der Zeit zu einer größeren – hier hexagonalen – Struktur zusammen lagern.

Ausgangspunkt der Entstehung dieser Textur sind stark doppelbrechende lamellare Tröpfchen. In frisch angesetzten Proben herrschen an den Verschlusskanten noch größere Strömungen. Daher bewegen sich die Tröpfchen relativ schnell in der isotropen Phase. Einzelne L_α -Tröpfchen orientieren sich dabei immer plötzlich aus dem Strom heraus und explodieren dann regelrecht (vgl. Abb. 132 A-C). Die starke Doppelbrechung verschwindet dabei schlagartig und es bilden sich einzelne fokalkegelähnliche Gebilde, die sofort einen Ring bilden (vgl. Abb. 132 D-F). Bei der Entstehung sind diese zuerst sehr kontrastarm, dann gewinnen sie aber an Kontrast und man kann klar eine fokalkegelähnliche Struktur erkennen.

Der Vorgang des explosionsartigen Aufplatzens und der Ringbildung dauert erstaunlicherweise nur etwa fünf Sekunden. In dem Ring lässt sich eine schwach pseudoisotrope Phase erkennen, was der Grund für die kreisförmige Anordnung der einzelnen „Fokalkegel“ ist. Je nach Größe der pseudoisotropen Tröpfchen und je nach Größe der einzelnen Struktureinheiten sammeln sich etwa zehn bis 30 von ihnen zu 50 bis 200 μm großen Ringen an. Diese lagern sich durch Kollision mit anderen zu immer größeren Einheiten zusammen oder kollabieren. Dann treiben die einzelnen „Fokalkegel“ als Kette in der anscheinend isotropen Phase oder sie lagern sich zu größeren Ansammlungen zusammen. Da die dichteste Packung hierbei die kugelartige Anordnung ist, ist dies der Entstehungspunkt der hexagonalen Struktur (vgl. Abb. 134).

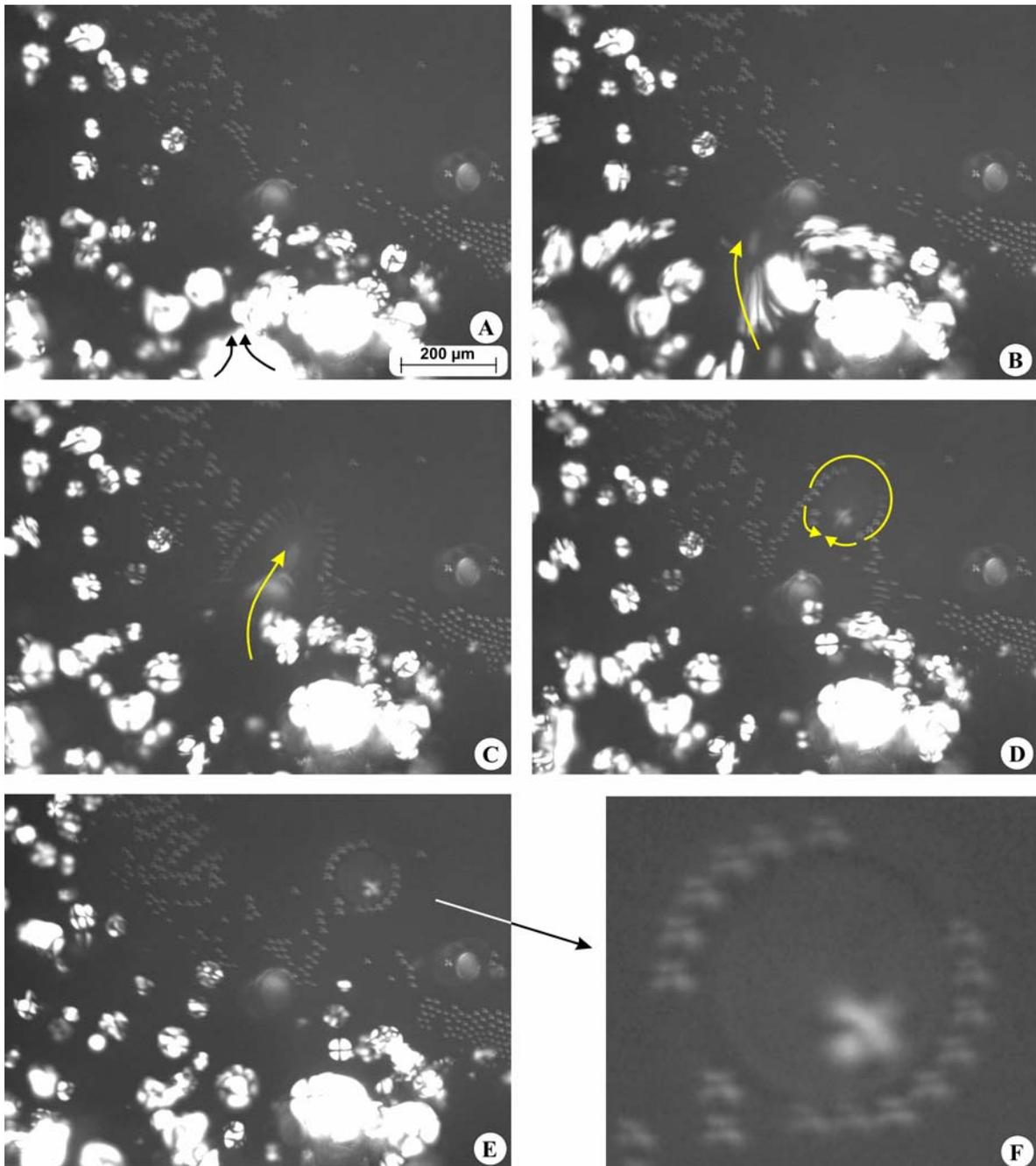


Abb. 132: Strukturbildung aus lamellaren Tröpfchen; Zeitintervall von A bis E etwa 5 Sekunden;

A+B: Ein L_α -Tröpfchen schert sprunghaft aus dem Strom aus.
C: Das Tröpfchen zersetzt sich schlagartig zu fokalkegelähnlichen Einzelstrukturen.

D: Diese Strukturen schließen sich um einen pseudoisotropen Bereich zu Ring.

E+F: Ringschluss weitgehend beendet; (im pseudoisotropen Bereich ist ein „Fokalkegel“ mit eingeschlossen)

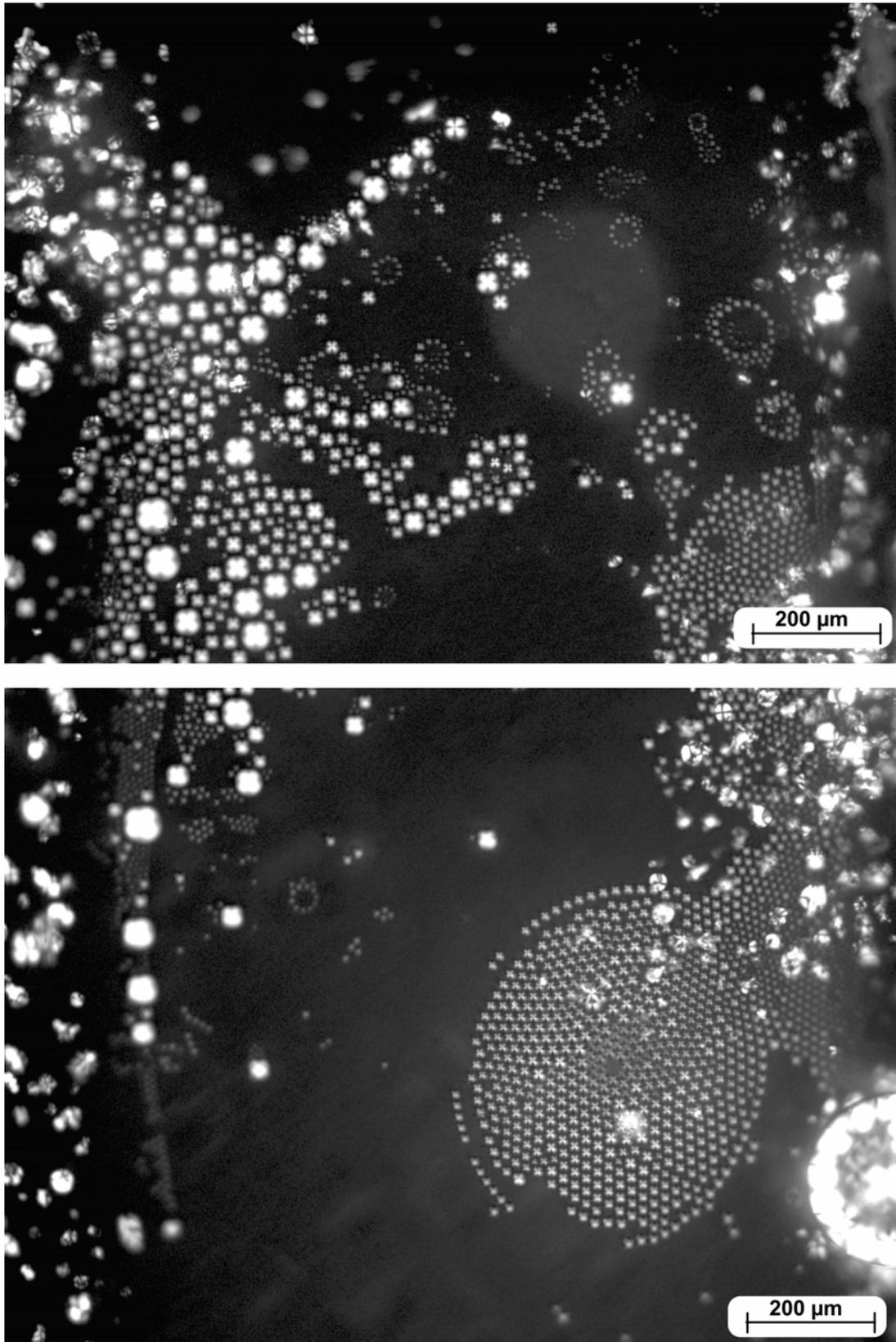


Abb. 133: hexagonale Struktur in ihrer Entstehungsphase

oben: Ringe, die sich nach rechts unten bewegen und eine hexagonale Struktur bilden; linke Seite: hexagonale Struktur aus deutlich größeren Elementen

unten: kreisförmige Anordnung einer hexagonalen Struktur

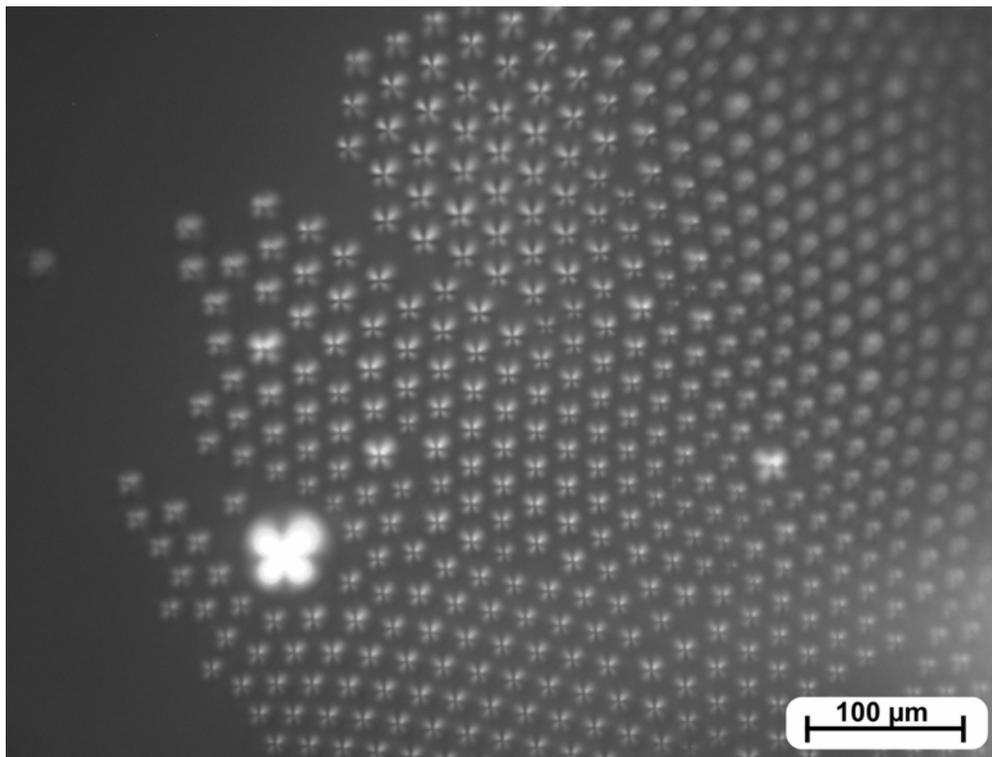


Abb. 134: hexagonal angeordnetes Muster, gebildet nach dem Auflösen der Ringe

Je größer die hexagonale Strukturansammlung wird, desto besser lässt sich die darunter liegende pseudoisotrope Phase durch ihre Resthelligkeit deutlich wieder erkennen, die nach dem Kollabieren der Ringe scheinbar verschwunden war.

Zumindest durch Kippen der Probe lässt sich dies sehr gut zeigen (vgl. Abb. 135). Auch mithilfe der Differentialinterferenzkontrastmikroskopie (DIC) kann der Kontrast zwischen isotroper und pseudoisotroper Phase klar visualisiert werden. Da die Ränder zwischen beiden Phasen jedoch keine deutliche Doppelbrechung zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass die pseudoisotrop orientierte Phase auf der Glasoberfläche spreitet. Allerdings wird auch beobachtet, dass dieses Phänomen auch im Mittelbereich zwischen oben und unten im Microslide auftreten kann. Anzumerken ist noch, dass die hexagonalen Strukturen sich fast immer „kreisrund“ anordnen.

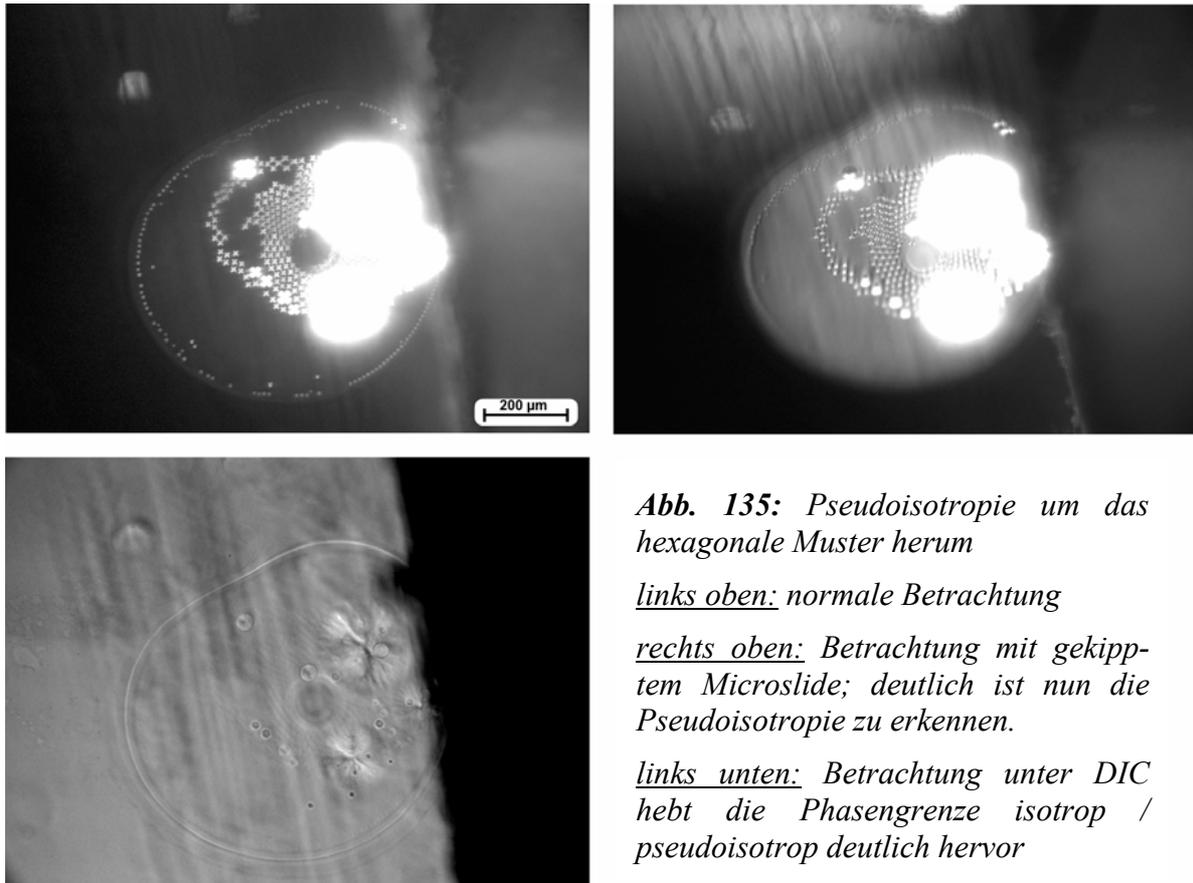


Abb. 135: Pseudoisotropie um das hexagonale Muster herum

links oben: normale Betrachtung

rechts oben: Betrachtung mit gekipptem Microslide; deutlich ist nun die Pseudoisotropie zu erkennen.

links unten: Betrachtung unter DIC hebt die Phasengrenze isotrop / pseudoisotrop deutlich hervor

Durch die großen Strömungen in der Kapillare sind diese hexagonalen Anordnungen sehr instabil und zerfallen manchmal schon nach wenigen Minuten, bleiben selten länger mehrere Stunden beständig.

11.2. Stabile hexagonale Anordnungen

Länger stabil bleibt eine etwas anders entstehende hexagonale Struktur. Sie entsteht ebenfalls in Proben mit vorwiegend isotroper Phase, allerdings nicht wie bei frisch angesetzten Proben beim Auflösen kleiner L_α -Tröpfchen, sondern erst nach einigen Tagen oder sogar Wochen.

Die Proben wurden so präpariert, dass soviel lamellare Phase mit in das Microslide aufgezogen wurde, dass größere pseudoisotrope Bereiche entstehen konnten. Der Hauptteil der Phase (etwa 80 %) war aber wieder L_3 . Nach dem Ansetzen wurden die Proben wie erwartet in den lamellaren Gebieten pseudoisotrop, anschließend bildeten sich parabolische Fokalkegel. In den isotropen Gebieten wurden z.T. die oben beschriebenen hexagonalen Strukturen beobachtet, die sich aber nach spätestens einem Tag wieder komplett auflösten.

Nachdem die Fokalkegelregionen sich vollständig entwickelt hatten, schienen die Phasen sich nicht mehr zu verändern.

Beobachtet man nun die Phasen über einen längeren Zeitraum von mehreren Wochen (Voraussetzung ist jedoch, dass das Microslide so dicht verschlossen wurde, dass die Probe nicht austrocknet), so zeigt sich, dass sich an der Grenzschicht isotrop / lamellar örtlich hexagonale Strukturen bilden können.

Diese werden zuerst direkt am lamellaren Rand als diffuser Bereich sichtbar und gewinnen mehr und mehr an Kontrast (vgl. Abb. 136). Es scheint, dass die Struktur in der isotropen Phase wächst, ein pseudoisotroper Bereich ist mithilfe der Polarisationsmikroskopie zuerst nicht zu erkennen. Nach einigen Tagen lässt sich am hexagonalen Randbereich allerdings unter dem DIC eine immer schärfer werdende Grenzlinie zwischen der Struktur und dem isotropen Gebiet erkennen (vgl. Abb. 137). Polarisationsmikroskopisch ist die Linie sehr schwach zu sehen. Es scheint so, dass nur wenige lamellare Schichten in diesem Gebiet vorhanden sind, so dass keine klare Pseudoisotropie erkennbar wird. Damit kann gezeigt werden, dass als Voraussetzung für die Bildung dieser hexagonalen Strukturen wenig L_α -Phase notwendig ist.

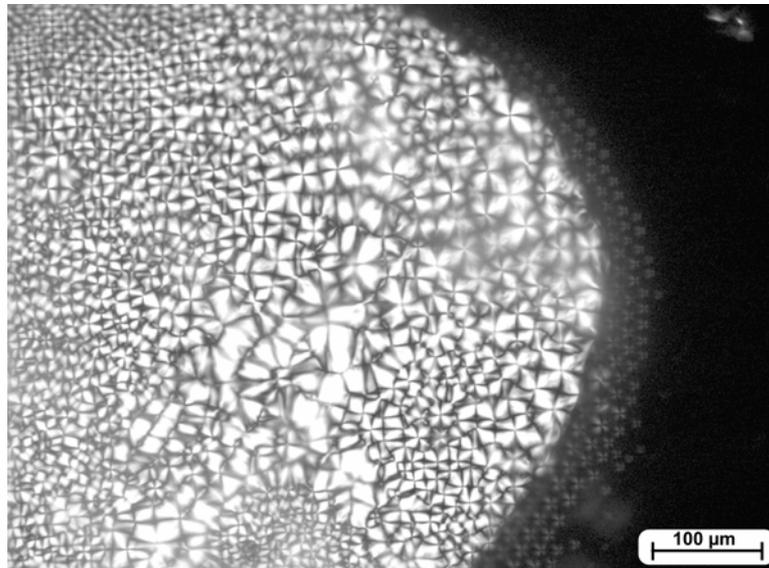


Abb. 136: Entstehung einer hexagonalen Struktur an der Grenzschicht isotrop / lamellar; Probe aus 20 % lamellarer Phase 20 Tage nach dem Ansetzen; Die hohe Symmetrie der Fokalkegel ist schon größtenteils verloren gegangen.

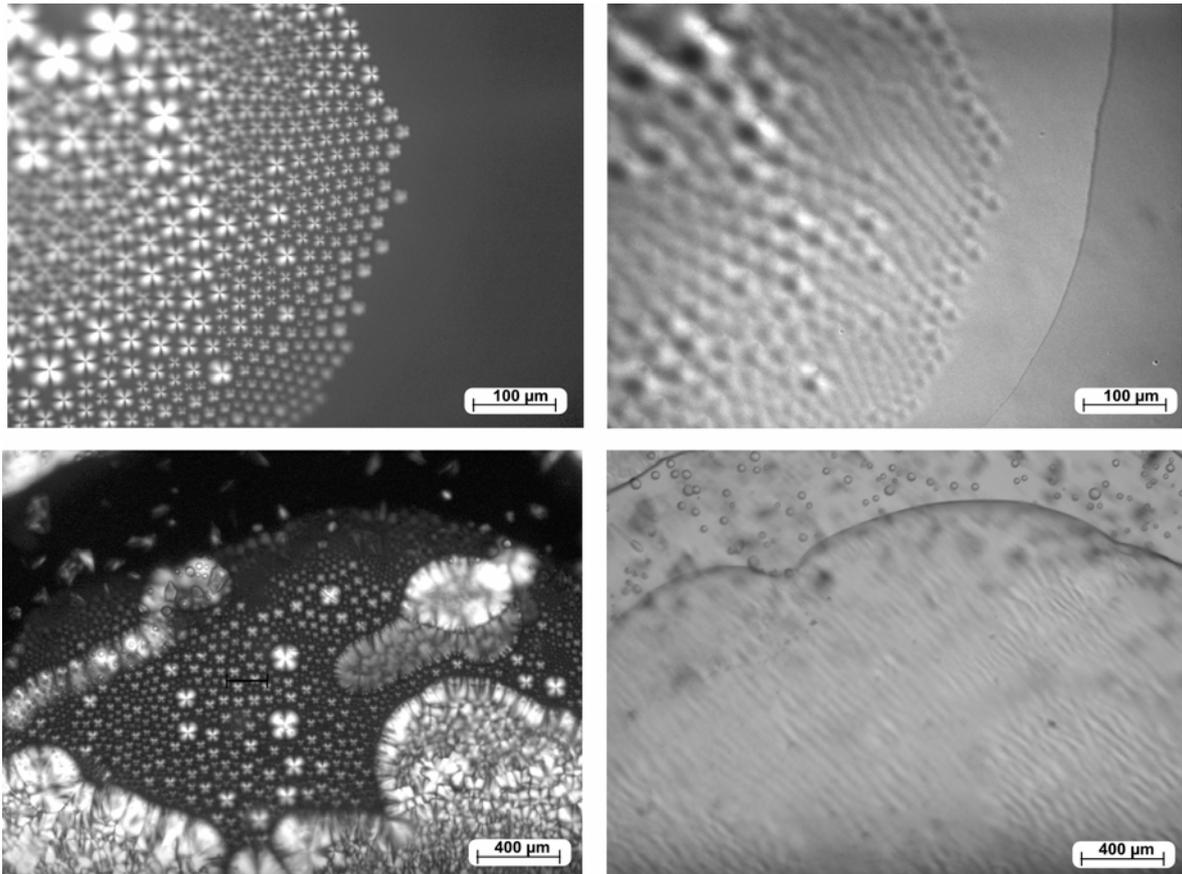


Abb. 137: Hexagonale Strukturen an der Grenzschicht isotrop / lamellar
linke Bilder: Strukturen mit der Polarisationsmikroskopie
rechte Bilder: dementsprechende DIC-Aufnahmen; Klar zu erkennen sind
 Grenzlinien zwischen den hexagonalen Strukturen und der isotropen Phase.

Die sich bildenden hexagonalen Elemente zeigten in den Proben eine wechselnd hohe Ordnung. Zum Teil war das Muster durch die unterschiedlichen Größen (bis zu 100 µm im Durchmesser) der „Fokalkegel“ sehr verzerrt. Es wurden jedoch immer auch Bereiche gefunden, die eine sehr hohe hexagonale Ordnung aufwiesen (vgl. Abb. 138).

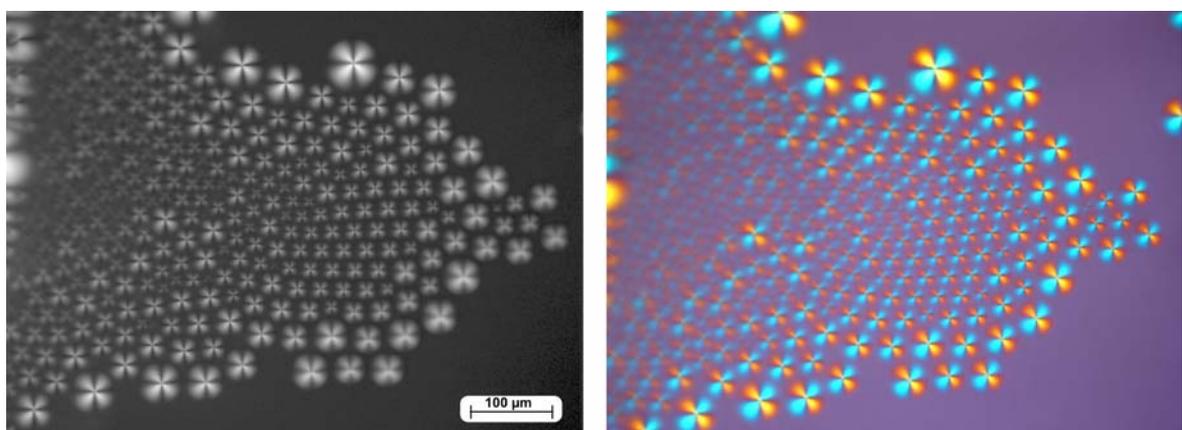


Abb. 138: Hexagonales Muster polarisationsmikroskopisch (links) und mit
 Lambda-Filter (rechts)

Bei einigen Proben konnten sogar riesige Flächen der hexagonalen Anordnung beobachtet werden (vgl. Abb. 139 und Abb. 140). Dort waren die Strukturen auf bis zu 10 mm^2 dicht gepackt bei einer Mustergröße im Mittel von etwa $10 \text{ }\mu\text{m}$. Diese Flächen konnten jedoch meist nicht mehr in der Mitte der Microslides fokussiert werden, sondern in den Bereichen der Ränder der Probengefäße.

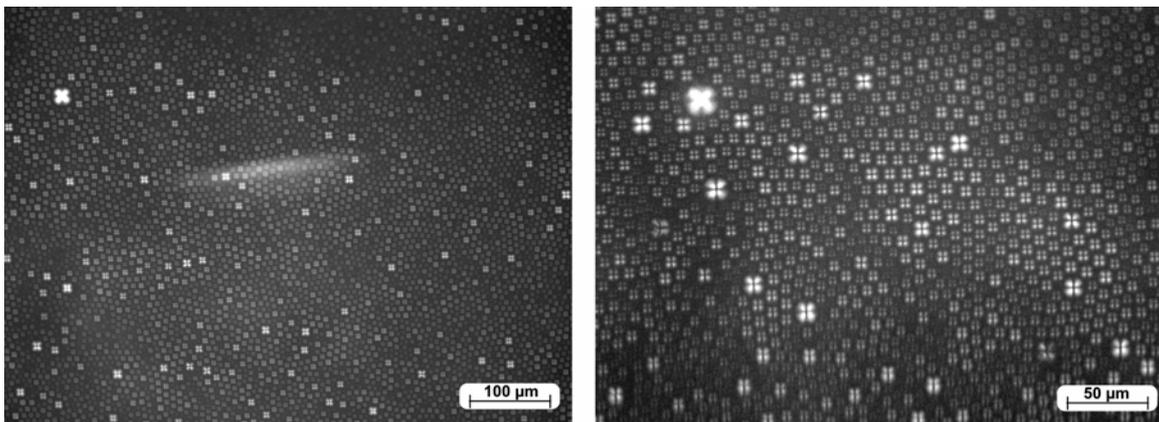


Abb. 139: großes hexagonales Strukturfeld mit unterschiedlich großen Mustereinheiten; 0,2 mm Microslide

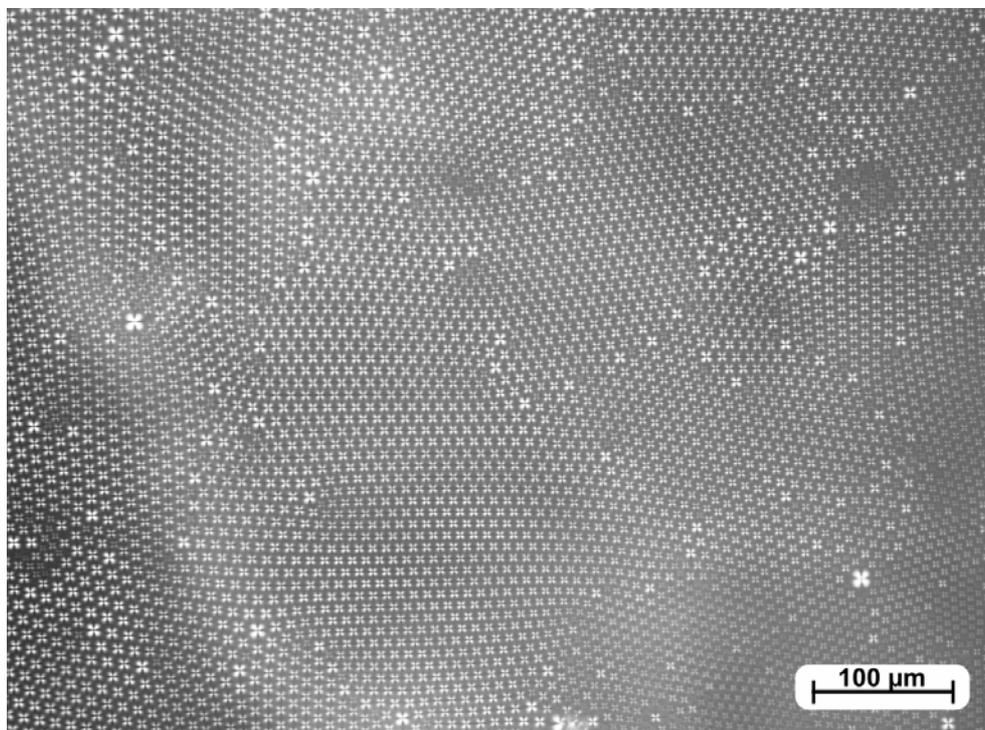


Abb. 140: großes Feld mit hexagonalem Muster und sehr hoher Symmetrie; 0,2 mm Microslide

Die hexagonale Struktur wurde ebenfalls in Bereichen gefunden, die von lamellarer Phase vollkommen umschlossen waren (vgl. Abb. 141). In den anfangs isotropen Arealen bildeten sich nach einigen Tagen besagte Muster.

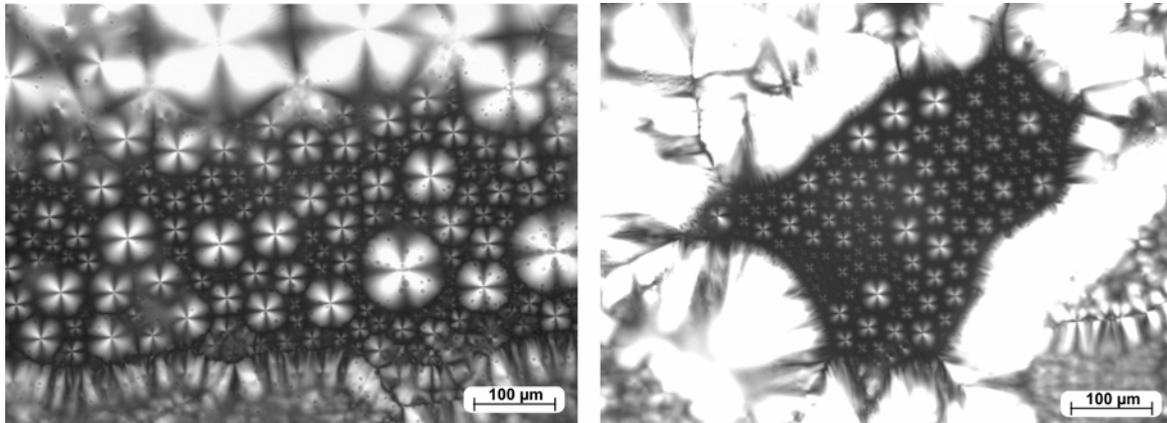


Abb. 141: Von lamellaren Bereichen umschlossene Inseln von hexagonalen Strukturen

Wie in diesem Kapitel gesehen, bilden lamellare Proben mit großen Teilen isotroper Phase sehr vielfältige Strukturen, die alle auf dasselbe Muster zurückzuführen sind. Nur im Inneren von pseudoisotropen Bereichen entstehen dabei parabolische Fokalkegel. Bei intensiverem Kontakt mit der isotropen Phase werden jedoch hexagonale Anordnungen mit radialer Symmetrie der doppelbrechenden Zentren bevorzugt. Dabei ist eine Konkurrenz zwischen beiden Formen zu beobachten, die zu interessanten Symmetrien führen können. Bei isolierten lamellaren Tröpfchen, deren Entwicklung nicht von benachbarten Bereichen gestört wird, können sich diese Phänomene optimal ausbilden. Abb. 142 gibt einen beispielhaften Einblick in die Vielfalt dieser Formen.

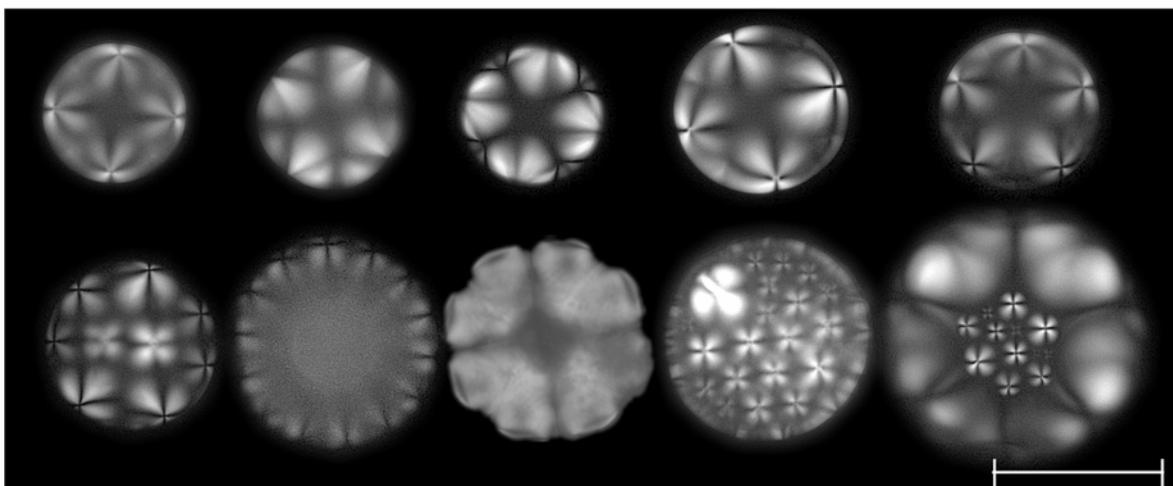


Abb. 142: Auswahl einiger L_{α} -Tröpfchen, die in isotropen Phasen zu beobachten sind (Maßstab: 100 μm)

12. ZUR TRIEBKRAFT DER BILDUNG PARABOLISCHER FOKALKEGEL

Pseudoisotrop orientierte Phasen sollten eine stabile lamellare Anordnung bilden. Parabolische Fokalkegel sind in solchen Fällen eine energetisch optimierte Anordnung, wenn dem System eine Dilatation aufgezwungen wird. Die hier untersuchten Tensidsysteme sind aber keiner mechanischen Beanspruchung unterworfen. Es konnte aber beobachtet werden, dass in das Innere der Microslides mit der Zeit kleine Luftbläschen eingezogen wurden. Es war deshalb zu vermuten, dass die hochgeordnete lamellare Phase durch die nicht vollkommen dichten Verschlüsse an den Microslides flüchtige Bestandteile der Proben wie Wasser, Alkohol oder Kohlenwasserstoff verliert. Bei diesem Verdunstungsprozess steigt die Konzentration der amphiphilen Komponente. Deshalb muss sich der interlamellare Abstand verringern. Es soll aber die pseudoisotrope Anordnung energetisch nur minimal geändert werden. Dies gelingt durch Ausbildung des Musters von parabolischen Fokalkegeln. Um diese Annahme zu prüfen, wurden frisch präparierte Microslides gravimetrisch untersucht. Es wurde ein kontinuierlicher Massenverlust bestätigt. Es ist daraus zu schließen, dass parabolische Fokalkegel durch diffusiv erzwungene Verringerung des interlamellaren Abstands in Gefäßen mit konstanter Probendicke erzwungen werden.

Das wesentliche Ergebnis dieser Messungen ist, dass Dekan um etwa den Faktor Zehn flüchtiger ist als Wasser und Hexanol (vgl. Abb. 143). Das Phasendiagramm zeigt, dass beim Dekanverlust die lamellare Phase und das Zweiphasengebiet L_{α} / L_3 in weiten Bereichen erhalten bleiben. Die durch Verdampfung von Dekan erzwungene Verminderung der Volumenphase bei weitest möglicher Erhaltung der Orientierung der lamellaren Ordnung ist die Triebkraft für die Ausbildung parabolischer Fokalkegel.

Cyclohexan ist etwa genauso flüchtig wie Dekan. Es kann ebenso wie Toluol, das noch etwas flüchtiger ist, durch Dekan im quaternären System ersetzt werden und bildet ebenfalls parabolische Fokalkegel mit vergleichbarer Ordnung aus.

Wie zu erwarten, ist in wasserdominierenden quaternären Systemen der Massenverlust an Lösungsmittel im Bereich der Diffusion von reinem Wasser (vgl. Abb. 143).

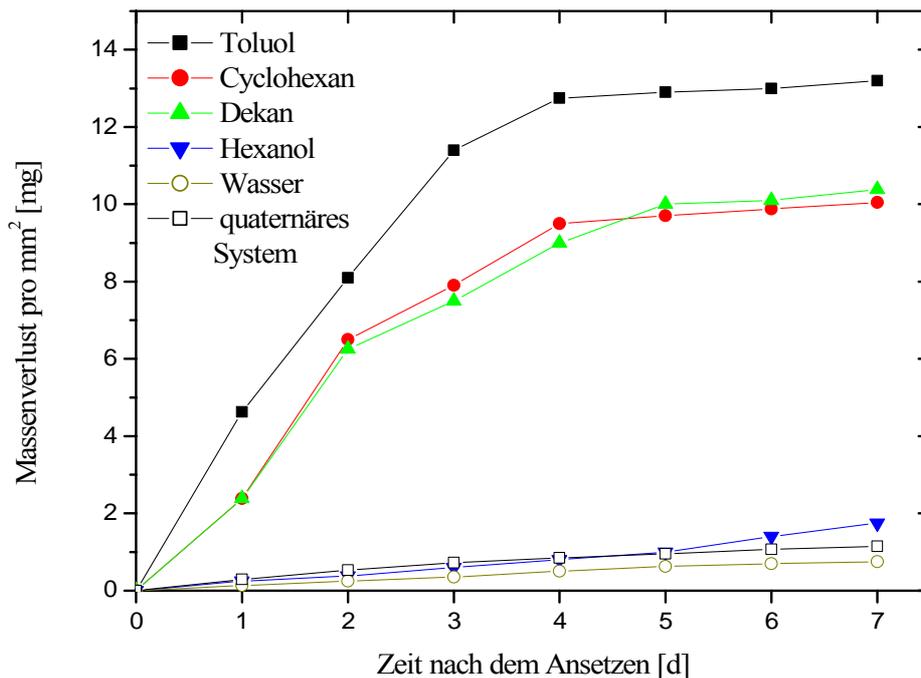


Abb. 143: Massenverlust durch Diffusion in Abhängigkeit von der Zeit; Jeder Messpunkt ist bezogen auf die Ausgangseinwaage; Zusammensetzung des quaternären Systems: 15 Gew.-% SDS, 51 % Wasser, 17 % Hexanol, 17 % Dekan; gemessen in 0,2 mm Microslides; alle Punkte im Diagramm sind aus vielen Versuchsproben gemittelte Werte

Zur Rolle der isotropen Phase

Bei den hier untersuchten Tensidsystemen konnte klar nachgewiesen werden, dass pseudoisotrope Orientierung in L_{α} -Phasen nur dann erreicht werden kann, wenn zumindest geringste Anteile der benachbarten L_3 -Phase zu finden sind. Im lamellaren Einphasengebiet bleiben die Lamellen beim Zusammendrücken der Probe oder Einfüllen in Microslides stabil erhalten und werden auch dort nicht zerstört, wo sie gefaltet vorliegen. Es ist zwar bekannt, dass die lamellare Phase an der Grenze L_{α} / L_3 die geringsten Werte von G' und G'' aufweist. Die Annahme, dass geringe Viskositäten und geringe elastische Module zur Ausbildung der Pseudoisotropie ausreichen ist aber nicht zutreffend. Erst bei Gegenwart von Spuren der L_3 -Phase verliert die lamellare Phase soweit ihre Stabilität, dass sich gefaltete Lamellen öffnen und schließlich zu pseudoisotropen Stellen anordnen können, wobei Faltungen, die als oily streaks bekannt sind, verschwinden. Die L_3 -Phase wirkt dabei fast wie ein Katalysator,

der die Lamellen öffnet. Dieses Verhalten wird leicht verständlich, wenn man den strukturellen Übergang zur L_3 -Phase betrachtet. Die Schwammstruktur dieser Lamellen ist direkt an die geordnete lamellare Struktur der L_α -Phase angeschlossen. Dies bedeutet, dass auf einer als eben angenommenen Phasengrenze der L_3 -Phase sich die lamellare Phase in einem definierten epitaktischen Winkel anschließt.⁽⁸⁷⁾ Die Bildung der hochgeordneten malteserähnlichen hexagonalen Strukturen lässt sich unter dieser Annahme erklären, wenn die lamellare Phase, die nur im geringen Anteil vorliegt, an den Gefäßwänden tröpfchenartig kondensiert. Dabei sollten sich die von Kléman beschriebenen epitaktischen Zylinder bilden, die auch in dieser Arbeit gefunden wurden.

Die L_3 -Phase öffnet die Lamellen, stabilisiert aber auch die Störlinien der parabolischen Fokalkegel. Es ist dabei sogar möglich, dass über diese Parabeln Volumenphase zwischen den verschiedenen Lamellen im Microslide getauscht werden kann.

Der Verlust an Volumenphase erfolgt nur unmittelbar an den Rändern des Microslides. Der Transport aus dem Inneren durch Diffusion wäre dabei viel zu langsam um die Bildung von parabolischen Fokalkegeln in so kurzer Zeit zu erklären. Um diese großen Entfernungen zu überbrücken, muss der Stofftransport wie in biologischen Systemen durch Konvektion erfolgen. Diese Bewegungen wurden eindeutig nachgewiesen.

Interessant ist, dass die Brennweite des Musters parabolischer Fokalkegel direkt vom Massenverlust abhängen muss. Da die amphiphile Komponente bei der Abdiffusion erhalten bleibt, müssten sich die Lamellenabstände mit dem Massenverlust verringern. Die Dicke des gesamten Lamellenpakets muss aber wegen der starren Wände des Microslides erhalten bleiben. Bei der Bildung der parabolischen Fokalkegel erfährt das Lamellenpaket eine Ausdehnung um den doppelten Faktor der Brennweite, wenn man den „Noppeneffekt“ am Schnittpunkt der vier Parabeln vernachlässigt. Diese Ausbreitung ist notwendig, um den geringeren Lamellenabstand zu kompensieren. Dies bedeutet, dass bei einem idealen Gitter der Verlust an Volumenphase und Brennweite direkt in Bezug gesetzt werden können, über die Beziehung:

$$\frac{2b}{d} = \frac{\Delta V}{V} \quad (\text{Gl. 68})$$

d ist die Dicke des Microslides, V das Volumen der Probe im Microslide.

Aus $V = B \cdot d \cdot L$, wobei B die Breite und L die Länge des Microslides ist, ergibt sich mit A als Fläche des Microslides:

$$b = \frac{\Delta V}{2A} = \frac{\frac{1}{\rho} \cdot \Delta m}{2A} \quad (\text{Gl. 69})$$

Abb. 144 zeigt mit obiger Gleichung unter Annahme der perfekten Musterbildung die ermittelten Brennweiten und den gemessenen Massenverlust (aus Abb. 143). Die Brennweiten liegen sehr nahe an den Werten, die aus den Abständen von oberer und unterer Fokalebene mikroskopisch bestimmt wurden. Es ist zu schließen, dass das Zusammenfallen der Fokalebene mit den Schnittpunkten von jeweils vier aufeinander treffenden Parabeln eine sinnvolle Annahme ist.

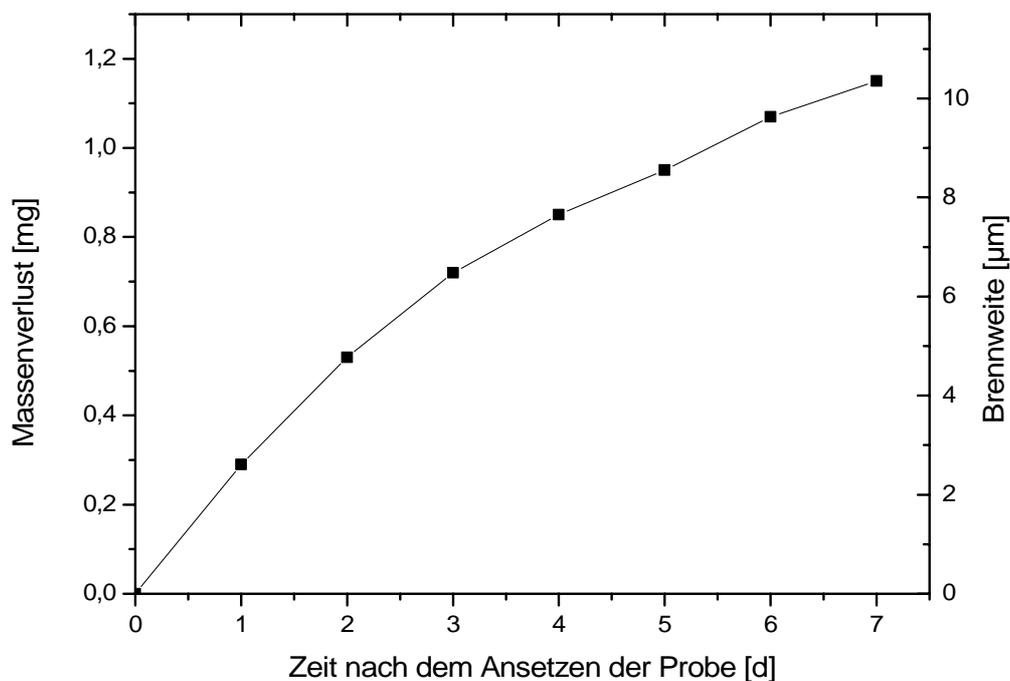


Abb. 144: Massenverlust durch Diffusion und ermittelte Brennweite (nach Gl. 69) in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Ansetzen der Probe; Zusammensetzung der Probe: 15 Gew.-% SDS, 51 % Wasser, 17 % Hexanol, 17 % Dekan; Microslideinnenabmessungen: 0,2 mm Dicke, 3 cm Länge, 2 mm Breite

13. ZUR MUSTERGESTALT PARABOLISCHER FOKALKEGEL

Aus den optischen Beobachtungen ist zu schließen, dass die parabolischen Fokalkegel ein Muster ausbilden, dessen Gestalt nur von einem einzigen Parameter abhängt, der Seitenlänge a_0 der Elementarzelle. Sowohl Lamellenform als auch Brennweite skalieren proportional mit der Mustergröße. Um diese Zusammenhänge zu verdeutlichen sind in Abb. 145 bis Abb. 147 Elementarzellen mit unterschiedlichen Werten von b/a_0 gegenüber gestellt. Um den möglichen Wertebereich für das Verhältnis b/a_0 zu finden, erscheint es sinnvoll die Gestalt der am stärksten verzerrten Lamelle oder Cyclide im Muster zu betrachten. Diese Cyclide liegt bei $v = -b$. Wenn b größer gewählt wird als $a_0/\sqrt{2}$ zerreißt die zentrale Lamelle in drei Stücke (vgl. Abb. 145). Der maximal mögliche Wert der Brennweite muss also kleiner sein als $a_0/\sqrt{2}$.

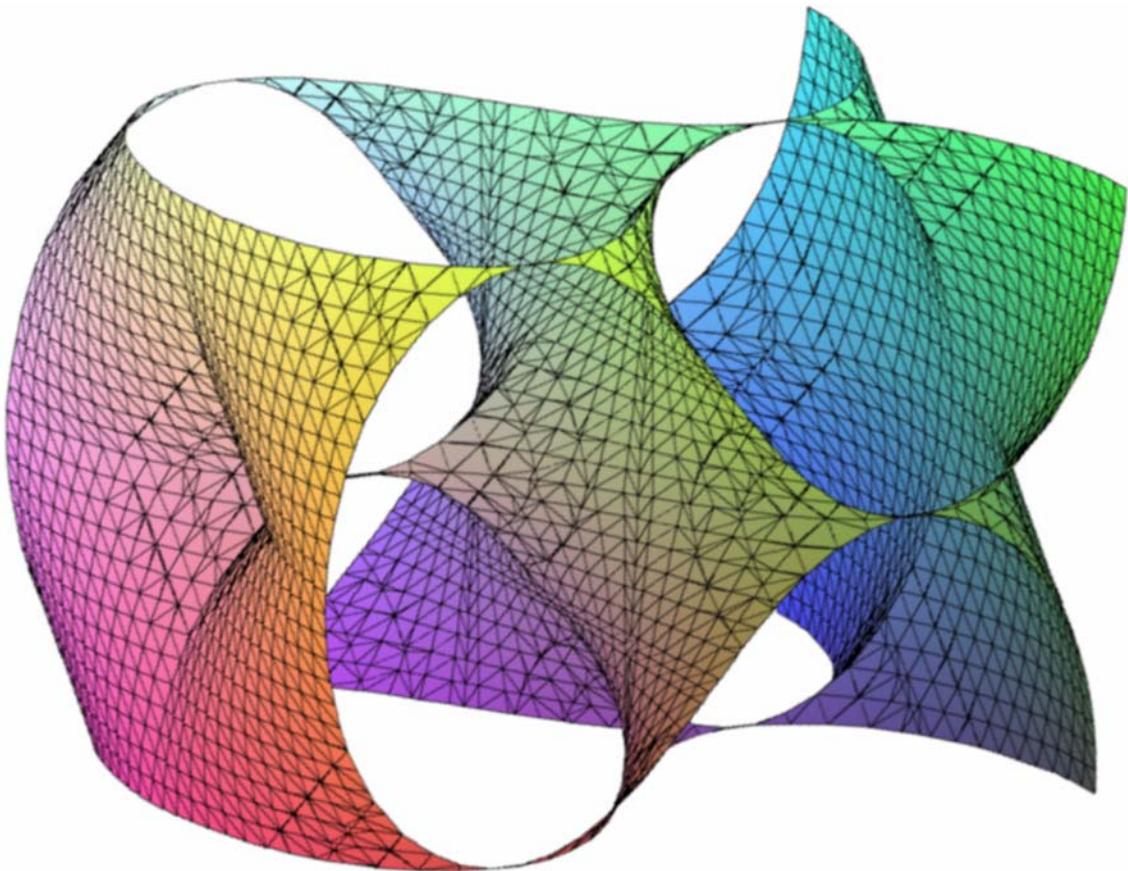


Abb. 145: Maximal verzerrte Cyclide (bei $v = -b$) bei $b = a_0/\sqrt{2}$

Nach dem Vorschlag von H. Brand und A. Menzel soll angenommen werden, dass die obere und untere Fokalebene durch den Schnittpunkt von jeweils vier Parabeln läuft. Aus den experimentellen Ergebnissen mit dem Mittelwert $x/a_0 = 1,13$ folgt daraus $b/a_0 = 0,056$. Die zugehörige Lamellenform zeigt Abb. 146. Die Überlappung des Musters scheint hier bereits stark genug ausgeprägt um eine regelmäßige Ordnung zu stabilisieren.

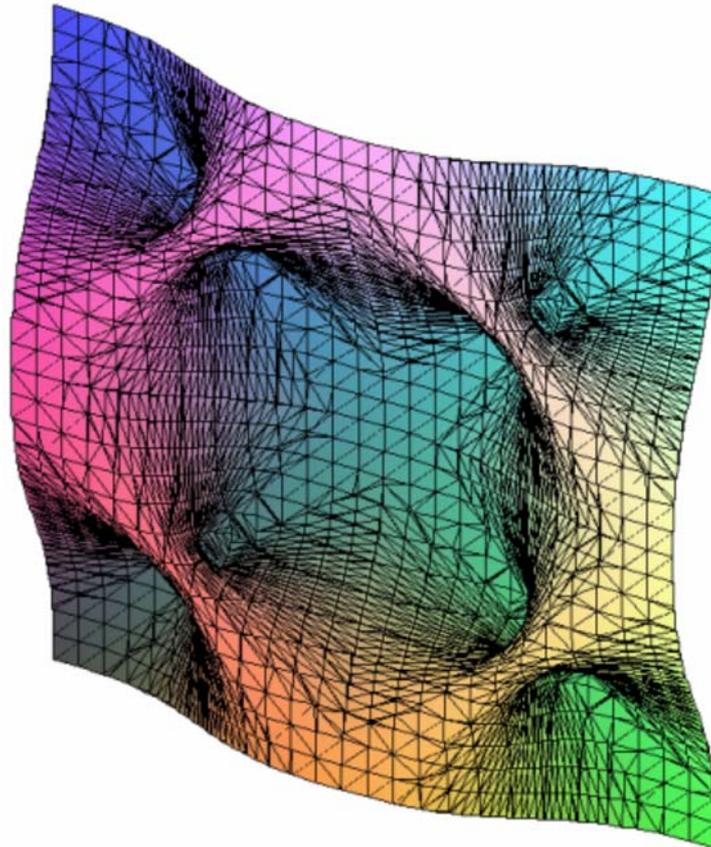


Abb. 146: Cyclide wie in Abb. 145 bei $b = 0,056 \cdot a_0$ (b aus Fokalkegelabstand aus Gl. 67)

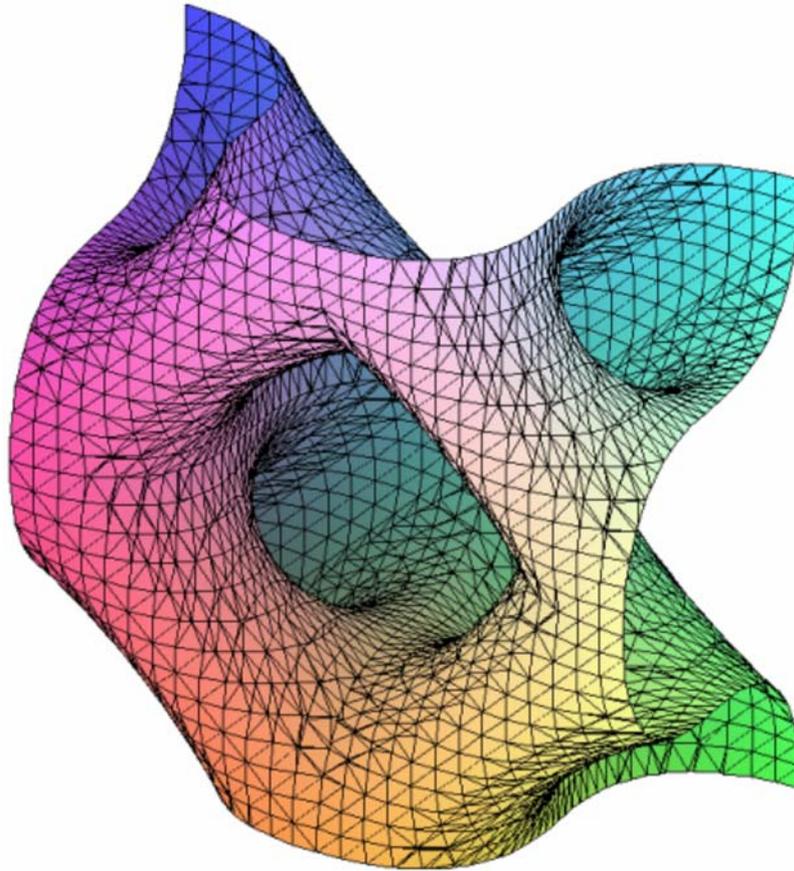


Abb. 147: Maximal verzerrte Cyclide bei $b = 0,25 \cdot a_0$

Das optische Bild einzelner Ebenen

Als alternative Methode zur Ermittlung des Verhältnisses b/a_0 erschien es sinnvoll, die polarisationsoptischen Bilder bei gegebenen Werten von b/a_0 zu berechnen und mit den experimentellen Aufnahmen zu vergleichen. Besonders einfach gelingt dabei aber nur die Abbildung einer einzigen Ebene. Die zu einem Punkt x,y,z gehörende Helligkeit ist nach Methode von S. 47 (aus Gl. 10 und 28) zu ermitteln. Abb. 148 zeigt, dass für die Polarisationsstellung 45° gegen die Fließrichtung des Musters nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Bildern erreicht werden kann. Hierzu ist es bei der Simulation notwendig für die Mittelebene bei $x = 0$ die Brennweite so hoch zu wählen, dass auch die Parabelschnittpunkte in der Mittelebene liegen. Wenn man bei $x = 0$ die Polarisatoren oder die Probe dreht, erhält man ebenfalls übereinstimmende Muster zwischen Simulation und Experiment (vgl. Abb. 149 bis Abb. 151). Die Verzerrung erscheint dort aber sehr hoch.

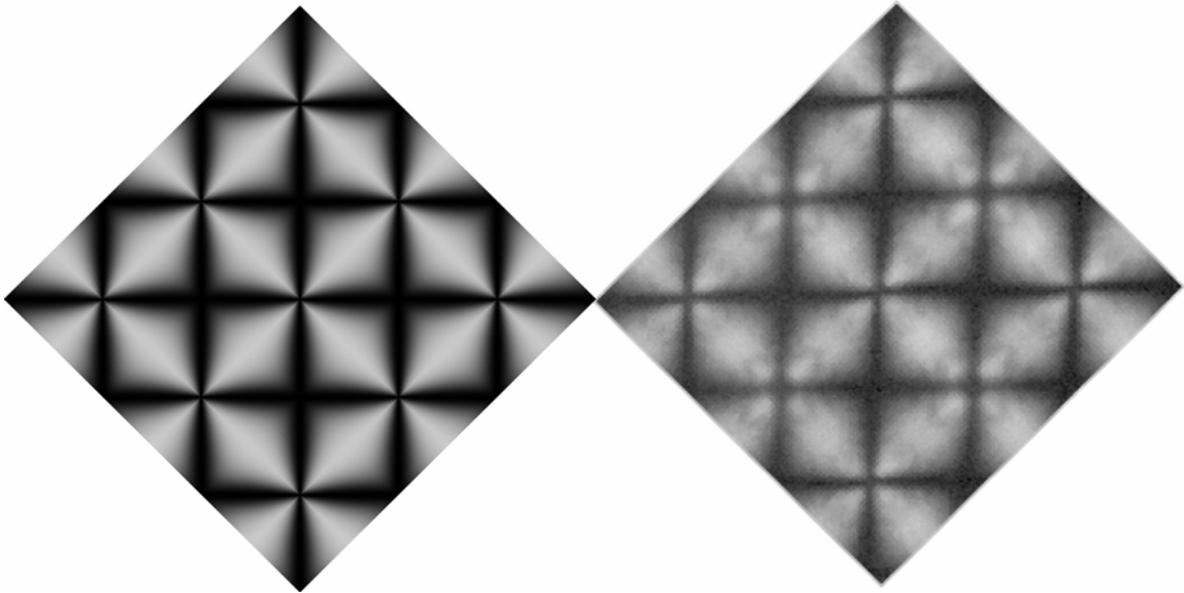


Abb. 148: Simulationmuster (links) und mikroskopische Aufnahme (rechts) bei einem Drehwinkel von 45° in der Mittelebene

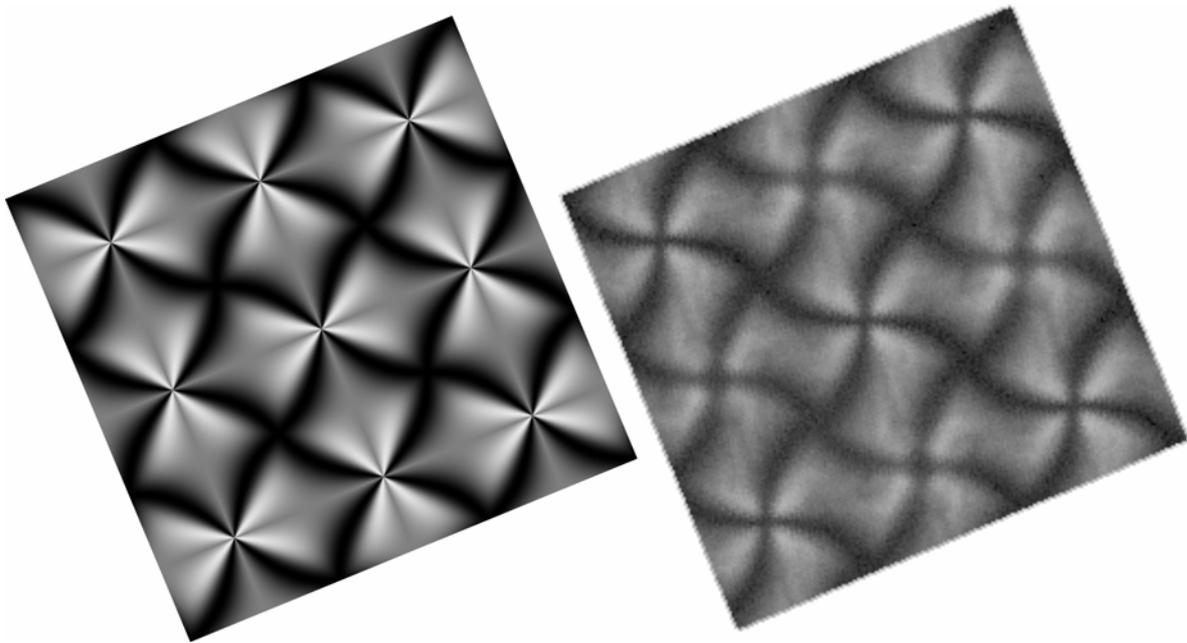


Abb. 149: Simulationmuster (links) und mikroskopische Aufnahme (rechts) bei einem Drehwinkel von $22,5^\circ$ in der Mittelebene

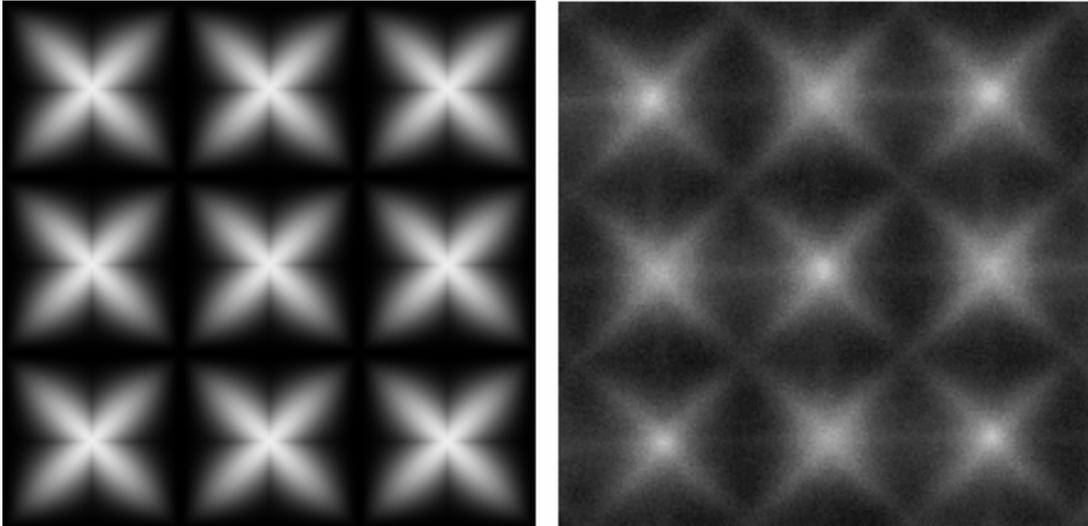


Abb. 150: Simulationmuster (links) und mikroskopische Aufnahme bei hoher Apertur (rechts) in der Mittelebene

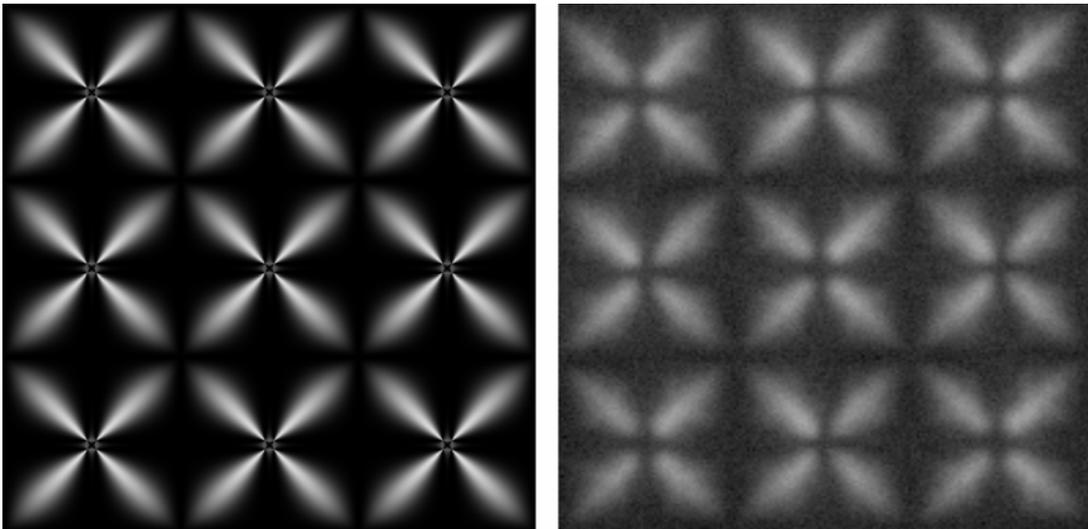


Abb. 151: Simulationmuster (links) und mikroskopische Aufnahme bei niedriger Apertur (rechts) in der Mittelebene

Abb. 147 zeigt die zur den Simulationswerten maximal verzerrte Cyclide bei $b = 0,25 \cdot a_0$, $v = -b$. Die bei der Simulation ermittelten Brennweiten sind aber fast um den Faktor Fünf größer als die aus den Abständen der Fokalebene ermittelten Werte. Der Grund hierfür scheint darin zu liegen, dass bei der Simulation bei einer einzigen Brennebene der Einfluss der Tiefenschärfe völlig vernachlässigt wird. Diese Annahme wird voll bestätigt, wenn man die Simulation für $x \neq 0$ durchführt. Man erhält dabei tatsächlich wieder gut übereinstimmende Bilder, allerdings bereits für wesentlich kleinere Abstände der Fokalebene als im Experiment. Die Berücksichtigung der Tiefenschärfe und der Kegelform des Strahls in der Simulation ist notwendig. Dies überstieg aber die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit.

Zum 120° Muster bei der Scherung parabolischer Fokalkegel

Die vorliegenden Ergebnisse haben gezeigt, dass es möglich ist, einem regelmäßigen Muster von parabolischen Fokalkegeln einer Verzerrung oder Scherung zu unterwerfen, wobei die Quadratform einzelner Zellen zwar verloren geht, aber das gesamte Muster erhalten bleibt. Wenn man annimmt, dass dieser Prozess unter Konstanthaltung der interlamellaren Abstände ablaufen muss, folgt, dass auch das verzerrte Muster durch Fokalkegel zu beschreiben ist. Das wesentliche Element des Musters der parabolischen Fokalkegel ist das dazugehörige Parabelnetz. Bei der Scherung ist deshalb zu erwarten, dass die eine Parabel zur Ellipse und die dazu konfokale Parabel zur Hyperbel gewandelt wird. Die folgenden Abbildungen zeigen die kontinuierliche Entwicklung des zugehörigen Netzes.

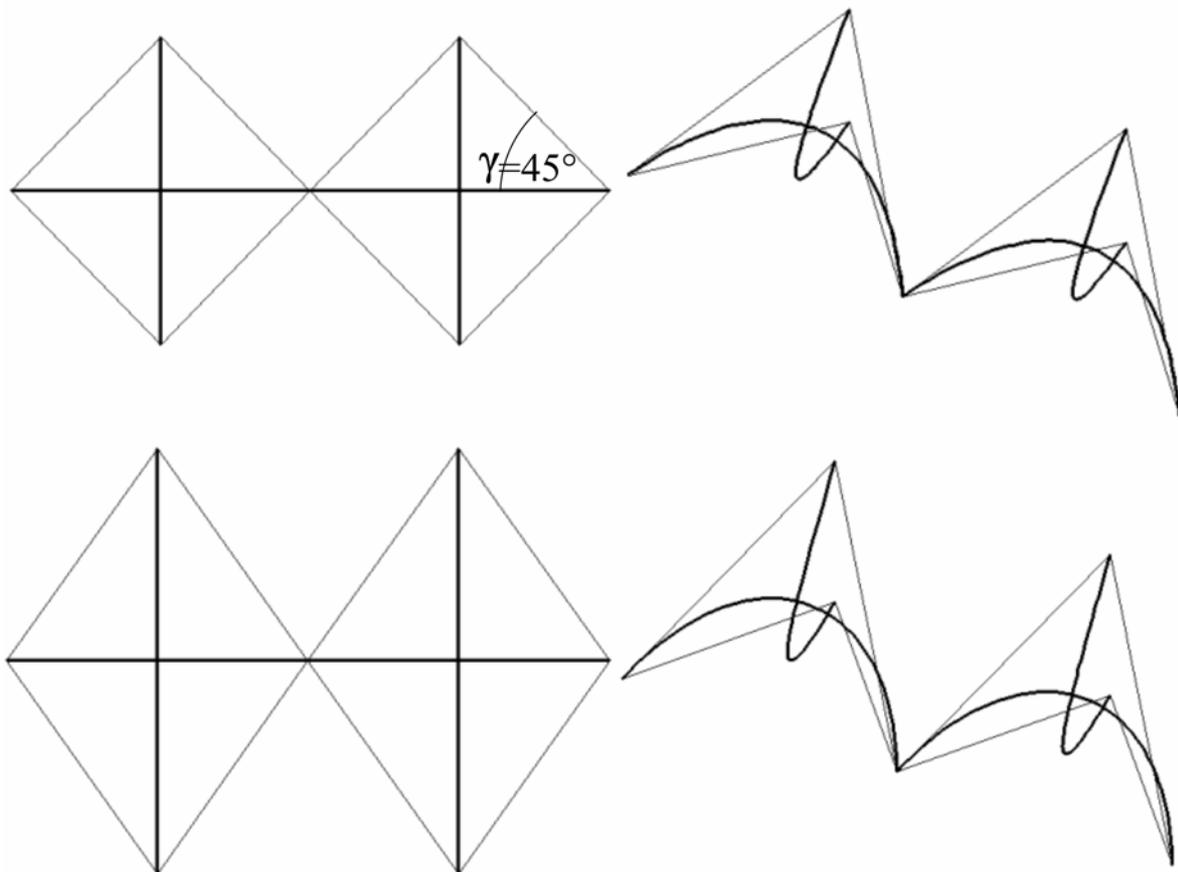


Abb. 152: Musterverzerrung bei Scherung

oben: unverzerrtes quadratisches Muster aus jeweils zwei konfokalen Parabeln

unten: leicht verzerrtes Muster mit einem leicht aufgeweiteten Winkel

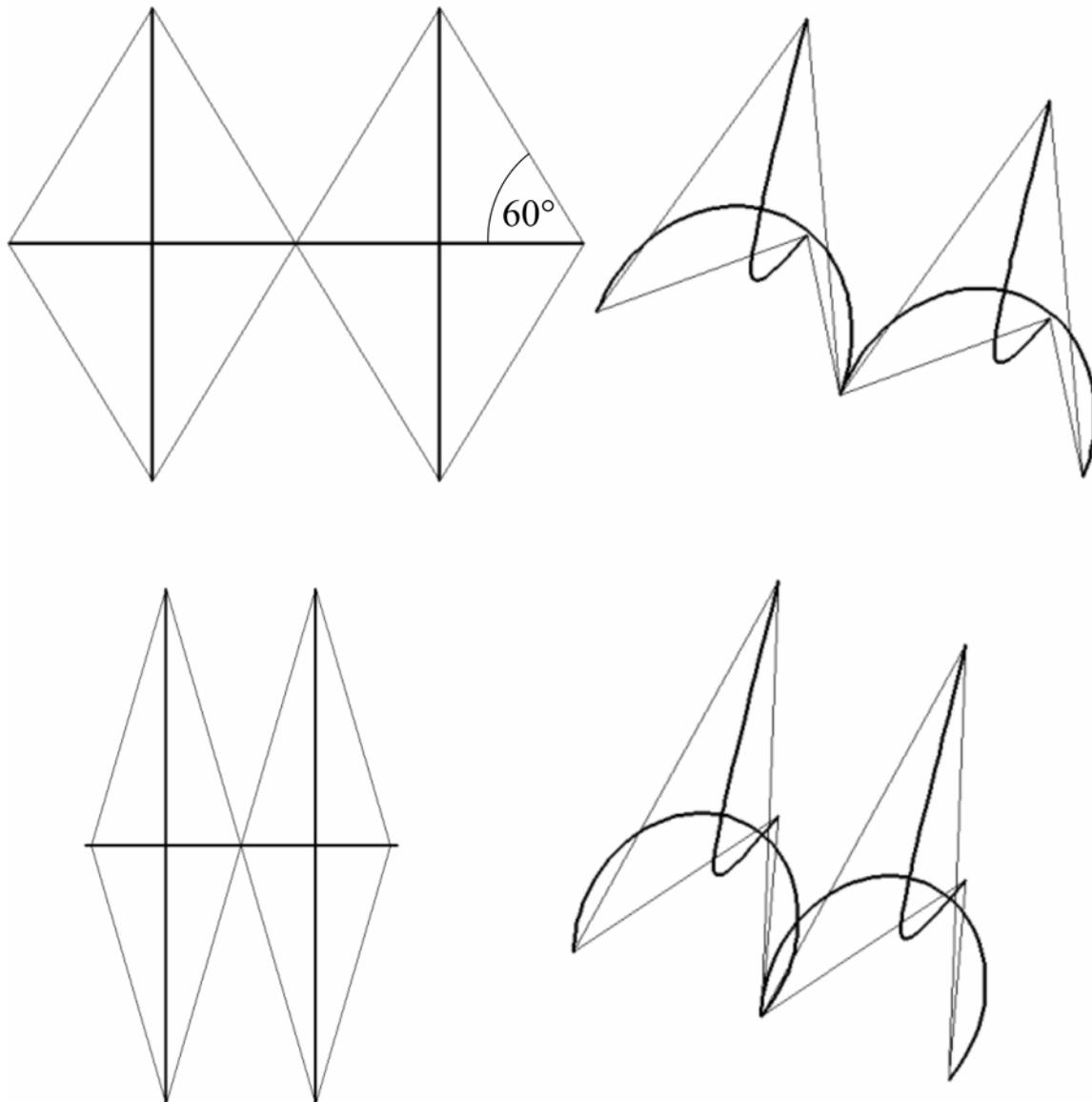


Abb. 153: Musterverzerrung bei Scherung
oben: maximal verzerrtes Muster aus Ellipse und Hyperbel mit 120° Winkel
unten: Musterverzerrung mit Lamellenkollision der Ellipsen

Man erkennt, dass es eine maximale Verzerrung gibt, oberhalb derer bereits Lamellenkollisionen auftreten müssen, während die maximale Verzerrung selbst noch besonders stabil sein sollte.

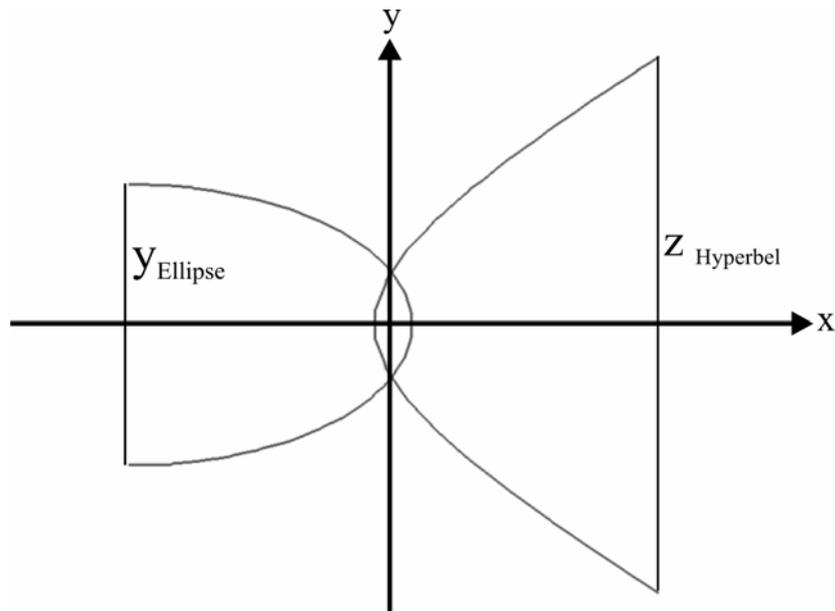


Abb. 154: Zelle mit maximaler Verzerrung

Abb. 154 verdeutlicht die Fokalkegelzelle bei maximal möglicher Verzerrung. Genau die halbe Ellipse ist im Grenzfall beteiligt.

Deshalb folgt mit Gl. 33 und 34 und $x_{\min} = -\frac{A}{2}$

$$y_{\text{Ellipse}} = \sqrt{AB} \quad (\text{Gl. 70})$$

Für den Hyperbelast z_{\max} gilt:

$$x_{\max} = +\frac{A}{2} \quad \text{und} \quad \frac{A^2}{\left(\frac{A-B}{2}\right)^2} - \frac{z_{\text{Hyperbel}}}{AB} = 1 \quad (\text{Gl. 71})$$

$$z_{\max}^2 = AB \left(-1 + \frac{4A^2}{(A-B)^2} \right) \quad (\text{Gl. 72})$$

Für das Verhältnis der Zellendiagonalen $\frac{z_{\text{Hyperbel}}}{y_{\text{Ellipse}}}$ gilt:

$$\frac{z_{\max}}{y_{\max}} = \sqrt{-1 + \frac{4A^2}{(A-B)^2}} \quad A > B \quad (\text{Gl. 73})$$

Die Elementarzelle des maximal verzerrten Musters bildet eine Raute mit der Kantenlänge

$a_0 = \sqrt{2AB \left(\frac{4A^2}{(A-B)^2} \right)}$. Für den Rautenwinkel γ gilt:

$$\tan \gamma = \sqrt{\frac{4A^2}{(A-B)^2} - 1} \quad (\text{Gl. 74})$$

Die Kantenlänge a_0 der Raute ist dem Muster zu entnehmen. Mit dem gemessenen Winkel γ sollten dann die Parameter A und B des maximal verzerrten Musters zu ermitteln sein. Der bei den hier untersuchten Mustern gefundene Winkel γ beträgt innerhalb der Genauigkeit 120° .

Dieser Wert folgt aus Gl. 74 für den Grenzfall $A \gg B$. Dann gilt: $\tan \gamma = \frac{z_{\max}}{y_{\max}} = 3$.

In diesem Fall findet man, dass $A \gg B$ sein muss. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann angegeben werden, dass $A/B > 15$ sein sollte. Beim Muster der unverzerrten Fokalkegel wurde aus den Abständen der Fokalebene geschlossen, dass $b = 0,056 \cdot a_0$ gelten sollte. Die Abschätzung $A/B > 15$ passt voll zu diesen Werten.

14. ZUSAMMENFASSUNG

Lamellare Phasen mit Quellfähigkeit werden gebildet, wenn das Verhältnis aus Kopfgruppenfläche, Kettenvolumen und Länge der gestreckten Ketten den hierfür optimalen Wert nahe Eins erreicht. Dieser Zusammenhang ist als Packungsparameter bekannt. Unmittelbar am Bereich des optimalen Packungsparameters grenzt bei quellfähigen lamellaren Phasen die L_3 - oder Schwammphase. Diese besitzt zwar eine lamellare Grundstruktur, die Lamellen sind aber nicht mehr parallel zueinander geordnet. Die Volumenphase durchdringt dabei den gesamten Raum, ohne dass Teile von ihr durch Lamellenphasen getrennt sind. Bei Gegenwart von Öl und Wasser trennt die amphiphile Komponente die Öl- von der Wasserphase, wobei diese wieder den gesamten Raum durchdringen.

Am Beispiel des Systems SDS / Wasser / Hexanol / Dekan wurde das Verhalten eines solchen Systems im Bereich von L_3 - und lamellarer Phase untersucht. Die Idee hierzu stammt von früheren Arbeiten.^(43,98) Dort wurde gefunden, dass dieses System zur Ausbildung hochgeordneter im Mikroskop sichtbaren Strukturen neigt. In der vorliegenden Arbeit sollten die Ursachen und Wege bei der Ausbildung solcher Strukturen genau aufgeklärt und qualitativ untersucht werden. Es ist bekannt, dass geordnete lamellare oder smektische Phasen bei erzwungener Dilatation parabolische Fokalkegel bilden können, die zu regelmäßiger Musterbildung neigen. Bei den hier untersuchten Tensidsystemen waren die Probengefäße jedoch starr und keinem mechanischen Stress unterworfen. Trotzdem wurden hier besonders gut ausgeprägte Muster von parabolischen Fokalkegeln nachgewiesen. Es stellte sich deshalb die Aufgabe, alle auftretenden dynamischen Prozesse von der Probenpräparation an bis zur Ausbildung des Musters und dessen Zerstörung zu dokumentieren und zu beschreiben.

Zunächst war es notwendig, das nur teilweise bekannte Phasendiagramm im interessierenden Bereich genau zu charakterisieren. Von besonderem Interesse war dabei die Lage der Konoden zwischen lamellarer und angrenzender isotroper Phase zu bestimmen. Hierzu wurden Dichte-, Brechungsindexmessungen und direkte gravimetrische Bestimmungen des

SDS-Gehaltes eingesetzt. Die reziproken Dichten setzen sich genau additiv aus den Volumenanteilen der einzelnen Komponenten zusammen. Die gravimetrische Messung des SDS-Gehaltes erfolgte bei Wägung und Trocknung bei 50 °C. Genau untersucht wurde das System bei einer Einwaage von 15 Gew.-% SDS, weil dort die beobachteten Effekte besonders gut ausgeprägt waren. Als Ergebnis dieser Messungen wurde gefunden, dass die lamellare Phase immer nur einen leicht erhöhten SDS Gehalt im Vergleich zur L_3 -Phase aufweist. Die lamellare Phase enthält auch stets weniger Hexanol und Dekan als die L_3 -Phase. Trotzdem sind die Zusammensetzungen beider koexistierender Phasen nicht sehr unterschiedlich.

Besonders interessant war die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung der Doppelbrechung in der lamellaren Phase. Bei allen Proben wurde gefunden, dass der Brechungsindex für den ordentlichen Strahl, d.h. für den Strahl, dessen E-Vektor in der Lamellenebene senkrecht steht, immer kleiner war als der außerordentliche Strahl. Im ternären System SDS / Wasser / Hexanol steigt die Doppelbrechung linear mit dem Hexanolgehalt. Bei Variation des Dekan–Wasser–Verhältnisses bleibt die Doppelbrechung nahezu konstant.

Durch Salzzugabe gelangt man von der lamellaren zur isotropen Phase. Mit Temperaturerhöhung steigt der Anteil der lamellaren Phase linear an.

Als Vergleichssystem wurde das Phasenverhalten mit KDS untersucht. Dieses System erwies sich als interessant, weil der Krafftspunkt von KDS mit 30 °C bereits deutlich über der Raumtemperatur liegt. Trotzdem wurden auch bei 25 °C nahezu die identischen Phasen gefunden, wenn die gleichen molaren Anteile von Natrium- oder Kalium-Dodecylsulfat eingesetzt wurden. Dies bedeutet, dass das Kalium- und Natriumion in diesem System gleichwertig sind. Die Herabsetzung des Krafftspunktes wird durch die Herabsetzung der cmc bei der Bildung der gemischten Aggregate mit Kotensid bewirkt.

Zur Untersuchung der Strukturbildung wurden nun Proben aus dem lamellaren Einphasen- und Zweiphasengebiet in Microslides unterschiedlicher Dicken gefüllt, verschlossen und beobachtet. Im lamellaren Einphasengebiet wurde dabei in keinem Fall die Ausbildung von geordneten Lamellen beobachtet. Alle Proben blieben ungeordnet und zeigten starke Doppelbrechung. Bei Entnahme der lamellaren Phase aus dem koexistierenden L_α / L_3 -Gebiet entstand dagegen in allen Fällen in kurzer Zeit Pseudoisotropie. Die zuvor beobachteten Bänder von oily streaks lösten sich auf. Um zu prüfen welche Mengen an L_3 -Phase zum

Erreichen der Pseudoisotropie notwendig waren, wurde nach Zentrifugation die lamellare Phase abgetrennt. Wenn diese Trennung sauber ohne Kontakt mit der L_3 -Phase vorstatten ging, konnte keine Pseudoisotropie mehr erreicht werden. Bereits geringer Kontakt beim Herauspipettieren der L_α - mit der L_3 -Phase war ausreichend, dass Pseudoisotropie entstehen konnte.

Von den verschlossenen Rändern des Microslides aus begann nun in den pseudoisotropen Proben eine nebelartige Fahne in das Kapillarrinnere hinein zu wachsen. Um den Nebel herum wurde eine Bewegung der Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung beobachtet. Bei starker Vergrößerung des Nebels konnte nachgewiesen werden, wie zunächst aus diffusen Strukturen Muster entwickelt wurden. Diese Muster bewegten sich entgegen der Nebelausbreitung Richtung verschlossenem Ende des Microslides. Mustergröße, Kontrast und Ordnung nahmen dabei stark zu, bis schließlich große Bereiche mit nahezu perfekten Quadraten entstanden. Es ist mit der gewählten Methode reproduzierbar gelungen, solche hochgeordneten Bereiche in perfekter quadratischer Orientierung über das gesamte Gesichtsfeld des Mikroskops zu erzeugen. An diesen hochgeordneten Mustern konnte nachgewiesen werden, dass die Musterorientierung immer exakt zur Fließrichtung ausgerichtet ist.

SDS-Konzentration, Hexanol- und Dekangehalt, Kotensid und Temperatur wurden variiert, um bestmögliche Bedingungen für solche optimalen Ordnungen zu finden.

Die hohe Gleichmäßigkeit der Gitter ermöglichte die quantitative Untersuchung der Mustergeometrie. Besonders charakteristische Texturen werden erhalten, wenn die Fließrichtung in Richtung des Polarisator-Analysator-Paares steht und in 45° -Stellung. Es konnte gezeigt werden, dass die Muster immer exakt in der Mitte zwischen unterer und oberer Fläche der Microslides positioniert waren. In der mittleren Fokalebene ist die Symmetrie außerordentlich hoch, weil die sowohl nach oben und nach unten verlaufenden Parabeln identisch abgebildet werden. Bei Verschiebung des Fokus fand man eine obere und untere ganz scharf abgebildete Fokalebene, in der nur jeweils die vier oberen oder unteren der zusammenfallenden Parabeln scharf abgebildet werden. Wenn man die Dicke der Microslides veränderte, entstanden die Muster zunächst in gleicher Größe. Sie wuchsen dann aber unter Kontrastverstärkung bis zu einem maximalen Wert an, der proportional mit der Dicke der Microslides zunimmt.

Besonders auffällig war der Vergleich zwischen oberer und unterer Fokalebene mit der Größe der Elementarzelle. Die Messwerte für alle Proben und für alle Microslidedicken zwischen

0,1 und 0,4 mm lagen auf einer Geraden, durch den Nullpunkt. Hieraus ist zu schließen, dass die Mustergestalt der parabolischen Fokalkegel von einem einzigen Parameter, der Zellgröße, bestimmt wird, das heißt, alle Muster sind einander ähnlich. Der Abstand zwischen oberer und unterer Ebene ist 1,13-mal so groß wie die Kantenlänge der Elementarzelle.

Um die Triebkraft für die Bildung der parabolischen Fokalkegel zu ermitteln wurden Proben angesetzt, abgedichtet und in bestimmten Zeitintervallen gewogen. Dabei wurde nachgewiesen, dass sowohl Wasser, Hexanol als auch Dekan durch den Kitverschluss diffundieren können. Der Verlust an Dekan war jedoch zehnmal höher als der von Wasser oder Hexanol. Das Phasendiagramm zeigt, dass bei Dekanverlust die lamellare Phase erhalten bleibt, dass aber dabei der interlamellare Abstand abnehmen muss. Für die geordnete Probe im Microslide wirkt dieser Vorgang aber wie eine erzwungene Dilatation, die zur Bildung der parabolischen Fokalkegel führt, um diesem Zwang auszuweichen.

Hierdurch wird auch verständlich, dass sich die Proben nach Ausbildung des Musters nach einiger Zeit weiter verändern. Dabei treten Fließbewegungen des gesamten Musters auf. Die Bewegungen können durch Störstellen wie Luftblasen behindert werden. Dadurch werden Verzerrungen im Muster erzwungen. Es konnte dabei nachgewiesen werden, dass solche Verzerrungen nach Änderung des 90° Winkels vom Quadrat zu einem 60° Winkel wieder ein neues stabiles Rautengitter mit neuer Symmetrie ausbildeten. Dieses Gitter ist der Grenzfall der maximal möglichen Verzerrung eines regulären Musters parabolischer Fokalkegel zu einem Ellipsen-Hyperbel-Gitter. Interessant ist, dass die Unterscheidung von oberer und unterer Fokalebene verschwindet. Diese Ununterscheidbarkeit wird bei allen Alterungseffekten der parabolischen Fokalkegel beobachtet. Um dieses Verhalten weiter aufzuklären, erwiesen sich Untersuchungen in Proben mit wenig lamellarer Phase in koexistierender L_3 -Phase als hilfreich. Dort entstanden in starker Dynamik aus hochgeordneten Bereichen der L_α -Phase exakt hexagonal angeordnete Strukturen, die sich unter dem Polarisationsmikroskop wie Maltesertröpfchen verhielten. Die Eigenschaften von parabolischen Fokalkegeln sind hierbei völlig verschwunden. Das aus den Fokalkegeln entstehende 60° Muster zeigt hiermit Verwandtschaft. Es ist deshalb anzunehmen, dass bei diesem Gitter die Fokalkegel unter Ausbildung lamellar ähnlicher Tröpfchenstrukturen zunehmend zerstört werden.

15. SUMMARY

Lamellar phases with swelling capability are formed when the quotient of headgroup area over chain volume times length of the stretched chain is in the region between 0.5 and 1. This relation is generally known as packing parameter. When the maximum value 1 for the lamellar packing parameter is reached a new phase starts to coexist with the lamellar phase called L_3 . This new phase is optical isotropic, low viscos and shows a sponge structure. Sponge phases offer a basic lamellar structure, however the lamellas are no longer arranged parallel to each other. Thereby the volume phase penetrates the complete area without separating parts of it by lamellar phases. With the presence of oil and water the amphiphile component separates the oil from the water phase, whereby these phases are penetrating the complete area again.

Using the system sodiumdodecylsulfate (SDS) / water / hexanol / decan as an example the behavior of such a system was examined in the immediate vicinity of L_3 and lamellar phase. The idea for this is derived from earlier papers. There it was found that this system forms highly-arranged structures which are visible under the microscope. This work explains the formation of these structures and examines the phenomenon quantitatively. It is well-known that ordered lamellar or smectic phases can form parabolic focal conics, which are inclined to build regular patterns by forced dilatation. In the examined surfactant systems the sample containers were, however, fixed rather than being subjected to mechanical stress. Nevertheless well distinguishable parabolic focal conics were found. Therefore, it was the aim to document and describe all arising dynamic processes from the sample preparation up to the formation of the sample and its destruction.

First, it was necessary to characterize the phase diagram exactly in the interesting range. Thereby it was of special interest to determine the position of the tie-lines between lamellar and adjacent isotropic phase. In order to do this density and refractive index measurements and direct gravimetric analysis of the content of SDS were used. The reciprocal densities relate exactly additive to the percentages by volume of the individual components. The

gravimetric measurement of the content of SDS took place by weighing and drying at 50 °C. Precise studies were made in systems with a weighed sample of 15 % SDS because the best effects were found in this region. As a result of these measurements it was found that the lamellar phase exhibits lightly increased SDS content in the comparison to the L_3 -phase. The lamellar phase contains always less hexanol and decan than the L_3 -phase. Nevertheless the compositions of both coexisting phases do not show significant differences.

The possibility of the quantitative determination of the birefringence in the lamellar phase was of special interest. With all samples it was found that the refractive index for the ordinary beam (whose e-vector is located perpendicularly to the lamellar layer) was always smaller than the extraordinary beam. In the ternary system SDS / water / hexanol the birefringence rises linear with the content of hexanol. By variation of the ratio of decan and water the birefringence remains almost constant.

By adding salt one initiates the change from the lamellar to the isotropic phase. The amount of the lamellar phase increases by raising the temperature in the region of L_α / L_3 .

As a comparable system the phase behaviour with potassiumdodecylsulfate (KDS) was examined. This system proved interesting because the krafftpoint of KDS at 30 °C already lies clearly above the room temperature. Nevertheless, at 25 °C almost the identical phases were found when the same molecular portions of sodium- or potassiumdodecylsulfate were used. That means that the potassium- and sodiumion are equivalent in this system. The reduction of the krafftpoint is caused by the reduction of the cmc by the formation of the mixed aggregates with cosurfactants.

For the investigation of the structure formation samples from the lamellar single phase and two-phase area were filled, locked and observed in microslides of varying thicknesses. This showed that in the lamellar single phase area the formation of arranged lamellae could never be found. All samples remained unordered and showed strong birefringence. When the lamellar phase was withdrawn from samples with coexisting L_α and L_3 pseudoisotropy developed in all cases within a short time. The bands of oily streaks dissolved. To check the quantities of L_3 -phase for reaching pseudoisotropy the lamellar phase was separated by centrifugation. Whenever this separation was achieved cleanly without contact with the L_3 -phase, no more pseudoisotropy was found. Any contact of the lamellar phase with the L_3 -phase was sufficient for the development of pseudoisotropy.

Starting from the sealed edges of the microslides a nebularaze flag began to grow into the capillary in pseudoisotropic samples. Around the haze a movement of the liquid in opposite direction was observed. Even with a high magnification of the fog it could be proven how ordered pattern were formed from diffuse structures. These whole patterns moved against the haze propagation in direction of the sealed edges of the microslides. Thereby sample size, contrast and order increased strongly until finally large ranges with almost perfect squares were developed. Having chosen that method it was possible to produce high-arranged ranges in perfect square orientation over the entire visual field of the microscope. It could be clearly shown that the orientation of the regular pattern to the direction of the flow is always the same.

The concentration of SDS the ratio of hexanol and decan, cosurfactant and temperature were varied in order to find optimum conditions for formation of perfect regular pattern.

The high uniformity of the lattices enabled the quantitative investigation of sample geometry. Particularly characteristic textures are received if the direction of flow stands toward the pair of polarizer-analyzer and in a position of 45° . It could be shown that the samples were always accurately positioned in the center between lower and upper surface of the microslides. In the middle focal layer the symmetry is extraordinarily high because the parabolas running upward and downward are illustrated identically. In the case of changing the focus an upper and a lower focal layer are found. Here, either the four upper or the four lower collapsing parabolas are illustrated sharply. If one changed the thickness of the microslides the samples developed first in same size. After this the pattern size increased under contrast reinforcement up to a maximum value which is nearly proportional to the thickness of the microslides.

Of extraordinary interest was the comparison between upper and lower focal layer distance with the size of the elementary cell. The measured values for all samples and for all thicknesses of the microslides between 0.1 and 0.4 mm lay on a straight line through the point of origin. Consequently the shape of the sample of the parabolic focal conics is clearly determined from a single parameter which is the cell size i.e. all samples are similar to each other. The distance between upper and lower layer is 1.13 times larger than the edge length of the elementary cell.

To determine the force for the formation of the parabolic focal conics the samples were prepared, sealed and weighed in certain time intervals. It was proven that all three, water, hexanol and decan are able to diffuse through the sealed microslides. The loss of decan,

however, was ten times higher than of water or hexanol. The phase diagram illustrates this by the loss of decan the lamellar phase holds up but the interlamellar distance must decrease. For the ordered sample in the microslide this procedure works like a forced dilatation which forces the formation of the parabolic focal conics.

The well developed patterns are not stable for long. Very slow flow movements of the sample can be detected. Flow movements of the entire sample arise. The flow can be obstructed by places of malfunction such as bubbles. Thus distortions in the pattern are forced. It could be shown that such distortions formed a new stable rhomb lattice with new symmetry after changing the 90° angle from the square to a 60° angle. This new pattern belongs to the maximum value of distortion of a regular parabolic focal conic pattern to an ellipse-hyperbola-pattern. It is interesting that the distinction of upper and lower focal layer disappears. This lack of distinction is observed with all effects of aging of the parabolic focal conics. In order to examine this behavior up further, investigations in samples with only a little lamellar phase in coexisting L_3 -phase are proved as helpful. A development from highly ordered pseudoisotropic areas of the L_α -phase to accurately hexagonally arranged structures in a high dynamic process was found. The elements of this structure behaved exactly like malteser crosses under the polarization microscope. The characteristic properties of parabolic focal conics were completely lost. The rhomb pattern formed from parabolic focal conics shows some relation to these hexagonal structures. It is to be expected that the rhomb ellipse-hyperbola-pattern is slowly transformed to maltese like conics.

16. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Euler, *Selbstorganisation, Strukturbildung und Wahrnehmung*, *Biologie in unserer Zeit*, 30(1), 45, **2000**.
- [2] T. Koch, „*Von künstlichen Enzymen und molekularen Maschinen*“, Ruhr-Universität Bochum, Presseinfo 19, **2006**.
- [3] A. Freund, M. Hütt, M. Vec, *Selbstorganisation: Aspekte eines Begriffs- und Methodentransfers*, *Systeme*, 18(1), 3, **2004**.
- [4] W. Krohn, G. Küppers, *Die Selbstorganisation der Wissenschaft*, Suhrkamp Verlag, Frankfurt/Main, **1989**.
- [5] G. Küppers, *Chaos und Ordnung, Formen der Selbstorganisation in Natur und Gesellschaft*, Reclam Verlag, Leipzig, **1996**.
- [6] O. Eitner, *Theorie der Selbstorganisation*, Zittau/Potsdam, **2007**.
- [7] R. Solé, S. Manrubia, B. Luque, J. Delgado, J. Bascompte, *Complexity*, 1, 13, **1996**.
- [8] M. Mitchell, P. Hrabar, J. Crutchfield, *Complex Systems*, 7, 89, **1993**.
- [9] W. Ebeling, F. Schweitzer, J. Freund, *Komplexe Strukturen: Entropie und Information*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1998**.
- [10] E. Thelen, L. Smith, *A dynamic systems approach to the development of cognition and action*, Cambridge, MIT Press, **1994**.
- [11] E. Thelen, L. Smith, *Dynamic systems theories*, In: W. Damon, R. Lerner, *Handbook of child development*, 1, 563, **1998**.
- [12] F. Mussmann, *Komplexe Natur – Komplexe Wissenschaft. Selbstorganisation, Chaos, Komplexität und der Durchbruch des Systemdenkens in den Naturwissenschaften*, Leske & Budrich, Opladen, **1995**.
- [13] W. Baumüller, H. Hoffmann, W. Ulbricht, C. Tondre, R. Zana, *J. Colloid Interf. Sci.*, 64(3), 430, **1978**.
- [14] L. Herbst, H. Hoffmann, J. Kalus, H. Thurn, K. Ibel, R. May, *Chem. Phys.*, 103(2-3), 437, **1986**.

- [15] L. Herbst, H. Hoffmann, J. Kalus, U. Schmelzer, H. Thurn, *Spez. Ber. Kernforschungsanlage Jülich*, 316, 98, **1985**.
- [16] S. Yiv, R. Zana, W. Ulbricht, H. Hoffmann, *J. Colloid Interf. Sci.*, 80(1), 224, **1981**.
- [17] A. Rauscher, H. Rehage, H. Hoffmann, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 84, 99, **1991**.
- [18] J. Lang, C. Tondre, R. Zana, R. Bauer, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *J. Phys. Chem.*, 79, 276, **1975**.
- [19] E. Aniansson, S. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Kielmann, W. Ulbricht, R. Zana, J. Lang, C. Tondre, *J. Phys. Chem.*, 80, 905, **1976**.
- [20] H. Hoffmann, in: *NATO Adv. Study Inst. Ser., C 18, Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry*, E. Wyn-Jones Ed., D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, Holland, 181, **1975**.
- [21] L. Herbst, H. Hoffmann, J. Kalus, H. Thurn, in: *Neutron Scattering in the Nineties*, International Atomic Energy Agency, Wien, 501, **1985**.
- [22] H. Hoffmann, G. Platz, W. Ulbricht, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 90, 877, **1986**.
- [23] U. Lenz, H. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, 809, **1992**.
- [24] M. Gradzielski, H. Hoffmann, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 42, 149, **1992**.
- [25] M. Gradzielski, H. Hoffmann, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 93, 167, **1993**.
- [26] M. Gradzielski, H. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 98, 2613, **1994**.
- [27] N. Gorski, M. Gradzielski, H. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100, 1109, **1996**.
- [28] H. Hoffmann, H. Nüblein, W. Ulbricht, in: *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, K. L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, 1, 263, **1977**.
- [29] H. Hoffmann, H. Rehage, K. Reizlein, H. Thurn, in: *Proc. of the ACS-Symposium on Macro- and Microemulsions: Theory and Practice*, ACS Symp. 272, 41, D. O. Shah Ed., Am. Chem. Soc., Wahington, **1985**.
- [30] M. Gradzielski, H. Hoffmann, in: *Handbook of Microemulsions Science and Technology*, 357, P. Kumar, K. L. Mittal Eds., M. Dekker Inc., New York, **1999**.
- [31] C. Williams, M. Kléman, *J. Phys. Lett.*, 35, 33, **1974**.
- [32] R. Ribotta, G. Durand, *J. Phys.*, 38, 179, **1977**.
- [33] M. Kléman, C. Williams, *Philos. Mag*, 35(1), 33, **1977**.
- [34] C. Rosenblatt, R. Pindak, N. Clark, R. Meyer, *J. Phys.*, 38, 1105, **1977**.
- [35] S. Asher, P. Pershan, *J. Phys.*, 40, 161, **1979**.
- [36] W. Benton, E. Toor, C. Miller, T. Fort, *J. Phys.*, 40, 107, **1979**.

-
- [37] F. Candau, F. Ballet, F. Debeauvais, J. Wittmann, *J. Colloid Interf. Sci.*, *87*(2), 357, **1982**.
- [38] W. Benton, C. Miller, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, *86*, 71, **1983**.
- [39] G. Meeten, P. Navard, *J. Polym. Sci.*, *26B*, 314, **1988**.
- [40] D. Rout, R. Choudhary, *Mol. Liqu. Cryst.*, *166*, 75, **1989**.
- [41] S. Hudson, A. Lovinger, R. Larson, D. Davis, R. Garay, K. Fujishiro, *Macromolecules*, *26*, 5643, **1993**.
- [42] P. Boltenhagen, M. Kléman, O. Lavrentovich, *Physics B*, *323*, 5, **1994**.
- [43] G. Platz, C. Thunig, *Langmuir*, *12*, 1906, **1996**.
- [44] K. Horbaschek, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2001**.
- [45] G. Brezesinski, H. Mögel, *Grenzflächen und Kolloide, physikalisch-chemische Grundlagen*, Spektrum, Akademischer Verlag, **1993**.
- [46] R. Laughlin, *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*, Academic Press, London, **1994**.
- [47] D. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, London, **1988**.
- [48] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1985**.
- [49] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, *72*, 1525, **1976**.
- [50] Rami Abdel-Rahem, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2003**.
- [51] C. Tanford, *The hydrophobic effect, Formation of micelles and biological membranes*, Wiley Verlag, New York, **1980**.
- [52] H. Hoffmann, G. Platz, H. Rehage, K. Reizlein, W. Ulbricht, *Makromol. Phys. Chem.*, *182*, 451, **1981**.
- [53] F. Witte, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1999**.
- [54] H. Hoffmann, K. Horbaschek, F. Witte, *J. Colloid Interf. Sci.*, *235*, 33, **2001**.
- [55] R. Beck, H. Hoffmann, *Phys. Chem. Phys.*, *3*, 5438, **2001**.
- [56] R. Beck, Y. Abe, T. Terabayashi, H. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, *106*, 3335, **2002**.
- [57] H. Hoffmann, C. Thunig, M. Valiente, *Colloids Surf.*, *67*, 223, **1992**.
- [58] H. Hoffmann, C. Thunig, P. Schmiedel, U. Munkert, *Langmuir*, *10*, 3972, **1994**.
- [59] R. Beck, M. Gradzielski, K. Horbaschek, S. Shah, H. Hoffmann, P. Strunz, *J. Colloid Interf. Sci.*, *221*, 200, **2000**.

- [60] M. Gradzielski, M. Bergmeier, M. Müller, H. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B*, *101*, 1719, **1997**.
- [61] M. Müller, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2000**.
- [62] M. Gradzielski, M. Müller, M. Bergmeier, H. Hoffmann, E. Hoinkis, *J. Phys. Chem. B*, *103*, 1416, **1999**.
- [63] G. Platz, J. Pölike, C. Thunig, *Langmuir*, *11*, 4250, **1995**.
- [64] F. Auguste, J. Douliez, A. Bellocq, E. Dufourc, *Langmuir*, *13*, 666, **1997**.
- [65] E. Wanninger, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1999**.
- [66] E. Sheu, M. Shields, D. Storm, *Am. Chem. Soc.*, *11*, 167, **1994**.
- [67] E. Abuin, E. Lissi, *J. Colloid Interf. Sci.*, *95*, 198, **1983**.
- [68] K. Berger, K. Hiltrop, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, *100*, 9, **1996**.
- [69] I. Jimenez, G. Montalvo, E. Rodenas, *Langmuir*, *16*(23), 8604, **2000**.
- [70] A. Blokhus, H. Høiland, S. Backlund, *J. Colloid Interf. Sci.*, *114*, 9, **1986**.
- [71] B. Jönsson, H. Wennerström, *J. Phys. Chem.*, *86*, 413, **1982**.
- [72] G. Friedel, *Ann. Phys. Paris*, *18*, 237, **1922**.
- [73] G. Gray, P. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Horwood Chichester, England, **1974**.
- [74] G. Hertel, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1989**.
- [75] G. Platz, C. Thunig, H. Hoffmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, *96*, 667, **1992**.
- [76] B. W. Ninham, *J. Phys. Chem.*, *87*, 5020, **1983**.
- [77] O. Diat, D. Roux, *J. Phys. II*, *3*, 1, **1993**.
- [78] S. Schmölzer, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2003**.
- [79] P. Tipler, *Physik*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **1994**.
- [80] R. Azzam und N. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North Holland Publication, Amsterdam, **1999**.
- [81] E. Buchwald, *Einführung in die Kristalloptik*, Göschen Bd. 619/619a, W. de Gruyter Verlag, Berlin, **1963**.
- [82] W. Borchardt-Ott, *Kristallographie*, Springer Berlin, **2002**.
- [83] R. Jones, *J. Opt. Soc. Am.*, *31*, 488, **1941**.
- [84] E. Hecht, *Optik*, Oldenbourg, München, 475, **2001**.
- [85] M. Kleman, O. Lavrentovich, *Soft Matter Physics*, Springer Verlag, Heidelberg, **2003**.
- [86] P. Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, **2006**.
- [87] C. Blanc, M. Kleman, *Eur. Phys. J.*, *B 10*, 53, **1999**.
- [88] M. Kleman, O. Lavrentovich, *Eur. Phys. J.*, *E 2*, 47, **2000**.

- [89] M. Kleman, O. Lavrentovich, *Phys. Rev.*, *E 61*, 2, **2000**.
- [90] Y. Bouligand, *J. Phys.*, *33*, 525, **1972**.
- [91] Y. Bouligand, *J. Phys.*, *33*, 715, **1972**.
- [92] J. Fournier, G. Durand, *J. Phys. II France*, *1*, 845, **1991**.
- [93] P. Boltenhagen, O. Lavrentovich, M. Kleman, *J. Phys. II France* *1*, 1233, **1991**.
- [94] V. Designolle, S. Herminghaus, T. Pfohl, C. Bahr, *Langmuir*, *22*, 363, **2006**.
- [95] Y. Nastishin, E. Lambert, P. Boltenhagen, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser.*, *Iib 321*, 205, **1995**.
- [96] H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters, *An Introduction to Rheologie*, Elsevier Verlag, Amsterdam, **1989**.
- [97] M. Reiner, *Rheologie in elementarer Darstellung*, Hanser Verlag, München, **1969**.
- [98] A. Stark, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2001**.
- [99] W. Philippoff, *Viskosität der Kolloide*, Steinkopff Verlag, **1942**.
- [100] R. Brdicka, *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**.
- [101] F. Witte, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1999**.
- [102] D. Anderson, H. Wennerstrøm, *J. Phys. Chem.*, *94*, 8683, **1990**.
- [103] U. Hornfleck, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1998**.
- [104] P. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, **1996**.
- [105] H. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH Verlag, Weinheim, **1994**.
- [106] W. Moore, D. Hummel, *Physikalische Chemie*, Walther de Gruyter Verlag, Berlin, **1986**.
- [107] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, **1985**.
- [108] D. Gerlach, *Das Lichtmikroskop*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1976**.
- [109] G. Pöbnecker, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **1991**.
- [110] O. Leeder, H. Blankenburg, *Polarisationsmikroskopie*, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1989**.
- [111] J. Makovitzky, *Polarisationsmikroskopie in der submikroskopischen Strukturfor-*
schung, Geschichte und Theorie, BioSpektrum, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, **4/2003**.
- [112] H. Robenek, *Mikroskopie in Forschung und Praxis*, GIT Verlag, Darmstadt, **1995**.
- [113] J. Bergeron, *First Congr. Detergence et prods. tensio actif. Paris*, *1*, 24, **1954**.
- [114] C. Botre, V.L. Crescenzi, A. Mele, *J. Phys. Chem.*, *63*, 650, **1959**.
- [115] V. Luyyati, H. Mustacchi, F. Husson, *Acta Cryst.*, *13*, 660, **1960**.

- [116] K. Fontell, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, *63*, 59, **1981**.
- [117] Henkel. Henkel Referate, Veröffentl. aus der Henkel Forschung, *33*, 22, **1997**.
- [118] A. John, A. Rakshit, *Colloid Surf. A*, *95*, 201, **1995**.
- [119] G. Guerin, A. Bellocq, *J. Phys. Chem.*, *92*, 2550, **1988**.
- [120] L. Henderson, S. Oroszlan, W. Konigsberg, *Analytical Biochemistry*, *93*, 153, **1979**.
- [121] U. Laemmli, *Nature*, *227*, 680, **1970**.
- [122] H. Bader, S. Nick, I. Melle, *Nachwachsende Rohstoffe – Die Natur als chemische Fabrik*, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., **2001**.
- [123] B. Jønsson, H. Wennerstrøm, *J. Phys. Chem.*, *91*, 338, **1987**.
- [124] D. Gazeau, A. Bellocq, D. Roux, T. Zemb, *Europhys. Let.*, *9*, 447, **1989**.
- [125] D. Roux, A. Bellocq, Hrsg. S.E. Friberg, *Microemulsions: Structure and Dynamics*, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1987**.
- [126] D. Roux, F. Nallet, O. Diat, *Europhys. Let.*, *24*, 53, **1993**.
- [127] W. Benton, C. Miller, *J. Phys. Chem.*, *87*, 4981, **1983**.
- [128] G. Guerin and A. Bellocq, *J. Phys. Chem.*, *92*, 2550, **1988**.
- [129] J. Natoli, W. Benton, C. Miller, T. Fort, *J. Dispersion Sci. Technol.*, *7*, 215, **1986**.
- [130] M. Filali, G. Porte, J. Appell, P. Pfeuty, *J. Phys. II France*, *4*, 349, **1994**.
- [131] P. Kekicheff, C. Grabielle-Madelmont, *J. Colloid Interf. Sci.*, *131*, 1, **1989**.
- [132] R. Lee, I. Robb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, *75*, 2126, **1979**.
- [133] U. Carraro, C. Rizzi, M. Sandri, *Electrophoresis*, *12*, 1005, **1991**.
- [134] R. Goodman, H. Hill, *Pigment Cell Res.*, *9*, 68, **1996**.
- [135] R. Neman, *Texas J. Sci.*, *20(2)*, 199, **1968**.
- [136] L. Mokrushina, T. Churyusova, K. Savchuk, Y. Morozova, N. Smirnova, *Fluid Phase Equilibria*, *194*, 1077, **2002**.
- [137] M. Roman, D. G. Gray, *Langmuir*, *21*, 5555, **2005**.

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht anderweitig mit oder ohne Erfolg versucht habe, eine Dissertation zu diesem oder einem gleichartigen Thema einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Pegnitz, den 18. April 2007

Christian Wolf