



Institut für Festkörperforschung

Benetzung in ternären Flüssigkeitsmischungen

Tanja Schilling

Benetzung in ternären Flüssigkeitsmischungen

Tanja Schilling

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3879
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-3879
D 38 (Diss., Köln, Univ., 2001)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-61 03 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird das Benetzungsverhalten dreikomponentiger Flüssigkeitsmischungen untersucht. Der erste Teil befasst sich mit den Benetzungseigenschaften des BEG-Modells, eines Modells für Flüssigkeiten mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen. Wir finden im BEG-Modell zwei Arten von Benetzung: Benetzung in der Nähe kritischer Punkte der Flüssigkeitsmischung (Cahnsche Benetzung) und Benetzung weiter entfernt von den kritischen Punkten, die auftritt, wenn eine der Grenzflächenspannungen viel größer wird als die anderen beiden. Die Übergänge zur Cahnschen Benetzung sind kritisch. Wir haben das effektive Grenzflächenpotential in der Nähe der kritischen Benetzungsübergänge berechnet und daraus die kritischen Exponenten der Übergänge abgeleitet. Die Übergänge zu der anderen Art von Benetzung sind erster Ordnung.

Im zweiten Teil der Arbeit wird das BEG-Modell um zwei Wechselwirkungen erweitert, die einer der Flüssigkeiten amphiphile Eigenschaften geben. Wir untersuchen das Benetzungsverhalten der Mikroemulsionsphase. Die eine Wechselwirkung modelliert die Eigenschaft der Amphiphile, sich an Grenzflächen anzulagern. Sie senkt Grenzflächenspannungen und unterstützt deshalb Benetzung. Insbesondere finden wir in Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen, dass sie Benetzung der Mikroemulsion-Luft Grenzfläche durch die Wasserphase hervorruft. Die andere Wechselwirkung erzeugt Struktur in der Mikroemulsionsphase. Sie wirkt der Benetzung entgegen.

Im dritten Teil der Arbeit werden Schraubenkorngrenzen zwischen lamellar strukturierten Körnern in ternären amphiphilen Mischungen in einem Ginzburg-Landau-Modell, dem Φ^6 -Modell, untersucht. Wir finden, dass die Grenzflächenenergie von der Wechselwirkung zwischen den Amphiphilschichten abhängt – also von der Kompressibilität des Systems. Die Flächen, auf denen die Amphiphile angeordnet sind, sind keine Minimalflächen. Vielmehr ist die Lösung ein Kompromiss zwischen Biegeenergie und Kompressionsenergie.

Abstract

The wetting behaviour of ternary fluid mixtures is investigated in this work. The first part deals with the wetting properties of the BEG model, a model for fluids with short-range interactions. We find two types of wetting in the BEG model: Wetting close to critical points of the fluid mixture (Cahn wetting), and wetting further away from the critical points, which occurs, if one of the interfacial tensions exceeds the other two very much. The transitions to Cahn wetting are critical. We have calculated the effective interfacial potential in the vicinity of critical wetting transitions and the critical exponents of the transitions. The transitions to the other type of wetting are first order.

In the second part the BEG model is extended by two interactions which add amphiphilic properties to one of the fluid components. We investigate the wetting behaviour of the microemulsion phase. One of the interactions models the amphiphiles' property to assemble at interfaces. It reduces interfacial tensions and therefore supports wetting. Especially we find in agreement with experimental results, that it produces wetting of the microemulsion–air interface by the water phase. The other interaction induces structure into the microemulsion phase and therefore counteracts wetting.

In the third part the twist grain boundary between lamellarly structured grains of ternary amphiphilic mixtures is investigated in a Ginzburg–Landau model, the Φ^6 model. We find that the interfacial tension depends on the interaction between the lamellae, i. e. the compressibility of the system. The surfaces which the amphiphiles assemble on are not minimal surfaces, but the solution is rather a compromise between bending and compression energy.

Inhaltsverzeichnis

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen	5
1.1. Einführung	5
1.2. Theorie von Benetzungsübergängen	11
1.2.1. Was passiert an einem Benetzungsübergang?	11
1.2.2. Das Cahn-Argument	13
1.2.3. Überblick der theoretischen Arbeiten	14
1.3. Experimente zu Benetzungsübergängen	17
1.4. Das BEG-Modell	23
1.4.1. ... als Spin-1-Ising-Magnet in Molekularfeldnäherung	23
1.4.2. ... als dreikomponentiges Gittergas in Molekularfeldnäherung	25
1.5. Volumenphasenverhalten	28
1.6. Benetzung im BEG-Modell	34
1.6.1. Vorgehensweise bei der numerischen Lösung	35
1.6.2. Benetzungsübergänge	42
1.6.3. Zusammenfassung der Ergebnisse zum BEG-Modell	52
2. Benetzung in amphiphilen Flüssigkeiten	55
2.1. Amphiphile	55
2.1.1. Technische Anwendungen von Amphiphilen	58
2.2. Experiment zur Benetzung in Wasser-Amphiphil Gemischen	60

Inhaltsverzeichnis

2.3. Theoretische Modellierung amphiphiler Flüssigkeitsmischungen	63
2.3.1. Ginzburg–Landau Modelle für Mischungen aus Wasser, Öl und Amphiphil	63
2.3.2. Zwei–Ordnungsparameter–Modell	67
2.4. Ergebnisse	69
2.4.1. Volumenphasendiagramme	69
2.4.2. Grenzflächen- und Benetzungseigenschaften	70
2.4.3. Zusammenfassung der Ergebnisse zu ternären amphiphilen Flüssigkeitsmischungen	76
3. Schraubenkorngrenzen zwischen lamellar strukturierten Körnern	77
3.1. Modelle für geordnete Phasen	81
3.1.1. Vorgehensweise	84
3.2. Ergebnisse	85
3.2.1. Zusammenfassung der Ergebnisse zu Schraubenkorngrenzen .	88
A. Amphiphile	89
A.1. Freie Energie	89
A.2. Stabilität	90
B. Begriffe aus der Differentialgeometrie	95

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

1.1. Einführung

Morgentau bildet Tröpfchen auf Blättern, Öllack überzieht das metallene Gartentor gleichmäßig, wohingegen ein Film aus Wasserfarbe auf demselben Tor in viele, kleine Tropfen zerreißen würde, auf Fleischbrühe schwimmen Fettaugen — *Benetzung*, die Bildung von Tropfen und Filmen an Grenzflächen, ist ein alltägliches Phänomen. Es ist in technischer Hinsicht interessant, Benetzungsprozesse zu untersuchen und sie sich zunutze zu machen, zum Beispiel um feste Teilchen als Farbstoff in Flüssigkeiten zu suspendieren, Oberflächen wasserfest zu machen, Mineralstoffe durch Flotation aus Erzen auszulösen oder Schutzfilme auf Oberflächen aufzubringen.

Für die theoretische Physik hat Benetzung noch einen anderen, grundlegenden Aspekt. Wenn eine Substanz, deren thermodynamische Eigenschaften man zunächst im unendlich ausgedehnten, translationsinvarianten System untersucht hat, räumlich beschränkt wird, entstehen neue Eigenschaften und ihr Phasenverhalten verändert sich. Man stößt z. B. auf neue kritische Phänomene. Es stellt sich die Frage, welche Energiebeiträge hinzukommen, wenn man einem System Grenzflächen aufzwingt, welche Formen die Grenzflächen bilden, und wie man sie vorhersagen kann. Insbesondere ist es interessant, zu untersuchen, unter welchen Bedingungen sich Tropfen in Filme verwandeln¹.

Ein physikalisches System, anhand dessen sich Benetzung gut einführen lässt, ist die Kondensation einer Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche. Denken wir uns

¹Die Einleitung orientiert sich an den Übersichtsartikeln Ref. (15) und Ref. (60).

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

einen mit Gas gefüllten Behälter, an dessen einer Wand ein Ventil ist, so dass wir Gas ein- und auslassen und so den Druck variieren können. Wir lassen eine kleine Menge Gas bei einer festen Temperatur ein. Ein wenig wird sich als mikroskopischer Flüssigkeitsfilm an der Wand niederschlagen. Nun erhöhen wir den Druck (und damit die Gasdichte) und nähern uns der Gas-Flüssigkeit-Koexistenz. Wird der Film bei Koexistenz makroskopisch dick und die Wände sind nass, so sagt man sie werden von der Flüssigkeit *benetzt*. Der Phasenübergang vom mikroskopisch dünnen Film zum makroskopisch dicken heißt *Benetzungsübergang*. Wird die Wand nicht benetzt, dann sammelt sich die überschüssige Flüssigkeit in Tröpfchen an, die sich auf dem dünnen Film niederschlagen.

Es gibt viele weitere Beispiele für Experimente, in denen Benetzungsübergänge auftreten. Wenn die "Wand" aus den gleichen Teilchen wie das Gas besteht, dann kennt man denselben Prozess als *Oberflächenschmelzen*. Bei Annäherung an den Tripelpunkt bildet sich auf der Oberfläche eines Festkörpers ein mikroskopischer Flüssigkeitsfilm. Bei manchen Materialien, zum Beispiel Blei, wird der Film am Tripelpunkt makroskopisch dick, die Oberfläche wird durch die flüssige Phase benetzt und "schmilzt".

Sind es nicht ein Festkörper, eine Flüssigkeit und ein Gas, sondern zwei Flüssigkeiten in Koexistenz mit ihrer Dampfphase, so beobachtet man manchmal, dass ein Film der dichteren Flüssigkeit oben auf der weniger dichten Flüssigkeit "schwimmt". Das System widersetzt sich dem Auftrieb, weil die Grenzflächenspannung (das ist der Energiebeitrag, der durch Erzwingen dieser Grenzfläche entsteht, die genaue Definition folgt später in diesem Kapitel) zwischen der weniger dichten Flüssigkeit und der Dampfphase so groß ist, dass es energetisch günstig ist, etwas von der dichteren Flüssigkeit anzuheben und als Film zwischenzuschieben, um die ungünstige Grenzfläche zu entfernen.

Ein anderes Beispiel ist die Umordnung der Oberfläche eines Antiferromagneten zu einer paramagnetischen Schicht, wenn man sich der Néel-Temperatur nähert. Wenn die paramagnetische Phase die Grenzfläche benetzt, spricht man von *oberflächeninduzierter Unordnung*.

Im allgemeinen Fall betrachten wir also ein System aus drei Komponenten, A, B und C, und stellen die Frage ob B einen Film an der AC-Grenzfläche bildet. Abb. 1.1 zeigt einen Schnitt durch das generische Benetzungsdiagramm. Auf den Achsen sind die Temperatur und das chemische Potential als Beispiele für beliebige thermodynamische Variablen abgetragen, von denen das Phasenverhalten des Systems abhängen

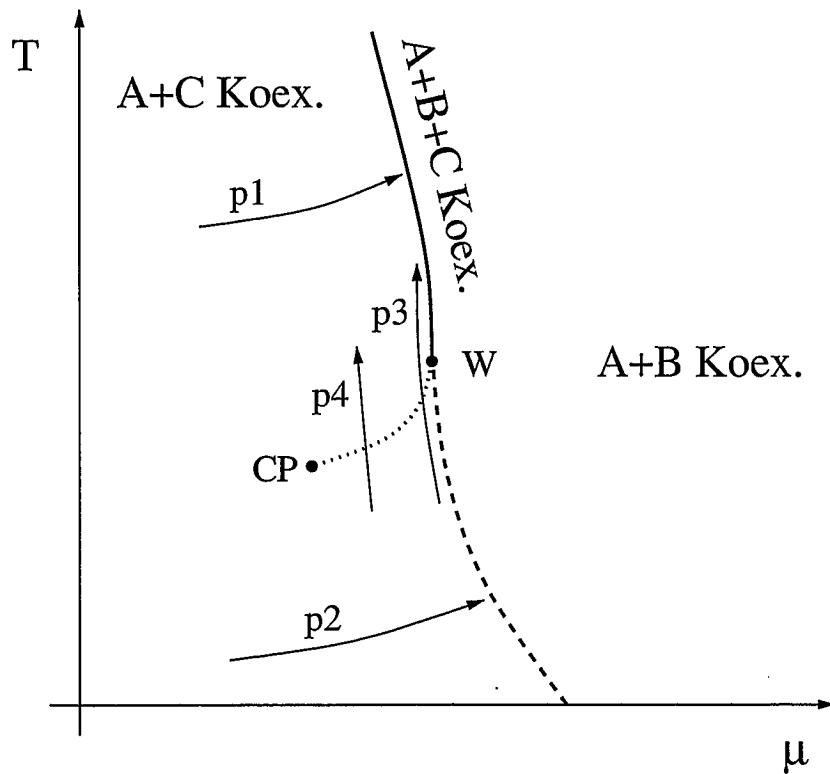


Abbildung 1.1.: Skizze eines allgemeinen Benetzungsdiagramms: Links koexistieren das Substrat A und die Phase C, rechts A und Phase B. Entlang der durchgezogenen sowie der gestrichelten Linie koexistieren beide Phasen mit dem Substrat. Im durchgezogenen Teil der Koexistenzlinie benetzt B die AC-Grenzfläche, im gestrichelten nicht. Entlang Pfad $p1$ beobachtet man *vollständige Benetzung* bei Annäherung an die Koexistenz, entlang Pfad $p2$ keine Benetzung. Pfad $p3$ führt entlang der Koexistenzlinie über den Benetzungspunkt (W) hinweg, man beobachtet entweder *Benetzung erster Ordnung* oder *kritische Benetzung* (Benetzung höherer Ordnung). Im Falle Benetzung erster Ordnung schließt sich an W eine *Prewettinglinie* an (gepunktet), entlang Pfad $p4$ findet man einen endlichen Sprung der Filmdicke, wenn man die Prewettinglinie überschreitet. Die Linie endet in einem kritischen Punkt (cp), an dem der Sprung der Filmdicke verschwindet.

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

kann. Im dem oben beschriebenen Experiment ist ein Übergang von Nichtbenetzung abseits der Koexistenz von Flüssigkeit und Gas zu Benetzung bei Koexistenz aufgetreten. Benetzung bei Prozessführung entlang eines thermodynamischen Pfades, der sich der Koexistenz nähert, nennt man *vollständige Benetzung* (Pfad p1 in Abb. 1.1). Hätten wir uns der Koexistenz an einem anderen Punkt im Phasenraum genähert, hätten wir vielleicht keine Benetzung gefunden (Pfad p2). Die Koexistenzfläche ist also in Bereiche eingeteilt, in denen das System benetzt, und Bereiche, in denen es nicht benetzt (durchgezogene und gestrichelte Linie).

Führt man das Experiment entlang eines Pfades, der der Dreiphasenkoexistenz folgt (Pfad p3), so kann man von Bereichen ohne Benetzung in Bereiche mit Benetzung gelangen. Wenn dann der Übergang zum makroskopischen Film stetig in der Filmdicke ist, spricht man von *kritischer Benetzung*, und wenn er nicht stetig ist von *Benetzung erster Ordnung*.

Der unendliche Sprung der Filmdicke im Falle von Benetzung erster Ordnung geht stetig aus endlichen Sprüngen abseits der Koexistenz hervor (Pfad p4). Die Linie dieser Sprünge heißt *Prewettinglinie* (gepunktete Linie). Die Prewettinglinie schließt sich am Benetzungspunkt (W) an die Koexistenzlinie an. Auf den Benetzungspunkt zu divergiert die Größe der Sprünge. Auf der anderen Seite endet sie in einem kritischen Punkt (CP), an dem die Größe der Sprünge verschwindend klein wird.

Kehren wir zurück zu dem Behälter mit Gas, um zu sehen, wie man sich der Frage nach der Benetzung theoretisch nähern kann. Wieviel Energie muss man aufbringen, um das Gas mit der Behälterwand zu umgeben, also eine Grenzfläche in das System einzuführen? Wenn die Wand benetzt ist, dann ist das Neue im System der Film, und man braucht soviel Energie, wie nötig ist, um ihn zu erzeugen. Der Film ist makroskopisch dick, deshalb "spürt" die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas die Wand nicht und verläuft genauso, wie sie es würde, wenn keine Wand da wäre. Also bringt das System an dieser Grenzfläche die Grenzflächenspannung $\sigma_{\text{Fl.,Gas}}$ auf. Entsprechend kostet die Grenzfläche zwischen Wand und Flüssigkeit die Grenzflächenspannung $\sigma_{\text{Wand,Fl.}}$. Für den Film dazwischen ist keine zusätzliche Energie nötig, weil die Phasen in Koexistenz sind. Deshalb ist die gesamte Energie $\sigma_{\text{Wand,Gas}}$, die man aufwenden muss, um das Gas durch den Behälter zu umgeben

$$\sigma_{\text{Wand,Gas}} = \sigma_{\text{Fl.,Gas}} + \sigma_{\text{Wand,Fl.}} \quad (1.1)$$

Wenn andererseits die Wand nicht benetzt wird, muss es eine günstigere Möglichkeit geben, das Gas einzuschließen, eine, bei der Gas und Wand in Kontakt zueinander

stehen. Das bedeutet, dass die Grenzflächenspannung zwischen den beiden geringer ist als der Energieaufwand für einen Film:

$$\sigma_{\text{Wand,Gas}} < \sigma_{\text{Fl.,Gas}} + \sigma_{\text{Wand,Fl.}} \quad (1.2)$$

Größer kann $\sigma_{\text{Wand,Gas}}$ dagegen nie werden, weil dann die Wände benetzt würden, damit das System in den Zustand geringster Energie gelangte.

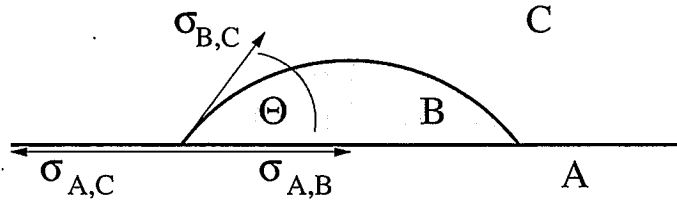


Abbildung 1.2.: Definition des Kontaktwinkels Θ eines Flüssigkeitstropfens an einer Festkörperoberfläche: $\cos \Theta = (\sigma_{A,B} - \sigma_{A,C}) / \sigma_{B,C}$.

Das Benetzungsverhalten steht also in einfachem Zusammenhang zu den Grenzflächenspannungen. Da sich Grenzflächenspannungen allerdings nur schwierig beobachten lassen, ist es sinnvoll, sich eine einfacher zugängliche Größe zur Klassifikation der Benetzung zu suchen. Man verwendet stattdessen die Form der Tröpfchen, die sich niederschlagen. Als einfachste Größe zur Charakterisierung der Form eines Tropfens misst man den Kontaktwinkel Θ (Abb. 1.2). Die weiteren Details der Form, ob es Kugelkappen sind wie in Abb. 1.2 oder flachgedrückte Gebilde wie ein Honigtropfen auf einem Teller, hängen von der Größe und Dichte des Tropfens und vom Gravitationsfeld oder anderen äußeren Feldern ab, der Kontaktwinkel dagegen nur von den Grenzflächenspannungen.

Betrachtet man das Gleichgewicht der Grenzflächenspannungen an der Kontaktlinie eines Flüssigkeitstropfens auf einer Festkörperoberfläche, so erhält man die Young-Dupré Gleichung:

$$\sigma_{A,C} = \sigma_{A,B} + \sigma_{B,C} \cos \Theta \quad (1.3)$$

Ist das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, so kann der Tropfen schrumpfen, weil Material aus ihm abdampft, oder er kann sich auf dem Substrat ausbreiten, weil Material aus der Umgebung in ihn kondensiert. Solche Fälle wollen wir in dieser Arbeit nicht betrachten.

Die Abhängigkeit der Tropfenform von den Grenzflächenspannungen unterscheidet sich zwischen Systemen mit Festkörpergrenzflächen und reinen Flüssigkeitssystemen.

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

Die Geometrie einer Festkörpergrenzfläche ist fest vorgegeben, wohingegen die Grenzflächen in einem Flüssigkeitsgemisch intrinsische, thermodynamisch stabile Konfigurationen sind. Wir werden in dieser Arbeit nur Tropfen an Flüssigkeitsoberflächen betrachten.

Für den Kontaktwinkel eines Tropfens an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten erhält man:

$$\cos \Theta_B = -(\sigma_{A,B}^2 + \sigma_{B,C}^2 - \sigma_{A,C}^2) / (2\sigma_{A,B}\sigma_{B,C}) \quad . \quad (1.4)$$

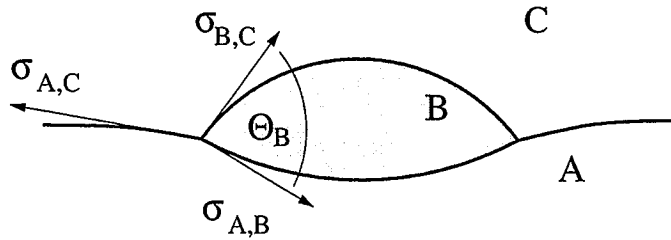


Abbildung 1.3.: Definition des Kontaktwinkels Θ_B in einer Mischung aus drei Flüssigkeiten A, B und C: $\cos \Theta_B = -(\sigma_{A,B}^2 + \sigma_{B,C}^2 - \sigma_{A,C}^2) / (2\sigma_{A,B}\sigma_{B,C})$.

Über den Kontaktwinkel lassen sich die Benetzungseigenschaften nun einfach klassifizieren (siehe Abb. 1.4). Für $\Theta_B = 0^\circ$ ist der Tropfen unendlich ausgedehnt, die Grenzfläche wird *benetzt*. Für $0 < \Theta_B < 180^\circ$ wird sie *nicht benetzt* und für $\Theta_B = 180^\circ$ minimiert der Tropfen seine Auflagefläche, sie ist *entnetzt* oder *trocken*. Ob eine Grenzfläche benetzt wird oder nicht, hängt von der chemischen Zusammensetzung des Systems und von der Temperatur ab.

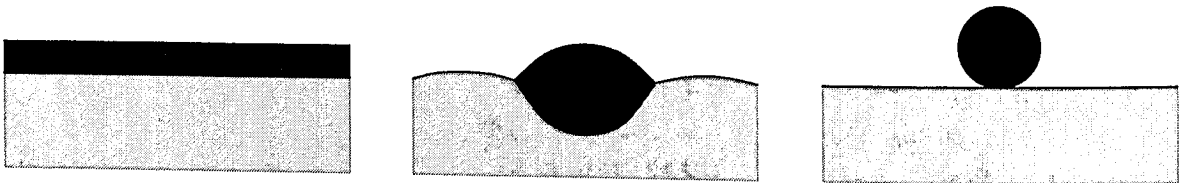


Abbildung 1.4.: Klassifikation der Benetzung über den Kontaktwinkel: Für $\Theta_B = 0^\circ$ (links) wird die Grenzfläche *benetzt*, für $0 < \Theta_B < 180^\circ$ (Mitte) wird sie *nicht benetzt* und für $\Theta_B = 180^\circ$ (rechts) wird sie *entnetzt*.

In dieser Arbeit wird das Benetzungsverhalten dreikomponentiger Flüssigkeitsmischungen untersucht. Das erste Kapitel beschäftigt sich mit dem Volumenphasendia-

gramm, den Dichteprofilen an Grenzflächen zwischen koexistierenden Phasen, den daraus resultierenden Grenzflächenspannungen und Kontaktwinkeln und den Änderungen der Kontaktwinkel, insbesondere den Benetzungsübergängen, in einem einfachen Modell für Dreiflüssigkeitengemische, dem BEG-Modell.

Im zweiten Kapitel wird ein neues Modell eingeführt, das eine zusätzliche Eigenschaft einer der Komponenten zulässt, nämlich einen amphiphilen, also grenzflächenaktiven Charakter, und es wird deren Einfluss auf das Benetzungsverhalten untersucht.

Das dritte Kapitel befasst sich mit der Beschreibung von Grenzflächen zwischen strukturierten Phasen am Beispiel einer speziellen Grenzfläche in amphiphilen Flüssigkeiten, der Schraubenkorngrenze zwischen Körnern lamellarer Ordnung.

1.2. Theorie von Benetzungsübergängen

1.2.1. Was passiert an einem Benetzungsübergang?

An eine Theorie der Benetzung stellen sich zumindest zwei Fragen: ‘Warum treten Benetzungsübergänge auf?’ und ‘Wie kann man Benetzungsübergänge charakterisieren?’ oder spezieller, ‘Was sind die Werte der kritischen Exponenten?’.

Auf die erste Frage gibt es keine befriedigende, umfassende Antwort. Es lassen sich aber einige prinzipielle Überlegungen anstellen, um grobe Richtlinien dafür zu finden, wo man Benetzungsübergänge erwarten kann. Nehmen wir einen Benetzungsfilm gegebener Dicke. Die beiden Grenzflächen, die ihn beranden, fluktuieren und schöpfen den gesamten Raum aus, der ihnen zur Verfügung steht. Da sie einander nicht durchdringen können, sind ihre Ausflüge in einer Richtung durch die Dicke des Films beschränkt. Je dicker der Film ist, desto größer sind die Ausflüge, desto größer ist die Entropie des Systems. Die Entropie begünstigt also immer Benetzung. Wie sich die Energie des Systems verhält, hängt von den speziellen Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Materialien ab und unter Umständen von Ordnungseffekten, wenn zum Beispiel die Flüssigkeit im Film Ladungen enthält, sie flüssigkristallin ist, oder sie an der Grenzfläche einige feste Lagen bildet. (Deshalb ist es nicht möglich, eine umfassende Antwort zu geben.) Bevorzugt sie ebenfalls Benetzung, dann gibt es nur diese Möglichkeit, ein Film bildet sich aus. Wirkt sie aber der Benetzung entgegen, so hängt es von der Temperatur ab, ob der Entropie- oder der Energieanteil sich durchsetzt. Wir erwarten also, dass Benetzungsübergänge bei steigender Temperatur auftreten, oder bei Prozessführung, die auf andere Weise (durch Zugabe von

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

Salzen, Veränderung der Orientierung eines kristallinen Substrats, Zugabe von grenzflächenaktiven Substanzen, etc.) den Energieanteil im Vergleich zum Entropieanteil schwächt.

Die zweite Frage können wir genauer beantworten. Wenn das System nicht benetzt, liegt ein dünner B-Film der Dicke l_0 an der AC-Grenzfläche, auf dem das überschüssige Material sich in Tröpfchen angesammelt hat. Oben haben wir Benetzung anhand des Kontaktwinkels der Tröpfchen klassifiziert, weil dieser Zugang experimentell offensichtlich ist. Für die Theorie ist es aber günstiger, einen anderen, äquivalenten Zugang zu wählen: Der dünne Film der B-Phase wird nicht makroskopisch dick, weil die beiden Grenzflächen, die ihn beranden, einander durch ein effektives Potential anziehen. In dem Potential ist der Einfluss aller Größen, von denen die Eigenschaften des Benetzungsübergangs abhängen, effektiv zusammengefasst. Die fehlende Energie in Ungleichung 1.2 ist das effektive Grenzflächenpotential $\omega(l_0)$ bei der Filmdicke l_0 , mit

$$\sigma_{A,C} = \sigma_{A,B} + \sigma_{B,C} - \omega(l_0) \quad . \quad (1.5)$$

Wenn das globale Minimum von $\omega(l_0)$ sich bei Annäherung an den Benetzungsübergang stetig ins Unendliche verschiebt, wächst die Filmdicke stetig an und der Übergang ist kritisch. Gibt es konkurrierende Minima bei unterschiedlichen l , so dass bei manchen Abständen vom Übergang eines bei l_1 global ist, und bei anderen ein anderes bei l_2 , dann springt die Filmdicke zwischen l_1 und l_2 . (In Abschnitt 1.6.2 ist das Verhalten der Filmdicke am Beispiel des Grenzflächenpotentials des BEG-Modells im Detail beschrieben.)

Ist die Freie Energie des Systems $F[\rho_\alpha(\vec{r}), T, \mu]$ in Abhängigkeit der Dichteverteilungen $\rho_\alpha(\vec{r})$ der beteiligten Komponenten (α steht für A, B oder C) bekannt, dann lässt $\omega(l_0)$ sich aus ihr ableiten. Im Allgemeinen sucht man dazu zunächst für jedes l im Raum aller Dichteprofile $\{\rho(\vec{r})\}$, die an den Rändern in stabile Volumenphasen münden, dasjenige Profil, das $F[\rho_\alpha(\vec{r}), T, \mu]$ minimiert. Aus den Lösungen setzt man $F(l, T, \mu)$ zusammen und zieht die Volumen- und die Grenzflächenbeiträge ab:

$$\omega(l) = F[l, T, \mu] - l f_{Vol.} - \sigma_{A,B} - \sigma_{B,C} \quad , \quad (1.6)$$

wobei $f_{Vol.}$ die Dichte der Freien Energie in den Volumenphasen ist. Im zweiten Schritt minimiert man $\omega(l)$ in l und findet die Filmdicke l_0 . Mit den Glgn. 1.4 und 1.5 ergibt sich für die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von $\omega(l_0)$ in der Nähe des Übergangs

$$\cos(\Theta) \approx 1 + \frac{\omega(l_0)}{\sigma_{B,C}} \quad (1.7)$$

Wir wählen diese Vorgehensweise, um die kritischen Eigenschaften der Benetzungsübergänge in einem dreikomponentigen Flüssigkeitsgemisch zu berechnen.

1.2.2. Das Cahn–Argument

Das asymptotische Verhalten physikalischer Systeme in der Nähe eines kritischen Punktes ist größtenteils unabhängig von den Details der Wechselwirkungen, das heißt *universell*. Nähert man sich zum Beispiel der kritischen Temperatur, bei der zwei der drei Komponenten in einem Gemisch aus drei Flüssigkeiten identisch werden (im Folgenden als Beispiel die Komponenten B und C), so verschwindet die Grenzflächenspannung $\sigma_{B,C}$ zwischen ihnen. Man findet nahe der kritischen Temperatur T_C

$$\sigma_{B,C} \sim t^\mu, \quad t := \frac{T_C - T}{T_C} \rightarrow 0, \quad (1.8)$$

mit

$$\mu = (d - 1)\nu \quad (> 0), \quad (1.9)$$

wobei d die Raumdimension ist und ν der kritische Exponent der Korrelationslänge $\xi = t^{-\nu}$. (Eine einleitende Übersicht des kritischen Verhaltens an Grenzflächen findet man in Ref. (32).)

Wenn die Komponenten B und C immer ähnlicher werden, verschwindet auch die Differenz zwischen $\sigma_{A,B}$ und $\sigma_{A,C}$. Sie verhält sich proportional zur Differenz der Dichten an der Grenzfläche

$$\sigma_{A,B} - \sigma_{A,C} \sim \rho_B - \rho_C \sim t^{\beta_1}, \quad (1.10)$$

wobei β_1 der kritische Oberflächenexponent ist. (Dieses Argument gilt allerdings nur, wenn die Flüssigkeiten an den Grenzflächen genauso zusammengesetzt sind wie im Volumen. Enthält das System grenzflächenaktive Substanzen, wie wir sie im zweiten Teil der Arbeit einführen, dann ist dieser Schritt nicht mehr zulässig!)

Wir haben in Abschnitt 1.1 gezeigt, dass B die AC–Grenzfläche nicht benetzt, solange gilt

$$\sigma_{B,C} > \sigma_{A,B} - \sigma_{A,C}. \quad (1.11)$$

Feldtheoretische Störungsrechnungen ergeben $\mu \cong 1.3$ (siehe Ref. (40)) und $\beta_1 \cong 0.8$ (siehe Ref. (41; 6)). Das bedeutet, dass $\sigma_{B,C}$ für $t \rightarrow 0$ schneller fällt als $\sigma_{A,B} - \sigma_{A,C}$

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

und dass es damit ein $t > 0$ gibt, ab dem Ungleichung 1.11 nicht mehr erfüllt wird. Folglich muss ein Benetzungsübergang stattfinden, bevor die kritische Temperatur erreicht wird (11).

1.2.3. Überblick der theoretischen Arbeiten

In der Literatur findet man zur theoretischen Beschreibung von Benetzungsübergängen zwei Vorgehensweisen, die von unterschiedlichen Beobachtungen ausgehen:

- “Benetzung wird durch den Wettbewerb zwischen Substratpotential und Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkung gesteuert.”
- “Benetzung ist ein kritisches Phänomen.”

Auf der ersten Beobachtung basieren Untersuchungen von Dichtefunktionaltheorien und Gittergasmodellen in Halbräumen, in denen ein zusätzliches Potential nahe der begrenzenden Wand wirkt. Der zweite Zugang besteht darin, ein effektives Modell für das Grenzflächenpotential zu entwerfen und darin den Ablöseprozess der Grenzflächen voneinander (*depinning*) zu untersuchen.

Wir sprechen von “Substrat”, bzw. “Wand” und “Adsorbat”, weil die Arbeiten in Dichtefunktionaltheorien und Gittergasmodellen sich fast ausnahmslos mit der Benetzung einer Wand durch eine Komponente eines binären Flüssigkeitsgemisches befassen. Es vereinfacht die Untersuchung, dass zumindest die Form einer der Grenzflächen fest gegeben ist. In den folgenden beiden Abschnitten, die einen Überblick über die theoretische und experimentelle Situation geben, unterscheiden wir zwischen Systemen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen (d. h. exponentiell zerfallenden oder Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen) und langreichweitigen Wechselwirkungen (wie z. B. der van der Waals-Wechselwirkung).

Die ersten theoretischen Untersuchungen zur Benetzung in einem kurzreichweitig wechselwirkenden System führten Pandit, Schick und Wortis (51) 1982 in einem Gittergasmodell durch. Ein Halbraum ist mit einer Sorte Teilchen gefüllt, nächste Nachbarn wechselwirken mit der Stärke u miteinander und die Wand des Halbraums zieht direkt benachbarte Teilchen mit der Stärke v an. Man erhält trotz der groben Vereinfachung in diesem Zugang durch Variation von u/v bereits alle Eigenschaften des Benetzungdiagramms aus Abb. 1.1.

Das Problem der Benetzung einer Wand durch ein Zweiflüssigkeitengemisch wird häufig auf ein Problem in “magnetischer Formulierung” abgebildet, in dem die beiden

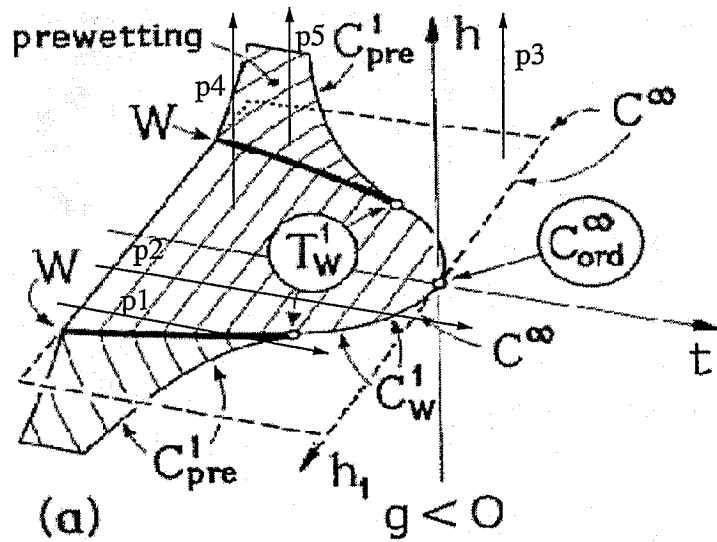


Abbildung 1.5.: Benetzungsdiagramm eines Ising-Magneten an einer Wand (aus Ref. (47)) .

Flüssigkeiten durch die Orientierung der Spins repräsentiert werden. Dem Ordnungsparameter des Mischungsübergangs entspricht dann die Magnetisierung. Nakanishi und Fisher (47) haben das vollständige Benetzungsdiagramm eines Ising-Magneten an einer Wand anhand eines phänomenologischen Landau-Freie-Energie-Funktional berechnet. Das System hat vier Parameter: die Differenz aus der Temperatur T und der Temperatur des Mischungsübergangs im Volumen T_C , $t \sim T - T_C$, das Magnetfeld im Volumen, h , das Magnetfeld an der Grenzfläche, h_1 , und die Oberflächenanreicherung der Magnetisierung g . Abb. 1.5 zeigt das Benetzungsdiagramm für unterkritische Oberflächenanreicherung $g < 0$. In der ($h = 0$)-Ebene, außerhalb des schraffierten Gebietes wird die Wand durch eine magnetisierte Phase benetzt. Betrachten wir zunächst Benetzung bei Koexistenz, das heißt bei $h = 0$. Führt man das System entlang des Pfades p1, dann schneidet man die Benetzungslinie W und beobachtet einen Benetzungsübergang erster Ordnung. Für kleinere h_1 (Pfad p2) durchläuft das System einen kritischen Benetzungsübergang (dünne durchgezogene Linie C_W^1). Die Benetzungslinie wechselt am trikritischen Benetzungspunkt T_W^1 von Benetzung erster Ordnung zu kritischer Benetzung. Wenn man in der Benetzungsregion beginnt und das System entlang eines Pfades von der Koexistenz weg führt (Pfad p3), nimmt die Dicke des Benetzungsfilms stetig aus dem Unendlichen ab. Schneidet man dabei die Prewettingebene (Pfad p5), dann springt sie in einem Prewettingübergang. Beginnt man in der schraffierten Nichtbenetzungsregion (Pfad p4), nimmt sie stetig von einem endlichen Wert aus ab. Kritische Benetzungsübergänge treten nur in der Nähe des

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

kritischen Punktes auf, entfernt von ihm ist die Benetzung immer erster Ordnung.

Brézin, Halperin und Leibler (10) leiteten das effektive Grenzflächenpotential $\omega(l)$ für den Ising-Magneten an der Wand in der Nähe des kritischen Punktes her. Sie fanden, dass die Magnetisierung M sich im Abstand von der Wand z verhält wie

$$M(z) = -|M| \tanh((z - l)/2\xi) \quad . \quad (1.12)$$

Die Breite der Region, in der der Vorzeichenwechsel stattfindet, ist durch die Volumenphasenkorrelationslänge ξ gegeben. (Der Wert der Filmdicke l ergibt sich explizit aus der Rechnung, aber wir haben ihn der Übersicht halber nicht eingesetzt.) Das Grenzflächenpotential zerfällt exponentiell in der Filmdicke

$$\omega(l) = a(T)e^{-l/\xi} + b(T)e^{-2l/\xi} + \dots \quad . \quad (1.13)$$

und der Benetzungsübergang ist immer kritisch. Allerdings reicht bereits eine zusätzliche, ebenfalls exponentiell zerfallende Wechselwirkung mit einer anderen, der Korrelationslänge konkurrierenden Längenskala, aus, um einen Benetzungsübergang erster Ordnung zu erzeugen (2).

In Systemen mit langreichweitigen Wechselwirkungen tragen die exponentiell zerfallenden Terme nur unwesentlich zum Grenzflächenpotential bei. Napiórowski und Dietrich (48) zeigten, dass dann die spezielle Form der Grenzflächenprofile keinen Einfluss auf die Ordnung des Benetzungsübergangs hat, weil die langreichweitigen Wechselwirkungen im gesamten Film wirken, wohingegen der Beitrag der exponentiellen Terme nur an der Grenzfläche ins Gewicht fällt und damit um einen Faktor $1/l$ kleiner ist. Deshalb kann man van der Waals-Systeme in "sharp-kink"-Näherung ("scharfe-Kante"-Näherung) untersuchen, also mit einem Ansatz, an dem der Wert der Dichte an der Grenzfläche springt. Dietrich und Schick (17; 15; 60) haben das Benetzungsdiagramm für ein einkomponentiges Gas an einer Wand, ein binäres Flüssigkeitsgemisch an einer Wand und ein binäres Flüssigkeitsgemisch an der Grenzfläche zu seiner Dampfphase mit van der Waals-Wechselwirkungen untersucht. Das Grenzflächenpotential hat die Form

$$\omega(l) = a(T)/l^2 + b(T)/l^3 + \dots \quad . \quad (1.14)$$

Das Benetzungsdiagramm dieser Systeme ist reichhaltiger als das der kurzreichweitig wechselwirkenden, eine vollständige Diskussion findet man in Ref. (15). Dietrich und Latz (16) haben mit dieser Methode das Benetzungsverhalten eines binären Flüssigkeitsgemischs an der Grenzfläche zur Dampfphase im Blume-Emery-Griffiths-Modell und in der Percus-Yevick-Theorie untersucht.

1.3. Experimente zu Benetzungsübergängen

In einer neueren Arbeit zu langreichweitig wechselwirkenden Systemen haben González und Telo da Gamma (29) Rechnungen in einem Modell mit van der Waals-Wechselwirkung auf langen Skalen und Harte-Kugel-Wechselwirkung auf kurzen Skalen in "sharp-kink"-Näherung durchgeführt, um experimentelle Ergebnisse zum Benetzungsübergang von Alkanen auf Wasser (65) nachzuvollziehen.

Der zweite Zugang, bei dem ein Grenzflächenpotential angesetzt und auf seine kritischen Eigenschaften untersucht wird, geht auf Arbeiten von Jin und Fisher (33) zurück, die untersuchten, wie sich die Steifigkeit der Grenzfläche zwischen zwei flüssigen Phasen mit dem Abstand der Grenzfläche von der Wand ändert. Die wechselseitige Abhängigkeit der Fluktuationen der Grenzfläche und der Steifigkeitsänderungen führt fast immer dazu, dass Benetzungsübergänge erster Ordnung entstehen. Ein Übersichtsartikel von Parry und Swain (52) fasst die Ergebnisse der Untersuchungen zu effektiven Grenzflächenmodellen zusammen.

Außerdem gibt es eine Vielzahl an Simulationsstudien von spezielleren Benetzungsszenarien, von denen wir hier nur einige Beispiele aufführen können: So haben Wilding und Krech (70) in Monte-Carlo Studien den Einfluss von *Casimir*-Kräften (langreichweitigen Wechselwirkungen, die nahe am kritischen Mischungspunkt aufgrund der Fluktuationen auftreten) auf Benetzungsübergänge untersucht. Müller, Albano und Binder (46) haben Filme aus binären Polymermischungen betrachtet, die sich gut eignen Experimente zu Benetzungsphänomenen daran durchzuführen (siehe Abschnitt 1.3). Und Maidou und Polatoglou (42) haben die (001)-Oberfläche von Cu_3Au simuliert, die ebenfalls interessant für experimentelle Untersuchungen ist (siehe Abschnitt 1.3).

1.3. Experimente zu Benetzungsübergängen

Aufgrund der großen technischen Bedeutung von Benetzungsprozessen gibt es eine immense Vielfalt an Experimenten. Wir beschreiben hier nur Experimente, die grundlegend für das physikalische Verständnis einfacher Benetzungsszenarien sind, und können auch dabei keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Wir können nicht von Experimenten zu speziellen technischen Methoden wie Löten, Schweißen, Kleben oder Beschichten, nicht von biologischen Fragestellungen wie dem Lotuseffekt oder Tränenfilmen, nicht von Benetzung in Hochtemperatursupraleitern und nicht von der Dynamik der Bildung von Benetzungsfilmen und der ihres Aufreißen berichten, weil es den Rahmen der Arbeit überschreiten würde.

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

Die Experimente lassen sich im Wesentlichen in vier Gruppen gliedern. Es gibt Experimente an Systemen mit langreichweitigen Wechselwirkungen, das heißt Wechselwirkungen, die Potenzgesetzen folgen, und an Systemen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen, das heißt Wechselwirkungen, die exponentiell zerfallen. Beide sind jeweils bei Koexistenz (Benetzung erster Ordnung und kritische Benetzung) und abseits der Koexistenz (vollständige Benetzung) durchgeführt worden.

Benetzung erster Ordnung und kritische Benetzung in Systemen mit langreichweitigen Wechselwirkungen

Zur Benetzung in Systemen mit langreichweitigen Wechselwirkungen sind in den achtziger Jahren viele Experimente an binären Flüssigkeitsgemischen durchgeführt worden. Diese Systeme haben den Vorteil, dass man den Kontaktwinkel leicht mit dem Auge oder durch ein Lichtmikroskop beobachten kann, und dass sich die Dicke eines Flüssigkeitsfilms, der an der Grenzfläche zwischen der Dampfphase und einer anderen Flüssigkeit liegt, gut mit ellipsometrischen Messungen bestimmen lässt.

Moldover und Cahn (45) berichten von einem Experiment an einen Tropfen Methanol an der Grenzfläche zwischen Cyclohexan und der Dampfphase der Mischung. Der Benetzungsübergang wurde bei konstanter Temperatur durch Variation der Wasserkonzentration in der cyclohexanreichen Phase erzeugt. Zugabe von Wasser verschiebt die kritische Temperatur der Mischung linear nach oben, deshalb entsprechen sich Verdünnen und Abkühlen in Bezug auf das Mischungsverhalten. Bei kleinen Konzentrationen bildet sich ein Methanolfilm an der Grenzfläche, bei größeren ein Tropfen. Moldover und Cahn beobachteten einen Übergang erster Ordnung. In einem anderen, ähnlichen Experiment wird ein Übergang erster Ordnung zu Benetzung der Isopropanol-Dampf Grenzfläche durch einen Perfluoromethylcyclohexanfilm beobachtet (61). Alle frühen Experimente dieser Art, die zur Benetzung in binären Flüssigkeitsgemischen durchgeführt wurden, zeigten Übergänge erster Ordnung. Eine umfassende Übersicht findet man in Ref. (15).

Die ersten und für zehn Jahre einzigen Hinweise auf kritische Benetzung fanden Migone und Mitarbeiter (44) in einem Experiment mit ^4He auf Gold- und Silbersubstraten, dessen Interpretation aber unklar war. Da Heliumatome nur sehr schwach miteinander wechselwirken, gibt es kaum Materialien, die nicht von Helium benetzt werden, und es ist überraschend, dass in dem Experiment überhaupt Nichtbenetzung gesehen wurde. Vermutlich hatte sich an der Grenzfläche eine geordnete Lage gebildet (60).

1.3. Experimente zu Benetzungsübergängen

Inzwischen gibt es zwei Beobachtungen von kritischer Benetzung in binären Flüssigkeitsgemischen. Ragil und Mitarbeiter (54) berichten, dass in einem System aus Pentan und Wasser die Dicke des Pentanfilms an der Wasser–Dampf Grenzfläche stetig mit steigender Temperatur anwächst. Pfohl und Riegler (53) haben einen kritischen Benetzungsübergang mit Oktan an der Wasser–Dampf Grenzfläche durchgeführt, indem sie dem Wasser Glucose zufügten.

Vollständige Benetzung in Systemen mit langreichweitigen Wechselwirkungen

Im oben beschriebenen Experiment am Isopropanol–Fluoromethylcyclohexan System wurde ein großer Sprung der Filmdicke beobachtet, und daraus zurecht auf einen Übergang erster Ordnung geschlossen. Aber der Film blieb endlich dick, weil er dichter war als die Isopropanolphase und unten im Becherglas blieb ein Reservoir der Fluorocarbonphase übrig. Also war das System nicht ganz in Koexistenz und man könnte argumentieren, es sei Prewetting beobachtet worden. Tatsächlich suchten Schmidt und Moldover dann in dem Experiment weiter nach einer Prewettinglinie und variierten die Temperatur, aber sie fanden keine.

Die Suche nach der Prewettinglinie motivierte eine Vielzahl von Experimenten zur Benetzung in binären Flüssigkeitsgemischen. Kellay, Bonn und Meunier (35; 8) beobachteten sie schließlich in einem Cyclohexan–Methanol System. Sie fanden, dass die Prewettinglinie tangential an die Koexistenzlinie anschließt und abseits der Koexistenz in einem 2D–Ising–artigen kritischen Punkt endet. Es war allerdings nicht die erste Beobachtung einer Prewettinglinie; die wurde nicht an einem Flüssigkeitsgemisch gemacht, sondern an einem anderem System, anhand dessen ebenfalls seit den achtziger Jahren Benetzungsübergänge studiert wurden: der Adsorption von Edelgasen auf Festkörperoberflächen.

Die Vorgehensweise wurde von Krim, Dash und Suzanne (37) eingeführt, die durch Variation der Temperatur verschiedene Gase entlang der Festkörper–Gas–Koexistenz zum Tripelpunkt geführt und auf Au(111) adsorbiert haben. Die Dicke des adsorbierten Films wurde mit einer *Hochfrequenz–Mikrowaage* gemessen. Bei dieser Methode ist das Substrat auf einen Kristall aufgedampft, dessen Scherschwingungsfrequenz empfindlich auf Veränderungen der schwingenden Masse reagiert. Wenn sich ein Film anlagert, lässt sich die Verschiebung der Frequenz messen.

Dieselbe Methode wendeten Rutledge und Taborek (59) an, als sie die erste Prewettinglinie ausmaßen. In ihrem Experiment war das Substrat Caesium und der Film

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

⁴He. Sie entwickelten außerdem eine Methode, die Benetzungstemperatur zu variieren (67). Die Stärke der Wechselwirkung mit dem Substrat hängt von der Dicke der Cesiumschicht ab. Je nach Anzahl der Atomlagen läßt sich die Benetzungstemperatur so zwischen 1 K und 2 K einstellen.

Helium ist, wie zuvor gesagt, ein ungewöhnliches Material für ein Benetzungsexperiment, weil es nahezu jedes Substrat immer benetzt. Das einzige Substrat neben Caesium, auf dem Helium entnetzt, ist Rubidium. Wyatt, Klier und Stefanyi fanden es und bestimmten die Benetzungstemperatur zu 309 mK (71).

Benetzung in Systemen mit langreichweitigen Wechselwirkungen wird weiterhin leidenschaftlich diskutiert. Indekeu (31) und Betrand und Mitarbeiter (4) diskutieren in zwei kürzlich erschienenen Artikeln die Interpretation von Experimenten an Alkanen auf Wasser (5; 65), in denen zwei Benetzungsübergänge beobachtet werden. Durch Zugabe von Kochsalz wird die Hamaker-Konstante (die Amplitude der van der Waals-Wechselwirkung) des Systems variiert. Dabei springt die Dicke des Ölfilms zunächst von einem endlichen kleinen zu einem endlichen großen Wert. Wenn man die Salzkonzentration weiter erhöht, findet ein kritischer Übergang statt. Diese Systeme sind nicht nur wegen der komplizierten Grenzflächenpotentiale interessant, die zu diesem Verhalten führen, sondern finden auch technische Anwendung bei der Ölförderung.

Vollständige Benetzung in Systemen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen

Als Messsysteme mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen empfehlen sich Metalle, weil die Stärke der van der Waals-Wechselwirkung in ihnen durch den Abschirmeffekt der Elektronen (Screening) stark reduziert wird. Die erste Beobachtung von Benetzung in einem metallischen System wurde beim Schmelzen von Pb(110) gemacht (21). An der Oberfläche setze der Übergang zwischen fester und flüssiger Phase schon etwa 40 K unterhalb der Volumenschmelztemperatur ein. Oberflächenschmelzen ist ein Benetzungsphänomen — in einem System, das sich abseits der Festkörper-Flüssigkeit-Koexistenz befindet, bildet sich ein Film der flüssigen Phase an der Grenzfläche zur Dampfphase aus.

Für detailliertere Untersuchungen an Metallen eignet sich der Übergang von Ordnung zu Unordnung, $L1_2(\text{Pm}3m) \rightarrow$ ungeordnet fcc, in A_3B Legierungen. Dosch und Mitarbeiter beobachteten *oberflächeninduzierte Unordnung* in Cu_3Au (19) und Fe_3Al (18). Durch Röntgenstreuung maßen sie, dass die Dicke eines Film der ungeord-

1.3. Experimente zu Benetzungsübergängen

neten Phase an der Grenzfläche zwischen geordneter Phase und Vakuum logarithmisch anwächst, wenn man sich der Volumenübergangstemperatur des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs nähert.

Eine andere Möglichkeit, diesen Übergang für ein Benetzungsexperiment zu nutzen, ist, das Anwachsen der ungeordneten Schicht an den Grenzen zwischen unterschiedlich orientierten Körnern innerhalb der Legierung zu beobachten. Ricolleau und Mitarbeiter (56) sowie Rongen, Schapink und Tichelaar (57) zeigten durch Transmissionselektronen-Mikroskopie einen vollständigen Benetzungsübergang an Korngrenzen in Cu_3Pd Legierungen.

Benetzung erster Ordnung und kritische Benetzung in Systemen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen

Es ist nicht möglich an A_3B Legierungen Experimente "bei Koexistenz" durchzuführen, weil der Ordnungsparameter des Übergangs nicht die Dichte der Komponenten ist, sondern ihre Anordnung, so dass es kein Äquivalent zum chemischen Potential gibt und keine Koexistenzlinie, entlang derer man das System führen könnte. Die Zusammensetzung der geordneten und der ungeordneten Phase ist dieselbe, lediglich die Symmetrie unterscheidet sich.

Gleichwohl gibt es eine Beobachtung eines Benetzungsüberganges bei Koexistenz in einem "kurzreichweitig" wechselwirkenden System. Im binären Gemisch aus Nonan und Methanol ist die Hamaker-Konstante so gering, dass man es als von kurzreichweitigen Wechselwirkungen dominiert betrachten kann. Ross, Bonn und Meunier (58) berichten von einem kritischen Benetzungsübergang zu einem Methanolfilm an der Nonan-Dampf Grenzfläche. Dass der Übergang kritisch ist und nicht erster Ordnung, ist überraschend. Zwar sagen Berechnungen in Modellen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen in Molekularfeldnäherung, wie sie auch in dieser Arbeit durchgeführt werden, zweite Ordnung voraus, doch zeigt sich, wenn man Fluktuationen berücksichtigt, dass erste Ordnung zu erwarten ist (20; 9). Es ist nicht geklärt, warum die Fluktuationseffekte in dem Experiment nicht überwiegen.

Weitere Benetzungsexperimente

Das Cahn-Argument nutzt einen Zusammenhang zwischen den Dichten im Volumen und den Grenzflächenspannungen aus und gilt deshalb nicht mehr uneingeschränkt,

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

wenn die Grenzflächen im System andere Eigenschaften haben als die Volumenphasen. Abey Suriya, Wu und Franck (1) zeigten das anhand der Benetzung von Borosilikatglas mit einer Mischung aus Nithromethan, das polar ist, und Carbonsulfid, das unpolar ist. Die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Flüssigkeit konnte durch Variation der Anzahl von polaren Hydroxylgruppen und unpolaren Methylgruppen auf dem Glas durchgestimmt werden, bis die Benetzung nach Cahn unterdrückt wurde. Ein ähnliches Experiment haben Genzer und Kramer (23) mit Polymerfilmen durchgeführt.

Polymere eignen sich gut zum Studium von Benetzungsphänomenen und werden in den letzten Jahren zunehmend eingesetzt. Steiner und Mitarbeiter (66) zeigten vollständige Benetzung in einer Mischung aus deuterierten und nichtdeuterierten statistischen, olefinischen Kopolymeren (Polymere aus in zufälliger Folge aneinandergesetzten Ethylen und Ethyl-Ethylen Gruppen). In einem Spincoatingverfahren überzogen sie einen Wafer mit zwei Filmen von einigen Mikrometern Dicke übereinander und beobachteten, wie Material des unteren Filmes durch den oberen aufstieg und die Grenzfläche benetzte. Sie maßen die Dicke des Benetzungsfilmes, indem sie ihn mit einem ^3He -Strahl beschossen und die herauskommenden α -Teilchen detektierten. Das Experiment zum Cahn-Argument von Genzer basiert auf einem ähnlichen Verfahren, die Polymere sind Poly(Ethylen Propylen) (PEP) und deuteriertes PEP, die Filmdicke wurde durch Streuung von α -Teilchen vermessen. Polymerfilme sind auch gut für Messungen der Dynamik von Benetzungsprozessen geeignet, weil sie relativ viskos sind, so dass in vielen Systemen die Zeitskalen, auf denen gemessen wird, im Minuten- bis Stundenbereich liegen. Krausch und Mitarbeiter (36) berichten zum Beispiel von Beobachtungen der spinodalen Entmischung einer unterkühlten PEP-dPEP Mischung.

Wenn man sich von homogenen, ungeordneten Substraten und Flüssigkeiten entfernt, ergibt sich eine große Fülle neuer Möglichkeiten. Es gibt vielfältige Versuche, die Ordnung und Längenskalen strukturierter Flüssigkeiten wie Flüssigkristallen oder geordneter Phasen in amphiphilen Gemischen (auf die wir im nächsten Kapitel eingehen) durch strukturierte Oberflächen zu beeinflussen. Die Oberfläche von Blei ist ein faszinierendes System, weil ihr Potential stark davon abhängt, welche Facette des Bleigitters angeschnitten wurde. Cheng, Chatain und Wynblatt (14; 13) beobachteten anisotropes Benetzungsverhalten in Pb-Ga Legierungen. Die Grenzfläche zwischen dem bleireichen Festkörper und der galliumreichen Flüssigkeit wird kurz unterhalb der monotektischen Temperatur durch eine bleireiche Flüssigkeit benetzt — das ist ein Oberflächenschmelzprozess, wie er oben für reines Blei beschrieben

wurde. Hier wird nun ein zweiter Benetzungsvorgang, der der Grenzfläche zwischen bleireichem Festkörper und Vakuum durch die galliumreiche Flüssigkeit, benutzt, um das Oberflächenschmelzen zu beobachten. Bei niedrigen Temperaturen sammelt sich die Flüssigkeit an den (210)–orientierten Facetten, weil sie die höchste Grenzflächenenergie haben, und entnetzt die (111)–orientierten Facetten. Mit steigender Temperatur verschieben die Tröpfchen ihre Positionen, um schließlich einen Film zu bilden, wenn die Oberfläche schmilzt und homogen wird.

1.4. Das BEG–Modell

M. Blume, V. J. Emery und R. B. Griffiths führten 1971 ein “Spin–1–Ising–Modell”² ein, um das Verhalten von Gemischen aus drei Flüssigkeiten nahe am kritischen Mischungspunkt zu beschreiben. Das physikalische System, das ihre Betrachtungen motivierte, waren $\text{He}^3\text{-He}^4$ Gemische entlang der λ -Linie (7).

In den darauffolgenden Jahren wurde das Modell von unterschiedlichen Systemen ausgehend untersucht, wie ternären Legierungen und binären Mischungen kompressibler Flüssigkeiten. Dabei war es nicht die Absicht, spezielle quantitative Eigenschaften dieser Systeme zu beschreiben (die angemessenen Abbildung mikroskopischer, experimenteller Daten auf die Parameter im Modell wäre gar nicht bekannt), sondern vielmehr die Struktur des Modells zu untersuchen und qualitative Eigenschaften wie die Topologie der verschiedenen kritischen Flächen und Koexistenzflächen zu ermitteln.

Deshalb findet man sehr unterschiedliche Herleitungen und Notationen, die aber alle zur gleichen mathematischen Struktur führen. Einen ausführlichen Überblick gibt die Arbeit von D. Furman, S. Dattagupta und R. B. Griffiths (22). Wir werden im folgenden zwei Zugänge zum BEG–Modell beschreiben und aufeinander abbilden.

1.4.1. ... als Spin–1–Ising–Magnet in Molekularfeldnäherung

Im Modell, so wie es von Blume, Emery und Griffiths eingeführt wurde, ist jedem Punkt eines diskreten Gitters im Raum eine Spinvariable zugeordnet, die die Werte 0 und ± 1 annehmen kann. Die Werte stehen für die drei Komponenten des Systems.

²In den Arbeiten der 70er und 80er Jahre werden Potts–Modelle mit n Zuständen meistens als “Spin– n –Ising–Modelle” bezeichnet.

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

Jeder Gitterplatz ist mit genau einem Spin belegt, es gibt keine leeren Gitterplätze. Nächste Nachbarn wechselwirken miteinander und jeder Spin wechselwirkt mit einem äußeren Feld. So hat die Hamiltonfunktion folgende Form:

$$H = \sum_{\langle ij \rangle} f(S_i, S_j) + \sum_i h(S_i) \quad , \quad (1.15)$$

wobei $\langle ij \rangle$ für benachbarte i und j steht.

Entwickelt man die Hamiltonfunktion in Potenzen der Spins, so kann man ausnutzen, dass $S_i^{2n} = S_i^2$ ist und $S_i^{2n+1} = S_i$ und vereinfacht zusammenfassen

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{\langle ij \rangle} [J_{ij}^{BEG} S_i S_j + C_{ij}^{BEG} (S_i S_j^2 + S_i^2 S_j) + K_{ij}^{BEG} S_i^2 S_j^2] \\ & - \sum_i (H_i^{BEG} S_i + \Delta_i^{BEG} S_i^2) \quad . \end{aligned} \quad (1.16)$$

Nun nimmt man ortsunabhängige Kopplungen an. Im Vergleich mit Modellen, die "tatsächliche Spins", also magnetische Systeme beschreiben, läßt sich H als ein äußeres Magnetfeld auffassen, Δ als Kristallfeld, J als dipolare und K als quadrupolare Wechselwirkung. Der gemischte Term kommt nicht in magnetischen Systemen vor.

Um die Eigenschaften des Modells zu berechnen, wendet man *Molekularfeldnäherung* an. Wir erläutern diese Näherung hier kurz. Die Freie Energie F eines Systems läßt sich durch Variation abschätzen: Für jede Spindichtematrix $\rho(S_1 \dots S_N)$ gilt

$$F \leq \Phi := \text{Tr}(\rho H) + \frac{1}{\beta} \text{Tr}(\rho \ln \rho) \quad , \quad (1.17)$$

wobei ρ und H Funktionen der Gitterkonfiguration $\{S_i : i = 1 \dots N\}$ sind, und mit der Spur (Tr) die Summe über die Gitterkonfigurationen im großkanonischen Ensemble gemeint ist:

$$\text{Tr}(\rho H) := \sum_{\{S_i : i=1 \dots N\}} \rho(S_1 \dots S_N) H(S_1 \dots S_N) \quad . \quad (1.18)$$

Gleichheit gilt nur dann, wenn ρ die Gleichgewichtsdichtematrix des Systems ist

$$\rho_{\text{Glgw}} = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr}(e^{-\beta H})} \quad . \quad (1.19)$$

Nun nähert man die Gleichgewichtsdichtematrix durch das Produkt der Einspin-Dichtematrizen $\rho_i(S_i)$

$$\rho_{\text{Glgw}}(S_1 \dots S_N) \simeq \prod_i \rho_i(S_i) \quad , \quad (1.20)$$

setzt den Ansatz 1.20 in Glg. 1.17 ein

$$\begin{aligned} \Phi/N = & \sum_{\langle ij \rangle} \{ J^{BEG} \text{Tr}(\rho_i S_i) \text{Tr}(\rho_j S_j) + K^{BEG} \text{Tr}(\rho_i S_i^2) \text{Tr}(\rho_j S_j^2) \\ & - C^{BEG} [\text{Tr}(\rho_i S_i) \text{Tr}(\rho_j S_j^2) + \text{Tr}(\rho_i S_i^2) \text{Tr}(\rho_j S_j)] \} \\ & - \sum_i \left\{ H^{BEG} \text{Tr}(\rho_i S_i) - \Delta^{BEG} \text{Tr}(\rho_i S_i^2) + \frac{1}{\beta} \text{Tr}[\rho_i \ln(\rho_i)] \right\} \end{aligned} \quad (1.21)$$

und sucht diejenigen $\rho_i(S_i)$, die Φ minimieren unter der Bedingung, dass $\text{Tr} \rho_i = 1$ gilt.

Da das System translationsinvariant ist (wir hatten ortsunabhängige Kopplungen angenommen), gilt $\rho_i(S_i) = \rho_0(S_i)$ für alle i . Man findet die günstigste Näherung, wenn $\rho_0(S_i)$ die Gleichgewichtsdichtematrix des Systems ist, in dem ein einzelner Spin mit dem mittleren Feld der umgebenden Spins wechselwirkt:

$$\rho_0(S_i) = \frac{e^{-\beta h}}{\text{Tr}(e^{-\beta h})} \quad (1.22)$$

mit

$$\begin{aligned} h = & -z J^{BEG} \text{Tr}(\rho_0 S) S_i - z K^{BEG} \text{Tr}(\rho_0 S^2) S_i^2 \\ & - z C^{BEG} [\text{Tr}(\rho_0 S) S_i^2 + \text{Tr}(\rho_0 S^2) S_i] \\ & - H^{BEG} S_i - \Delta^{BEG} S_i^2 \end{aligned} \quad (1.23)$$

wobei z die Anzahl der nächsten Nachbarn ist. So bleibt ein vereinfachtes, aber noch selbstkonsistentes Problem zu lösen.

Molekularfeldnäherung bedeutet also die Beschreibung durch die günstigste Dichtematrix, die man finden kann, wenn man einen Produktansatz wählt.

1.4.2. ... als dreikomponentiges Gittergas in Molekularfeldnäherung

Der zweite Zugang geht von einem Gittergasansatz aus, so wie ihn zum Beispiel Krinsky und Mukamel (38) gewählt haben. Der Raum ist vollständig mit einem "Gas"– (oder Flüssigkeits–) Gemisch gefüllt und in Zellen aufgeteilt, die je nur eine Komponente des Gemisches enthalten. Die Zentren der Zellen liegen auf den Punkten eines Gitters. Die "Besetzungszahl" des Gitterpunkts i mit der Komponente α , P_i^α ,

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

ist 1, wenn das Volumen mit der Komponente α gefüllt ist, und sonst 0. Da alle Punkte besetzt sind, ist $\sum_{\alpha} P_i^{\alpha} = 1$. Benachbarte Volumina wechselwirken mit der Stärke $E^{\alpha\beta}$ miteinander.

Der Begriff Gitter“gas“, der in der Literatur wegen der Ähnlichkeit zu anderen Modellen verwendet wird, die tatsächlich Gase beschreiben, ist etwas ungünstig, denn bei diesem Ansatz lässt sich das Volumen nicht variieren, ohne dass die Teilchenzahl verändert wird. Deshalb ergibt sich aus dem Modell keine Zustandsgleichung für den Druck, und die Näherung ist nur dann gut, wenn Gibbssche und Helmholtzsche Freie Energie ungefähr gleich sind, also wenn bei geringem Druck bereits eine kondensierte Phase vorliegt.

Die innere Energie³ des Gemisches ist

$$U = - \sum_{\alpha\beta} E^{\alpha\beta} \sum_{\langle ij \rangle} P_i^{\alpha} P_j^{\beta} - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \sum_i P_i^{\alpha} \quad , \quad (1.24)$$

wobei $E^{\alpha\beta}$ die Kopplungskonstanten der Komponenten untereinander sind und μ_{α} äußere Felder.

Wir gehen zu Molekularfeldnäherung über und benennen um:

$$\begin{aligned} \rho_i &:= \langle P_i^A \rangle \quad , \\ \psi_i &:= \langle P_i^B \rangle \quad , \\ 1 - \psi_i - \rho_i &= \langle P_i^C \rangle \quad , \end{aligned} \quad (1.25)$$

wobei ausgenutzt wird, dass $\sum_{\alpha} P_i^{\alpha} = 1$. So erhalten wir als innere Energie

$$U = - \sum_{\langle ij \rangle} [\tilde{J} \psi_i \psi_j + \tilde{K} \rho_i \rho_j + \tilde{C} (\psi_i \rho_j + \rho_i \psi_j)] - \sum_i (\tilde{\mu}_{\psi} \psi_i + \tilde{\mu}_{\rho} \rho_i) \quad , \quad (1.26)$$

mit

$$\begin{aligned} \tilde{J} &= E^{BB} + E^{CC} - 2E^{BC} \quad , \\ \tilde{K} &= E^{AA} + E^{CC} - 2E^{AC} \quad , \\ \tilde{C} &= E^{CC} + E^{AB} - E^{AC} - E^{CB} \quad , \\ \tilde{\mu}_{\psi} &= \mu_B - \mu_C - 2E^{CC} + 2E^{BC} \quad , \\ \tilde{\mu}_{\rho} &= \mu_A - \mu_C - 2E^{CC} + 2E^{AC} \quad . \end{aligned} \quad (1.27)$$

³Weil wir im folgenden immer von einer großkanonischen Gesamtheit ausgehen, schlagen wir der Konvention folgend die Terme des chemischen Potentials der inneren Energie zu und bezeichnen entsprechend das große thermodynamische Potential mit “Freie Energie” F : $U_{\text{hier}}(S, V, \mu) = U(S, V, N) - \mu N$, $F_{\text{hier}}(T, V, \mu) = \Omega(T, V, \mu) = U_{\text{hier}} - TS$

Die beiden Zugänge lassen sich einfach aufeinander abbilden. Setzt man in Glg. 1.16 $S_i = -1$ für ein Volumen der Komponente A am Ort i , 1 für B und 0 für C , so sind die Besetzungszahlen über folgende Relationen mit den Spins verknüpft:

$$\begin{aligned} P_i^A &= -\frac{1}{2}S_i(1 - S_i) \quad , \\ P_i^B &= \frac{1}{2}S_i(1 + S_i) \quad , \\ P_i^C &= 1 - S_i^2 \quad . \end{aligned} \tag{1.28}$$

Dann ergibt sich für den Zusammenhang der Parameter miteinander:

$$\begin{aligned} 4J^{BEG} &= \tilde{J} + \tilde{K} - 2\tilde{C} \quad , \\ 4K^{BEG} &= \tilde{J} + \tilde{K} + 2\tilde{C} \quad , \\ 4C^{BEG} &= \tilde{J} - \tilde{K} \quad , \\ 2H^{BEG} &= \tilde{\mu}_\psi - \tilde{\mu}_\rho \quad , \\ 2\Delta^{BEG} &= \tilde{\mu}_\psi + \tilde{\mu}_\rho \quad . \end{aligned} \tag{1.29}$$

Die Freie Energie des BEG-Modells

Gleichung 1.26 ist die innere Energie eines Gemisches aus drei Flüssigkeiten auf dem Gitter in Molekularfeldnäherung. Mit der Mischungsentropie $\sum_\alpha \langle P_i^\alpha \rangle \ln(\langle P_i^\alpha \rangle)$ erhält man die Freie Energie des Gemisches

$$\begin{aligned} \tilde{F}[\psi, \rho] &= - \sum_{\langle ij \rangle} [\tilde{J}\psi_i\psi_j + \tilde{K}\rho_i\rho_j + \tilde{C}(\psi_i\rho_j + \rho_i\psi_j)] - \sum_i \{ \tilde{\mu}_\psi\psi_i + \tilde{\mu}_\rho\rho_i \\ &\quad + T [\psi_i \ln \psi_i + \rho_i \ln \rho_i + (1 - \psi_i - \rho_i) \ln(1 - \psi_i - \rho_i)] \} \end{aligned} \tag{1.30}$$

Wir entwickeln die Dichten am Ort j nun bis zur zweiten Ordnung um die Werte der Dichten am Ort i und gehen dann ins Kontinuum über:

$$\begin{aligned} \tilde{F}[\psi(\vec{x}), \rho(\vec{x})] &= \int d\mathbf{x}^3 \left\{ -\tilde{J} \left(d\psi^2 - \frac{1}{2}(\nabla\psi)^2 \right) - \tilde{K} \left(d\rho^2 - \frac{1}{2}(\nabla\rho)^2 \right) \right. \\ &\quad - \tilde{C} (2d\psi\rho - \nabla\psi\nabla\rho) - \tilde{\mu}_\psi\psi - \tilde{\mu}_\rho\rho \\ &\quad \left. + T (\psi \ln \psi + \rho \ln \rho + (1 - \psi - \rho) \ln(1 - \psi - \rho)) \right\} \quad , \end{aligned} \tag{1.31}$$

wobei d die Hälfte der Anzahl der nächsten Nachbarn ist (da wir von einem kubischen Gitter ausgegangen sind, also gerade die Raumdimension).

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

In diesem Schritt haben wir das Modell auf Flüssigkeiten *nahe am kritischen Mischungspunkt* beschränkt. Wenn zwei Flüssigkeiten weit vom Mischungspunkt entfernt sind, springt die Dichte an der Grenzfläche auf einer Breite von einigen Moleküldurchmessern und es ist nicht vernünftig, nur anhand der ersten und zweiten Ableitung vom Wert der Dichte kurz vor der Grenzfläche auf den Wert Dichte kurz hinter ihr zu schließen.

Gleiche Verhältnisse von $\tilde{J}$, $\tilde{K}$, $\tilde{C}$, $\tilde{\mu}_\psi$, $\tilde{\mu}_\rho$ und T zueinander führen zu gleichen Phasendiagrammen, weil sich nur der Absolutwert der Freien Energie ändert, nicht aber ihre Struktur. Deshalb führen wir neue Parameter $J = \tilde{J}/T$, $K = \tilde{K}/T$, usw. ein und schreiben $F = \tilde{F}/T$.

1.5. Volumenphasenverhalten

Zunächst untersuchen wir Gleichung 1.31 für ortsunabhängige Dichten:

$$\begin{aligned} F_{Vol.}[\psi, \rho]/V = & -J\psi^2 - K\rho^2 - 2C\psi\rho - \mu_\psi\psi - \mu_\rho\rho \\ & + \psi \ln \psi + \rho \ln \rho + (1 - \psi - \rho) \ln(1 - \psi - \rho) \quad . \quad (1.32) \end{aligned}$$

Wieviele und welche *Volumenphasen* (das heißt räumlich homogene Phasen) bilden sich bei welchen Kopplungsstärken aus? Abbildung 1.6 zeigt zwei schematische Skizzen der Freien Energie für feste Tupel $(J, K, C, \mu_\psi, \mu_\rho)$. An den Rändern $\rho \rightarrow 0$, $\psi \rightarrow 0$ und $(1 - \psi - \rho) \rightarrow 0$ wird die Freie Energie groß, weil die Mischungsentropieterme reine Phasen verbieten. Wenn die Kopplungskonstanten klein sind, liegt dazwischen nur ein Minimum (siehe Abb. 1.6 links). Sind sie größer, entstehen Maxima in der Nähe der Achsen und der $(1 - \psi - \rho = 0)$ -Geraden (siehe Abb. 1.6 rechts), und das Minimum in der Mitte spaltet sich auf. Da die drei Kopplungsterme quadratisch sind, können höchstens drei lokale Minima entstehen. Wenn zwei oder drei der Minima global sind, das heißt, den gleichen, tiefsten Wert haben, dann koexistieren die zugehörigen Phasen miteinander und das System separiert in makroskopische, räumlich getrennte Bereiche. Wir suchen den Parameterbereich, in dem drei Phasen miteinander koexistieren, um dort das Benetzungsverhalten zu untersuchen.

Um ein Phasendiagramm für einen festen Satz (J, K, C) zu berechnen, variieren wir die chemischen Potentiale μ_ψ und μ_ρ , suchen jeweils die lokalen Minima der Freien Energie, und überprüfen, wieviele davon gleich tief sind. Bildlich gesprochen wird die Fläche durch die chemischen Potentiale geschert und gekippt, so dass die

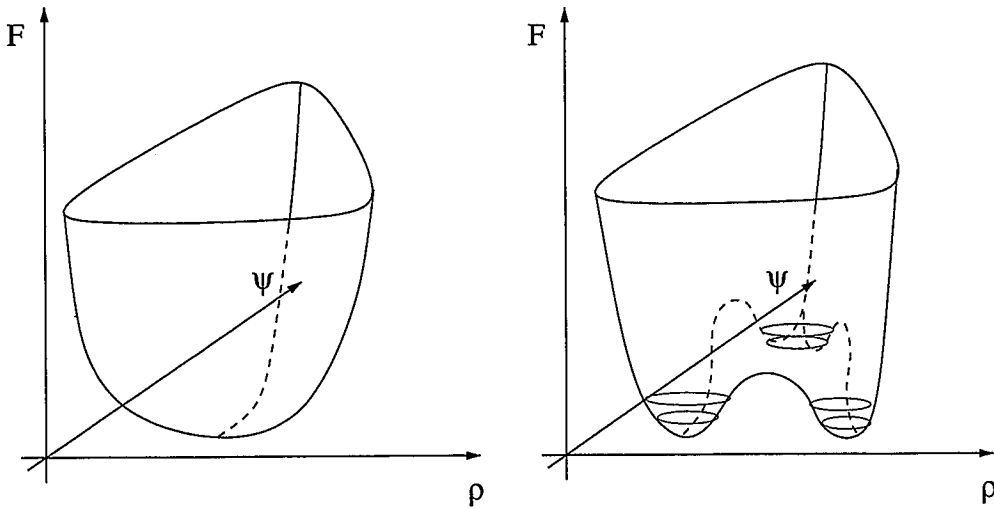


Abbildung 1.6.: Skizze der Freien Energie im BEG-Modell für ortsunabhängige Dichten ψ und ρ . Links: schwache Kopplungsparameter, es gibt nur ein Minimum. Rechts: starke Kopplungsparameter, es gibt drei Minima.

Tiefe der Minima sich monoton verändert. Gehen wir davon aus, dass die Kopplungen stark genug sind, um drei Phasen zu erzeugen (so wie in Abb.1.6 rechts). Dann hat die Fläche der Freien Energie für jedes Paar (μ_ψ, μ_ρ) drei lokale Minima $F_i^{Min}(\psi_i^{Min}, \rho_i^{Min})$, $i = 1 \dots 3$. Die Werte der Freien Energie an den Minima $F_i^{Min}(\mu_\psi, \mu_\rho)$ spannen über der (μ_ψ, μ_ρ) -Ebene drei Flächen auf, die monoton in den Richtungen μ_ψ , μ_ρ und $-\mu_\psi - \mu_\rho$ abfallen. Sie schneiden einander in drei Geraden, die sich wiederum in einem Punkt schneiden.

In einem Volumenphasendiagramm (z. B. Abb. 1.7 rechts) sind die Paare (μ_ψ, μ_ρ) eingezeichnet, an denen es zwei globale Minima gibt (also die Projektion der jeweils tiefstliegenden Schnittgeraden) und der Punkt, an dem alle drei Minima gleich tief sind. Die linke Seite der Abbildung zeigt die zugehörigen $(\psi_i^{Min}, \rho_i^{Min})$ in der (ψ, ρ) -Ebene. Das grau markierte Gebiet ist das Dreiphasengebiet. Wenn man versucht, ein System zu präparieren, dessen Dichten innerhalb dieses Gebiets liegen, dann separiert es in drei getrennte Phasen, deren Dichten die der drei Minima an den Eckpunkten sind.

Glg. 1.32 lässt sich wegen der logarithmischen Terme nicht analytisch minimieren. Die Linien in Abb. 1.7 sind Ergebnisse einer numerischen Rechnung, bei der in einem gerasterten Rechteck in der (μ_ψ, μ_ρ) -Ebene für jedes Paar chemischer Potentiale die lokalen Minima gesucht wurden. Wir verwenden eine Routine der NAG-Bibliothek, die durch ein Sequential-Quadratic-Programming-Verfahren Funktionen unter Randbe-

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

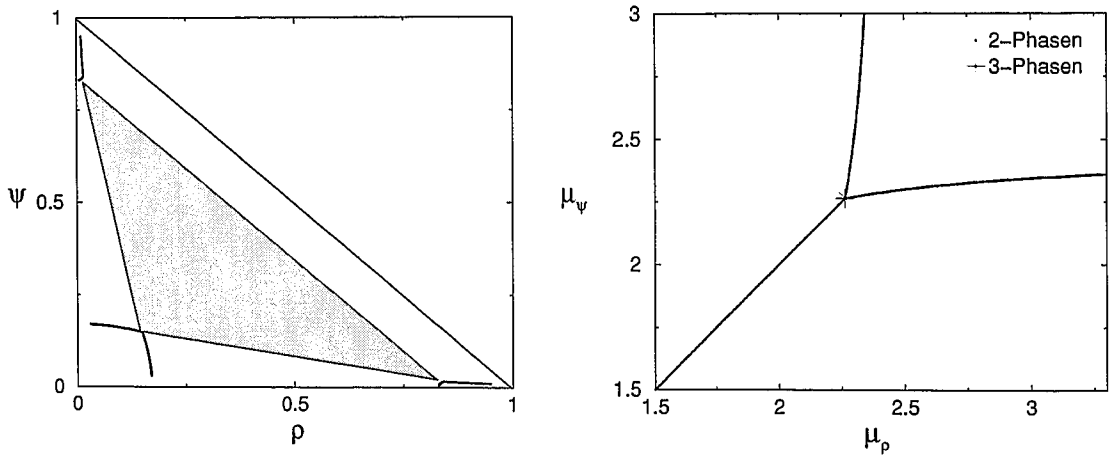


Abbildung 1.7.: Beispiel für Volumenphasendiagramme: Zweiphasenkoexistenzlinien in der (μ_ψ, μ_ρ) -Ebene (rechts) und zugehörige Mischungslücken im Gibbsdreieck (links) ($J = K = 0.8, C = 0$).

dingungen an die Minimierungsvariablen minimiert. Die Hessesche Matrix wird dabei im Quasi-Newtonschen-Verfahren abgeschätzt. Details zum Algorithmus findet man in Ref. (50). Wir initialisieren je in den Ecken des Gibbsdreiecks, um die drei verschiedenen lokalen Minima zu erreichen. Wenn an einem Punkt zwei lokale Minima innerhalb einer gegebenen Schranke δF gleich sind und tiefer als das dritte lokale Minimum, nehmen wir den Punkt als Zweiphasenkoexistenzpunkt an.

Furman, Dattagupta und Griffiths (22) haben das vollständige Volumenphasendiagramm des BEG-Modells untersucht. Wir beschreiben hier nur die Abhängigkeit von Änderungen der Kopplungsparameter, die für unsere Untersuchung des Benetzungsverhaltens relevant sind. Abb. 1.8 (linke Spalte) zeigt die Ausdehnung des Dreiphasengebietes in Abhängigkeit von J . Bei großen J (oben links) gibt es drei ausgeprägte Minima, die wir mit A (ψ -arm und ρ -reich), B (ψ -reich und ρ -arm) und C (ψ -arm und ρ -arm) bezeichnen. Verringert man J (Mitte links), so nähern B- und C-Phase sich einander, ohne dass die Lage des A-Minimums sich verändert. Die BC-Mischungslücke zieht sich ins Gibbsdreieck hinein zusammen. Die Darstellung in der (μ_ρ, μ_ψ) -Ebene (rechte Spalte) zeigt, dass der kritische Punkt, an dem B und C identisch werden, auf den Dreiphasenpunkt zuläuft und schließlich bei sehr kleinen J (untere Zeile) in ihm verschwindet. Dann koexistieren nur noch zwei Phasen, A und B, miteinander.

1.5. Volumenphasenverhalten

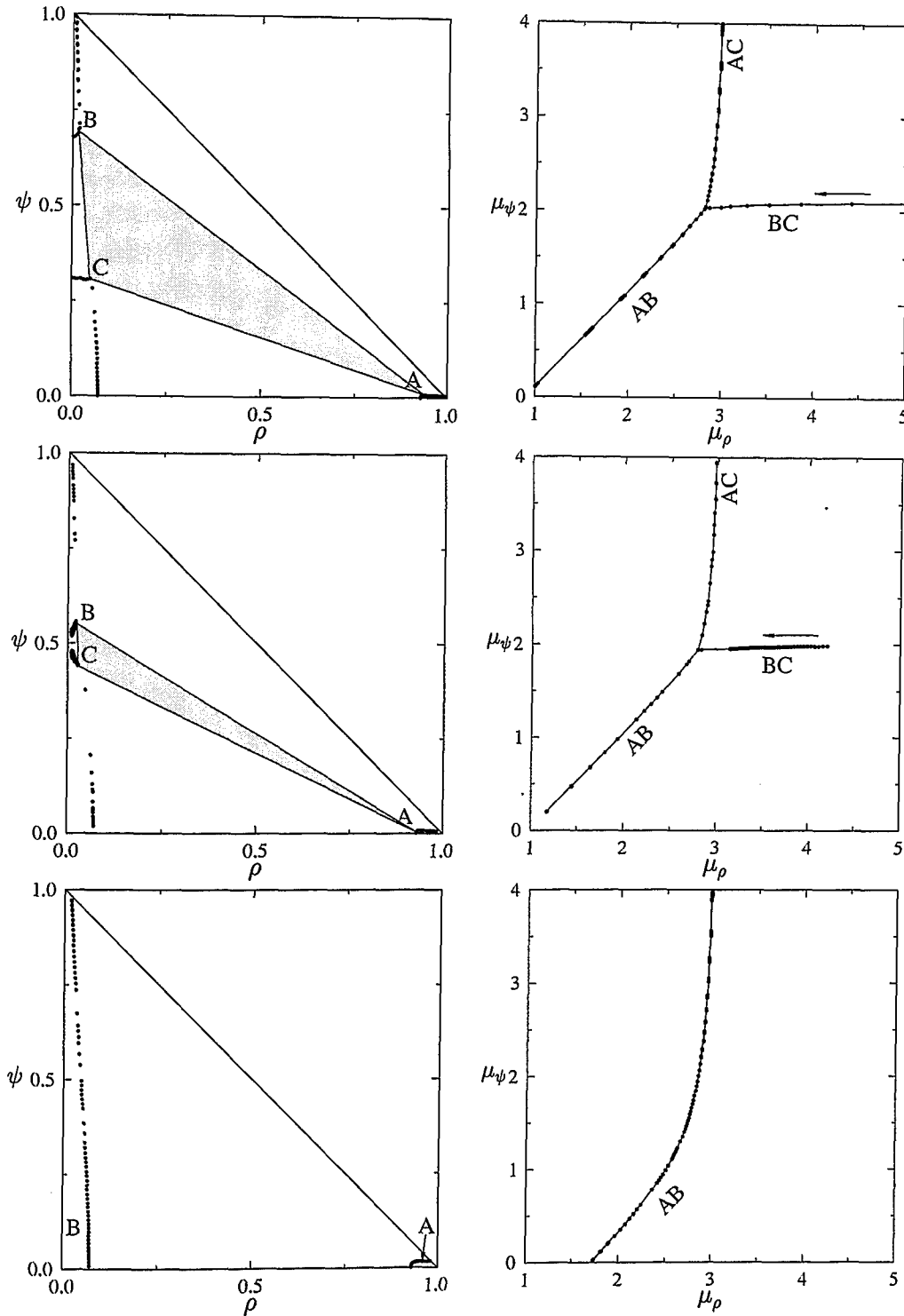


Abbildung 1.8.: J-Abhängigkeit des Phasendiagramms: Bei großen J (oben) koexistieren drei Phasen A, B und C. Im Gibbsdreieck (oben links) ist das Dreiphasengebiet grau markiert. Bei kleineren J (Mitte) schließt sich die BC-Mischungslücke. Der kritische Punkt am Ende der BC-Koexistenzlinie wandert in den Dreiphasenpunkt hinein (Pfeil im rechten Bild). Bei sehr kleinen J (unten) koexistieren nur noch zwei Phasen, A und B, miteinander. ($J = 0.7, 0.665, 0.4$, $K = 1$, $C = 0$)

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

Bisher ist das Modell symmetrisch in J und K , so dass alle Effekte für K entsprechend gespiegelt an der $(\psi = \rho)$ -Geraden auftreten. (Später, wenn wir den amphiphilen Charakter einer der Flüssigkeiten einführen, wird diese Symmetrie aufgehoben.) Für wachsendes C (Abb. 1.9) nähern sich die Minima entlang der $(1 - \psi - \rho)$ -Geraden an, bis die AB-Mischungslücke so klein geworden ist, dass das Dreiphasengebiet verschwindet. Im Gegensatz zum vorigen Fall zieht sich hier die Mischungslücke zum Rand hin zusammen (Abb. 1.9 Mitte links). Die Koexistenzlinie reißt am Dreiphasenpunkt ab und der kritische Punkt entfernt sich von ihm (rechte Spalte).

Abb. 1.10 (links) zeigt die Koexistenzregionen in der (J, K) -Ebene für festes C . Im dunkelgrau markierten Gebiet koexistieren drei Phasen miteinander, im hellgrauen zwei, und im weißen Gebiet gibt es nur eine Phase. Die Ränder der Koexistenzgebiete bestehen aus kritischen Endpunkten. Wenn man die Information über die C -Abhängigkeit hinzunimmt, erhält man den Dreiphasenkörper in Abb. 1.10 (rechts). Der Übersichtlichkeit wegen sind hier die Flächen, die die Zweiphasenkoexistenz begrenzen, nicht eingetragen. Der Dreiphasenkörper wird von Flächen aus kritischen Endpunkten berandet, in deren Nähe aufgrund des Cahn Arguments Benetzung zu erwarten ist. Er setzt sich zu negativen C in Keilform fort, weil dort das A- und das B-Minimum weiter auseinander geschoben werden und das C-Minimum sich nicht verändert.

Tatsächlich ist die Bestimmung der Volumenphasen etwas aufwendiger als zuvor dargestellt, weil wir nicht nur an den Phasendiagrammen, sondern auch an den Benetzungseigenschaften interessiert sind. Für die Untersuchung der Benetzungseigenschaften muss der Dreiphasenpunkt möglichst exakt bestimmt werden, damit die Phasen wirklich in Koexistenz miteinander stehen. Sonst würde eine Phase (deren Energie tatsächlich minimal ist) die anderen Phasen (die nur metastabil sind) aus dem System drängen, um die Gesamtenergie zu minimieren. Deshalb verwenden wir ein iteratives Verfahren, um uns dem Dreiphasenpunkt zu nähern.

Zunächst betrachten wir die Freie Energie eines zweikomponentigen Systems, um die Lage des Dreiphasenpunktes abzuschätzen:

$$F_{2K} = -Jd\psi^2 - \mu_\psi\psi + \psi \ln \psi + (1 - \psi) \ln(1 - \psi) \quad , \quad (1.33)$$

wobei J groß genug sei, damit zwei Minima entstehen. Wenn die beiden Minima gleich tief sind, dann ist das System symmetrisch unter Vertauschung von ψ und $1 - \psi$ und es muss gelten:

$$-Jd(1 - \psi)^2 - \mu_\psi(1 - \psi) \stackrel{!}{=} -Jd\psi^2 - \mu_\psi\psi \quad \Longleftrightarrow \quad \mu_\psi \stackrel{!}{=} -Jd \quad (1.34)$$

1.5. Volumenphasenverhalten

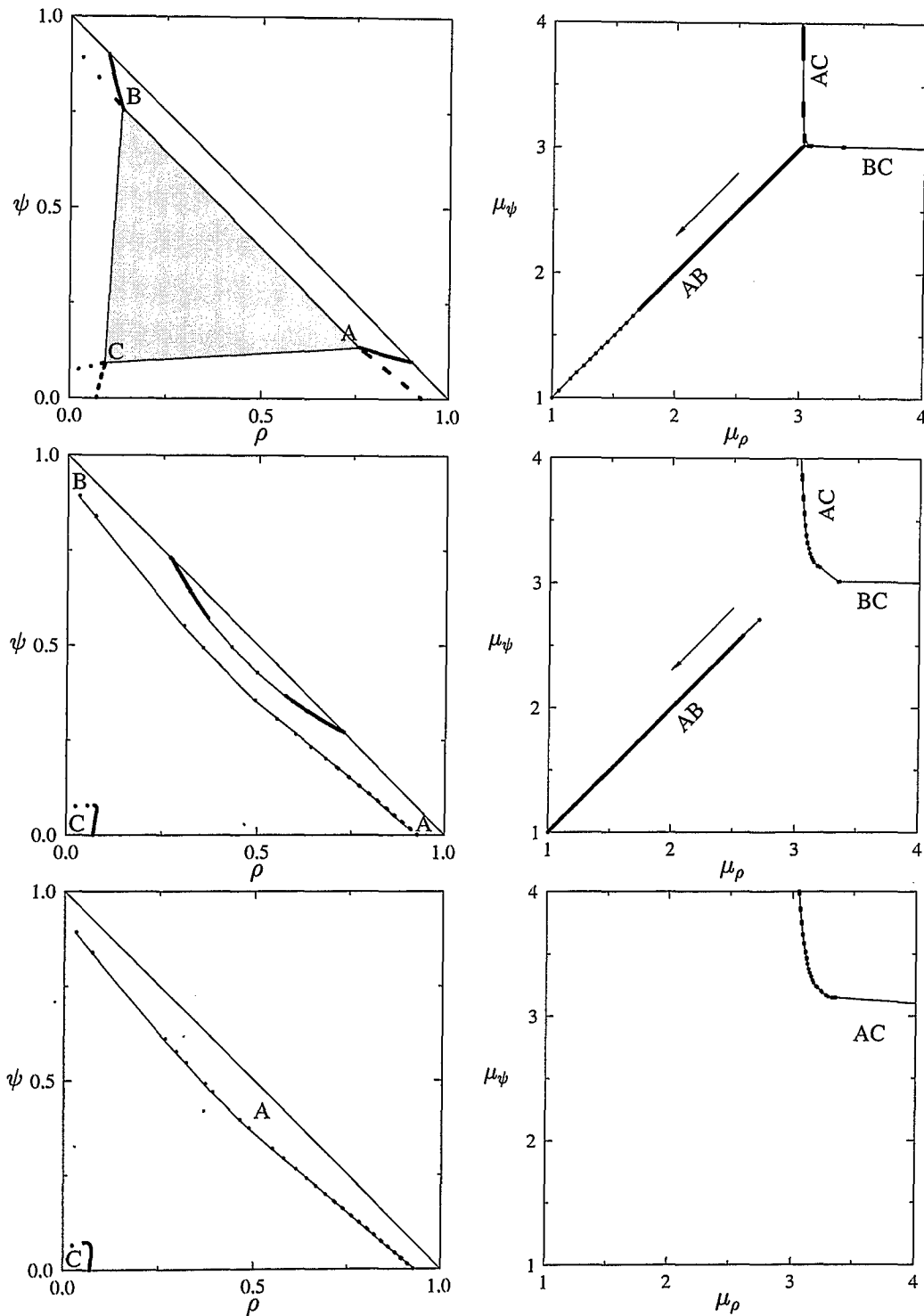


Abbildung 1.9.: C -Abhängigkeit des Phasendiagramms: Für wachsendes C (Bilder von oben nach unten) löst sich die AB-Koexistenzlinie aus dem Dreiphasenpunkt (rechte Spalte). Das AB-Koexistenzgebiet zieht sich zum Rand hin zusammen (linke Spalte), die Dreiphasenkoexistenz verschwindet. ($J = K = 1$, $C = 0.54, 0.64, 0.68$)

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

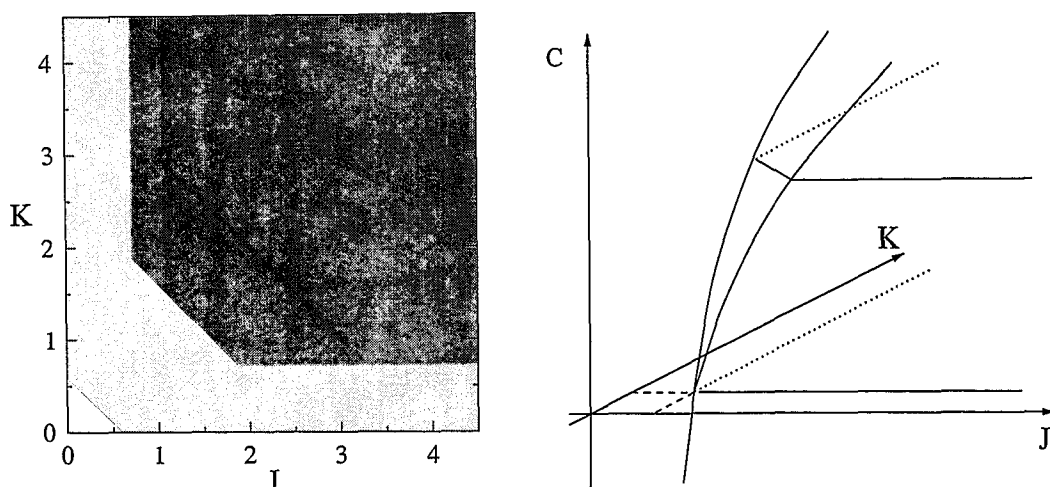


Abbildung 1.10.: Zweiphasen- (hellgrau) und Dreiphasenkoexistenzgebiete (dunkelgrau) in der (J, K) -Ebene bei festem $C=1$ (links) und Skizze des Dreiphasenkörpers im (J, K, C) -Raum (rechts).

Dann nähern wir uns dem Dreiphasenpunkt durch Intervallschachtelung. Wir geben ein grobgerastertes Rechteck um $\mu_\psi = -dJ$ und $\mu_\rho = -dK$ vor und speichern den ersten Punkt ab, an dem die drei lokalen Minima um weniger als eine feste, nicht allzu kleine Schranke δ_1 voneinander abweichen. Dann wählen wir ein feiner gerastertes, kleineres Rechteck um diesen Punkt und suchen nach dem Punkt, an dem die drei lokalen Minima in einem kleineren Intervall δ_2 voneinander abweichen, und so fort, bis wir die nötige Genauigkeit für die Berechnung der Benetzungseigenschaften erreicht haben.

1.6. Benetzung im BEG-Modell

Nun suchen wir die Dichteprofile $\psi(\vec{x})$ und $\rho(\vec{x})$ an den Grenzflächen zwischen koexistierenden Volumenphasen, die die Freie Energie des BEG-Modells minimieren:

$$\begin{aligned}
 F[\psi(\vec{x}), \rho(\vec{x})] = \int d^3x \left\{ -J \left(d\psi^2 - \frac{1}{2}(\nabla\psi)^2 \right) - K \left(d\rho^2 - \frac{1}{2}(\nabla\rho)^2 \right) \right. \\
 \left. - C (2d\psi\rho - \nabla\psi\nabla\rho) - \mu_\psi\psi - \mu_\rho\rho \right. \\
 \left. + \psi \ln \psi + \rho \ln \rho + (1 - \psi - \rho) \ln(1 - \psi - \rho) \right\} \quad (1.35)
 \end{aligned}$$

Aus der Freien Energie an einer Grenzfläche $F[\psi_{A,B}(\vec{x}), \rho_{A,B}(\vec{x})]$ erhalten wir nach Abzug der Energiebeiträge aus den Volumenphasen die Grenzflächenspannung $\sigma_{A,B}$

und aus den drei Grenzflächenspannungen $\sigma_{A,B}$, $\sigma_{B,C}$ und $\sigma_{A,C}$ mit Glg. 1.3 den Kontaktwinkel. Danach berechnen wir das Grenzflächenpotential $\omega(l)$ analytisch in einer Näherung für dicke Filme (also nahe am Benetzungsübergang), vergleichen die Exponenten des Kontaktwinkels mit den numerischen Ergebnissen und erstellen das Benetzungsdiagramm des BEG-Modells.

1.6.1. Vorgehensweise bei der numerischen Lösung

Wir geben einen Satz (J, K, C) innerhalb des Dreiphasenkörpers vor und bestimmen zunächst die Dichten der Volumenphasen $\bar{\rho}_{A,B}$, $\bar{\psi}_{A,B}$, $\bar{\rho}_{B,C}$ usw., wie es in Abschnitt 1.5 erläutert worden ist. Dann suchen wir die Dichteprofile $\psi_{A,B}(\vec{x})$, $\rho_{A,B}(\vec{x})$, $\psi_{A,C}(\vec{x})$, usw. an den Grenzflächen zwischen je zwei Phasen, die Glg. 1.35 minimieren. Wir berechnen keine volle dreidimensionale Dichteverteilung, sondern nehmen an, die Grenzfläche verlaufe eben und betrachten einen Schnitt senkrecht durch sie hindurch. Die Dichten sind im Raum diskretisiert und wir minimieren die Freie Energie $F[\psi_{A,B}(x_i), \rho_{A,B}(x_i)]$ in allen $\psi_{A,B}(x_i)$ und $\rho_{A,B}(x_i)$ unter der Bedingung, dass die Dichten an den Rändern in ihre Volumenwerte münden. Als Anfangsprofile wählen wir Tangens-Hyperbolicus-Profile, weil sie die Lösungen für die Grenzfläche im Ising-Modell sind, dem unsere Fragestellung ähnelt. (Es wäre allerdings nicht sinnvoll, der Vereinfachung halber nur Tangens-Hyperbolicus Profile anzusetzen und nach den passenden Amplituden und Grenzflächenbreiten zu suchen, da die Lösungen hier aufgrund des Kopplungstermes $C(2d\psi\rho - \nabla\psi\nabla\rho)$ asymmetrisch bezüglich der Grenzfläche sind. Ausserdem würde man sich der Möglichkeit berauben, die Ausbildung von Filmen an der Grenzfläche direkt zu beobachten und zu vermessen.)

Zur numerischen Minimierung verwenden wir dieselben Routinen, wie bei den Volumenphasen (50). Auf einer Alpha 21264 mit 500 MHz Takt benötigt die Optimierung eines Paares $\psi_{A,B}(x_i)$, $\rho_{A,B}(x_i)$ mit je 200 Stützstellen pro Dichte etwa 10 Minuten, abhängig von der geforderten Genauigkeit und der Qualität des Anfangsprofils. Abbn. 1.11 und 1.12 zeigen Beispiele für Ergebnisse einer solchen Minimierung, jeweils links für kleine J und rechts für größere. Die Grenzflächen zur ψ -reichen B-Phase (Abb. 1.11) werden mit wachsendem J schärfer. Die AC-Grenzfläche (Abb. 1.12) verläuft für große J ebenso wie die anderen Grenzflächen, für kleine J dagegen teilt sie sich in drei Bereiche — ein Film der B-Phase schiebt sich ein. Wenn J klein ist, ist die BC-Mischungslücke eng zusammengeschrumpft (siehe Abb. 1.8). Das System in Abb. 1.12 (links) ist nahe am kritischen Mischungspunkt, also liegt hier Cahnsche Benetzung vor.

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

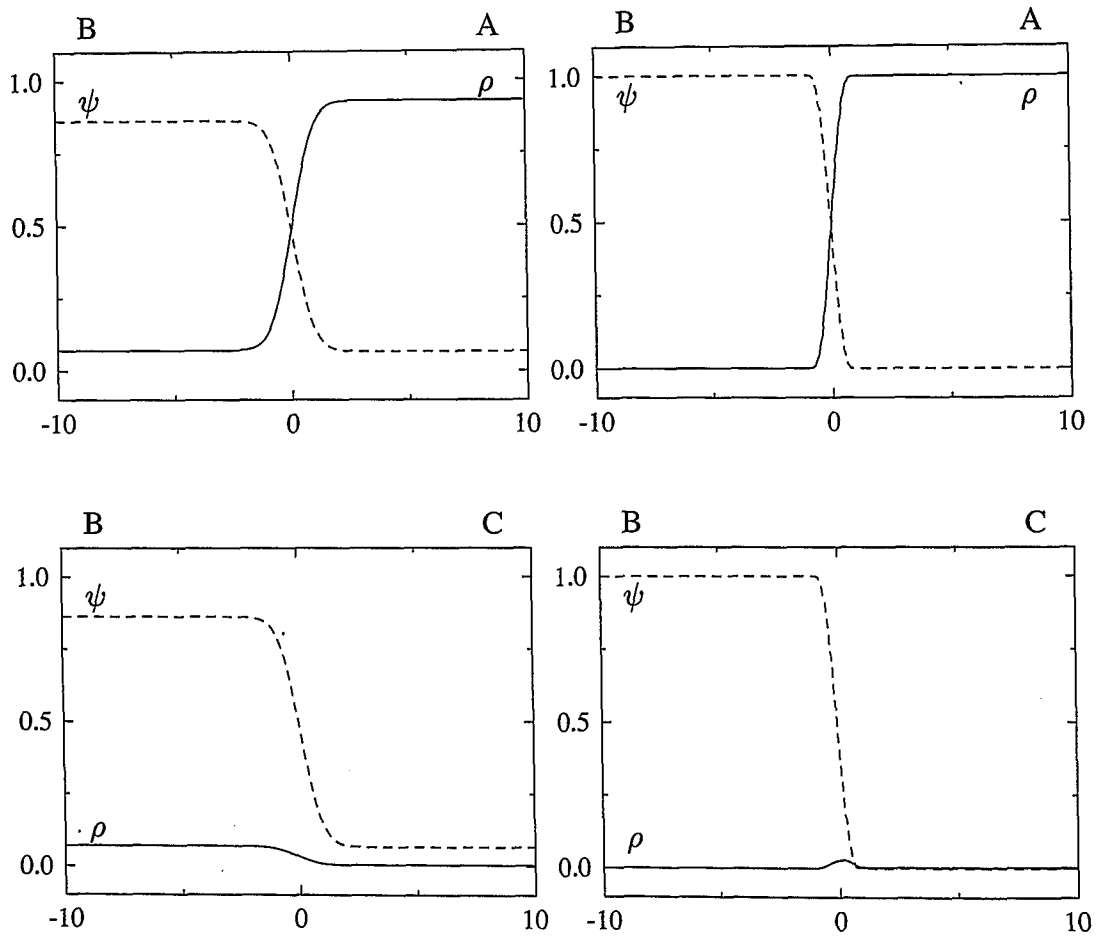


Abbildung 1.11.: Beispielprofile an der AB-Grenzfläche (oben) und der BC-Grenzfläche (unten): $\rho(x)$ (durchgezogen) und $\psi(x)$ (gestrichelt) für $J = 1$ (links) und $J = 3$ (rechts). Mit wachsendem J wird die Grenzfläche schärfer. ($K = 2$, $C = 1$)

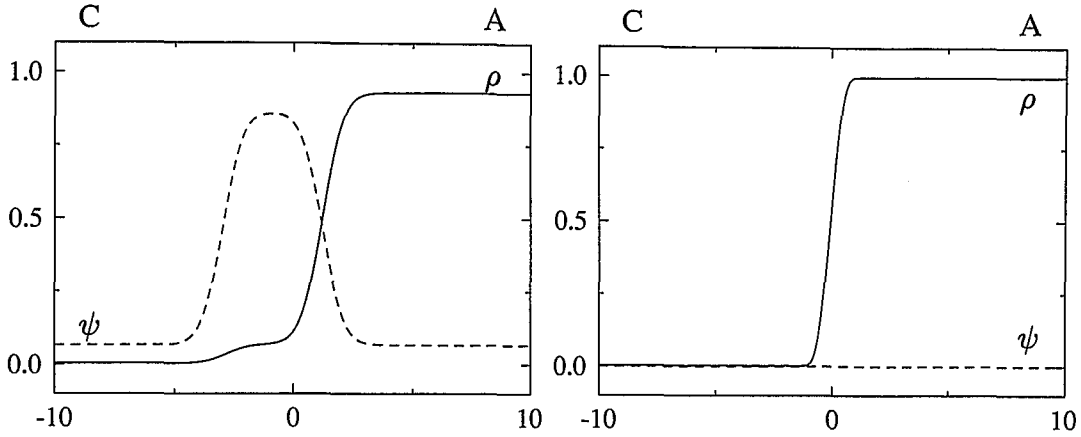


Abbildung 1.12.: Dichteprofile $\rho(x)$ (durchgezogen) und $\psi(x)$ (gestrichelt) an der AC-Grenzfläche für $J = 1$ (links) und $J = 3$ (rechts). Wenn J schwach ist, ist das System nahe am kritischen Mischungspunkt von B und C, und es entsteht ein Film der B-Phase an der AC-Grenzfläche. ($K = 2$, $C = 1$)

Aus $F[\psi_{A,B}(x_i), \rho_{A,B}(x_i)]$, $F[\psi_{A,C}(x_i), \rho_{A,C}(x_i)]$ und $F[\psi_{B,C}(x_i), \rho_{B,C}(x_i)]$ folgen nach Abzug der Volumenbeiträge die Grenzflächenspannungen $\sigma_{A,B}$, $\sigma_{A,C}$ und $\sigma_{B,C}$ und daraus mit Gl. 1.3 der Kontaktwinkel. Wir haben Gl. 1.4 als Definition des Kontaktwinkels gegeben, weil es die übliche Definition für Dreiflüssigkeitsgemische ist. Sie hat jedoch den Nachteil, dass man bereits davon ausgeht, dass eine der Phasen (hier A) als Substrat wirken wird, und nur fragt, ob B sie benetzt oder nicht. Nicht nur, wenn die B-Phase die AC-Grenzfläche benetzt ($\sigma_{A,C} = \sigma_{A,B} + \sigma_{B,C}$), sondern auch wenn der Tropfen ganz in die A-Phase einsinkt, was gleichbedeutend damit ist, dass A die BC-Grenzfläche benetzt ($\sigma_{B,C} = \sigma_{A,B} + \sigma_{A,C}$), wird in Gl. 1.4 $\Theta_B = 0$. Um diese Fälle unterscheiden zu können, betrachten wir einen zweiten Winkel (siehe Abb. 1.13):

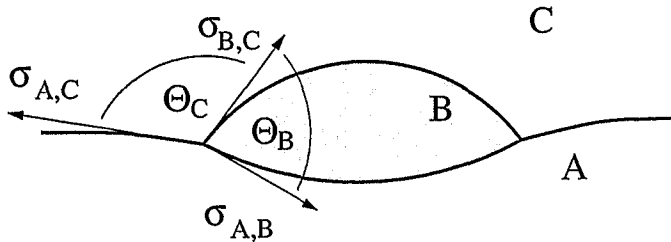


Abbildung 1.13.: Definition der Kontaktwinkel Θ_B und Θ_C

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

$$\Theta_B = \pi - \arccos \left(\frac{\sigma_{A,B}^2 + \sigma_{B,C}^2 - \sigma_{A,C}^2}{2\sigma_{A,B}\sigma_{B,C}} \right) , \quad (1.36)$$

$$\Theta_C = \pi - \arccos \left(\frac{\sigma_{A,B}^2 + \sigma_{A,C}^2 - \sigma_{B,C}^2}{2\sigma_{A,B}\sigma_{A,C}} \right) . \quad (1.37)$$

Abb. 1.14 zeigt Isoliniendarstellungen der Kontaktwinkel Θ_B (oben) und Θ_C (unten) für einen Schnitt durch den Dreiphasenkörper bei $C = 1$. Die Datenpunkte, aus denen die Isolinien (durchgezogene Linien) interpoliert wurden, sind im oberen Bild mit Punkten gekennzeichnet. Θ_C ist symmetrisch bezüglich der $(J = K)$ -Geraden, weil die Freie Energie symmetrisch unter Vertauschung von ψ und ρ ist. Am Rand zu kleinen J hin ist $\Theta_B = 0^\circ$ und $\Theta_C = 180^\circ$. Dort benetzt die B-Phase die AC-Grenzfläche, wie wir es zuvor an den Beispielpprofilen in Abb. 1.12 gesehen haben. Am anderen Rand, bei kleinen K , ist $\Theta_B = \Theta_C = 180^\circ$, die A-Phase benetzt die BC-Grenzfläche. Die Ränder der Benetzungsregionen sind in fetten, durchgezogenen Linien eingezeichnet. Sie berühren den Rand des Dreiphasenkörpers (gestrichelte Linie) in dem Punkt, an dem $J = K$ ist (Dreieck). Dort findet keine Benetzung statt, weil die kritischen Punkte der AC-Mischung und der BC-Mischung gleichzeitig erreicht werden und während der Annäherung an die kritischen Punkte $\sigma_{A,C}$ und $\sigma_{B,C}$ immer gleich sind. Die Θ_B -Isolinien sollten in diesem Punkt zusammenlaufen, fächern aber aufgrund eines Artefaktes des Interpolationsverfahrens ein wenig auf. In Abb. 1.15 sind zwei Schnitte bei größeren C dargestellt ($C = 1.5$ oben, $C = 2$ unten). Die Struktur der Bilder ist dieselbe, aber die Ausdehnung der Benetzungsregionen unterscheidet sich. Mit wachsendem C rückt der Benetzungsübergang immer weiter in den Dreiphasenkörper hinein.

Bei kleineren C (etwa ab $C = 0$) finden wir immer, d. h. auf der gesamten (J, K) -Ebene, Benetzung der AB-Grenzfläche durch die C-Phase. An den Rändern, nahe der kritischen Punkte ist es wieder Cahn'sche Benetzung. Das Cahn-Argument besagt zwar, dass bei Annäherung an den Mischungspunkt der BC-Mischung eine der Phasen B und C die Grenzfläche zur A-Phase benetzen wird, es besagt aber nicht, welche, denn das hängt von der Differenz aus $\sigma_{A,B}$ und $\sigma_{A,C}$ ab. Bei großen C ist nahe des kritischen Punktes der BC-Mischung $\sigma_{A,B} + \sigma_{B,C} < \sigma_{A,C}$, so dass die B-Phase benetzt. Mit kleiner werdendem C sinkt aber $\sigma_{A,C}$, bis es irgendwann $\sigma_{A,B}$ unterschreitet. Dann gilt $\sigma_{A,C} + \sigma_{B,C} < \sigma_{A,B}$ und die C-Phase benetzt die AB-Grenzfläche. Entlang der Linie, auf der $\sigma_{A,C} = \sigma_{A,B}$ gilt (die etwa bei $C=0$ verläuft), gibt es nie Cahn'sche Benetzung, weil keine der beiden Ungleichungen je erfüllt wird.

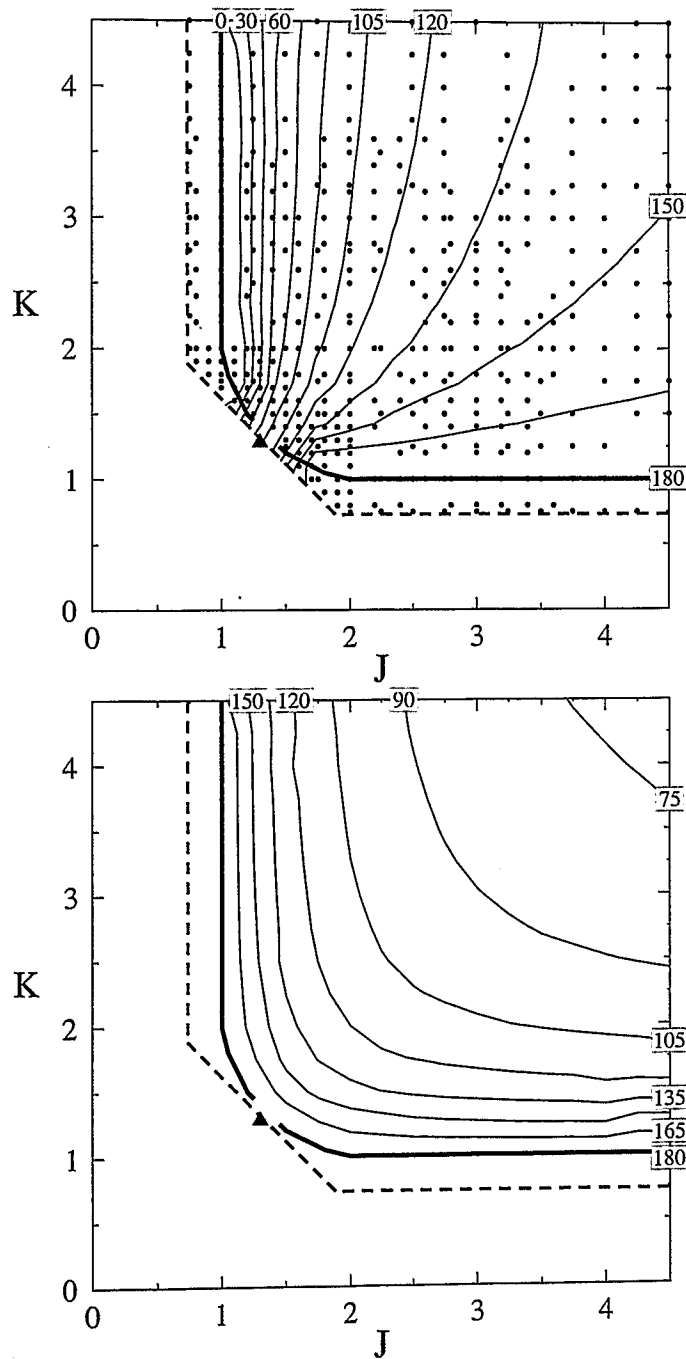


Abbildung 1.14.: Kontaktwinkel Θ_B (oben) und Θ_C (unten) für einen Schnitt durch den Dreiphasenkörper bei $C = 1$: Die Punkte zeigen die Lage der numerischen Daten, die durchgezogenen Linien sind interpolierte Isolinien, die gestrichelte Linie begrenzt den Dreiphasenkörper und die fette Linie begrenzt die Benetzungsgebiete. Für kleine J , also nahe am kritischen Punkt der BC-Mischung, ist $\Theta_B = 0^\circ$ und $\Theta_C = 180^\circ$, die B-Phase benetzt die AC-Grenzfläche. Für kleine K , also nahe am kritischen Punkt der AC-Mischung, sind beide Winkel 180° , die A-Phase benetzt die BC-Grenzfläche. Bei $J = K$ (Dreieck) berühren die Benetzungslinien den Dreiphasenkörper, dort gibt es keine Cahn'sche Benetzung.

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

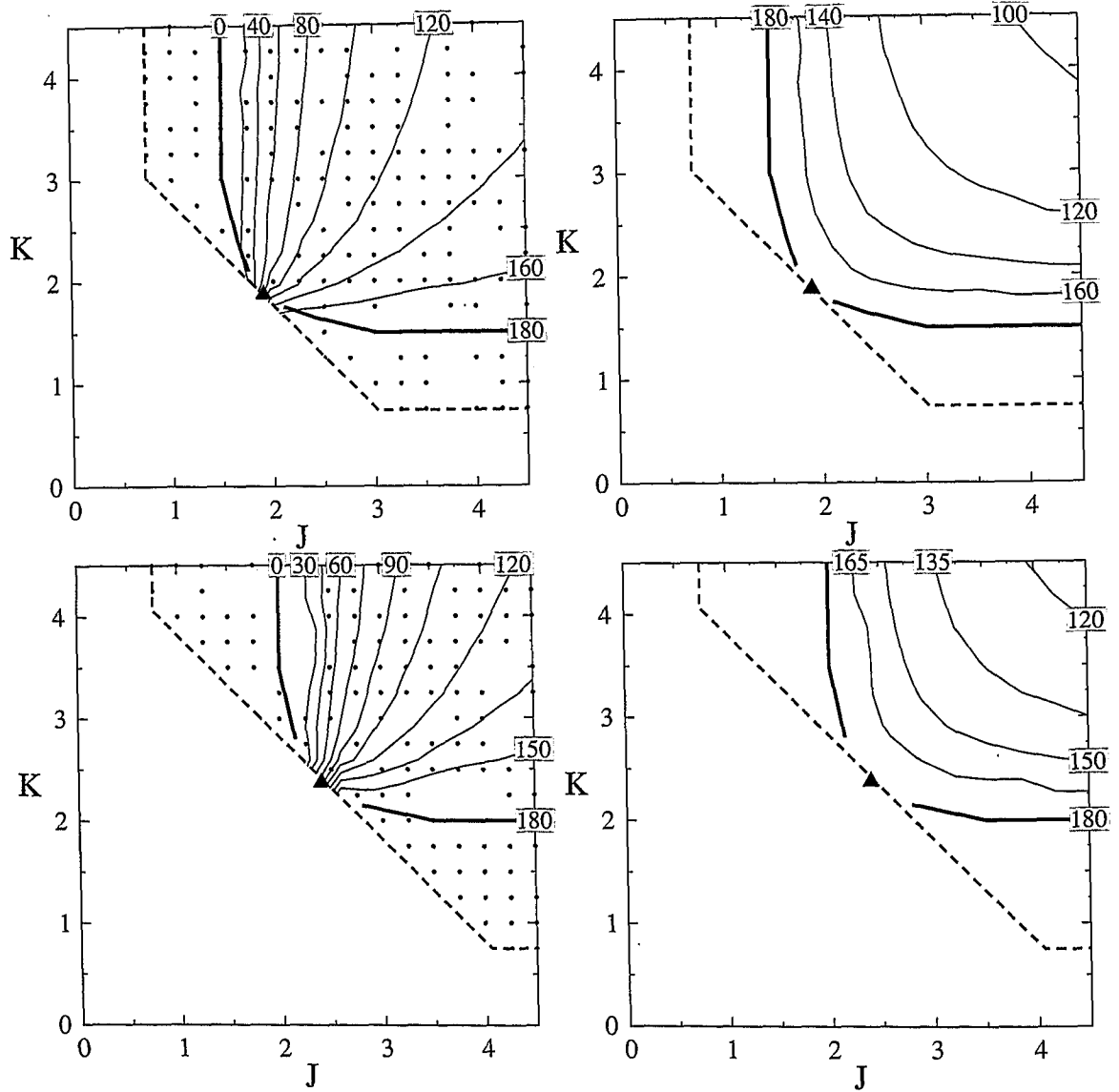


Abbildung 1.15.: Kontaktwinkel Θ_B (links) und Θ_C (rechts) für $C = 1.5$ (oben) und $C = 2$ (unten): Die Punkte zeigen die Lage der numerischen Daten, die durchgezogenen Linien sind interpolierte Isolinien, die gestrichelte Linie begrenzt den Dreiphasenkörper und die fette Linie begrenzt das Benetzungsgebiet. Für kleine J ist $\Theta_B = 0^\circ$ und $\Theta_C = 180^\circ$, die B-Phase benetzt die AC-Grenzfläche. Für kleine K sind beide Winkel 180° , die A-Phase benetzt die BC-Grenzfläche. Mit wachsendem C wachsen die Benetzungsregionen.

Zusätzlich zur Cahnschen Benetzung bei kleinen C finden wir auch für alle anderen Werte von J und K , dass $\sigma_{A,B} > \sigma_{B,C} + \sigma_{A,C}$ ist, so dass die C-Phase die AB-Grenzfläche auch in großem Abstand vom kritischen Punkt der AB-Mischungslücke benetzt. Diese Art von Benetzung tritt immer auf, wenn eine der Grenzflächenspannungen sehr viel größer wird als die anderen beiden. Sie existiert natürlich genauso für die A-Phase und die B-Phase, weil das System symmetrisch in den drei Flüssigkeiten ist, aber wir haben sie bei unserer Parameterwahl nicht gesehen, weil Variation von K oder J immer gleichzeitig $\sigma_{A,B}$ und $\sigma_{A,C}$, bzw. $\sigma_{A,B}$ und $\sigma_{A,C}$ beeinflusst. Die entsprechenden Linearkombinationen der Parameter, die diese Art von Benetzung in der A- bzw. B-Phase hervorrufen, sind $C' = K + C$ bzw. $C' = J + C$.

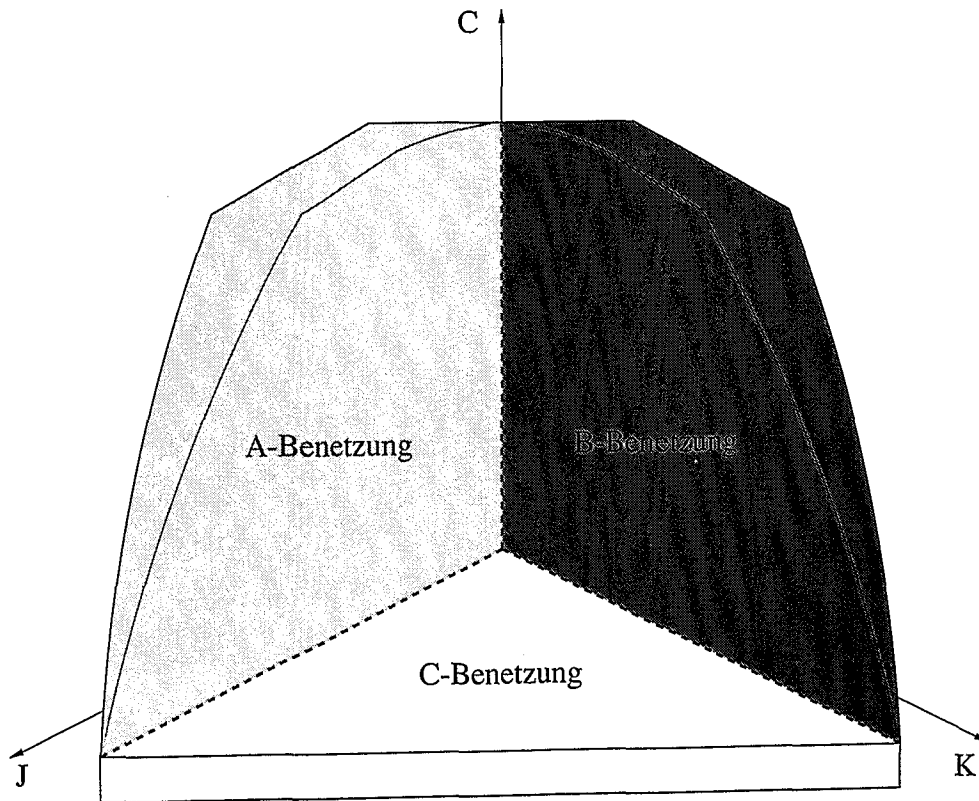


Abbildung 1.16.: Skizze des vollständigen Benetzungsdiagramms: Für $C > 0$ sind die Ränder des Dreiphasenkörpers von Benetzungsregionen überzogen. Bei kleinen K benetzt die A-Phase die BC-Grenzfläche, bei kleinen J die B-Phase die AC-Grenzfläche. Für $C < 0$ liegt ein anderes (nicht Cahnsches) Benetzungsverhalten vor, die C-Phase benetzt die AB-Grenzfläche in jeder Entfernung vom Rand des Dreiphasenkörpers. An den gestrichelten Linien tritt aufgrund von Symmetrien keine Benetzung auf.

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

Zusammengesetzt ergibt sich das Benetzungsdiagramm in Abb. 1.16. In der Skizze ist "Benetzung der AB-Grenzfläche durch die C-Phase" als "C-Benetzung" abgekürzt und analog auch die anderen Benetzungsvarianten. Bei $C > 0$ sind die Ränder des Dreiphasenkörpers von A- bzw. B-Benetzungsregionen überzogen. Entlang der Schnittlinie (gestrichelt) aus dem Rand des Körpers und der $(J = K)$ -Ebene tritt keine Benetzung auf, weil $\sigma_{A,C}$ und $\sigma_{B,C}$ dort gleich sind. Für $C < 0$ benetzt die C-Phase immer die AB-Grenzfläche. Entlang der Schnittlinien der $(C=0)$ -Ebene mit dem Dreiphasenkörper (gestrichelt) tritt ebenfalls keine Benetzung auf, weil $\sigma_{A,B} = \sigma_{A,C}$ ist bzw. $\sigma_{A,B} = \sigma_{B,C}$.

1.6.2. Benetzungsübergänge

Das Grenzflächenpotential

Nun wird das Grenzflächenpotential $\omega(l)$ bestimmt, wie es in Abschnitt 1.2.1 erläutert ist. Wir nehmen an, der Film sei so dick, dass die Dichten unabhängig voneinander sind, das heißt, dass sie von ihren Werten an den Grenzflächen ungestört in ihre Volumenwerte im Film abfallen. So können die Profile im Film aus den Lösungen für unabhängige Auslenkungen an den Grenzflächen zusammengesetzt werden. Wir entwickeln Glg. 1.35 in kleinen Auslenkungen $\psi(x) = \bar{\psi} + \delta\psi(x)$ und $\rho(x) = \bar{\rho} + \delta\rho(x)$ um die Volumendichten der benetzenden Phase und nennen $\psi := \delta\psi(x)$ und $\rho := \delta\rho(x)$:

$$\begin{aligned} F[\psi(x), \rho(x)] = F_{Vol.} + \int dx^3 \left\{ -J \left(d\psi^2 - \frac{1}{2}(\nabla\psi)^2 \right) \right. \\ - K \left(d\rho^2 - \frac{1}{2}(\nabla\rho)^2 \right) - C(2d\psi\rho - \nabla\psi\nabla\rho) \\ \left. + T \left(\frac{\psi^2}{2\bar{\psi}} + \frac{\rho^2}{2\bar{\rho}} + \frac{(\psi + \rho)^2}{2(1 - \bar{\psi} - \bar{\rho})} \right) \right\} . \end{aligned} \quad (1.38)$$

Daraus ergeben sich für die Auslenkungen die Euler-Lagrange Gleichungen

$$0 = \frac{\delta F}{\delta \psi} = -J(2d\psi + \Delta\psi) - C(2d\rho + \Delta\rho) + T[\ln(\psi) - \ln(1 - \psi - \rho)] , \quad (1.39)$$

$$0 = \frac{\delta F}{\delta \rho} = -K(2d\rho + \Delta\rho) - C(2d\psi + \Delta\psi) + T[\ln(\rho) - \ln(1 - \psi - \rho)] . \quad (1.40)$$

Wir wählen für die Auslenkungen einen Ansatz exponentieller Zerfälle

$$\psi = \sum_i a_i e^{-\lambda_i x}, \quad \rho = \sum_i b_i e^{-\lambda_i x} . \quad (1.41)$$

So bleibt folgendes Gleichungssystem zu lösen:

$$\begin{aligned} a_i(A - J\lambda_i^2) + b_i(B - C\lambda_i^2) &= 0 , \\ a_i(B - C\lambda_i^2) + b_i(A' - K\lambda_i^2) &= 0 , \end{aligned} \quad (1.42)$$

mit

$$\begin{aligned} A &:= -2dJ + \frac{T}{\bar{\psi}} + \frac{T}{1 - \bar{\psi} - \bar{\rho}} , \\ A' &:= -2dK + \frac{T}{\bar{\rho}} + \frac{T}{1 - \bar{\psi} - \bar{\rho}} , \\ B &:= -2dC + \frac{T}{1 - \bar{\psi} - \bar{\rho}} . \end{aligned} \quad (1.43)$$

Die λ_i ergeben sich aus der Bedingung, dass die Determinante des Gleichungssystems verschwindet:

$$\lambda_{1,2}^2 = \frac{KA + JA' - 2CB}{2(JK - C^2)} \mp \sqrt{\frac{(-KA - JA' + 2BC)^2}{4(JK - C^2)^2} - \frac{AA' - B^2}{JK - C^2}} \quad (1.44)$$

$$\frac{a_i}{b_i} = -\frac{B - C\lambda_i^2}{A - J\lambda_i^2} \quad (1.45)$$

Nun lässt sich das Profil aus einer Grenzfläche bei 0 und einer bei l zusammensetzen und in Gl. 1.35 einsetzen. Man erhält daraus nach Abzug der Volumenbeiträge ein Grenzflächenpotential der Form:

$$\omega(l) = re^{-\lambda_1 l} + se^{-(\lambda_1 + \lambda_2)l} + te^{-\lambda_2 l} + ue^{-2\lambda_1 l} + \dots \quad (1.46)$$

Die Vorfaktoren $r, s, t, u, \dots$ hängen von den Kopplungsparametern J, K und C , den Volumendichten $\bar{\psi}$ und $\bar{\rho}$, den Zerfallsexponenten $\lambda_{1,2}$ und den Auslenkamplituden $a_{1,2}(0)$, $a_{1,2}(l)$, $b_{1,2}(0)$ und $b_{1,2}(l)$ ab.

Wir betrachten nur die beiden führenden Ordnungen in Glg. 1.46 und benennen sie

$$\omega(l) \approx Ae^{-\alpha l} + Be^{-\beta l} \quad (1.47)$$

mit $\alpha < \beta$, so dass A der Koeffizient des führenden Terms für $l \rightarrow \infty$ ist. Nehmen wir an, wir nähern uns einem Benetzungsübergang, indem wir J senken. Dann enthalten bereits die Vorzeichen von A und B bei großen J Information über die Ordnung des Übergangs:

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

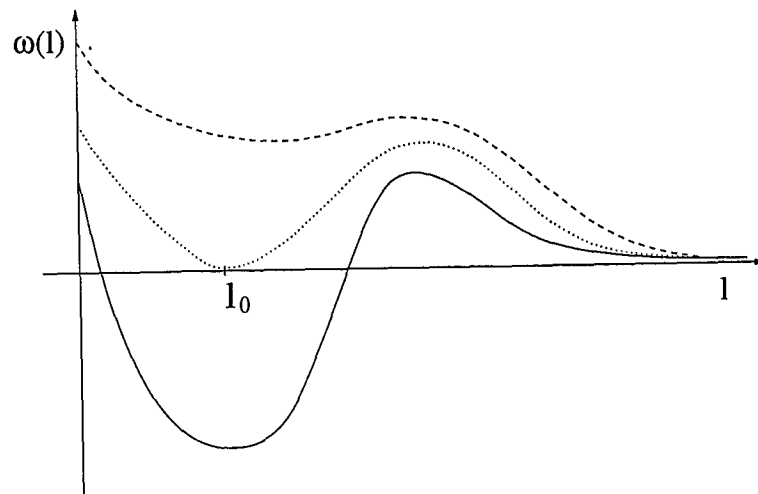


Abbildung 1.17.: Grenzflächenpotential $\omega(l)$ für $A(J) > 0$ oberhalb des Benetzungsüberganges: Für $l \rightarrow \infty$ strebt $\omega(l)$ asymptotisch von oben gegen 0. Für $J > J^W$ (durchgezogene Linie) gibt es ein Minimum bei endlichem $l = l_0$, das tiefer liegt als 0. Bei $J = J^W$ (gepunktet) ist der Wert am Minimum 0, die Filmdicke springt in einem Übergang erster Ordnung zu $l = \infty$. Für $J < J^W$ (gestrichelt) verschwindet das Minimum bei endlichen l .

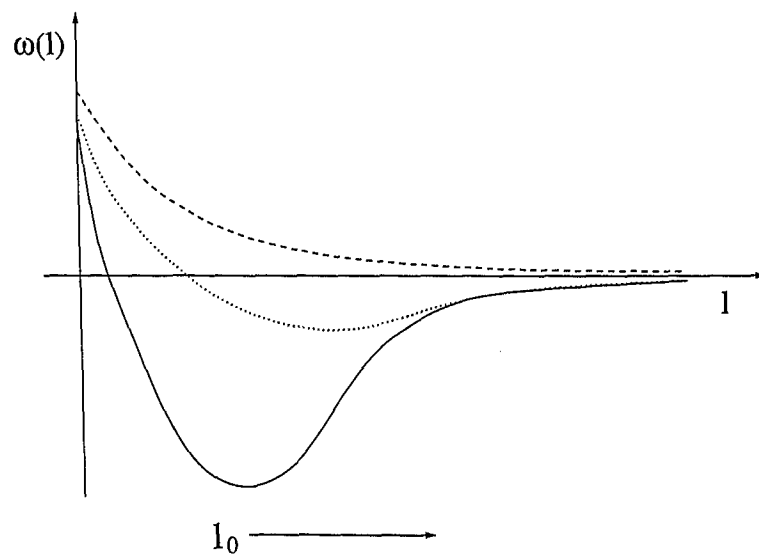


Abbildung 1.18.: Grenzflächenpotential $\omega(l)$ für $A(J) < 0$ oberhalb des Benetzungsüberganges: Für $J > J^W$ (durchgezogene und gepunktete Linie) strebt $\omega(l)$ im Unendlichen von unten gegen 0, für $J < J^W$ (gestrichelt) von oben, weil $A(j)$ bei $J = J^W$ das Vorzeichen wechselt. Die Filmdicke divergiert kontinuierlich, es liegt ein kritischer Benetzungsübergang vor.

- $A(J) > 0$ für J oberhalb des Benetzungsüberganges (siehe Abb. 1.17):

Wenn $A(J) > 0$ ist, strebt $\omega(l)$ für $l \rightarrow \infty$ asymptotisch von *oben* gegen 0. Wäre die 0 im Unendlichen der tiefste Wert von $\omega(l)$, so benetzte das System bereits für große J und es gäbe keinen Benetzungsübergang. Also existiert ein tieferes Minimum bei endlichem l_0 , das durch eine Barriere vom Abfall im Unendlichen getrennt wird (Abb. 1.17, durchgezogene Linie). Mit sinkendem J wird nun entweder das Minimum bei endlichem l_0 flacher, bis es bei J^W den Wert 0 erreicht (gepunktete Linie). Dann springt die Filmdicke von l_0 auf Unendlich, und es gibt einen Benetzungsübergang erster Ordnung. Oder $A(J)$ wechselt sein Vorzeichen, während l_0 noch endlich ist, und wir gelangen zu

- $A(J) < 0$ (siehe Abb. 1.18):

Für $A(J) < 0$ strebt $\omega(l)$ für $l \rightarrow \infty$ asymptotisch von *unten* gegen 0, das System benetzt nicht. Damit ein Benetzungsübergang auftreten kann, muss $A(J)$ sein Vorzeichen wechseln, sagen wir bei $J = J^*$. Die Ordnung des Benetzungsüberganges hängt nun von $B(J^*)$ ab. Ist $B(J^*) < 0$, bleibt der asymptotische Anstieg zunächst erhalten, eine Barriere bildet sich aus, und bei $J^W < J^*$ findet wie oben beschrieben ein Übergang erster Ordnung statt. Ist $B(J^*) > 0$, wechselt das asymptotische Verhalten, $\omega(l)$ strebt von oben gegen 0, und l_0 wächst stetig an. Dann findet bei $J = J^*$ ein kritischer Benetzungsübergang statt.

Die Bedingungen für kritische Benetzung, Vorzeichenwechsel in $A(J)$ bei J^* und $B(J^*) > 0$, sind notwendig, aber nicht hinreichend, denn Terme mit anderen Exponenten, wie sie z. B. aufgrund von Fluktuationen auftreten, die wir vernachlässigt haben, können zusätzliche Minima erzeugen.

Nach Glg. 1.47 liegt das Minimum von $\omega(l)$ bei

$$l_0 = \frac{1}{\beta - \alpha} \ln \left(\frac{B\beta}{A\alpha} \right) . \quad (1.48)$$

Bei kritischer Benetzung geht, wie eben gezeigt, $A \rightarrow 0$. Also wächst die Filmdicke logarithmisch bei Annäherung an den Benetzungsübergang mit der Steigung $1/(\beta - \alpha) =: a_l$.

Der Kontaktwinkel verhält sich nach Abschnitt 1.2.1 wie

$$\cos(\Theta) \approx 1 - \frac{\omega(l_0)}{\sigma_{B,C}} . \quad (1.49)$$

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

$\omega(l_0)$ ergibt sich aus Glgn. 1.47 und 1.48

$$\omega(l_0) = \left(1 - \frac{\beta}{\alpha}\right) B \left(\frac{B\beta}{A\alpha}\right)^{-\frac{\beta}{\beta-\alpha}}. \quad (1.50)$$

Damit wächst $\cos(\Theta_B)$ im Abstand vom Benetzungsübergang wie

$$\cos(\Theta_B) \approx 1 - A^{\frac{\beta}{\beta-\alpha}} =: 1 - A^\gamma. \quad (1.51)$$

Nun gibt es zwei Fälle zu unterscheiden:

- $\lambda_1 < \lambda_2 < 2\lambda_1$: die führenden Terme in $\omega(l)$ (Glg. 1.46) sind $re^{-\lambda_1 l}$ und $se^{-\lambda_2 l}$. Dann wächst die Filmdicke mit der Steigung $a_l = 1/(\lambda_2 - \lambda_1)$ und der kritische Exponent des Kontaktwinkels ist $\gamma = \lambda_2/(\lambda_2 - \lambda_1)$.
- $\lambda_1 < 2\lambda_1 < \lambda_2$: die führenden Terme sind $re^{-\lambda_1 l}$ und $te^{-2\lambda_1 l}$. Daraus folgt $a_l = 1/\lambda_1$ und $\gamma = 2$.

Bei einem Benetzungsübergang erster Ordnung durchstößt das Minimum bei endlicher Filmdicke die Null linear im Abstand vom Benetzungsübergang $j := (J - J_W)/J_W$. Nahe am Übergang verhält sich deshalb $\omega(l_0) \sim j$ und entsprechend $1 - \cos(\Theta_B) \sim j$. Am Exponenten γ des Kontaktwinkels lässt sich also die Ordnung des Überganges erkennen.

Kritische Benetzung

Nun vergleichen wir die genäherten Exponenten mit Daten aus numerischen Rechnungen, um zu sehen, ob sie sich eignen, die Benetzungsübergänge zu klassifizieren. Abb. 1.19 zeigt Ergebnisse einer Berechnung der Dichteprofile ψ (oben) und ρ (unten) an der AC-Grenzfläche bei Annäherung an den kritischen Punkt der BC-Mischung (Bilderabfolge in Pfeilrichtung). An der Grenzfläche bildet sich ein Film der B-Phase aus.

Die Dicke l des Films, gemessen von Wendepunkt zu Wendepunkt, wächst (auf den Übergang zu, d. h. zu kleinen j hin) proportional zu $\ln(j)$ (siehe Abb. 1.20, Kreise). Bei $j = 0.06$ ist die Filmdicke gleich der Grenzflächenbreite (siehe Abb. 1.19, drittes Profil von vorne). Für größere Abstände vom Übergang ist die Näherung unabhängiger Grenzflächenprofile auf jeden Fall ungültig, deshalb weichen die Filmdicken dort vom logarithmischen Verhalten ab. Ein Fit an die Daten (mit $j < 0.06$) ergibt

$$l = (-0.65 \pm 0.01) \ln(j) - (0.42 \pm 0.04)$$

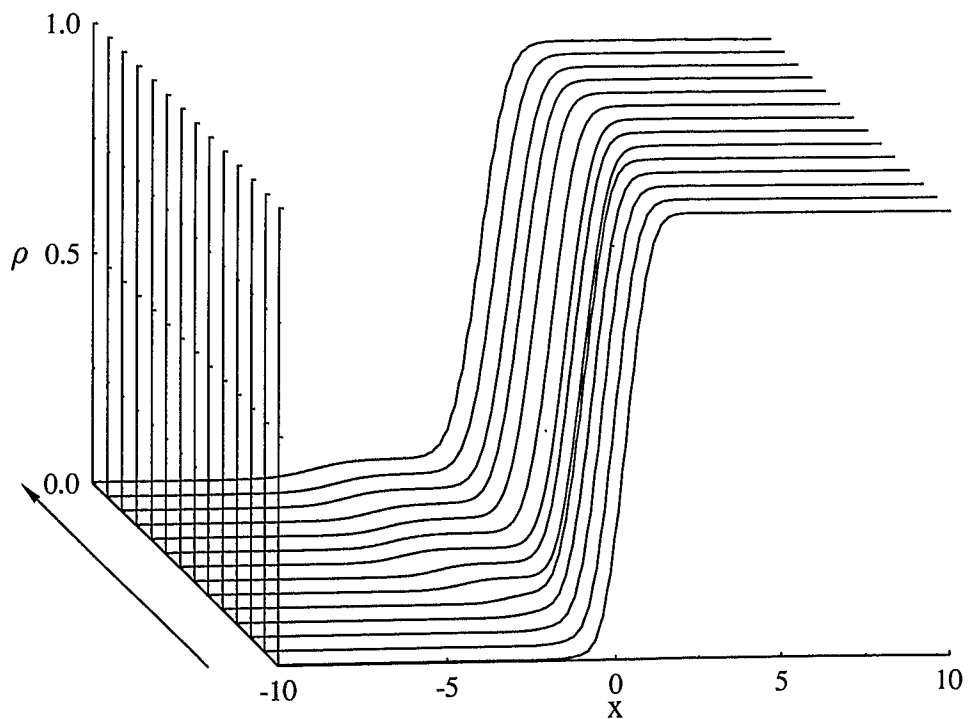
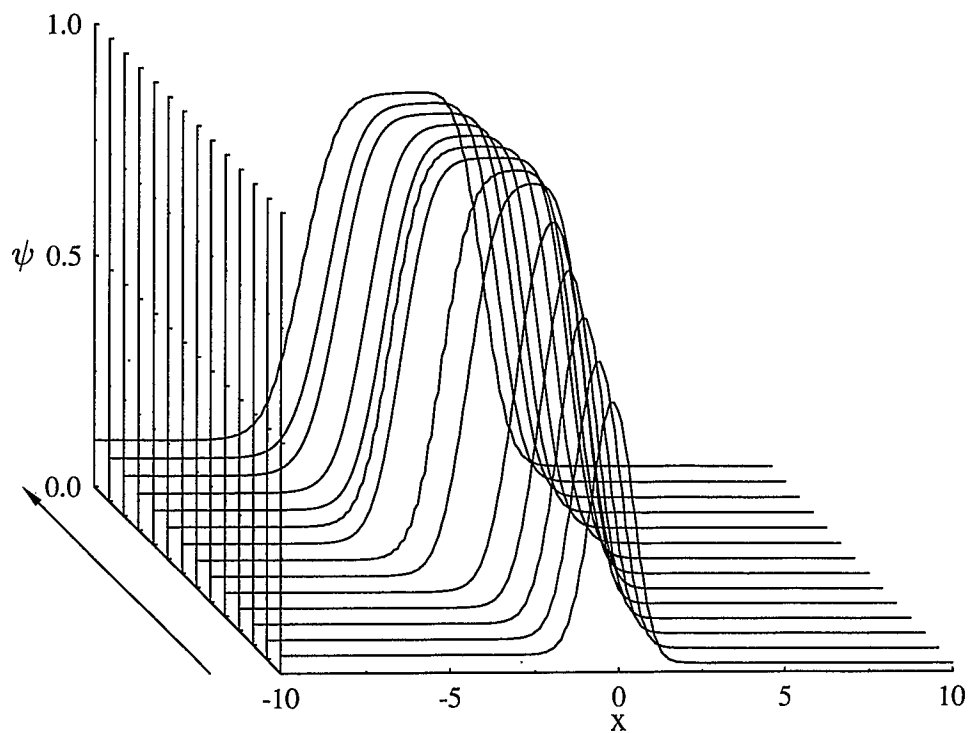


Abbildung 1.19.: Dichteprofile an der AC-Grenzfläche bei Annäherung an den kritischen Punkt der BC-Mischung (Pfeilrichtung). B-Dichte ψ (oben) und A-Dichte ρ (unten). Es bildet sich ein Film der B-Phase, dessen Dicke mit Annäherung an den kritischen Punkt anwächst ($K = 2.2$, $C = 1$, $J = 1.2 \dots 1.04$).

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

(siehe Abb. 1.20 durchgezogene Linie). Mit den Näherungen, die im vorigen Abschnitt erläutert wurden, folgen aus den Kopplungsparametern Glg. 1.44 die Exponenten des Abfalls in die B-Volumenphase λ_1 und λ_2 (vgl. Glg. 1.44):

$$(K = 2.2, C = 1, J_W = 1.06) \longrightarrow (\lambda_1 = 3.49, \lambda_2 = 4.95) \quad .$$

Nach Glg. 1.48 sollte dann die Filmdicke mit der Steigung

$$\frac{1}{\beta - \alpha} = 0.69$$

wachsen.

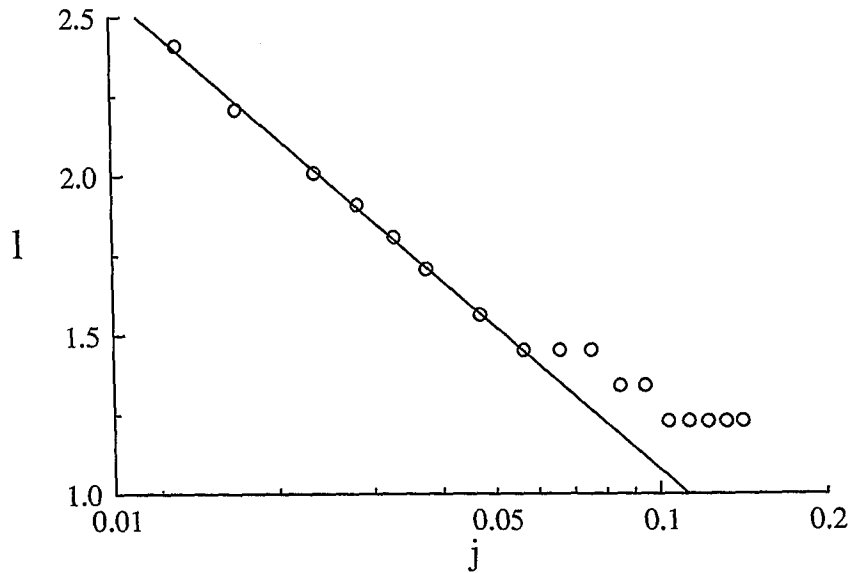


Abbildung 1.20.: Filmdicke l in Abhängigkeit vom Abstand zum Benetzungsübergang $j = (J - J_W)/J_W$: Die Filmdicke l wächst wie $\ln(j)$. Ein Fit (durchgezogene Linie) an die numerischen Daten. (Kreise), ergibt $d = (-0.65 \pm 0.01) \ln(j) - (0.42 \pm 0.04)$. (Punkte mit $j > 0.06$ sind nicht in den Fit miteinbezogen, weil spätestens dort die Näherung unabhängiger Grenzflächen nicht mehr gilt.) Die aus den Zerfallsexponenten vorhergesagte Steigung ist $-1/(\beta - \alpha) = -0.69$. Sie stimmt gut mit den Daten überein. ($K = 2.2, C = 1$)

Abb. 1.21 zeigt Daten zum Verhalten des Kontaktwinkels nahe am Benetzungsübergang, die aus den Grenzflächenspannungen der Profile in Abb. 1.19 berechnet wurden. Die Daten folgen einem Potenzgesetz. (Die starke Abweichung der drei Punkte sehr nahe am Übergang ist auf die numerische Ungenauigkeit zurückzuführen, die in der logarithmischen Darstellung besonders auffällt.) Ein Fit (durchgezogene Linie) ergibt

$$1 - \cos(\Theta) \sim j^{3.3 \pm 0.2} \quad .$$

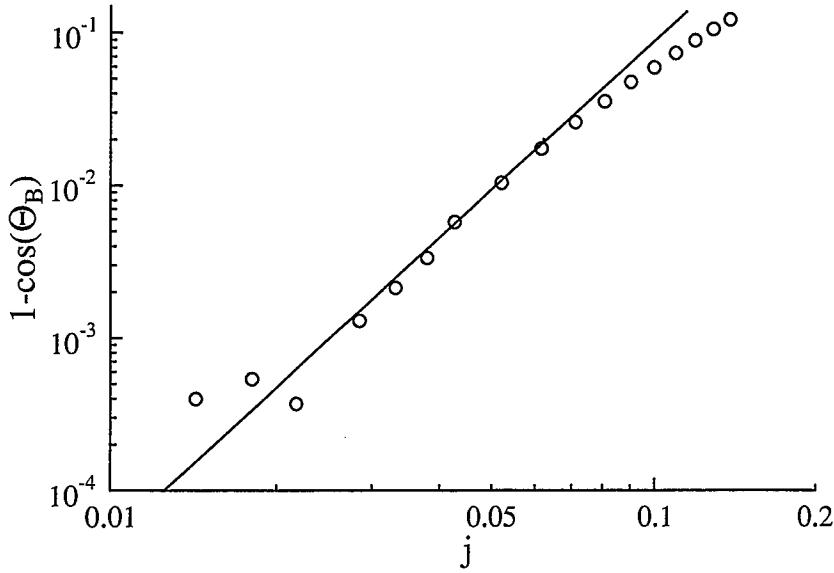


Abbildung 1.21.: Kontaktwinkel in Abhängigkeit vom Abstand zum Benetzungsübergang: Die Daten für $1 - \cos(\Theta_B)$ (Kreise) folgen einem Potenzgesetz, ein Fit (durchgezogene Linie) ergibt $1 - \cos(\Theta_B) \sim j^{3.3 \pm 0.2}$. Der aus den Zerfallsexponenten vorhergesagte Exponent γ ist $\frac{\beta}{\beta - \alpha} = 3.4$. Er stimmt gut mit den Daten überein. ($K = 2.2$, $C = 1$)

Aus λ_1 und λ_2 folgt

$$\frac{\beta}{\beta - \alpha} = 3.4 \quad .$$

Beide Exponenten werden also nahe am Übergang gut vorhergesagt. Wir haben sie an einigen weiteren Punkten des Phasendiagramms überprüft und immer gute Übereinstimmung gefunden. Nun verwenden wir die Näherung des Grenzflächenpotentials, um die Benetzungsübergänge zu untersuchen.

Abb. 1.22 (oben) zeigt die Exponenten, mit denen Auslenkungen aus der Volumenphase in den Film abfallen, λ_1 (Kreuze) und λ_2 (Kreise) entlang des Benetzungsüberganges der B-Phase (vgl. Abb. 1.22 (unten), durchgezogene Linien). Für den größten Teil der Benetzungslinie gilt $\lambda_2 > 2\lambda_1$. Bei $K \simeq 2C$ schneiden sich die Lösungen und die Exponenten fallen zusammen. Aus $\lambda_{1,2}$ folgen die Steigung a_l , mit der die Filmdicke wächst, und der Exponent des Kontakwinkels γ . Sie sind in Abb. 1.23 dargestellt (für $C = 1, 1.5$ und 2). Entsprechend gilt fast entlang der gesamten Benetzungslinie $\gamma = 2$ und $a_l = \text{const}$, außer um $K \simeq 2C$. Dort divergieren die Exponenten. Vermutlich liegt dem Verhalten eine Symmetrie zugrunde, wir haben sie aber bisher nicht gefunden.

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

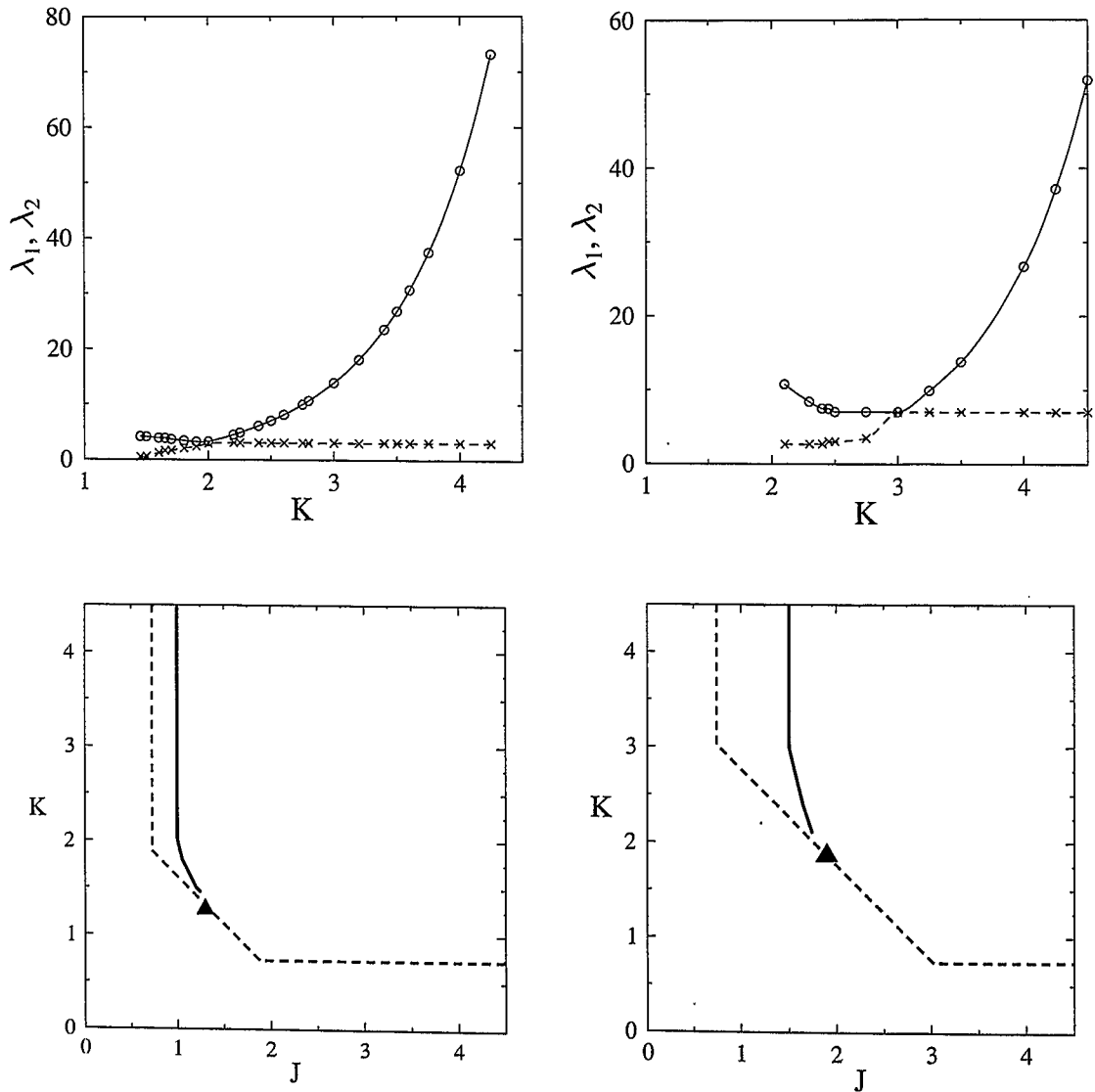


Abbildung 1.22.: Oben: λ_1 (Kreuze) und λ_2 (Kreise) für $C = 1$ (links) und $C = 1.5$ (rechts) entlang des B-Benetzungsübergangs (siehe unten, durchgezogene Linien). Für große und sehr kleine K ist $\lambda_2 > 2\lambda_1$. Bei $K \simeq 2C$ fallen die Exponenten zusammen.

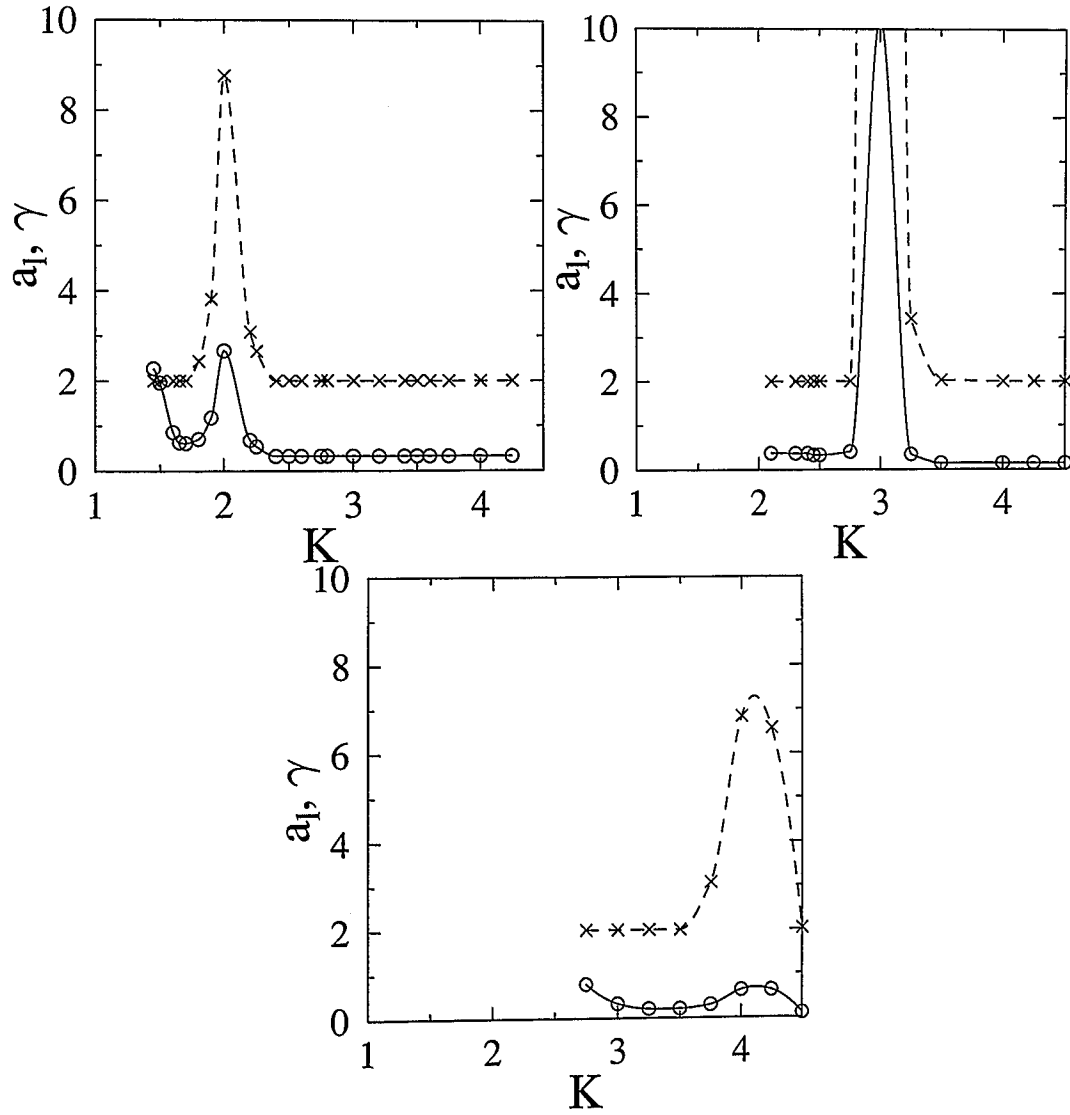


Abbildung 1.23.: γ (Kreuze) und a_l (Kreise) für $C = 1$ (links), $C = 1.5$ (rechts) und $C = 2$ (unten) entlang des B-Benetzungsübergangs.

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

Benetzung erster Ordnung

Wir betrachten nun den Übergang zur C-Benetzung weiter innerhalb der (J, K) -Ebene, also in dem Parameterbereich, in dem die AB-Mischung weit von ihrem kritischen Punkt entfernt ist. Aufgrund der Betrachtungen von Nakanishi und Fisher (47) erwarten wir, dass die Ordnung des Übergangs von höherer Ordnung zu erster Ordnung wechselt. Abb. 1.24 zeigt $(1 - \psi - \rho)$ -Profile für den Übergang zur C-Benetzung (von vorne nach hinten). Am Übergang springt die Filmdicke plötzlich (vgl. das dritte und das vierte Profil von hinten). Ein Fit an $1 - \cos(\Theta_C)$ (Abb. 1.25) ergibt

$$1 - \cos \Theta_C \sim c^{0.94 \pm 0.03},$$

wobei $c = (C - C_W)/C_W$ der Abstand vom Benetzungsübergang ist — der Übergang ist also erster Ordnung.

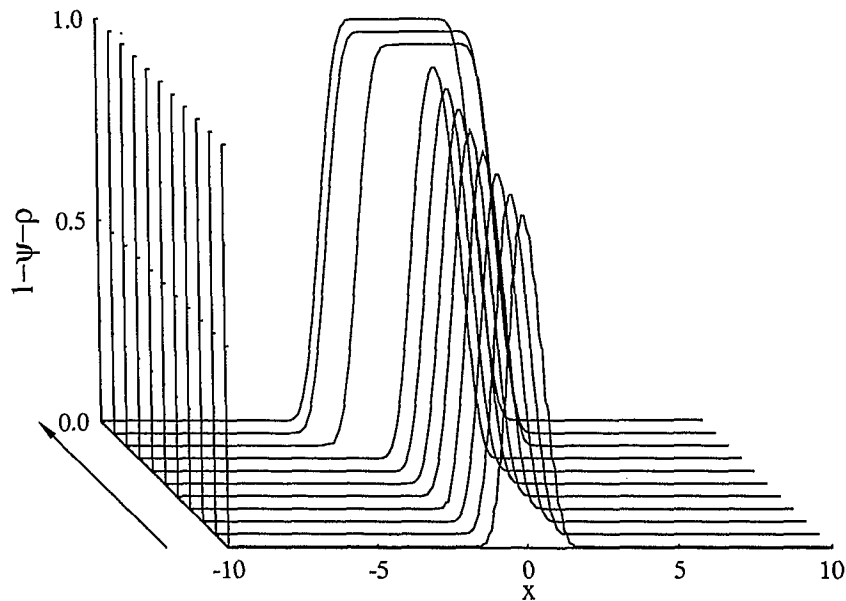


Abbildung 1.24.: $(1 - \psi - \rho)$ -Dichteprofile an der AB-Grenzfläche (für $K = J = 2$, $C = 0.03 \dots 0.075$). Die Filmdicke springt am Benetzungsübergang.

1.6.3. Zusammenfassung der Ergebnisse zum BEG-Modell

Wir haben die Benetzungseigenschaften des BEG-Modells, eines Modells für ternäre Flüssigkeitsmischungen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen, in Molekularfeldnäherung untersucht. Das BEG-Modell zeigt zwei Arten von Benetzung:

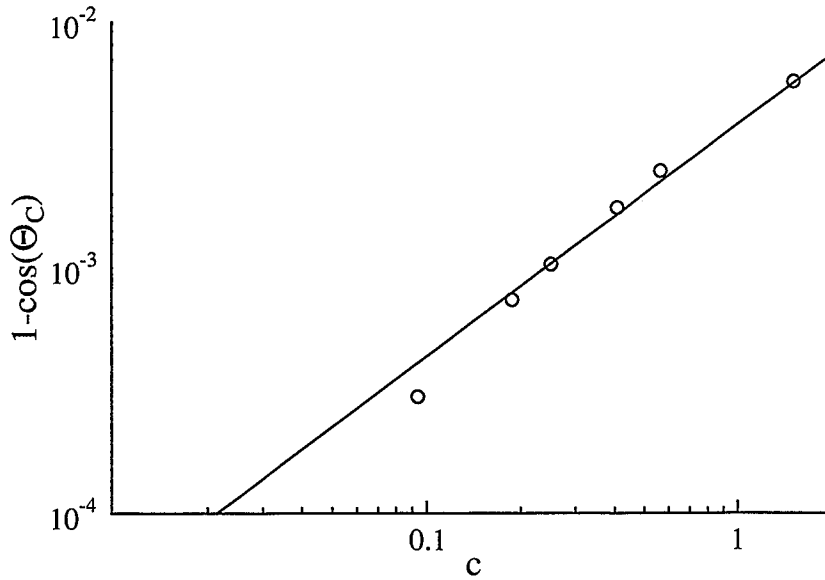


Abbildung 1.25.: Θ_C in Abhängigkeit vom Abstand zum Benetzungsübergang $c = (C - C_W)/C_W$: Ein Fit (durchgezogene Linie) an die Daten (Kreise) ergibt $1 - \cos(\Theta_C) \sim c^{0.94 \pm 0.03}$. Der Übergang ist erster Ordnung.

- Benetzung in der Nähe kritischer Punkte der Flüssigkeitsmischung (Cahnsche Benetzung), die auftritt, weil dort eine der Grenzflächenspannungen verschwindet,
- und Benetzung weiter entfernt von kritischen Punkten, die auftritt, wenn eine der Grenzflächenspannungen viel größer wird als die anderen beiden.

Die Übergänge zur Cahnschen Benetzung sind kritisch. Wir haben das Grenzflächenpotential $\omega(l)$ in der Nähe kritischer Benetzungsübergänge im Rahmen einer Näherung unabhängiger Grenzflächen berechnet und daraus den kritischen Exponenten des Kontaktwinkels γ und die Rate a_l , mit der die Filmdicke anwächst, abgeleitet. Fast im gesamten Parameterraum ist

$$\omega(l) \approx Ae^{-\lambda_1 l} + Be^{-2\lambda_1 l} \quad ,$$

wobei λ_1 der Exponent ist, mit dem Auslenkungen der Dichten in die Volumendichten abfallen. Daraus folgt, dass $\gamma = 2$ ist und $a_l = 1/\lambda_1$. Bei Parametersätzen mit $J \simeq 2K \simeq 2C$ oder $K \simeq 2J \simeq 2C$ divergieren γ und a_l .

Die Übergänge zu der zweiten Art von Benetzung sind erster Ordnung.

1. Benetzung in dreikomponentigen Flüssigkeitsmischungen

2. Benetzung in amphiphilen Flüssigkeiten

2.1. Amphiphile

Öl und Wasser mischen sich nicht. Zumindest nicht bei der Temperatur, bei der man die alltägliche Erfahrung macht, wenn man eine Salatsauce anrührt. Die Wasserstoffbrückenbindungen im Wasser sind so stark, dass es sich nicht lohnt, sie aufzubrechen, um die unpolaren Moleküle des Öls unterzumischen. Es reicht allerdings ein wenig Eigelb, um Öl und Wasser in einer Mayonnaise zu verbinden, und ein wenig Spülmittel, um die Schale, in der man das "Experiment" durchgeführt hat, hinterher wieder zu reinigen. Man macht sich Moleküle zunutze, die sich an der Wasser-Öl Grenzfläche anlagern und die Grenzflächenspannung senken, so dass Öl und Wasser sich mischen lassen.

Eine Gruppe solcher Moleküle sind die *Tenside*, die in Wasch- und Spülmitteln verwendet werden. Tenside bestehen aus einer polaren Kopfgruppe (wie z. B. $-\text{COO}^-$, $-\text{OSO}_3^-$ oder $-\text{SO}_3^-$), die *hydrophil*, d. h. wasseranziehend, ist, und einem unpolaren Kohlenwasserstoffrest, der *hydrophob*, d. h. wasserabstoßend, ist. Eine andere Gruppe sind die *Lipide*, das Grundelement der biologischen Membran, aus dem Zellhäute, Membranen von Zellorganellen und Transportbehälter in der Zelle bestehen. Lipide sind aus Fettsäuren aufgebaut, die an Alkohole gebunden sind, und entweder einem Phosphorsäurerest (*Phospholipide*) oder einem Mono- bzw. Oligosacharidrest (*Glycolipide*). Die Alkylketten der Fettsäuren sind polar und der Phosphorsäure- bzw. Kohlenhydratrest ist unpolar.

2. Benetzung in amphiphilen Flüssigkeiten

Moleküle wie Tenside und Lipide, die aus polaren und unpolaren Teilen bestehen, bezeichnet man als *Amphiphile*¹ oder *Surfactants*². Löst man Amphiphile in einem Gemisch aus Öl und Wasser, so ist ihre Energie am niedrigsten, wenn sie Grenzflächen finden oder erzeugen, an denen sie sich anlagern können. Diese Grenzflächen wechselwirken dann miteinander und formieren das Öl und das Wasser in vielfältigen Strukturen³.

Abbildung 2.1 (b) zeigt einige der Strukturen, die man in ternären Mischungen aus Wasser, Öl und Amphiphilen findet. Ein einfaches Aggregat, das bei geringen Amphiphilkonzentrationen auftritt, ist die *Mizelle*, in deren Inneren die ölartigen Schwänze durch die polaren Köpfe vom umgebenden Wasser abgeschirmt werden. Die Größe der Mizelle hängt von der Ölkonzentration ab. Im Extremfall, der binären Mischung, in der kein Öl vorhanden ist (Abb. 2.1 (a)), ist ihr Radius durch die Länge des Amphiphils bestimmt und beträgt einige Nanometer. Ist die Rolle von Öl und Wasser vertauscht, so findet man *invertierte Mizellen*.

Wenn sich Amphiphile anlagern, senkt sich zwar die Grenzflächenspannung der Wasser-Öl Grenzfläche und es erhöht auch die Entropie des Systems, wenn Tröpfchen der einen Flüssigkeit in der anderen dispergiert werden, aber es kostet Entropie, die räumliche Verteilung der Amphiphile auf die Grenzfläche einzuschränken. Welche Strukturen man in einem Gemisch findet, hängt von der Entropiebilanz ab.

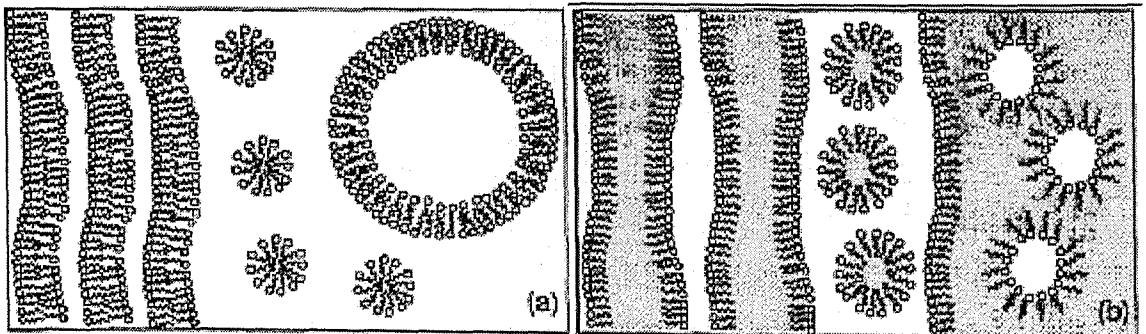


Abbildung 2.1.: Beispiele zur Strukturbildung (63): (a) Doppelschichten, Mizellen und Vesikel in binären Gemischen (Wasser und Amphiphil) und (b) lamellare Schichtung, ölfüllte Mizellen und invertierte Mizellen in ternären Gemischen.

¹von griech. "beide liebend"

²von engl. surface acting agents = grenzflächenaktive Substanzen

³Diese Einführung orientiert sich an Ref. (28) und Ref. (55)

Am deutlichsten drückt sich die Tendenz des Amphiphils, Strukturen zu bilden, in den lyotropen Phasen aus, die bei hohen Konzentrationen entstehen (siehe Abb. 2.2): der kubischen Phase, in der Mizellen in einem kubischen Gitter gepackt sind, der hexagonalen Phase, in der lange, zylindrische Mizellen eng gepackt angeordnet sind wie Honigwaben, und der *lamellaren* Phase, einer Anordnung von parallelen Schichten.

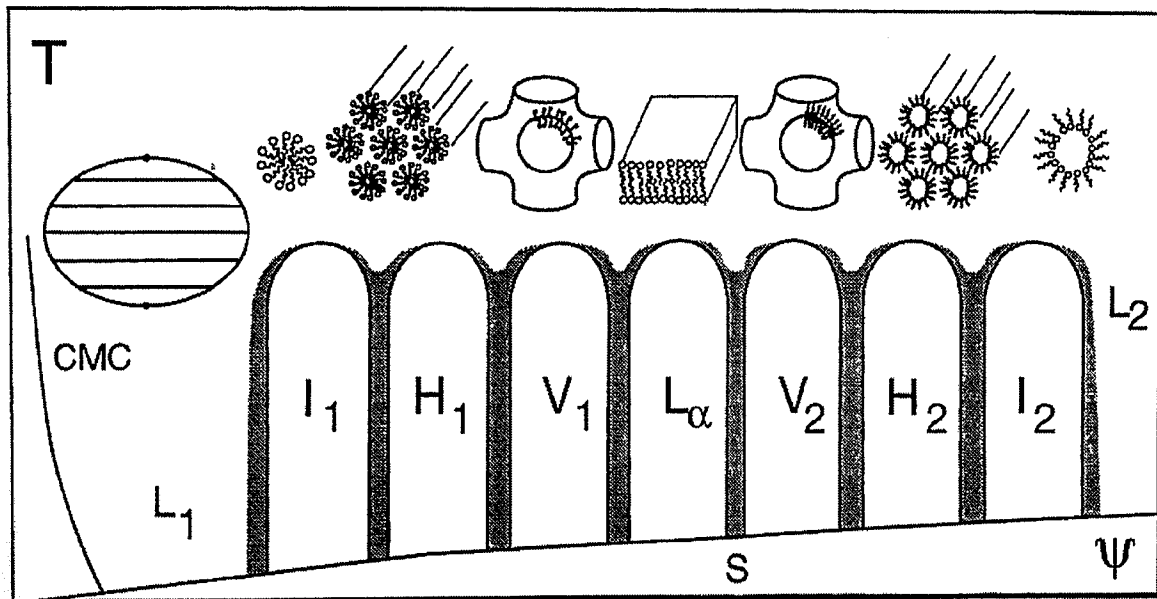


Abbildung 2.2.: Generisches Phasendiagramm des binären, amphiphilen Gemisches in Abhängigkeit der Temperatur T und der Amphiphilkonzentration ψ : Bei hohen Temperaturen gibt es keine geordneten Phasen, bei tiefen Temperaturen liegt für alle ψ ein hydratisierter Kristall (S) vor. Dazwischen durchläuft das System mit steigendem ψ zuerst eine Phase, in der einzelne Amphiphile gelöst sind, geht dann bei der kritischen Mizellbildungskonzentration CMC in die mizellar ungeordnete Phase (L_1) über, dann in die mizellar geordnete, kubische Phase (I_1), die hexagonale Phase (H_1), diverse bikontinuierliche Phasen, und schließlich die lamellare Phase. Die anschließenden invertierten Phasen findet man in binären Systemen nur selten, wenn die Länge der Ölschwänze gerade mit der Geometrie kommensurabel ist. Die grauen Flächen sind Koexistenzgebiete (aus Ref. (63)).

Wenn nicht genügend Amphiphil im System ist, um eine geordnete Phase zu bilden, aber doch genug, um Öl und Wasser zu mischen, dann entsteht eine flüssige Phase, in der sich die ordnende Eigenschaft der Amphiphile nur noch auf einer kurzen Längenskala bemerkbar macht, die *Mikroemulsion*. Der Begriff ist über die makroskopischen Eigenschaften definiert als "ein System aus Wasser, Öl und Amphiphil, das eine einzelne, flüssige Phase ist, optisch isotrop und thermodynamisch stabil"

2. Benetzung in amphiphilen Flüssigkeiten

(55). (Die thermodynamische Stabilität unterscheidet die Mikroemulsion wesentlich von der Emulsion aus Wasser und Öl ohne Zusätze, die man durch mechanische Bearbeitung erhält. Wenn man zum Beispiel Milch homogenisiert, um zu verhindern, dass das Fett ausfällt, verkleinert man die Fetttropfchen, indem man die Milch unter hohem Druck gegen eine Oberfläche spritzt. Es dauert nun zwar länger, bis die Tropfchen wieder koagulieren und ausfallen, aber das System ist nicht thermodynamisch stabil.) Auf mikroskopischer Skala kann eine Mikroemulsion eine "Lösung" von Mizellen sein oder eine ungeordnete Ansammlung von Amphiphilschichten, die Öl- und Wasserregionen voneinander trennen. Wenn Öl- und Wasseranteil etwa gleich groß sind, dann erstrecken sich beide Flüssigkeiten durch das gesamte System in einer *bikontinuierlichen* Anordnung.

Auch unter den geordneten Phasen gibt es bikontinuierliche Strukturen aus zwei ineinander raumfüllend verschlungenen "Röhrensystemen", deren Grundstruktur sich wie in einem Kristall wiederholt. Für gleiche Öl- und Wasseranteile spannt die Amphiphilschicht, die die beiden Regionen voneinander trennt, eine Minimalfläche auf. Eine ausführliche Untersuchung dieser Phasen findet man in Ref. (63). Dieselben Strukturen bilden sich in binären Mischungen, nur dass hier anstelle der Amphiphilmonoschicht eine Amphiphildoppelschicht tritt, die anstelle des Öl- und des Wasserbereiches zwei Wasserbereiche voneinander trennt.

In einer Mikroemulsion gibt es eine große Anzahl interner Grenzflächen, die nur entstehen können, weil die Spannung einer dicht mit Amphiphilen bepackten Öl-Wasser Grenzfläche wesentlich geringer ist ($\sim 1 \text{ mN/m}^{-1}$), als die einer reinen Öl-Wasser Grenzfläche ($\sim 50 \text{ mN/m}^{-1}$). Diese Eigenschaft ist es vorwiegend, die Amphiphile technologisch interessant macht.

2.1.1. Technische Anwendungen von Amphiphilen

In den traditionellen Einsatzgebieten von Amphiphilen nutzt man im wesentlichen ihre Eigenschaft, polare und unpolare Stoffe zu mischen. Ihre Einsatzmöglichkeit als strukturgebendes Medium wird erst in jüngerer Zeit untersucht. Die meisten *Reinigungsvorgänge* basieren darauf, dass unpolare Stoffe in Wasser durch Zugabe von Tensiden ausgelöst werden. In der *Lebensmitteltechnologie* und bei der Herstellung von *Kosmetika* setzt man Amphiphile als Emulgatoren ein, z. B. zur Stabilisierung von Saucen, Margarine oder Milchprodukten sowie Hautcremes oder Shampoos. Bei der tertiären *Erdölgewinnung* verwendet man Amphiphile um Öl aus porösem

Gestein auszuspülen, indem man mit Tensiden versetztes Wasser durch die Lagerstätten pumpt. In diesem Zusammenhang ist die Frage nach der Benetzung von Festkörperoberflächen durch Emulsionen wichtig.

Eine neuere Entwicklung ist, Mikroemulsionen als Umgebung für chemische Reaktionen zu nutzen. Mikroemulsionen sind universelle Lösungsmittel — in den Wasserbereichen lassen sich polare Substanzen lösen, in den Ölbereichen unpolare Substanzen und entlang der Grenzflächen amphiphile Substanzen, so dass man Materialien sehr unterschiedlicher Polarität zur Reaktion eng zusammenführen kann. „Tröpfchen-Mikroemulsionen“ sind optisch klar, deshalb kann man die Reaktionen gut beobachten. Die Gesamtfläche der Grenzflächen ist sehr groß, so dass es viel Platz für Reaktionen gibt. Und man kann ausnutzen, dass die Größe und Form von Kompartimenten, die sich in Mikroemulsionen bilden, wohldefiniert von den chemischen Rahmenbedingungen wie Temperatur, Konzentration, Druck und Länge der Amphiphile abhängen. Es ist möglich, Mizellen, Vesikel oder geschlossene Strukturen in geordneten Phasen als *Mikroreaktoren* zu verwenden, z. B. um Kristalle oder Polymere einheitlicher Größe herzustellen. Rees und Robinson (55) beschreiben diverse Experimente an Enzymen, die in Tröpfchen in Mikroemulsionen gelöst werden. Wegen der Möglichkeit sowohl wasserunlösliche Substanzen wie Fette oder Steroide, als auch wasserlösliche Substanzen wie Ethanol dicht an die Enzyme heranzubringen, bieten Mikroemulsionen ein neues Medium, um ihre Funktionsweise zu studieren. Beck und Mitarbeiter (3) haben die hexagonale Anordnung zylindrischer Mizellen als Maske für den Aufbau eines amorphen Siliziumnetzwerks verwendet. Sie vermischten ionische Amphiphile mit einer Siliziumoxid-Quelle, härteten das Gemisch durch Erhitzen aus, wuschen danach das Amphiphil mit Wasser aus und kalzinieren die übrigbleibende Struktur zu einem Abdruck der hexagonalen Phase, der sich als molekulares Sieb verwenden lässt. Die Poren im Sieb ließen sich durch Wahl der Amphiphillänge zwischen 15 Å und 100 Å einstellen.

In Anlehnung an biologische Systeme werden künstliche Phospholipidvesikel (Liposome) in der nicht-invasiven Medizin verwendet, um Wirkstoffe durch die intakte Haut zu transportieren. Wenn Lipide, die stark gekrümmte Membranen erzeugen, mit üblichen Lipiden gemischt werden, entstehen Vesikel (*Transferosome*), die sehr flexibel sind, so dass sie durch Poren hindurchschlüpfen können, deren Durchmesser viel kleiner ist als ihr eigener (12). Kinetik, Effizienz und Tiefe des Transports hängen von der Zusammensetzung der Membran und der eingeschlossenen „Last“ ab. Man hofft, in der Zukunft spezielle Membranen zuschneiden zu können, die Wirkstoffe gezielt zu Tumoren oder kranken Organen tragen. Festere Liposome werden in der

2. Benetzung in amphiphilen Flüssigkeiten

Medizin bereits als Wirkstoffdepots genutzt, um zum Beispiel Hormone oder Corticosteroide über längere Zeit hinweg an den Körper abzugeben, oder als Markierung in Diagnoseverfahren (39).

In diesem Kapitel betrachten wir das Benetzungsverhalten binärer Gemische an der Grenzfläche zur Luft bei Amphiphilstärken und -konzentrationen, für die die amphiphilreiche Phase eine Mikroemulsion ist. Für Mikroemulsionen können wir die zuvor beschriebenen numerischen Methoden weiterverwenden, weil höchstens an der Grenzfläche räumliche Strukturen in den Dichten auftauchen werden, während die Volumenphasen weiterhin durch konstante Dichten beschreibbar sind. Möchte man die geordneten Phasen berücksichtigen, so ist es nicht mehr möglich, die Dichten durch eine volle numerische Minimierung zu finden, sondern man muss unter Vorannahmen über die Struktur einen Ansatz machen. Wir untersuchen im dritten Kapitel eine Grenzfläche zwischen zwei geordneten Phasen.

2.2. Experiment zur Benetzung in Wasser–Amphiphil Gemischen

Den Anstoss zu dieser Arbeit gab ein Experiment an einem Wasser–Amphiphil Gemisch (34). Kahlweit und Busse untersuchten den Kontaktwinkel eines Tropfens amphiphilreicher Phase an der Grenzfläche zwischen amphiphilarer Phase und Luft in Abhängigkeit der Temperatur und der Länge der hydrophilen Köpfe der Amphiphile.

Sie verwendeten *n*-Alkyl Polyglykoether, die kurz als C_iE_j notiert werden, wobei i die Anzahl der Kohlenstoffatome im hydrophoben Schwanz ist und j die Anzahl der Ethylenoxidgruppen $O(CH_2)_2$ im hydrophilen Kopf. Die Mischungen wurden in eine optische Quarzkuvette eingefüllt, in einem Wasserbad temperiert und durch ein Lichtmikroskop beobachtet.

Jedes binäre Gemisch zeigt für tiefe Temperaturen eine Mischungslücke mit einem oberen kritischen Punkt. Im Falle von Wasser– C_iE_j Gemischen liegt der kritische Punkt wegen der anziehenden Kräfte zwischen Wasser und hydrophilen Kopfgruppen sehr niedrig, im allgemeinen unterhalb der Schmelztemperatur. Mit steigender Temperatur öffnet sich aber eine zweite Mischungslücke, weil die hydrophile Wechselwirkung nachläßt. Bei sehr hohen Temperaturen überwiegt dann entgültig die Entropie und die obere Mischungslücke schließt sich wieder. Die Lage der beiden kritischen Punkte der oberen Mischungslücke hängt vom Wettbewerb der hydrophilen und hy-

2.2. Experiment zur Benetzung in Wasser-Amphiphil Gemischen

drophoben Wechselwirkungen zwischen Amphiphil und Wasser ab. Mit wachsendem i schiebt sich die Lücke zu niedrigen Temperaturen und kann auch mit der unteren Mischungslücke verschmelzen, mit wachsendem j steigt sie zu hohen Temperaturen, überschreitet die Siedetemperatur oder verschwindet vollständig. Das Experiment wurde an der oberen Mischungslücke durchgeführt. Wenn man bei gegebener Temperatur die Anzahl hydrophiler Gruppen j erhöht, hebt man den unteren kritischen Punkt der oberen Mischungslücke an und verringert so effektiv den Abstand zu ihm. Damit sinkt die Grenzflächenspannung $\sigma_{M,W}$ zwischen der amphiphilreichen Phase (M) und der amphiphilarmen Phase (W).

Die Differenz der anderen beiden Grenzflächenspannungen $\Delta\sigma = \sigma_{M,L} - \sigma_{W,L}$ bleibt dagegen nahezu unverändert und sehr klein, unabhängig davon, wie weit man vom kritischen Punkt entfernt ist, weil die Amphiphile sich an beiden Grenzflächen so anlagern, dass ihre hydrophoben Schwänze in die Luft ragen. Die beiden Grenzflächen sind nahezu identisch, obwohl die Volumenphasen deutlich unterschiedlich sind. Hier gilt also der Zusammenhang zwischen $\Delta\sigma$ und Dichtedifferenz im Volumen nicht mehr, den wir in Abschnitt 1.2.2 zur Herleitung des Cahn-Arguments verwendet hatten. Trotzdem findet man einen Benetzungsübergang.

Abb.2.3 zeigt die Veränderung des Tropfens mit wachsender Länge des hydrophilen Kopfes. (Die Fotografien, die im Experiment aufgenommen wurden, sind in Ref. (34) nicht abgedruckt, sondern Zeichnungen, um die Klarheit der Wiedergabe zu erhöhen.) Die Bilder sind für wachsende j von unten nach oben angeordnet. Der amphiphilreiche Tropfen senkt sich in das Wasser hinein, bis er sich schließlich von der Wasser-Luft Grenzfläche ablöst. Es findet also ein Benetzungsübergang statt, aber einer, der auf den ersten Blick der Intuition widerspricht. Würde man nicht erwarten, dass der Tropfen sich zum Film ausbreitet, weil die Amphiphile an der Wasser-Luft Grenzfläche günstiger liegen als im Wasser?

Die Autoren haben den gleichen Versuch bei festem j und variierender Temperatur durchgeführt. Der Tropfen $C_8E_2 - H_2O$, der im ersten Versuch unterhalb der Wasser-Luft Grenzfläche hing, hob sich mit wachsender Temperatur in die Grenzfläche hinein. Das deutet darauf hin, dass am oberen kritischen Punkt die umgekehrte Benetzung, die der Wasser-Luft Grenzfläche durch einen amphiphilreichen Film, stattfindet. Allerdings lässt sie sich nicht beobachten, weil der kritische Punkt oberhalb der Siedetemperatur liegt.

2. Benetzung in amphiphilen Flüssigkeiten

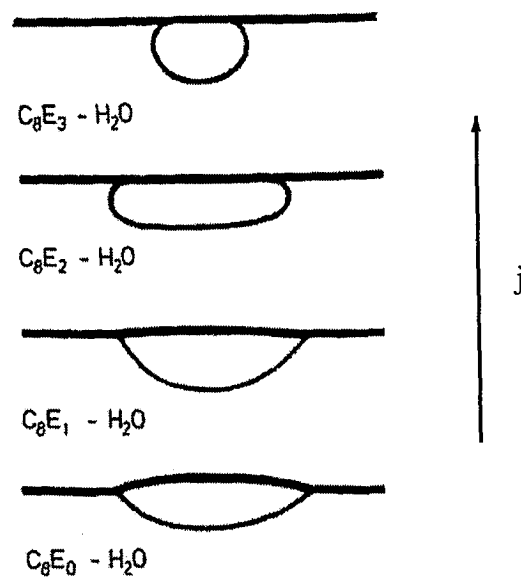


Abbildung 2.3.: Experiment zur Benetzung in Amphiphil-Wasser Gemischen (34): Ein Tropfen amphiphilreicher Phase an der Grenzfläche zwischen amphiphilarmer Phase und Luft. Von unten nach oben wird die hydrophile Gruppe der Amphiphile länger, der Tropfen senkt sich in die amphiphilarme Phase hinein.

2.3. Theoretische Modellierung amphiphiler Flüssigkeitsmischungen

2.3.1. Ginzburg–Landau Modelle für Mischungen aus Wasser, Öl und Amphiphil

Flüssigkeitsmischungen mit amphiphilen Komponenten sind in vielfältigen mikroskopischen Theorien untersucht worden, aus denen eine große Zahl an Phasendiagrammen hervorgegangen ist. Ref. (26) gibt einen Überblick über diese Theorien. Ginzburg–Landau Modelle ignorieren die speziellen Eigenschaften der mikroskopischen Wechselwirkungen und betrachten universellere thermodynamische Eigenschaften. Ihnen liegt der Gedanke zugrunde, dass die Freie Energie analytisch in einem mesoskopischen, über die mikroskopischen Freiheitsgrade gemittelten Ordnungsparameter ist, und dass man ihre Entwicklung im Ordnungsparameter in der Nähe eines Phasenübergangs zweiter Ordnung nach wenigen Ordnungen abbrechen kann, weil er dort klein ist. Häufig wird nicht der vollständige Weg der Herleitung aus der mikroskopischen Theorie beschritten, sondern ein Energiefunktional aufgrund von Symmetrieüberlegungen konstruiert.

In der Einleitung hatten wir erwähnt, dass binäre Flüssigkeitsmischungen häufig mit Ising–Magneten identifiziert werden. Interpretieren wir nun das Ginzburg–Landau Modell, das man als Kontinuumsversion des Ising–Modells erhält, als Beschreibung einer Mischung aus Wasser und Öl:

$$F[\Phi(\vec{x})] = \int d^3x \{g_0(\nabla\Phi)^2 + f(\Phi) - \mu\Phi\} \quad (2.1)$$

mit $f(\Phi) = p\Phi^2 + s\Phi^4$. Der Ordnungsparameter des Mischungsübergangs ist die lokale Dichtedifferenz zwischen Öl und Wasser $\Phi(\vec{x})$, die am Übergang verschwindet. s, g_0 sind positiv, damit das System thermodynamisch stabil ist. (Der Term dritter Ordnung in der Entwicklung ist Null, weil wir Systeme betrachten, die symmetrisch unter Austausch von Wasser und Öl sind.) Der Phasenübergang zwischen der homogenen Mischung und der Koexistenz zweier Phasen findet statt, wenn p sein Vorzeichen wechselt (bei chemischem Potential $\mu = 0$), deshalb wird p mit der Temperaturdifferenz zum Phasenübergang $T - T_C$ identifiziert.

Obwohl das Funktional recht einfach ist, ist es nicht möglich, die volle Zustandssumme auszurechnen. Für die meisten Größen, die man aus dem Modell berechnen möchte, wendet man deshalb Molekularfeldnäherung an. Eine interessante Größe ist

2. Benetzung in amphiphilen Flüssigkeiten

die Zweipunkt-Dichtekorrelationsfunktion $\langle \Phi(\vec{r}_1)\Phi(\vec{r}_2) \rangle = G(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = G(r)$, aus der man Aufschluss über die räumliche Struktur der Mischung erhält, bzw. ihre Fouriertransformierte $G(k)$, die Streufunktion. Um sie zu berechnen ist es allerdings nötig, über Molekularfeldnäherung hinauszugehen. In Gaußscher Näherung, d. h. indem man die Freie Energie bis zu zweiter Ordnung in räumlichen Variationen des Ordnungsparameters entwickelt⁴, findet man

$$G(k) = \frac{1}{g_0 k^2 + p} \quad , \quad G(r) = \frac{e^{-r/\xi}}{4\pi g_0 r} \quad , \quad (2.2)$$

mit der Korrelationslänge $\xi = \sqrt{g_0/p}$.

Wenn man nun auf ähnliche Weise ein Funktional für eine Mischung aus Wasser, Öl und Amphiphil konstruieren möchte, stellt sich zuerst die Frage, welche Größe ein geeigneter Ordnungsparameter ist. Die einfachste Wahl ist, wieder die Dichtedifferenz zwischen Öl und Wasser zu nehmen, und die zusätzlichen amphiphilen Freiheitsgrade in den Parametern zu korporieren. Die Orte der Amphiphile sind dann auf die $(\Phi = 0)$ -Isofläche beschränkt. Das Freie Energie-Funktional des Ising-Modells lässt sich allerdings nicht wiederverwenden, weil die Dichtekorrelationen (Glg. 2.2) exponentiell zerfallen, so dass keine geordneten Phasen entstehen. Außerdem sagt es vorher, dass die Mischphase immer die Öl-Wasser Grenzfläche benetzt. Diese Vorhersage ist anschaulich verständlich, wenn man für ein Ordnungsparameterfeld $\Phi(z)$, das nur in einer Raumrichtung variiert, die Euler-Lagrange Gleichung, die sich in Molekularfeldnäherung aus der Bedingung $\delta F/\delta \Phi = 0$ ergibt

$$2g_0 \Delta \Phi(z) - f'(\Phi(z)) + \mu = 0 \quad , \quad (2.3)$$

mit der Bewegungsgleichung eines Teilchens der Masse $2g_0$ im Potential $-f + \mu\Phi$ vergleicht. Zur Zeit z ist das Teilchen am Ort $\Phi(z)$. Wenn wir Benetzung betrachten wollen, muss das System in Dreiphasenkoexistenz sein, das heißt, es muss drei gleich tiefe Minima bei $\Phi_1 < \Phi_2 < \Phi_3$ geben. Das geschieht, wenn $\mu = 0$ ist, was im Analogon des Teilchens im Potential bedeutet, dass ein Teilchen der Energie 0 sich in einem Potential mit drei gleich hohen Barrieren bewegt. Die Lageenergie auf der Spitze jeder Barriere ist 0. Das Grenzflächenprofil zu berechnen, das sich von der ölreichen Phase zur wasserreichen Phase erstreckt, ist nun äquivalent dazu, die Trajektorie eines Teilchens zu berechnen, die bei $z \rightarrow -\infty$ auf der Barriere bei Φ_1 beginnt und bei $z \rightarrow \infty$ auf der Barriere bei Φ_3 endet. Das Teilchen wird einen un-

⁴Die Vorgehensweise ist im Anhang A.2, in dem die Stabilität des Zwei-Ordnungsparameter-Modells untersucht wird, im Detail ausgeführt.

2.3. Theoretische Modellierung amphiphiler Flüssigkeitsmischungen

endlichen Zeitraum auf der mittleren Barriere zubringen, was gleichbedeutend damit ist, dass ein unendlich dicker Film der Mischphase an der Grenzfläche liegt.

Teubner und Strey (68) führten ein Energiefunktional ein, das eine Mikroemulsionsphase, also eine mesoskopisch strukturierte, aber makroskopisch ungeordnete Phase, modelliert, deren Streufunktion ein Maximum bei endlichem Wellenvektor hat, so wie man es in Neutronenstreuungsexperimenten an amphiphilen Gemischen beobachtet:

$$F_{me}[\Phi] = \int d^3x \{c(\Delta\Phi)^2 + g_0(\nabla\Phi)^2 + r\Phi^2\} \quad (2.4)$$

mit $g_0 < 0$, damit Grenzflächen erzeugt werden, und $r, c > 0$, damit das System stabil ist. Das Modell ist Gaußsch, deshalb lässt sich die Streufunktion exakt berechnen:

$$G_{me}(k) = \frac{1}{ck^4 + g_0k^2 + r} \quad (2.5)$$

g_0 lässt sich als Stärke des Amphiphils interpretieren, je stärker g_0 negativ ist, desto mehr Grenzfläche wird gebildet. Für $g_0 > \sqrt{4cr}$ fällt die Korrelationsfunktion im Ortsraum rein exponentiell ab. Bei kleineren g_0 gibt es einen oszillierenden Beitrag. Die Linie $g_0 = \sqrt{4cr} =: g_{do}$, die diese Regionen im Parameterraum voneinander trennt, heißt *Unordnungslinie*, weil die Mischphase oberhalb ihrer keinerlei Struktur mehr hat. Für $g_0 < 0$ verschiebt sich das Maximum der Streufunktion zu endlichem Wellenvektor, die Korrelationsfunktion ist von Oszillationen dominiert. Die Linie bei $g_0 = 0$ heißt *Lifshitzlinie*. Bei $g_0 = -\sqrt{4cr}$ divergiert die Streufunktion bei endlichem Wellenvektor; das zeigt den Übergang zur lamellaren Phase an. Das Modell kann aufgrund seiner Gaußschen Natur keine geordneten Phasen beschreiben und verliert bei $g_0 = -\sqrt{4cr}$ seine Gültigkeit. Deshalb führten Gompper und Schick (27) ein Φ^6 -Modell ein, das sowohl die Mikroemulsion als auch die geordneten Phasen enthält:

$$F[\Phi] = \int d^3x [c(\Delta\Phi)^2 + g(\Phi)(\nabla\Phi)^2 + f(\Phi)] \quad (2.6)$$

mit

$$f(\Phi) = (\Phi + 1)^2(\Phi - 1)^2(\Phi^2 + f_0) \quad , \quad g(\Phi) = g_0 + g_2\Phi^2 \quad (2.7)$$

Die Eigenschaften der Volumenphasen dieses Modells sind in Ref.(26) und Ref.(63) zusammengefasst.

2. Benetzung in amphiphilen Flüssigkeiten

Benetzung im Φ^6 -Modell

Die Grenzflächenprofile zwischen ungeordneten Phasen lassen sich im Φ^6 -Modell analytisch berechnen, wenn man $f(\Phi)$ stückweise parabolisch nähert durch

$$f(\Phi) = \begin{cases} \omega_o(\Phi - \Phi_o)^2 & : \Phi \leq \Phi_{o,o} \\ \omega_m \Phi^2 & : \Phi_{o,o} < \Phi < \Phi_{o,w} \\ \omega_w(\Phi - \Phi_w)^2 & : \Phi_{o,w} \leq \Phi \end{cases} \quad (2.8)$$

wobei $\Phi_{o,o}$ und $\Phi_{o,w}$ so gewählt werden, dass f stetig ist. Das effektive Grenzflächenpotential ergibt sich daraus in der Näherung für große Filmdicken als (27)

$$\omega(l) = C_1 e^{-l/\xi} \cos(kl) \quad . \quad (2.9)$$

ξ^{-1} ist die Länge und k ist der Wellenvektor der Volumenkorrelationsfunktion. Die Oszillationen des Grenzflächenpotentials reflektieren also die Struktur der Volumenphase, obwohl das System grenzflächenaktive Substanzen enthält. Das ist einsichtig, weil die Grenzflächenenergie immer dann groß ist, wenn die Profile schlecht aneinanderpassen, und klein, wenn sie gut aneinanderpassen. Solange $k > 0$ ist, gibt es deshalb ein Minimum bei endlichem l und keine Benetzung. Nähert man sich der Unordnungslinie, so verschiebt sich das Minimum stetig nach außen, und die Filmdicke divergiert wie $l \sim (g_{do} - g_0)^{-1/2}$. Die Mikroemulsionsphase benetzt die Grenzfläche nicht, die ungeordnete Phase benetzt sie. Berücksichtigt man allerdings van der Waals-Wechselwirkungen, dann wechselt die Ordnung des Übergangs zu erster Ordnung, und er findet bereits auf der Mikroemulsionsseite der Unordnungslinie statt. Diese Beobachtung wird durch Experimente belegt. Schubert und Strey (62) haben den Zusammenhang zwischen Streuverhalten und Benetzungseigenschaften an Mischungen aus Amphiphilen, Oktan und Wasser untersucht. Sie fanden Benetzungsübergänge in der Nähe der Lifshitzlinie, also weit innerhalb des Mikroemulsionsregimes.

Gompper und Hennes (26) haben das Benetzungsverhalten im Φ^6 -Modell in der Nähe kritischer Endpunkte untersucht und stark nicht-monotones Verhalten des Kontaktwinkels gefunden. Wenn man sich einem kritischen Endpunkt nähert, an dem entweder die Wasser- und die Mikroemulsionsphase, oder die Öl- und die Mikroemulsionsphase identisch werden, dann findet ein Cahn'scher Benetzungsübergang statt, wie in ungeordneten Flüssigkeiten auch. Allerdings wächst der Kontaktwinkel zunächst, bevor er gegen Null geht, und es ist sogar möglich, dass erst das umgekehrte Benetzungsverhalten auftritt, bevor die Cahn'sche Benetzung einsetzt. Das komplizierte

2.3. Theoretische Modellierung amphiphiler Flüssigkeitsmischungen

Verhalten rührt vom Wettbewerb der Strukturbildung auf unterschiedlichen Längenskalen her.

Wir gehen in dieser Arbeit ab von der Öl/Wasser Symmetrie und betrachten allgemeine Gemische, in denen ein einzelner Ordnungsparameter nicht mehr ausreicht. Dadurch wird das Modell zwar komplizierter, aber Benetzungseigenschaften gehen natürlicher daraus hervor, weil keine Strukturierung mehr notwendig ist, um Benetzungsübergänge zu erzeugen.

2.3.2. Zwei-Ordnungsparameter-Modell

Amphiphile in einem Wasser-Amphiphil-Luft System haben zwei Möglichkeiten, ungünstige Kontakte der Ölschwänze mit dem Wasser zu minimieren. Entweder sie lagern sich an der Wasser-Luft Grenzfläche an, oder sie richten die Schwänze im Wasser zueinander, um sie durch die Köpfe abzuschirmen (siehe Abb. 2.4).

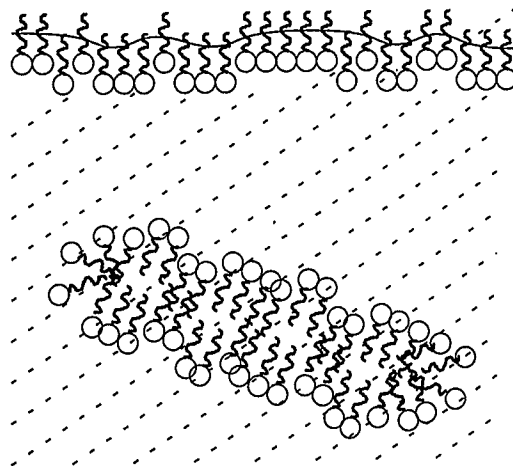


Abbildung 2.4.: Günstige Anordnungen der Amphiphile in einem Wasser-Amphiphil-Luft Gemisch.

Deshalb nehmen wir zu den paarweisen Wechselwirkungen des BEG-Modells Mehrpunktwechselwirkungen hinzu. Eine Dreipunktwechselwirkung, die die Konstellation Wasser-Amphiphil-Luft begünstigt (mit der Stärke L_1), und eine Vierpunktwechselwirkung, die die Konstellation Wasser-Amphiphil-Amphiphil-Wasser begünstigt

2. Benetzung in amphiphilen Flüssigkeiten

(mit der Stärke L_4):

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{\alpha} \sum_i \mu^{\alpha} P_i^{\alpha} - \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\langle i, j \rangle} E^{\alpha \beta} P_i^{\alpha} P_j^{\beta} \\
 & - \sum_{\langle i, j, k \rangle} 2L_1 P_i^L P_j^A P_k^W - \sum_{\langle i, j, k, l \rangle} L_4 P_i^W P_j^A P_k^A P_l^W .
 \end{aligned} \quad (2.10)$$

In Molekularfeldnäherung, nach Übergang ins Kontinuum und mit

$$\begin{aligned}
 \psi_i &:= \langle P_i^A \rangle , \\
 \rho_i &:= \langle P_i^W \rangle , \\
 1 - \psi_i - \rho_i &= \langle P_i^L \rangle ,
 \end{aligned} \quad (2.11)$$

erhält man daraus folgende Freie Energie (die vollständige Herleitung ist im Anhang A.1 aufgeführt):

$$\begin{aligned}
 F = \int dx^3 \Big\{ & -\mu_{\psi} \psi - \mu_{\rho} \rho - J \left(d\psi^2 - \frac{1}{2} (\nabla \psi)^2 \right) - K \left(d\rho^2 - \frac{1}{2} (\nabla \rho)^2 \right) \\
 & - (C + 2L_1) (2d\psi\rho - \nabla\psi\nabla\rho) \\
 & + 2L_1 \left[d(\psi^2\rho + \rho^2\psi) - \frac{1}{2}\rho \left((\nabla\psi)^2 - \frac{1}{12}(\Delta\psi)^2 \right) - 2\psi \left((\nabla\rho)^2 - \frac{1}{3}(\Delta\rho)^2 \right) \right. \\
 & \left. - \nabla\psi\nabla\rho \left(\rho + \frac{5}{2}\psi \right) \right] \\
 & - L_4 \left[d\psi^2\rho^2 - \frac{1}{2}\rho^2 \left((\nabla\psi)^2 - \frac{1}{12}(\Delta\psi)^2 \right) - \frac{9}{2}\psi^2 \left((\nabla\rho)^2 - \frac{3}{4}(\Delta\rho)^2 \right) \right. \\
 & \left. - 5\psi\rho\nabla\psi\nabla\rho \right] \\
 & \left. + T \left(\frac{\psi}{L_A} \ln \frac{\psi}{L_A} + \rho \ln \rho + (1 - \psi - \rho) \ln(1 - \psi - \rho) \right) \right\} .
 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Zu L_1 und L_4 ist noch ein Parameter hinzugekommen, die "Länge" der Amphiphile L_A . Da die Amphiphile länglich ausgedehnt sind, reduziert sich die Anzahl der Möglichkeiten, sie mit Wasser und Luft zu vertauschen, deshalb verringert sich die Mischungsentropie in ψ .

2.4. Ergebnisse

2.4.1. Volumenphasendiagramme

Wir betrachten zunächst die Lösungen konstanter Dichte, die die Freie Energie

$$\begin{aligned}
 F_{Vol.}/V = & -\mu_\psi\psi - \mu_\rho\rho + d \left[-Jd\psi^2 - Kd\rho^2 - (C + 2L_1)d\psi\rho \right. \\
 & \left. + 2L_1d(\psi^2\rho + \rho^2\psi) - L_4d\psi^2\rho^2 \right] \\
 & + T \left(\frac{\psi}{L_A} \ln \frac{\psi}{L_A} + \rho \ln \rho + (1 - \psi - \rho) \ln(1 - \psi - \rho) \right)
 \end{aligned} \quad (2.13)$$

minimieren. Wachsende Amphiphillänge L_A verringert den Vorfaktor vor dem Mischungsentropieterm der Amphiphile in Glg. 2.14. Bildlich gesprochen verringert sich damit die "Temperatur" der Amphiphile, und die Kopplung der Amphiphile untereinander, J , wirkt stärker. Abb. 2.5 (links) zeigt Ergebnisse einer Rechnung. Das Dreiphasengebiet öffnet sich für wachsendes L_A genau wie bei wachsendem J (siehe zum Vergleich Abb. 1.8).

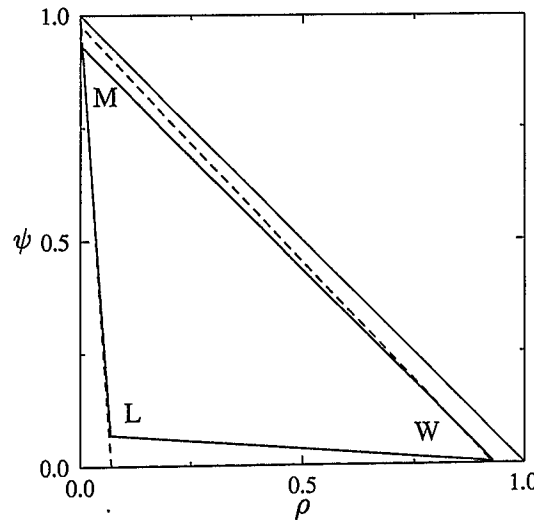


Abbildung 2.5.: Volumenphasendiagramm in Abhängigkeit der Amphiphillänge, $L_A = 1$ (durchgezogen) und $L_A = 10$ (gestrichelt): die Mikroemulsion–Luft Mischungslücke öffnet sich, L_A hat denselben Effekt wie J . ($J = 1$, $K = 1$, $C = 0$)

Abb. 2.6 zeigt das Volumenphasendiagramm in Abhängigkeit der Amphiphilstärke L_1 . Die Wasser–Mikroemulsion Mischungslücke schließt sich, weil L_1 ρ und ψ aneinander koppelt, so dass die Amphiphile sich leichter im Wasser lösen. L_4 begünstigt

2. Benetzung in amphiphilen Flüssigkeiten

ebenfalls die Mischung von Wasser und Amphiphil, wirkt aber wesentlich schwächer als L_1 . Wenn L_4 ausreichend groß ist, um eine Änderung des Volumenphasenverhaltens auszumachen, ist das System weit aus der Mikroemulsionsphase heraus in die geordneten Phasen eingetreten (zur Stabilitätsanalyse siehe Anhang A.2). In dem Bereich, in dem wir das Benetzungsverhalten untersuchen, $L_4 \sim L_2/2$, hat L_4 keinen Einfluss auf das Volumenphasendiagramm.

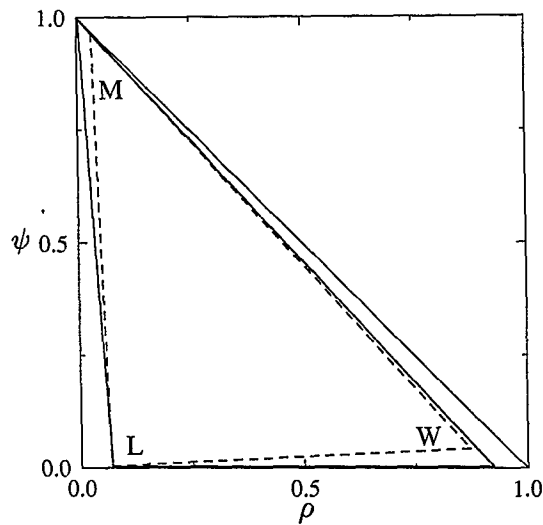


Abbildung 2.6.: Abhängigkeit des Volumenphasendiagramms von der Amphiphilstärke, $L_1 = 0$ (durchgezogen) und $L_1 = 0.4$ (gestrichelt): die Wasser-Mikroemulsion Mischungslücke zieht sich zusammen, die Amphiphile mischen sich leichter mit dem Wasser. ($J = 2$, $K = 1$, $C = 0.5$)

2.4.2. Grenzflächen- und Benetzungseigenschaften

Abb. 2.7 zeigt Profile der Amphiphildichte $\psi(x)$ an der Wasser-Luft Grenzfläche in Abhängigkeit der Amphiphilstärke. Mit steigendem L_1 wächst der Amphiphilanteil in Wasserphase (rechte Seite des Bildes), und an der Grenzfläche sammelt sich Amphiphil an. Die Grenzflächenspannung $\sigma_{W,L}$ sinkt aufgrund beider Effekte (siehe Einschub in Abb. 2.7).

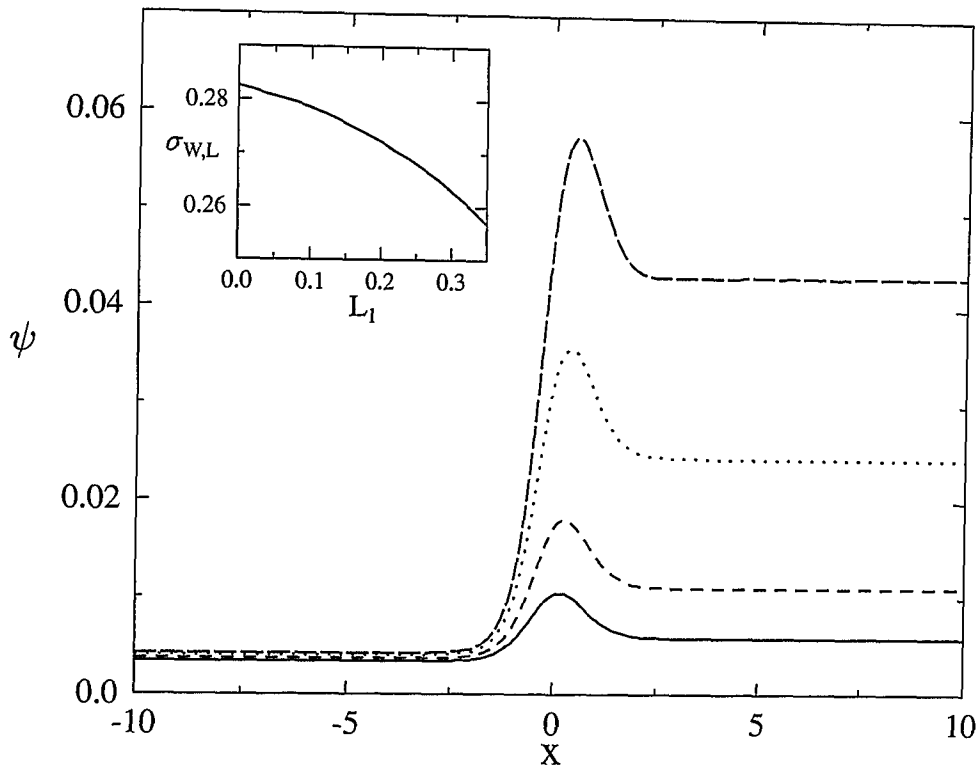


Abbildung 2.7.: Profile der Amphiphildichte $\psi(x)$ an der Wasser–Luft Grenzfläche: $L_1 = 0.1 \dots 0.4$ (entsprechend durchgezogen ... langgestrichelt), mit steigendem L_1 wächst der Amphiphilanteil in der Wasserphase und an der Grenzfläche sammelt sich Amphiphil an. Eingeschobener Graph: $\sigma_{W,L}$ sinkt mit wachsendem L_1 .

Mit den Grenzflächenspannungen verändern sich die Kontaktwinkel. Abb. 2.8 zeigt den Winkel zwischen der Wasser–Mikroemulsion- und der Luft–Mikroemulsion Grenzfläche Θ_B (oben) und den Winkel zwischen der Wasser–Luft- und der Luft–Mikroemulsion Grenzfläche Θ_C (unten)⁵. Beide Winkel wachsen bis sie 180° erreichen, d. h. bis die Wasserphase die Mikroemulsion–Luft Grenzfläche benetzt. Wir beobachten also den gleichen Benetzungsübergang, wie er im Experiment in Ref. (34) aufgetreten ist. Abb. 2.9 zeigt zum Vergleich die Grenzflächenenergien bei $L_4 = 0$. $\sigma_{W,L}$ (durchgezogen) ist klein, und $\sigma_{W,M}$ (gepunktet) fällt stärker als $\sigma_{M,L}$ (gestrichelt), weil wir uns dem kritischen Punkt der Wasser–Mikroemulsion–Mischung nähern. So gilt $\sigma_{M,L} > \sigma_{W,M} + \sigma_{W,L}$, die Wasserphase benetzt die Luft–Mikroemulsion Grenzfläche.

⁵Die Wasserphase entspricht in unserer Nomenklatur der A-Phase im BEG-Modell, die Mikroemulsion der B-Phase und die Luft der C-Phase. Θ_B ist also der Winkel "in der Mikroemulsion" und Θ_C der Winkel "in der Luft".

2. Benetzung in amphiphilen Flüssigkeiten

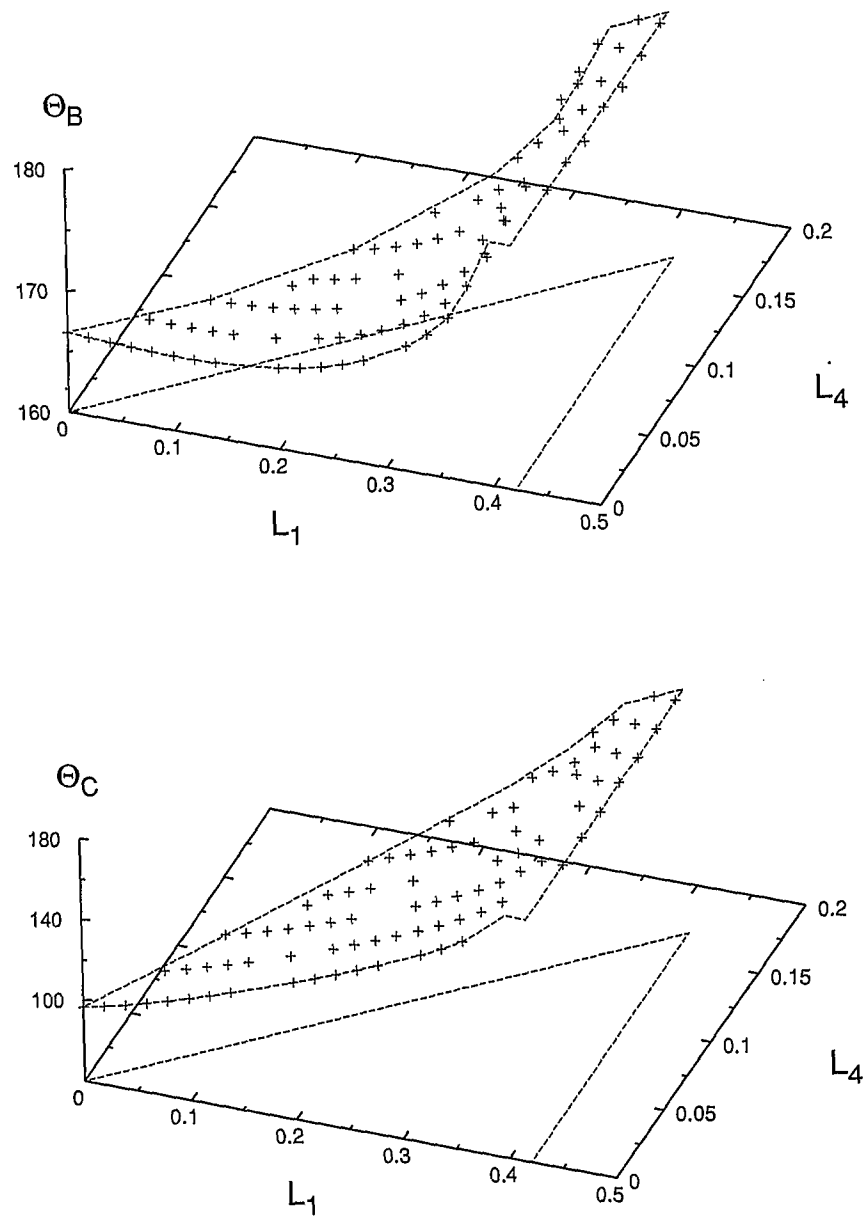


Abbildung 2.8.: Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Amphiphilstärke: Beide Kontaktwinkel wachsen mit L_1 , bis sie 180° erreichen und die Wasserphase die Mikroemulsion–Luft Grenzfläche benetzt. In L_4 wachsen die Kontaktwinkel nur sehr schwach. ($J = 2$, $K = 1$, $C = 0.5$)

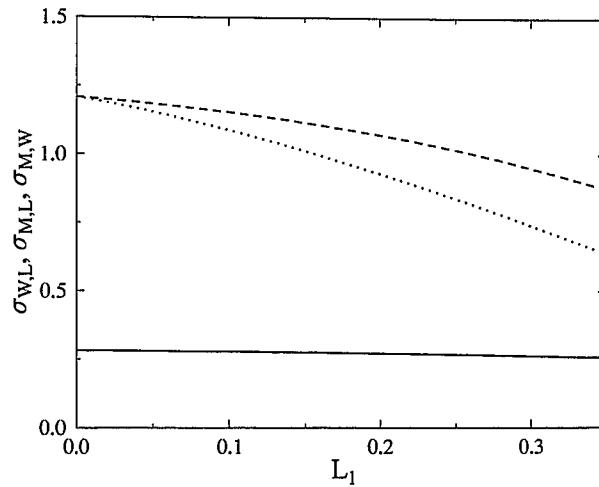


Abbildung 2.9.: Grenzflächenenergien in Abhängigkeit der Amphiphilstärke: $\sigma_{W,L}$ (durchgezogen) ist klein. $\sigma_{W,M}$ (gepunktet) fällt stärker als $\sigma_{M,L}$ (gestrichelt), weil das System sich dem kritischen Punkt der Wasser–Mikroemulsion Mischung nähert. Die Wasserphase benetzt die Mikroemulsion–Luft Grenzfläche. ($J = 2$, $K = 1$, $C = 0.5$)

Der umgekehrte Übergang, in dem die Mikroemulsionsphase die Wasser–Luft Grenzfläche benetzt, ist ebenfalls möglich. $\sigma_{W,L}$ war im vorigen Beispiel klein, weil K klein war, und $\sigma_{M,L}$ war groß, weil J groß war. Abb. 2.10 zeigt die Kontaktwinkel für einen Parametersatz mit $K > J$. Nun benetzt die Mikroemulsionsphase die Wasser–Luft Grenzfläche, aber der Übergang findet erst bei größeren Amphiphilstärken statt. Insbesondere senkt L_1 zwar Θ_B , es reicht aber nicht aus, um einen Übergang zu erzeugen. Das liegt daran, dass wir uns mit wachsendem L_1 zwar dem kritischen Punkt nähern, dass aber gleichzeitig auch die Spannung der Wasser–Luft Grenzfläche sinkt, wie in Abb. 2.7 gezeigt ist. Deshalb kann die Benetzungsbedingung $\sigma_{W,L} > \sigma_{W,M} + \sigma_{M,L}$ nur erfüllt werden, wenn $\sigma_{W,M}$ zusätzlich durch L_4 reduziert wird.

Abb. 2.11 zeigt die Kontaktwinkel Θ_B (links) und Θ_C (rechts) im Schnitt durch die ($C = 1$)–Ebene für ein System mit Amphiphilen (oben) im Vergleich zu einem System ohne Amphiphile (unten). Durch die Amphiphile rücken die Benetzungslinien zu größeren J bzw. K hin. Das Koexistenzgebiet verkleinert sich, so dass die Benetzungsregionen effektiv schrumpfen.

2. Benetzung in amphiphilen Flüssigkeiten

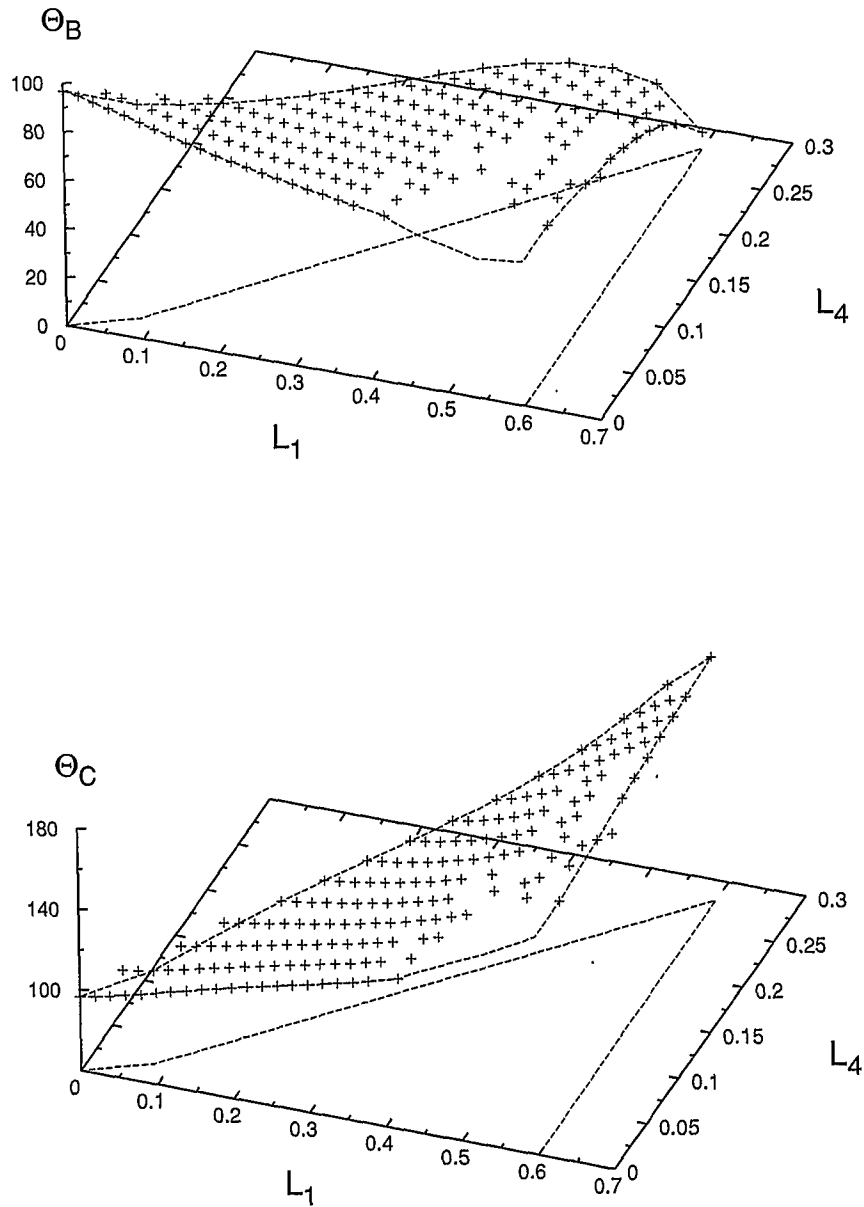


Abbildung 2.10.: Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Amphiphilstärke für $K > J$: Die Mikroemulsionsphase benetzt die Wasser–Luft Grenzfläche nur, wenn beide Amphiphilparameter, L_1 und L_4 groß werden. ($J = 1$, $K = 2$, $C = 0.5$)

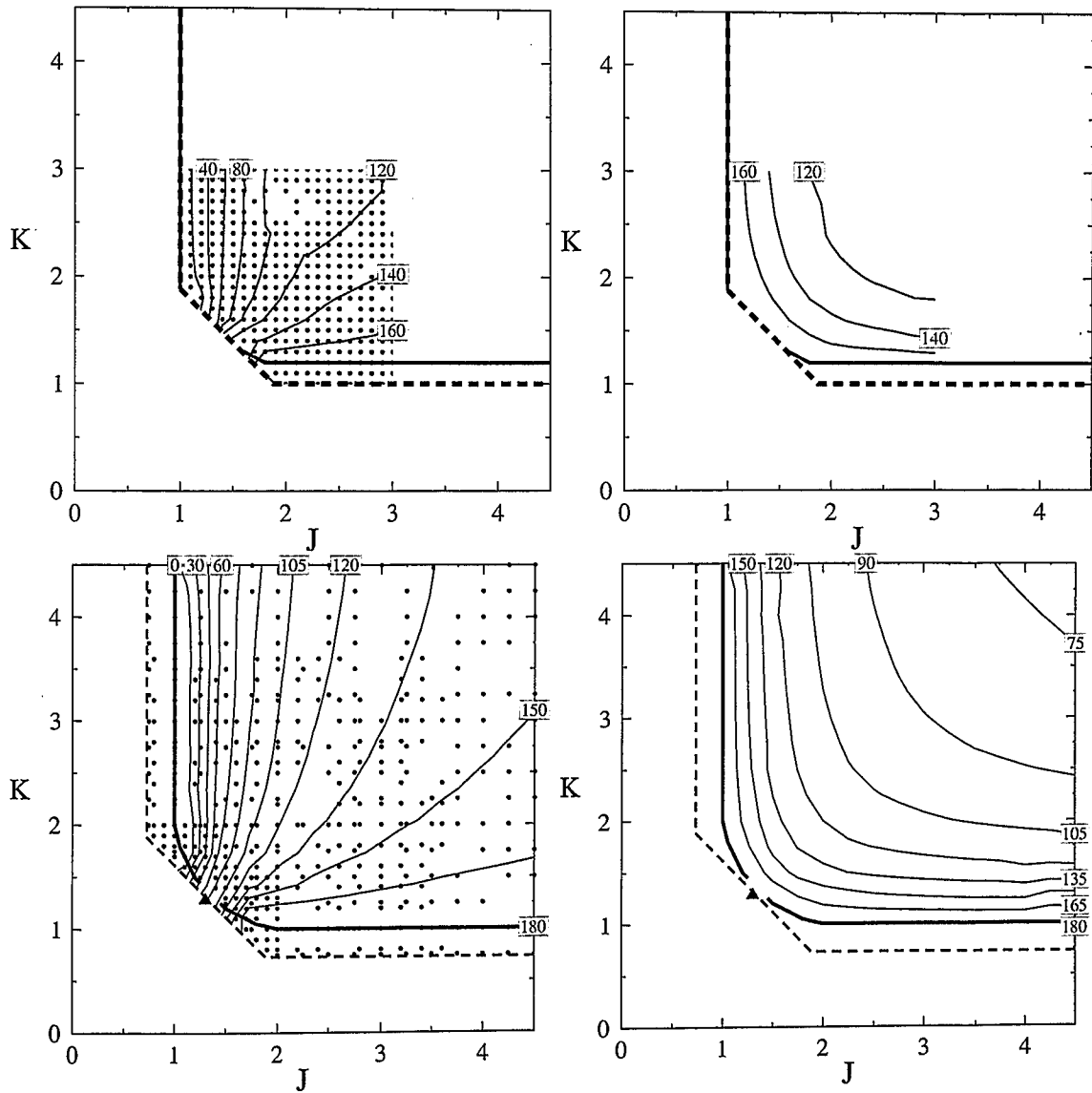


Abbildung 2.11.: Kontaktwinkel Θ_B (links) und Θ_C (rechts) für $C = 1$ mit Amphiphilen ($L_1 = 0.1$ und $L_4 = 0.025$) (oben) und ohne Amphiphile (unten): Das B- bzw. Mikroemulsions-Benetzungsgebiet ($\Theta_B = 0$, $\Theta_C = 180^\circ$) ist im System mit Amphiphilen fast verschwunden. Der B-Benetzungsübergang findet sehr nah am kritischen Punkt statt. Das A- bzw. Wasser-Benetzungsgebiet ($\Theta_B = \Theta_C = 180^\circ$) hat sich ebenfalls – aber nicht so stark – zusammengezogen.

2. Benetzung in amphiphilen Flüssigkeiten

2.4.3. Zusammenfassung der Ergebnisse zu ternären amphiphilen Flüssigkeitsmischungen

Wir haben das BEG-Modell um zwei Wechselwirkungen erweitert, die einer der Flüssigkeiten amphiphile Eigenschaften geben, und das Benetzungsverhalten der Mikroemulsionsphase untersucht. Die eine Wechselwirkung modelliert die Eigenschaft der Amphiphile, sich an Grenzflächen anzulagern. Sie senkt Grenzflächenspannungen und unterstützt deshalb Benetzung. Insbesondere finden wir in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen, dass die Benetzung der Mikroemulsion-Luft Grenzfläche durch die Wasserphase hervorruft. Die andere Wechselwirkung führt dazu, dass Struktur in der Mikroemulsionsphase entsteht. Sie wirkt der Benetzung entgegen.

3. Schraubenkorngrenzen zwischen lamellar strukturierten Körnern

Das Phasendiagramm ternärer amphiphiler Gemische ähnelt dem Phasendiagramm binärer Gemische, das in Abb. 2.2 gezeigt ist, sehr. Bei hohen Temperaturen existiert nur eine ungeordnete Phase, aber bei tieferen Temperaturen bilden sich je nach Amphiphildichte unterschiedliche geordnete Phasen aus. Die einfachste davon ist die lamellare Phase, ein Stapel von abwechselnden Öl- und Wasserschichten, die durch Amphiphilmonolagen getrennt werden. In einer Richtung im Raum sind die Amphiphile “geordnet”, weil sie auf den Ort der Grenzfläche eingeschränkt sind, während sie in den anderen beiden Richtungen (innerhalb der Lamellen) frei verschiebbar sind. Sie bilden eine *flüssigkristalline* Phase.

Wenn man ein ternäres Gemisch aus der ungeordneten Phase abkühlt und ihm dabei keine speziellen Randbedingungen durch die Struktur der Gefäßoberfläche auflegt, wird die lamellare Phase in einzelnen Körnern nukleiert, die sich durch die Orientierung der Lamellen unterscheiden. Die Grenzflächen zwischen den Körnern sind Gleichgewichtsstrukturen unter den Randbedingungen, die ihnen die angrenzenden orientierten Lamellenstapel aufzwingen. In diesem Sinne ähnelt die Fragestellung der Korngrenzen der Fragestellung der Benetzung: wir suchen nach Gleichgewichtslösungen unter gegebenen Randbedingungen, nur dass in diesem Fall die Volumenphasen selbst eine räumliche Struktur haben.

Die Frage ähnelt auch der Frage nach allgemeinen kristallinen Korngrenzen, ist aber einfacher, weil die Volumenphasen weniger interne Ordnung aufweisen. Es reichen zwei unabhängige Grenzflächen aus, um alle möglichen Grenzflächen des Systems aus ihnen zusammenzusetzen:

3. Schraubenkorngrenzen zwischen lamellar strukturierten Körnern

- die *Knickkorngrenze* (*kink oder tilt grain boundary*), in der die Normalen auf den Lamellen eine Ebene aufspannen, die senkrecht zur Grenzfläche steht (Abb. 3.1 links),
- und die *Schraubenkorngrenze* (*twist grain boundary*), in der die Normalen in der Ebene der Grenzfläche liegen (Abb. 3.1 rechts).

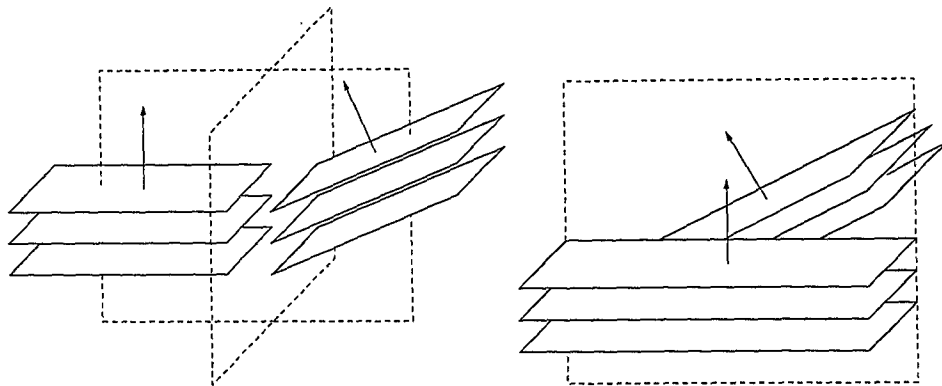


Abbildung 3.1.: Knickkorngrenze (links): Die Ebene, die von den Normalen auf den Lamellen aufgespannt wird, steht senkrecht zur Grenzflächenebene. Schraubenkorngrenze (rechts): Die Ebene der Normalen auf den Lamellen ist parallel zur Grenzflächenebene .

Knickkorngrenzen

Knickkorngrenzen sind am Beispiel der lamellaren Phase in Diblockkopolymersystemen experimentell untersucht worden (25; 30). Ein Diblockkopolymer ist ein Polymer, das aus zwei aneinandergebundenen Homopolymeren besteht. Wenn eine Diblockkopolymerschmelze unter die Temperatur gekühlt wird, in der die einzelnen Polymere phasenseparieren würden, dann richten sich gleichartige Polymerenden zueinander, um zumindest auf kleinen Skalen Phasenseparation zu erreichen (*Mikrophasenseparation*). So entstehen ähnliche geordnete Phasen wie in amphiphilen Gemischen. Welche Strukturen sich einstellen, hängt davon ab, wieviel Raum die beiden Blöcke benötigen. Füllen sie etwa das gleiche Volumen, dann reihen die Polymere sich eben auf, und es bildet sich eine lamellare Phase. Die experimentellen Beobachtungen, die im folgenden beschrieben werden, wurden in verschiedenen theoretischen Untersuchungen an Ginzburg–Landau–Modellen von Polymermischungen wiedergefunden (69; 49; 43).

Knickkorngrenzen treten in drei Morphologien auf: An symmetrischen Knicken, das heißt in Systemen, in denen die Winkelhalbierende des Knickwinkels und die Grenz-

fläche zusammenfallen (siehe Abb. 3.2 links), bilden sich bei stumpfen Knickwinkeln *Chevron*-Grenzflächen und bei spitzen Knickwinkeln Ω -Grenzflächen. An asymmetrischen Knicken (siehe Abb. 3.2 rechts) entstehen T-Grenzflächen. In einer Chevron-Grenzfläche (Abb. 3.3 links) ist die Krümmung, die den Lamellen aufgezwungen wird, so gering, dass sie ihr nachgeben können, ohne die Lamellenstruktur verändern zu müssen; sie gehen stetig von einem Korn in das andere über. Wird der Knickwinkel Θ spitzer, dann würden die Polymere bzw. die Amphiphilenden innerhalb der Biegung so sehr zusammengestaucht, dass sie zuviel Entropie verlören. Eine Ω -förmige Ausstülpung, in der die Ketten mehr Platz ausschöpfen können, tritt aus den Lamellen hervor, obwohl es energetisch ungünstig ist, die Grenzfläche auszuweiten (Abb. 3.3 Mitte). Die Ausstülpung hat die Form einer Halbzylinderkappe, also einer Fläche konstanter mittlerer Krümmung. Im asymmetrischen Fall werden die Störungen der lamellaren Ordnung ebenso begrenzt, die Lamellen reißen ab und enden in Halbzylinderkappen (Abb. 3.3 rechts).

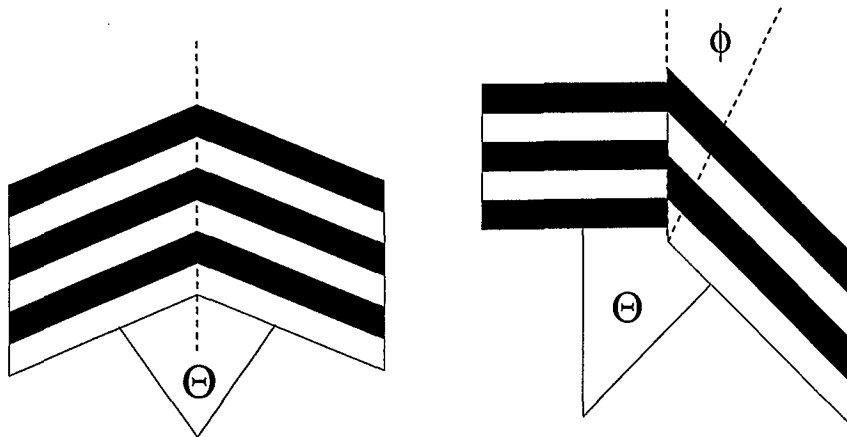


Abbildung 3.2.: Symmetrische Knickkorngrenze (links): Grenzfläche und Symmetrieebene (Winkelhalbierende des Knickwinkels) fallen zusammen. Und asymmetrische Knickkorngrenze (rechts): Grenzfläche und Symmetrieebene unterscheiden sich um ϕ .

Schraubenkorngrenzen

Bisher sind zwei Arten von Schraubenkorngrenzen beobachtet worden. Bei kleinen Drehwinkeln kann das Material der Drehung nachgeben, indem es die Lamellen leicht deformiert (siehe Abb. 3.4 links, (a)). Gido und Mitarbeiter (24) haben solche Korn-

3. Schraubenkorngrenzen zwischen lamellar strukturierten Körnern

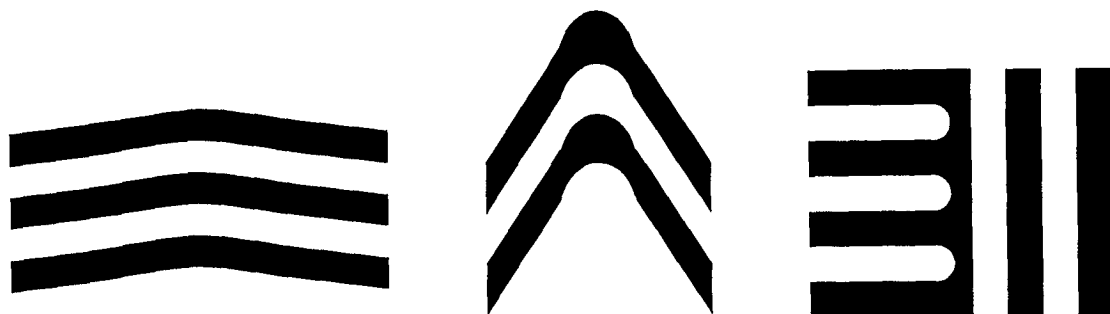


Abbildung 3.3.: Grenzflächenmorphologien von Knickkorngrenzen: An symmetrischen Grenzflächen bilden sich bei stumpfen Knickwinkeln Chevron-Grenzflächen (links) und bei spitzen Knickwinkeln Ω -Grenzflächen (Mitte). Wenn Symmetrieebene und Grenzfläche nicht zusammenfallen, entstehen T-Grenzflächen (rechts) .

grenzen in Diblockkopolymersystemen beobachtet und durch eine Minimalfläche¹, das Helikoid (Abb. 3.4 links, (b)), modelliert. Das Helikoid ist die Fläche, die entsteht, wenn man eine Strecke, die senkrecht auf einer Achse steht mit konstanter Geschwindigkeit entlang der Achse bewegt und gleichzeitig mit konstanter Geschwindigkeit um die Achse dreht. Die Lamellen folgen dem Verlauf des Helikoidabschnittes, der in der Abbildung mit den Buchstaben A und B gekennzeichnet ist.

Bei größeren Drehwinkeln beobachteten sie an der Grenzfläche eine Struktur, die der Scherkfläche (siehe Abb. 3.4 rechts) ähnelt, der Minimalfläche, die zwei gegeneinander verdrehte Stapel von Ebenen miteinander verbindet. Die Scherkfläche wird durch die Gleichung

$$e^z = \frac{\cos x}{\cos y} \quad (3.1)$$

beschrieben, wobei die Grenzfläche in der (x, y) -Ebene liegt und der Drehwinkel 90° ist. In der Abbildung sind die Seiten der Lamellen eingefärbt – sagen wir, die schwarze Seite steht für die unpolaren Schwänze der Amphiphile, und die weiße für die polaren Köpfe. (Wir sprechen im Folgenden immer von ternären amphiphilen Mischungen, aber für Diblockkopolymere gilt alles analog.) l_1 und l_2 sind die Orientierungen der Lamellen in den Körnern. Dann bilden die Öl- und die Wasserbereiche weit unterhalb und weit oberhalb der Grenzfläche Streifen, die parallel zu l_1 und l_2 verlaufen. In der Grenzfläche bilden sie ein Schachbrettmuster, dessen Achsen um 45° gegen l_1 und l_2 verdreht sind.

¹Für eine sehr kurze Einführung der Begriffe aus der Differentialgeometrie, die wir verwenden, siehe Anhang B.

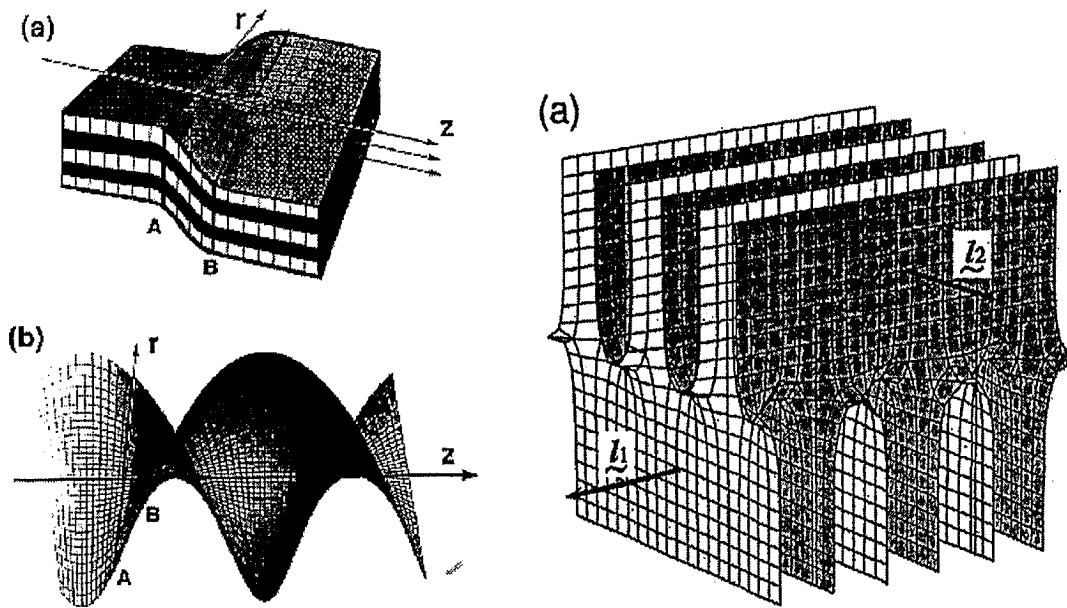


Abbildung 3.4.: Grenzflächenmorphologien von Schraubenkorngrenzen (aus Ref. (24) und Ref. (30)): Links: Bei kleinen Drehwinkeln werden die Lamellen in der Grenzflächenregion (zwischen A und B) leicht deformiert (a). Sie folgen dem Verlauf eines Helikoidabschnitts (b). Rechts: Bei größeren Drehwinkeln ähnelt der Verlauf der Lamellen einer Scherfläche .

3.1. Modelle für geordnete Phasen

Gido und Mitarbeiter erwarteten aufgrund folgender Argumentation, im Experiment Minimalflächen zu finden (wieder gilt alles analog für Diblockkopolymere): Nehmen wir an, man könne das Wasser und das Öl im System ignorieren, und verzichten wir auf Information darüber, wie die Amphiphile an die Grenzfläche gelangen. Wir konstruieren eine Freie Energie der Amphiphilmembran, die ihre Elastizitätseigenschaften wiedergibt. Die Dicke der Membran sei klein im Vergleich zu ihrer sonstigen Ausdehnung, und sie habe keine innere Struktur und keine Schersteifigkeit. Die Elastizitätseigenschaften der Membran werden dadurch bestimmt, dass die Amphiphilköpfe und Schwänze gewisse Volumina füllen, so dass es Energie kostet, sie zu komprimieren. Je nach Verhältnis der Volumina stellt sich eine spontane Krümmung der Membran ein, und es ist Biegeenergie nötig, um der Membran eine andere Krümmung aufzuzwingen. (Im Fall der lamellaren Phase ist die spontane Krümmung Null.) Dann suchen wir die Flächen, die die Biegeenergie minimieren. Dieser Ansatz modelliert die geordneten Phasen in symmetrischen, ternären amphiphilen Mischungen sehr erfolgreich. In Ref. (63) und Ref. (64) werden Lösungen des Φ^6 -Modells mit Minimalflächen

3. Schraubenkorngrenzen zwischen lamellar strukturierten Körnern

verglichen und nach ihren Symmetrieeigenschaften klassifiziert.

Allerdings hat der Zugang über Minimalflächen einen großen Nachteil: Die Schraubenkorngrenze kostet keine Grenzflächenenergie, weil sie durch eine Minimalfläche beschrieben werden kann, und somit keine Biegeenergie nötig ist, um sie zu erzeugen. Man hat die Kompressibilität der Lamellen ignoriert. Der Lamellenabstand in der Volumenphase stellt sich im Gleichgewicht fest ein, und es kostet Energie, ihn zu verändern, weil die Amphiphilschichten miteinander wechselwirken. In einer Scherfläche wird der Lamellenabstand stark variiert, sie sollte also zumindest in Systemen, in denen die Amphiphilprofile stark ausgeschmiert sind, so dass die Amphiphile der verschiedenen Schichten deutlich miteinander wechselwirken, nicht die optimale Lösung sein.

Wir modellieren deshalb die Schraubenkorngrenze im Φ^6 -Modell, das in Abschnitt 2.3.1 eingeführt wurde:

$$F[\Phi(\vec{x})] = \int d^3x \{ (\Delta\Phi)^2 + g(\Phi)(\nabla\Phi)^2 + f(\Phi) \} \quad (3.2)$$

mit

$$f(\Phi) = (\Phi + 1)^2(\Phi - 1)^2(\Phi^2 + f_0) \quad , \quad g(\Phi) = g_0 + g_2\Phi^2 \quad . \quad (3.3)$$

Im Parameterraum aus f_0 , g_0 und g_2 (Abb. 3.5) sind für $f_0 > 0$ die Wasser- und die Ölphase stabil, und für $f_0 < 0$ ist die Mikroemulsion stabil. Für $g_0 < 0$ und nicht zu große g_2 existiert außerdem eine lamellare, in Wasser und Öl symmetrische Phase, deren Φ -Profile periodisch sind². Der Übergang von der lamellaren Phase zur Öl-Wasser Koexistenz ist immer erster Ordnung (durchgezogene Linie). Der Übergang von der lamellaren Phase zur Mikroemulsionsphase ist für kleine g_2 ebenfalls erster Ordnung und für große g_2 zweiter Ordnung (gestrichelte Linie). Die Linie, an der die Grenzflächenspannung der Öl-Wasser Grenzfläche verschwindet (langgestrichelt), verläuft innerhalb des lamellaren Bereiches, also muss es zwischen den Amphiphilschichten eine anziehende Wechselwirkung geben. An einem Punkt (Dreieck) berühren sich die $(\sigma = 0)$ -Linie und die Übergangslinie zur Öl-Wasser Koexistenz. Dort verschwindet diese Wechselwirkung, und der Lamellenabstand divergiert. Wir nennen diesen Punkt Ablösepunkt. Wir erwarten, dass in der Nähe des Ablösepunkts die Scherfläche tatsächlich eine gute Näherung an das System ist, weil die Lamellen dort so schwach wechselwirken, dass Kompressibilitätseffekte vernachlässigbar werden, wohingegen wir für Parameter weit vom Ablösepunkt entfernt eine starke Abhängigkeit der Grenzflächenspannung vom Drehwinkel erwarten.

²Wir haben die Ergebnisse über Volumenphasendiagramme im Φ^6 -Modell Ref. (64) entnommen.

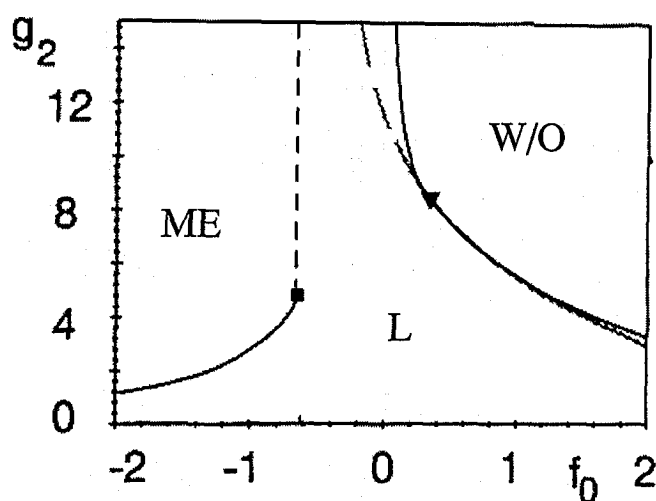


Abbildung 3.5.: Volumenphasendiagramm im Φ^6 -Modell: Für kleine f_0 ist die Mikroemulsionsphase stabil, für große f_0 sind es Wasser- und Ölphase. Dazwischen gibt es bei ausreichend kleinen g_0 eine Region der lamellaren Phase. Der Übergang $L \rightarrow W/O$ (durchgezogene Linie) ist immer erster Ordnung. Der Übergang $L \rightarrow ME$ ist für kleine g_2 ebenfalls erster Ordnung (durchgezogen) und für große g_2 zweiter Ordnung (gestrichelt). Die Linie verschwindender Öl-Wasser Grenzflächenspannung (langgestrichelt) berührt die Linie des $(L \rightarrow ME)$ -Übergangs im Ablösepunkt (Dreieck), an dem die Wechselwirkung der Amphiphilschichten verschwindet. (Aus Ref. (63)) .

3. Schraubenkorngrenzen zwischen lamellar strukturierten Körnern

3.1.1. Vorgehensweise

Für einen gegebenen Parametersatz bestimmen wir zuerst die Profile der Volumenlösungen der lamellaren Phase über einen Fourieransatz der Form:

$$\Phi(x) = \sum_{i=1}^N \Phi_i \cos((2i-1)kx) \quad , \quad (3.4)$$

indem wir Glg. 3.2 in der Wellenzahl k und den Amplituden Φ_i für etwa 5–10 Moden minimieren.

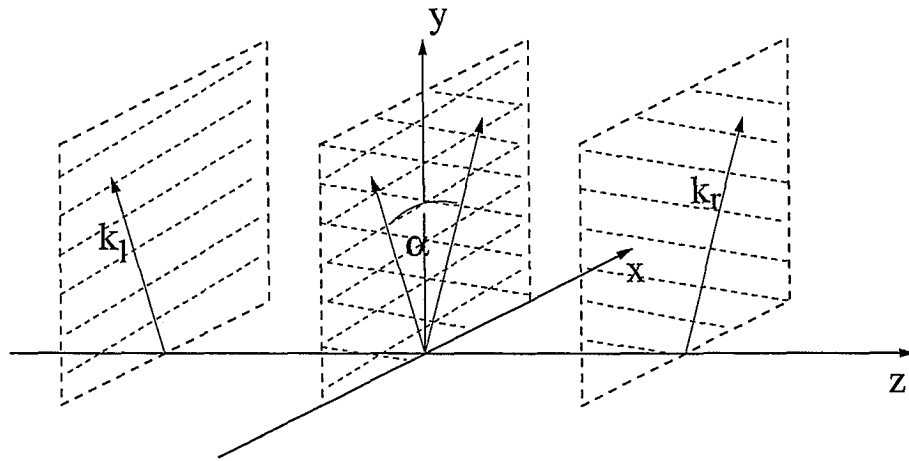


Abbildung 3.6.: Skizze zum Ansatz für das Ordnungsparameterprofil an der Schraubenkorngrenze .

Dann optimieren wir einen Ansatz für das Profil zwischen zwei Lamellenstapeln. An der Grenzfläche wird der Beitrag der Lamellen in der einen Richtung stetig abnehmen, während der Beitrag der Lamellen in der dagegen verdrehten Richtung symmetrisch dazu zunimmt (siehe Abb. 3.6). Wir setzen zur Modellierung dieses Verhaltens für jede Mode ein Tangens-Hyperbolicus-Profil an:

$$F[\Phi(\vec{x})] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left\{ (1 - \tanh(z/\xi_i^1)) \Phi_i \cos((2i-1)\mathbf{k}_l \mathbf{x}) + (1 + \tanh(z/\xi_i^1)) \Phi_i \cos((2i-1)\mathbf{k}_r \mathbf{x}) \right\} \quad , \quad (3.5)$$

wobei z die Richtung senkrecht zur Grenzfläche ist, Vektorpfeile Vektoren im Raum und fette Buchstaben Vektoren in der (x, y) -Ebene bezeichnen, und $\mathbf{k}_l$ und $\mathbf{k}_r$ gegen

die y-Achse um $\alpha/2$ bzw. $-\alpha/2$ verdreht sind. Zusätzlich können an der Grenzfläche noch Kombinationen aus allen Moden in beiden Richtungen auftreten. Deshalb kommen noch auf die Grenzfläche beschränkte Terme in allen Kombinationen aus $(2i-1)\mathbf{k}_l$ und $(2i-1)\mathbf{k}_r$, $i = 1 \dots N$ hinzu:

$$\begin{aligned}
 F[\Phi(\vec{x})] = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left\{ (1 - \tanh(z/\xi_i^1)) \Phi_i \cos((2i-1)\mathbf{k}_l \mathbf{x}) \right. \\
 & + (1 + \tanh(z/\xi_i^1)) \Phi_i \cos((2i-1)\mathbf{k}_r \mathbf{x}) \left. \right\} \\
 & + \sum_{n,m=1}^N \left\{ \frac{A_{nm}}{\cosh^2(z/\xi_{nm}^2)} \cos((2n-1)\mathbf{k}_l \mathbf{x} + (2m-1)\mathbf{k}_r \mathbf{x}) \right\}
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Die Freie Energie Glg. 3.2 ist nun in allen ξ_i^1 , ξ_{nm}^2 und A_{nm} zu minimieren. Wir haben in dieser Arbeit vorerst die zusätzlichen Terme in der Grenzfläche ausgelassen, weil sie die numerische Vorgehensweise erschweren, und nur in den ξ_i^1 die Abhängigkeit der Grenzflächenbreite $\text{Max}(\xi_i^1)$ und der Grenzflächenspannung σ vom Drehwinkel und vom Abstand des Systems vom Ablösepunkt untersucht.

3.2. Ergebnisse

Der Ansatz, den wir gewählt haben, ist in x-Richtung periodisch mit der Wellenlänge $\lambda_x = 2\pi/(k \cos(\alpha/2))$ und in y-Richtung mit $\lambda_y = 2\pi/(k \sin(\alpha/2))$. Um die Grenzflächenspannung zu finden, haben wir die Energie pro Einheitszelle berechnet und dann durch die Fläche A_{Ez} der Einheitszelle geteilt

$$A_{Ez} = \lambda_x \lambda_y = 4\pi/(k^2 \cos(\alpha/2) \sin(\alpha/2)) \quad . \tag{3.7}$$

Es stellt sich heraus, dass die Energie pro Einheitszelle nahezu konstant ist. Die einzigen Beiträge, aus denen der Winkel nicht herauskaliert, sind die gemischten Terme in den zweiten Ableitungen, die durch das Quadrat des Laplace-Operators auftreten. Deshalb wächst die Grenzflächenspannung im wesentlichen wie

$$\sigma \sim \cos(\alpha/2) \sin(\alpha/2) \quad , \tag{3.8}$$

(siehe Abb. 3.7 (links)). (Insbesondere ist die Grenzflächenspannung nicht Null — Kompressibilitätseffekte spielen offensichtlich eine Rolle.)

Die Grenzflächenbreite ist durch ξ_1^1 , die Breite des Beitrags der ersten Mode, dominiert. Alle anderen Moden gehen nur als Korrekturen mit sehr kleinen Amplituden

3. Schraubenkorngrenzen zwischen lamellar strukturierten Körnern

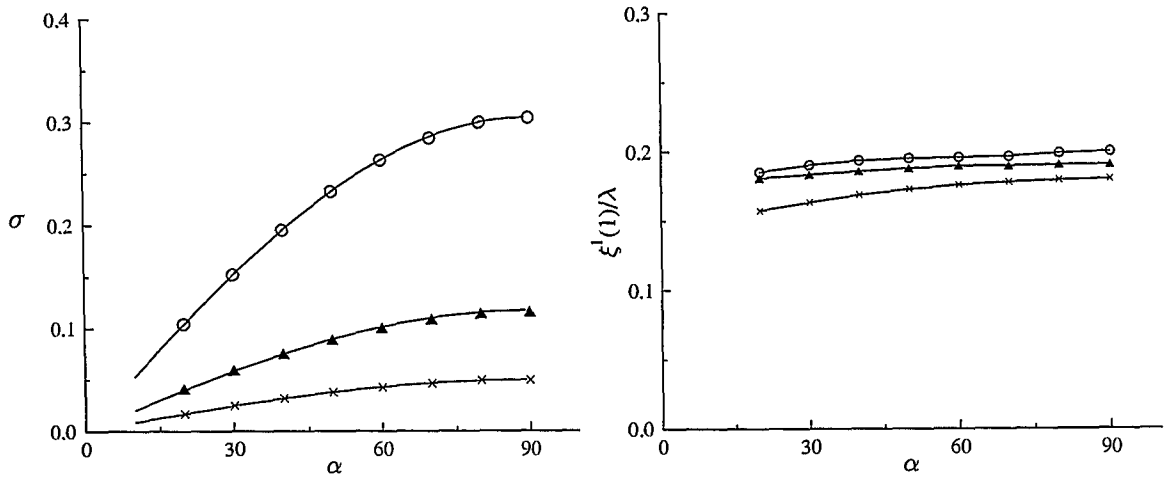


Abbildung 3.7.: Grenzflächenspannung σ (links) und Grenzflächenbreite ξ_1^1/λ (rechts) in Abhängigkeit des Drehwinkels: $g_2 = 1$ (Kreise), $g_2 = 4$ (Dreiecke) und $g_2 = 7$ (Kreuze). Desto näher das System am Ablöseübergang ist, desto geringer ist σ . Die Form der Kurve ist in allen Fällen im wesentlichen durch den Geometriefaktor $\cos(\alpha/2) \sin(\alpha/2)$ (durchgezogene Linien) gegeben. Die Grenzflächenbreite wächst sehr schwach mit dem Drehwinkel und beträgt nur etwa $1/5$ des Lamellenabstandes λ .

ein, so dass eine Veränderung der Breite ihres Beitrags die Grenzflächenenergie kaum beeinflusst. Abb. 3.7 (rechts) zeigt das Verhältnis aus Grenzflächenbreite ξ_1^1 und Lamellenabstand $\lambda = 2\pi/k$. Die Breite wächst sehr schwach mit dem Drehwinkel. Sie beträgt für alle Entfernungen vom Ablösepunkt nur etwa $\lambda/5$ – die Grenzflächenregion ist also sehr schmal.

Abb. 3.8 zeigt die Grenzflächenspannung pro Einheitszelle σ_{Ez} für unterschiedliche g_2 bei festem g_0 und f_0 (mit g_2 variiert der Abstand vom Ablösepunkt, vgl. mit dem Phasendiagramm in Abb. 3.5). σ_{Ez} sinkt um eine Größenordnung, wenn man sich dem Ablösepunkt nähert, was unsere Vermutung bestätigt, dass die Grenzflächenenergie im Wesentlichen durch die Wechselwirkung der Lamellen miteinander, also durch die Kompressibilität des Systems, bestimmt wird.

Die mittlere Krümmung der Isoflächen eines skalaren Feldes ist gegeben durch

$$H = -\frac{1}{2} \frac{\Delta\Phi}{|\nabla\Phi|} + \frac{1}{2} \frac{1}{|\nabla\Phi|} \delta_n |\nabla\Phi|, \quad (3.9)$$

wobei $\delta_n = \vec{n} \cdot \nabla$ die Ableitung in Normalenrichtung ist. In Abb. 3.9 ist die Verteilung der mittleren Krümmung über die $(\Phi = 0)$ -Isofläche aufgetragen. (Rechts ist $g_2 = 1$, links ist $g_2 = 7$. Die Verteilung ist so normiert, dass ihr Integral 1 ist, und

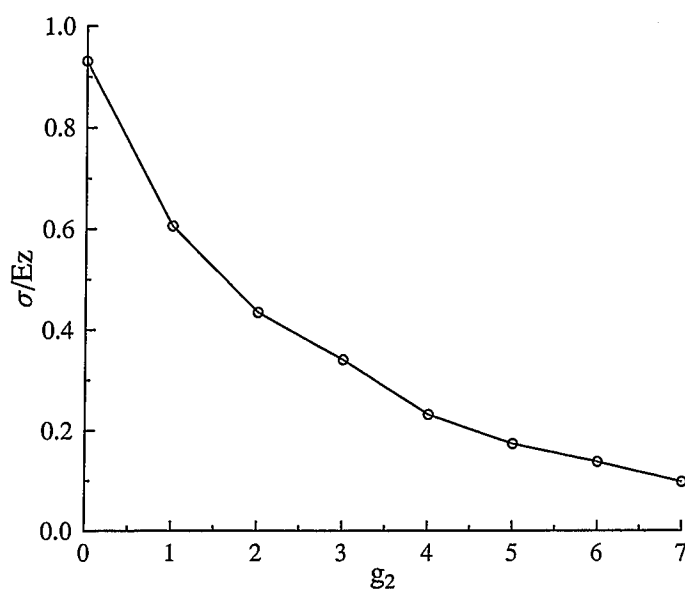


Abbildung 3.8.: Grenzflächenspannung pro Einheitszelle σ_{EZ} in Abhängigkeit von g_2 : Desto näher das System am Ablöseübergang ist, desto geringer ist die Grenzflächenenergie der Korngrenze .

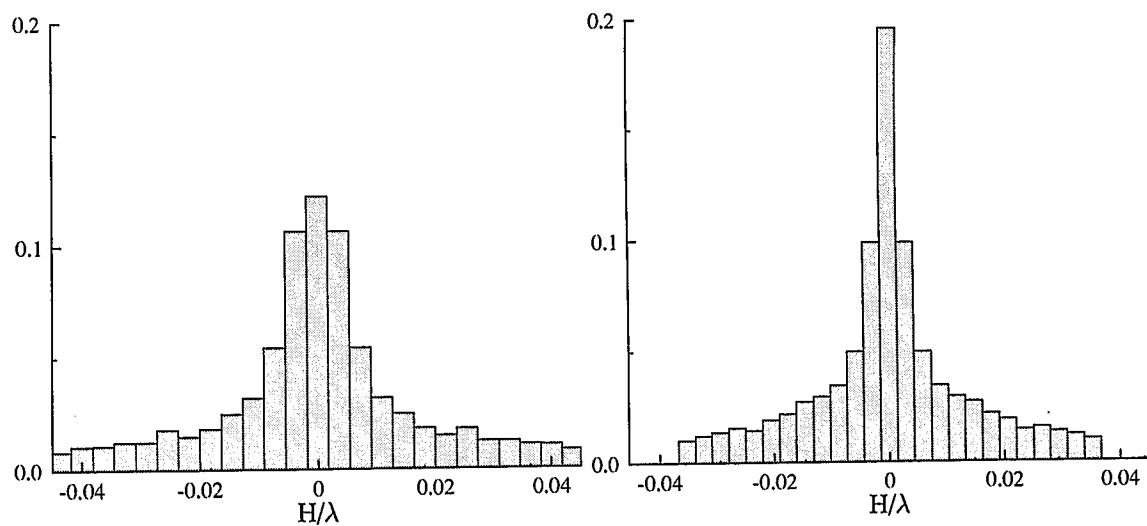


Abbildung 3.9.: Verteilung der mittleren Krümmung H über die $(\Phi = 0)$ -Isofläche für $g_2 = 1$ (links) und $g_2 = 7$ (rechts). .

3. Schraubenkorngrenzen zwischen lamellar strukturierten Körnern

die Krümmung ist in Einheiten des Lamellenabstandes angegeben.) Die Krümmungen streuen um Null – die Lösungen sind also keine Minimalflächen. Die Breite der Verteilung ist größer, wenn das System weiter vom Ablösepunkt entfernt ist.

3.2.1. Zusammenfassung der Ergebnisse zu Schraubenkorngrenzen

Wir haben Schraubenkorngrenzen zwischen lamellar strukturierten Körnern in ternären amphiphilen Mischungen im Φ^6 -Modell untersucht.

- Die Grenzflächenenergie hängt von der Wechselwirkung der Amphiphilschichten ab – also von der Kompressibilität des Systems. Sie verschwindet nur am Ablösepunkt.
- Die Abhängigkeit der Grenzflächenenergie vom Drehwinkel α ist im wesentlichen durch die Fläche der Einheitszelle $A_{Ez} = \cos(\alpha/2) \sin(\alpha/2)$ bestimmt.
- Die Breite der Grenzflächenregion ist sehr schmal, sie beträgt nur etwa ein Fünftel des Lamellenabstandes.
- Die $(\Phi = 0)$ -Isoflächen sind keine Minimalflächen. Die Streuung der Verteilung ihrer mittleren Krümmung um Null wächst, desto weiter das System sich vom Ablösepunkt entfernt. Die Lösung ist ein Kompromiss, der die Summe aus Biegeenergie und Kompressionsenergie minimiert.

A. Amphiphile

A.1. Freie Energie

Im Modell eines Gemisches, in dem eine der Flüssigkeiten amphiphile Eigenschaften hat, kommen zu den Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen aus dem BEG-Modell Dreipunktwechselwirkungen hinzu, weil die Amphiphile sich bevorzugt an der Wasser-Luft Grenzfläche anlagern, und Vierpunktwechselwirkungen, die modellieren, dass im Wasser ihre Ölschwänze zueinandergerichtet sind:

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{\alpha} \sum_i \mu^{\alpha} P_i^{\alpha} - \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\langle i, j \rangle} E^{\alpha \beta} P_i^{\alpha} P_j^{\beta} \\
 & - \sum_{\langle i, j, k \rangle} 2L_1 P_i^L P_j^A P_k^W - \sum_{\langle i, j, k, l \rangle} L_4 P_i^W P_j^A P_k^A P_l^W .
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

Wir benennen um

$$\begin{aligned}
 \psi_i &:= \langle P_i^A \rangle , \\
 \rho_i &:= \langle P_i^W \rangle , \\
 1 - \psi_i - \rho_i &= \langle P_i^L \rangle ,
 \end{aligned} \tag{A.2}$$

führen neue Kopplungsparameter ein, wie in Abschnitt 1.4.2, und entwickeln die Dichten um ihre Werte am Ort i :

$$\begin{aligned}
 H = \sum_i & \left\{ -\mu^{\psi} \psi_i - \mu^{\rho} \rho_i - J \psi_i \left(d\psi_i + \frac{1}{2} \Delta \psi_i \right) - K \rho_i \left(d\rho_i + \frac{1}{2} \Delta \rho_i \right) \right. \\
 & - (C + 2L_1) \left(2d\psi_i \rho_i + \frac{1}{2} (\psi_i \Delta \rho_i + \rho_i \Delta \psi_i) \right) \\
 & \left. + 2L_1 \psi_i \left[d(\psi_i \rho_i + \rho_i^2) + \frac{1}{2} (\psi_i \Delta \rho_i + \rho_i \Delta \psi_i) - \nabla \psi_i \nabla \rho_i \right] \right\}
 \end{aligned}$$

A. Amphiphile

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4} \Delta \psi_i \Delta \rho_i + \rho_i \Delta \rho_i - (\nabla \rho_i)^2 + \frac{1}{4} (\Delta \rho_i)^2 \\
& + \frac{1}{24} \left(-\delta^3 \rho_i (4 \nabla \psi_i - 8 \nabla \rho_i) - 2 \delta^3 \psi_i \nabla \rho_i + \delta^4 \rho_i (\psi_i + 2 \rho_i) + \rho_i \delta^4 \psi_i \right) \Big] \\
& - L_4 \left[d\psi_i^2 \rho_i^2 + \psi_i^2 \left(-2(\nabla \rho_i)^2 + \frac{5}{2} \rho_i \Delta \rho_i + (\Delta \rho_i)^2 \right) \right. \\
& + \psi_i \nabla \psi_i (\rho_i \nabla \rho_i - \nabla \rho_i \Delta \rho_i) + \psi_i \Delta \psi_i \left(\frac{1}{2} \rho_i^2 - (\nabla \rho_i)^2 + \frac{5}{4} \rho_i \Delta \rho_i + \frac{1}{2} (\Delta \rho_i)^2 \right) \\
& \left. + \frac{1}{6} \psi_i \rho_i (7 \nabla \psi_i \delta^3 \rho_i + \nabla \rho_i \delta^3 \psi_i) - \frac{5}{3} \psi_i^2 \nabla \rho_i \delta^3 \rho_i + \frac{1}{24} (\psi_i^2 \rho_i \delta^4 \rho_i + \rho_i^2 \psi_i \delta^4 \psi_i) \right] \Big\} .
\end{aligned} \tag{A.3}$$

Nach Übergang ins Kontinuum und partieller Integration folgt daraus

$$\begin{aligned}
H = \int dx^3 \Big\{ & -\mu^\psi \psi - \mu^\rho \rho - J \left(d\psi^2 - \frac{1}{2} (\nabla \psi)^2 \right) - K \left(d\rho^2 - \frac{1}{2} (\nabla \rho)^2 \right) \\
& - (C + 2L_1) (2d\psi\rho - \nabla\psi\nabla\rho) \\
& + 2L_1 \left[d(\psi^2\rho + \rho^2\psi) - \frac{1}{2}\rho \left((\nabla\psi)^2 - \frac{1}{12} (\Delta\psi)^2 \right) - 2\psi \left((\nabla\rho)^2 - \frac{1}{3} (\Delta\rho)^2 \right) \right. \\
& - \nabla\psi\nabla\rho \left(\rho + \frac{5}{2}\psi - \frac{1}{12}\Delta\psi - \frac{2}{3}\Delta\rho \right) + \frac{1}{12}\Delta\psi\Delta\rho \left(\frac{17}{2}\psi + \rho \right) + \frac{1}{4}(\nabla\psi)^2\Delta\rho \Big] \\
& - L_4 \left[d\psi^2\rho^2 - \frac{1}{2}\rho^2 \left((\nabla\psi)^2 - \frac{1}{12} (\Delta\psi)^2 \right) - \frac{9}{2}\psi^2 \left((\nabla\rho)^2 - \frac{3}{4} (\Delta\rho)^2 \right) \right. \\
& + \psi\rho \left(-5\nabla\psi\nabla\rho + \frac{17}{12}\Delta\psi\Delta\rho \right) + \frac{8}{3}\psi\nabla\psi\nabla\rho\Delta\rho - \frac{13}{12}\psi\Delta\psi(\nabla\rho)^2 \\
& \left. + \frac{1}{4}\rho\Delta\rho(\nabla\psi)^2 \right] \Big\} .
\end{aligned} \tag{A.4}$$

Wir vernachlässigen alle Terme, die Produkte aus mehr als zwei Ableitungen enthalten und erhalten so Glg. 2.12.

A.2. Stabilität

Das Modell für Amphiphile kann nur dort mit denselben Methoden wie das BEG-Modell auf seine Benetzungseigenschaften untersucht werden, wo sich keine geordneten Phasen bilden, weil die numerische Vorgehensweise sonst versagt. Wir schätzen hier ab, in welchem Parameterbereich die ungeordnete Phase stabil ist.

Wir entwickeln Glg. 2.12 in kleinen Auslenkungen um die Werte der Dichten im Volumen $\psi(x) = \bar{\psi} + \delta\psi(x)$, $\rho(x) = \bar{\rho} + \delta\rho(x)$ und benennen $\psi := \delta\psi(x)$ und $\rho := \delta\rho(x)$:

$$\begin{aligned}
F = F_{Vol.} + \int dx \left\{ -J \left(d\psi^2 - \frac{1}{2}(\nabla\psi)^2 \right) - K \left(d\rho^2 + \frac{1}{2}(\nabla\rho)^2 \right) \right. \\
- (C + 2L_1) (2d\psi\rho - \nabla\psi\nabla\rho) \\
+ 2L_1 \left[2d\psi\rho(\bar{\psi} + \bar{\rho}) + d(\bar{\rho}\psi^2 + \bar{\psi}\rho^2) - \frac{1}{2}\bar{\rho} \left((\nabla\psi)^2 - \frac{1}{12}(\Delta\psi)^2 \right) \right. \\
- 2\bar{\psi} \left((\nabla\rho)^2 - \frac{1}{3}(\Delta\rho)^2 \right) - \nabla\psi\nabla\rho \left(\bar{\rho} + \frac{5}{2}\bar{\psi} \right) \left. \right] \\
- L_4 \left[d(\bar{\rho}^2\psi^2 + \bar{\psi}^2\rho^2 + 4\bar{\rho}\bar{\psi}\rho\psi) - \frac{1}{2}\bar{\rho}^2 \left((\nabla\psi)^2 - \frac{1}{12}(\Delta\psi)^2 \right) \right. \\
- \frac{9}{2}\bar{\psi}^2 \left((\nabla\rho)^2 - \frac{3}{4}(\Delta\rho)^2 \right) - 5\bar{\psi}\bar{\rho}\nabla\psi\nabla\rho \left. \right] \\
+ T \left(\frac{\psi^2}{2L_A\bar{\psi}} + \frac{\rho^2}{2\bar{\rho}} + \frac{(\psi + \rho)^2}{2(1 - \bar{\psi} - \bar{\rho})} \right) \left. \right\} . \tag{A.5}
\end{aligned}$$

(Die linearen Terme der Entwicklung heben sich zu Null auf, weil wir um Volumenlösungen entwickelt haben.) Dann fouriertransformieren wir $\psi(x) = \frac{1}{2\pi} \int dk \tilde{\psi}(k)e^{ikx}$ und erhalten

$$\tilde{F} = \int dk \begin{pmatrix} \tilde{\psi} \\ \tilde{\rho} \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} A & B \\ B & C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\psi} \\ \tilde{\rho} \end{pmatrix} = \int dk \begin{pmatrix} \tilde{\psi} \\ \tilde{\rho} \end{pmatrix}^T M^{-1} \begin{pmatrix} \tilde{\psi} \\ \tilde{\rho} \end{pmatrix} \tag{A.6}$$

mit

$$\begin{aligned}
A = & \left(\frac{1}{12}L_1\bar{\rho} - \frac{1}{24}L_4\bar{\rho}^2 \right) k^4 + \left(\frac{J}{2} - L_1\bar{\rho} - \frac{1}{2}L_4\bar{\rho}^2 \right) k^2 \\
& + d(-J + 2L_1\bar{\rho} - L_4\bar{\rho}^2) + \frac{T}{2} \left(\frac{1}{L_A\bar{\psi}} + \frac{1}{1 - \bar{\psi} - \bar{\rho}} \right) \tag{A.7}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
B = & \left(\frac{1}{2}(C + 2L_1) - L_1 \left(\bar{\rho} + \frac{5}{2}\bar{\psi} \right) + \frac{5}{2}\bar{\rho}\bar{\psi} \right) k^2 \\
& + d(-(C + 2L_1) + 2L_1(\bar{\psi} + \bar{\rho}) + 2L_4\bar{\rho}\bar{\psi}) + \frac{T}{2(1 - \bar{\psi} - \bar{\rho})} \tag{A.8}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C = & \left(\frac{4}{3}L_1\bar{\psi} - \frac{27}{8}L_4\bar{\psi}^2 \right) k^4 + \left(\frac{K}{2} - 4L_1\bar{\psi} - \frac{9}{2}L_4\bar{\psi}^2 \right) k^2 \\
& + d(-K + 2L_1\bar{\psi} - L_4\bar{\psi}^2) + \frac{T}{2} \left(\frac{1}{\bar{\rho}} + \frac{1}{1 - \bar{\psi} - \bar{\rho}} \right) \tag{A.9}
\end{aligned}$$

A. Amphiphile

Solange die Eigenwerte

$$\lambda_{1,2}(k) = \frac{A+C}{2} \mp \sqrt{\frac{(A+C)^2}{4} - AC + B^2} \quad (\text{A.10})$$

von M^{-1} nicht negativ sind, sind die homogenen Volumenlösungen stabil. Die vollständigen Ausdrücke für $\lambda_{1,2}(k)$ sind zu lang, um sie hier explizit anzugeben, deshalb zeigen wir stattdessen in numerische Ergebnisse für die Parametersätze, in denen wir auch das Benetzungsverhalten untersuchen.

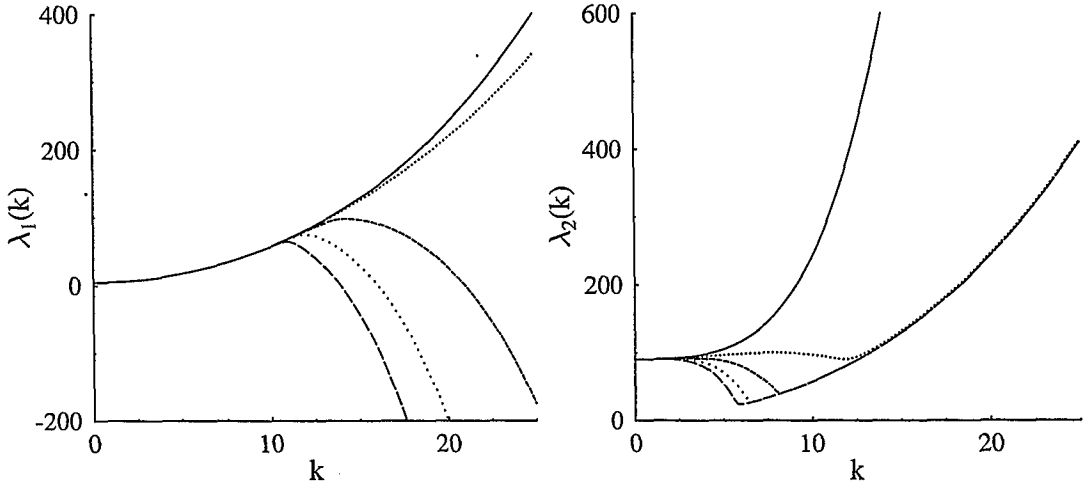


Abbildung A.1.: Stabilität der Volumenlösungen, links: λ_1 für $L_1 = 0.08$ und $L_4 = 0.0335 \dots 0.0355$ (durchgezogen $\rightarrow$ gestrichelt). Wenn L_4 sich etwa der Hälfte von L_1 nähert, wird die homogene Volumenlösung instabil. Rechts: λ_2 für $L_1 = 0.08$ und $L_4 = 0.03 \dots 0.06$ (durchgezogen $\rightarrow$ gestrichelt). Ein Minimum bei $K \neq 0$ bildet sich, unterschreitet aber nicht die Null. ($J = K = 1, C = 0$)

Wenn ein Eigenwert $\lambda_i(k)$ negativ wird, schwingen die Dichten mit dem Wellenvektor k_0 , bei dem $\lambda_i(k)$ minimal ist. Der zugehörige Eigenvektor gibt das Verhältnis der Schwingungsamplituden an

$$\tilde{\rho} e^{ik_0 x} = \frac{A - \lambda_i(k_0)}{B} \tilde{\psi} e^{ik_0 x} \quad (\text{A.11})$$

Da M^{-1} symmetrisch und reell ist, sind die Eigenwerte reell. Deshalb gibt es keine Phasenverschiebung zwischen ψ und ρ (außer π , wenn $\frac{A - \lambda_i(k_0)}{B}$ negativ ist).

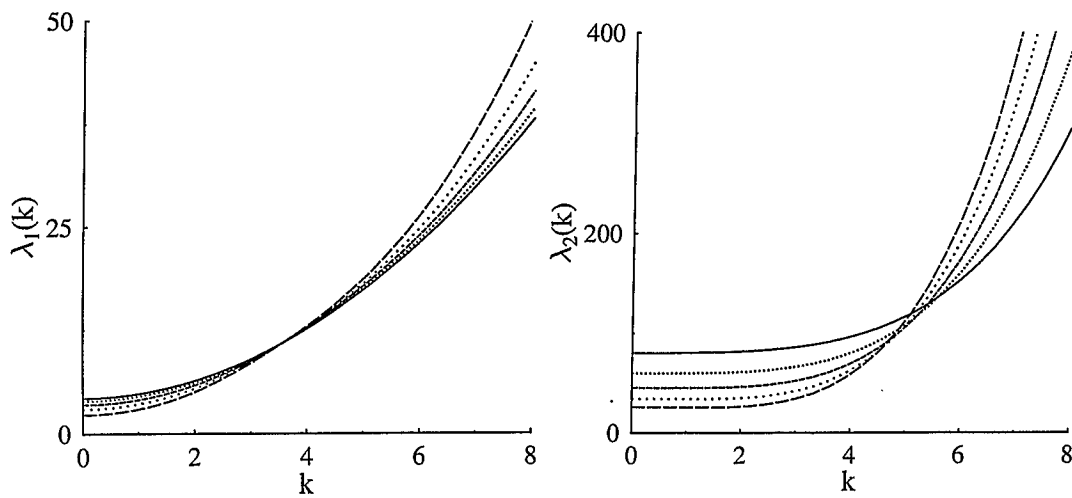


Abbildung A.2.: Stabilität der Volumenlösungen für konstantes $L_1/L_4 = 1/4$, $L_1 = 0.1 \dots 0.3$ (durchgezogen $\rightarrow$ gestrichelt), λ_1 links, λ_2 rechts. Die Lösungen werden für wachsendes L_1 nahe der Null breiter und flacher, so dass schwingende Beiträge an den Grenzflächen zu erwarten sind. ($J = K = 1$, $C = 0$)

A. *Amphiphile*

B. Begriffe aus der Differentialgeometrie

Wir geben hier eine sehr kurze Einführung in einige Begriffe aus der Differentialgeometrie, die im Text verwendet werden. Betrachten wir eine zusammenhängende, sich nicht selbstdurchdringende Fläche im dreidimensionalen euklidischen Raum, deren Lage durch die Abbildung $\vec{f}(x^1, x^2) = (f_1(x^1, x^2), f_2(x^1, x^2), f_3(x^1, x^2))$ mit $(x_1, x_2) \in \mathcal{R}^2$ gegeben ist, und $\vec{c}$, eine Kurve in dieser Fläche mit $\vec{c} = \vec{f} \circ \gamma$, $\gamma(t) = (\gamma_1(t), \gamma_2(t))$.

Die Tangentenebene an die Fläche in einem Punkt wird von den beiden Tangentenvektoren aufgespannt, die durch $\vec{t}_i = \delta_i \vec{f}$, $i = 1, 2$ mit $\delta_i = \partial/\partial x^i$ gegeben sind. Aus ihnen definiert man die erste Fundamentalform

$$g_{ij} := \vec{t}_i \vec{t}_j = \delta_i \vec{f} \delta_j \vec{f} \quad , \quad (\text{B.1})$$

und die zweite Fundamentalform

$$h_{ij} := -\delta_i \vec{n} \vec{t}_j \quad (\text{B.2})$$

mit dem Normalenvektor $\vec{n} = (\vec{t}_1 \times \vec{t}_2)/|\vec{t}_1 \times \vec{t}_2|$. Beide Fundamentalformen sind unabhängig von der Parametrisierung der Fläche. Die erste Fundamentalform ist außerdem unabhängig vom einbettenden Raum, sie beschreibt die Maßverhältnisse auf der Fläche und setzt das infinitesimale Streckenelement und das infinitesimale Flächenelement mit den Koordinaten in Verbindung

$$ds^2 = g_{ij} dx^i dx^j \quad , \quad d^2 S = \sqrt{\det g_{ij}} dx^1 dx^2 \quad . \quad (\text{B.3})$$

(Wir verwenden Einsteinsche Summenkonvention, nach der über wiederholte Indizes summiert wird.) Die zweite Fundamentalform ist abhängig von der Einbettung der Fläche in den Raum und beschreibt ihre Abweichung von der Tangentialebene, also ihre Krümmung im Raum.

B. Begriffe aus der Differentialgeometrie

$$\vec{\kappa} = \dot{c} \times \ddot{c} / |\dot{c}|^3$$

ist der Krümmungsvektor der Kurve c . Sein Betrag, die Krümmung, ist das Inverse des Radius des Schmiegekreises an die Kurve. Die Krümmung besteht aus zwei Beiträgen: $\kappa^2 = \kappa_n^2 + \kappa_g^2$, der Normalkrümmung in den einbettenden Raum $\kappa_n = \vec{\kappa} \vec{n}$ und der geodätischen Krümmung in die Fläche selbst $\kappa_g = |\vec{\kappa} - \kappa_n \vec{n}|$. Betrachtet man für einen Punkt P auf der Fläche eine Ebene, die den Normalenvektor in P enthält, und dreht die Ebene dann um den Normalenvektor, so erhält man eine Schar von Schnittkurven aus der Ebene und der Fläche, deren Krümmungen gerade die Normalenkrümmungen der Fläche sind, da ihre geodätischen Krümmungen verschwinden. Die beiden Extrema der so gefundenen Normalenkrümmungen nennt man Hauptkrümmungen κ_1 und κ_2 . Aus ihnen werden zwei Krümmungsgrößen der Fläche abgeleitet: die *Gaußsche Krümmung* K und die *mittlere Krümmung* H :

$$K = \kappa_1 \kappa_2 = \frac{\det h}{\det g} \quad , \quad H = \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2} = \frac{1}{2} h_{ik} g^{ki} \quad . \quad (\text{B.4})$$

Eine Minimalfläche ist eine Fläche, deren mittlere Krümmung H Null ist. Der Name rührt daher, dass die verschwindende mittlere Krümmung eine notwendige Bedingung für minimalen Flächeninhalt bei festgehaltenen Rand ist.

Literaturverzeichnis

- [1] K. ABEYSURIYA, X. WU, C. FRANCK. *Control of a wetting transition by substrate surface chemistry: The interplay of long- and shortrange forces.* Phys. Rev. B **35**, 6771 (1987).
- [2] T. AUKRUST, E. HAUGE. *Nonuniversal ν from a van der Waals theory of the wetting transition.* Phys. Rev. Letters **54**, 1814 (1985).
- [3] J. BECK, J. VARTULI, W. ROTH, M. LEONOWICZ, C. KRESGE, K. SCHMITT, C. CHU, D. OLSON, E. SHEPPARD, S. MCCULLEN, J. HIGGINS, J. SCHLENKER. *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates.* J. Am. Ch. Soc **114**, 10834 (1992).
- [4] E. BERTRAND, D. BONN, J. MEUNIER. *Reply to: Must thin-thick transitions preceede long-range critical wetting?* Phys. Rev. Letters **85**, 4189 (2000).
- [5] E. BERTRAND, H. DOBBS, J. INDEKEU, D. BONN, J. MEUNIER. *First order and critical wetting of alkanes on water.* Phys. Rev. Letters **85**, 1282 (2000).
- [6] K. BINDER. *Critical behaviour at surfaces.* In C. Domb, J. Lebowitz, Hrsg., Phase Transitions and Critical Phenomena, Band 8. Academic Press (1983).
- [7] M. BLUME, V. EMERY, R. GRIFFITHS. *Ising model for the λ transition and phase separation in He^3 - He^4 mixtures.* Phys. Rev. A **4**, 1071 (1971).
- [8] D. BONN, H. KELLAY, J. MEUNIER. *Experimental observation of prewetting in a binary liquid mixture.* Ber. Bunsenges. Phys. Chemie **98**, 399 (1994).
- [9] C. BOULTER. *When is short-range critical wetting not critical?* Phys. Rev. Letters **79**, 1897 (1997).

- [10] E. BRÉZIN, B. HALPERIN, S. LEIBLER. *Critical wetting: the domain of validity of mean-field theory*. Journal de Physique **44**, 775 (1983).
- [11] J. CAHN. *Critical point wetting*. J. Chem. Phys. **66**, 3667 (1977).
- [12] G. CEVC. *Material transport across permeability barriers by means of lipid vesicles*. In R. Lipowsky, E. Sackmann, Hrsg., Structure and Dynamics of Membranes, Band 1A, page 465. North Holland (1995).
- [13] D. CHATAIN, P. WYNBLATT. *Experimental evidence for a wetting transition in liquid Ga-Pb alloys*. Surface Science **345**, 85 (1996).
- [14] W. CHENG, D. CHATAIN, P. WYNBLATT. *Observations of anisotropic wetting in solid-liquid Pb-Ga alloys*. Surface Science **327**, L501 (1995).
- [15] S. DIETRICH. *Wetting phenomena*. In C. Domb, J. Lebowitz, Hrsg., Phase Transitions and Critical Phenomena, Band 12. Academic Press (1988).
- [16] S. DIETRICH, A. LATZ. *Classification of interfacial wetting behaviour in binary liquid mixtures*. Phys. Rev. B **40**, 9204 (1989).
- [17] S. DIETRICH, M. SCHICK. *Order of wetting transitions*. Phys. Rev. B **33**, 4952 (1986).
- [18] H. DOSCH, L. MAILÄNDER, R. JOHNSON, J. PEISL. *Critical phenomena at the Fe₃Al(110) surface: a glancing angle X-ray scattering study*. Surface Science **279**, 367 (1992).
- [19] H. DOSCH, L. MAILÄNDER, A. LIED, J. PEISL, F. GREY, R. JOHNSON, S. KRUMMACHER. *Experimental evidence for an interface delocalization transition in Cu₃Au*. Phys. Rev. Letters **60**, 2382 (1988).
- [20] M. FISHER, A. JIN. *Is short-range critical wetting a first order transition?* Phys. Rev. Letters **69**, 792 (1992).
- [21] J. FRENKEN, J. VAN DER VEEN. *Observation of surface melting*. Phys. Rev. Letters **54**, 134 (1985).
- [22] D. FURMAN, S. DATTAGUPTA, R. GRIFFITHS. *Global phase diagram for a three-component model*. Phys. Rev. B **15** (1), 441 (1977).
- [23] J. GENZER, E. KRAMER. *Wetting of substrates with phase-separated binary polymer mixtures*. Phys. Rev. Letters **78**, 4946 (1997).

- [24] S. GIDO, J. GUNTHER, E. THOMAS, D. HOFFMAN. *Lamellar diblock copolymer grain boundary morphology. 1. twist boundary characterization*. *Macromolecules* **26**, 4506 (1993).
- [25] S. GIDO, E. THOMAS. *Lamellar diblock copolymer grain boundary morphology. 4. tilt boundaries*. *Macromolecules* **27**, 6137 (1994).
- [26] G. GOMPPER, M. HENNES. *Layering, dewetting, and first-order wetting in ternary amphiphilic systems*. *J. Chem. Phys.* **102**, 2871 (1995).
- [27] G. GOMPPER, M. SCHICK. *Correlation between structural and interfacial properties of amphiphilic systems*. *Phys. Rev. Letters* **65**, 1116 (1990).
- [28] G. GOMPPER, M. SCHICK. *Self-assembling amphiphilic systems*. In C. Domb, J. Lebowitz, Hrsg., *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Band 16. Academic Press (1994).
- [29] A. GONZÁLEZ, M. TELO DA GAMA. *Density functional theory of long-range critical wetting*. *Phys. Rev. E* **62**, 6571 (2000).
- [30] T. HASHIMOTO, S. KOIZUMI, H. HASEGAWA. *Ordered structure in blends of block copolymers. 2. Self-assembly for immiscible lamella-forming copolymers*. *Macromolecules* **27**, 1562 (1994).
- [31] J. INDEKEU. *Must thin-thick transitions preceed long-range critical wetting?* *Phys. Rev. Letters* **85**, 4188 (2000).
- [32] D. JASNOW. *Critical phenomena at interfaces*. *Rep. Prog. Phys.* **47**, 1059 (1984).
- [33] J. JIN, M. FISHER. *Stiffness instability in short-range critical wetting*. *Phys. Rev. B* **48**, 2642 (1993).
- [34] M. KAHLWEIT, G. BUSSE. *Wetting in mixtures of water, nonionic amphiphiles, and nonpolar solvents*. *J. Chem. Phys.* **91**, 1339 (1989).
- [35] H. KELLAY, D. BONN, J. MEUNIER. *Prewetting in a binary liquid mixture*. *Phys. Rev. Letters* **71**, 2607 (1993).
- [36] G. KRAUSCH, C. DAI, E. KRAMER, F. BATES. *Real-space observation of dynamic scaling in a critical polymer mixture*. *Phys. Rev. Letters* **71**, 3669 (1992).

- [37] J. KRIM, J. DASH, J. SUZANNE. *Triple point wetting of light molecular gases on Au(111) surfaces*. Phys. Rev. Letters **52**, 640 (1984).
- [38] S. KRINSKY, D. MUKAMEL. *Spin-3/2-Ising model for tricritical points in ternary fluid mixtures*. Phys. Rev. B **11**, 399 (1975).
- [39] D. LASIC. *Applications of liposomes*. In R. Lipowksy, E. Sackmann, Hrsg., Structure and Dynamics of Membranes, Band 1A, page 491. North Holland (1995).
- [40] J. LE GUILLOU, J. ZINN-JUSTIN. *Critical exponents for the n-vector model in three dimensions from field theory*. Phys. Rev. Letters **39**, 95 (1977).
- [41] J. LE GUILLOU, J. ZINN-JUSTIN. *Critical exponents from field theory*. Phys. Rev. B **21**, 3976 (1980).
- [42] A. MAIDOU, H. POLATOGLU. *Monte Carlo study of the (001) surface of Cu₃Au for $T \neq 0$* . Phys. Rev. B **60**, 9145 (1999).
- [43] M. MATSEN. *Kink grain boundaries in a block copolymer lamellar phase*. J. Chem. Phys. **107**, 8110 (1997).
- [44] A. MIGONE, J. KRIM, J. DASH, J. SUZANNE. *Incomplete wetting of ⁴He films on Ag and Au(111) surfaces*. Phys. Rev. B **31**, 7643 (1985).
- [45] M. MOLDOVER, J. CAHN. *An interface phase transition: Complete to partial wetting*. Science **207**, 1073 (1980).
- [46] M. MÜLLER, E. ALBANO, K. BINDER. *Symmetric polymer blend confined into a film with antisymmettric surfaces: Interplay between wetting behaviour and the phase diagram*. Phys. Rev. E **62**, 5281 (2000).
- [47] H. NAKANISHI, M. FISHER. *Multicriticality of wetting, prewetting and surface transitions*. Phys. Rev. Letters **49**, 1565 (1982).
- [48] M. NAPIÓROWSKI, S. DIETRICH. *Significance of the bulk correlation length for wetting transitions*. Phys. Rev. B **34**, 6469 (1986).
- [49] R. NETZ, D. ANDELMAN, M. SCHICK. *Interfaces of modulated phases*. Phys. Rev. Letters **79**, 1058 (1997).
- [50] The Numerical Algorithm Group Ltd., Oxford. The NAG Fortran Library Manual, Mark 16 (1993).

- [51] R. PANDIT, M. SCHICK, M. WORTIS. *Systematics of multilayer adsorption phenomena on attractive substrates*. Phys. Rev. B **26**, 5112 (1982).
- [52] A. PARRY, P. SWAIN. *Coupled hamiltonians and three-dimensional short-range wetting transitions*. Physica A **250**, 167 (1998).
- [53] T. PFOHL, H. RIEGLER. *Critical wetting of a liquid/vapor interface by octane*. Phys. Rev. Letters **82**, 783 (1999).
- [54] K. RAGIL, J. MEUNIER, D. BROSETA, J. INDEKEU, D. BONN. *Experimental observation of critical wetting*. Phys. Rev. Letters **77**, 1532 (1996).
- [55] G. REES, B. ROBINSON. *Microemulsions and organogels: Properties and novel applications*. Adv. Mater. **5**, 608 (1993).
- [56] C. RICOLLEAU, A. LOISEAU, F. DUCASTELLE, R. CAUDRON. *Logarithmic divergence of the antiphase boundary width in Cu-Pd(17%)*. Phys. Rev. Letters **68**, 3591 (1992).
- [57] P. RONGEN, F. SCHARPINK, F. TICHELAAR. *Critical wetting at twin boundaries in Cu-17% Pd near the order-disorder transition*. Phil. Mag. Let. **71**, 263 (1995).
- [58] D. ROSS, D. BONN, J. MEUNIER. *Observation of short-range critical wetting*. Nature **400**, 737 (1999).
- [59] J. RUTLEDGE, P. TABOREK. *Prewetting phase diagramme of ^4He on cesium*. Phys. Rev. Letters **69**, 937 (1992).
- [60] M. SCHICK. *Introduction to wetting phenomena*. In J. Charvolin, J. Joanny, J. Zinn-Justin, Hrsg., Liquides aux interfaces, Les Houches 1988, Band XLVIII. North Holland (1990).
- [61] J. SCHMIDT, M. MOLDOVER. *A search for the prewetting line*. J. Chem. Phys. **84**, 4563 (1986).
- [62] K. SCHUBERT, R. STREY. *Small-angle neutron scattering from microemulsions near the disorder line in water/formamide-octane- C_iE_j systems*. J. Chem. Phys. **95**, 8532 (1991).
- [63] U. SCHWARZ. *Mesoskopische Modellierung amphiphiler Systeme*. Dissertation, Universität Potsdam (1997).

- [64] U. SCHWARZ, G. GOMPPER. *Systematic approach to bicontinuous cubic phases in ternary amphiphilic systems.* Phys. Rev. E **59**, 5528 (1998).
- [65] N. SHAHIDZADEH, D. BONN, K. RAGIL, D. BROSETA, J. MEUNIER. *Sequence of two wetting transitions induced by tuning the hamaker constant.* Phys. Rev. Letters **80**, 3992 (1998).
- [66] U. STEINER, J. KLEIN, E. EISER, A. BUDKOWSKI, L. FETTERS. *Complete wetting from polymer mixtures.* Science **258**, 1126 (1992).
- [67] P. TABOREK, J. RUTLEDGE. *Tuning the wetting transition: Prewetting and superfluidity of ^4He on thin cesium substrates.* Phys. Rev. Letters **71**, 263 (1993).
- [68] M. TEUBNER, R. STREY. *Origin of the scattering peak in microemulsions.* J. Chem. Phys. **87**, 3195 (1987).
- [69] Y. TSORI, D. ANDELMAN. *Defects in lamellar diblock copolymers: Chevron and ω -shaped tilt boundaries.* Phys. Rev. E **61**, 2848 (2000).
- [70] N. WILDING, M. KRECH. *Effect of criticality on wetting layers: A Monte Carlo simulation study.* Phys. Rev. E **57**, 5795 (1998).
- [71] A. WYATT, J. KLIER, P. STEFANYI. *Prewetting of ^4He on Rb: The coexistence of two superfluid films?* Phys. Rev. Letters **74**, 1151 (1995).

Danksagung

Zum Schluß dieser Arbeit möchte ich allen herzlich danken, die zu ihrer Entstehung beigetragen haben.

Prof. Gerhard Gompper hat sich viel Zeit für die Betreuung dieser Arbeit genommen, unzählige, klärende Diskussionen geführt und mir wertvolle Ratschläge gegeben. Die sympathische Atmosphäre in seiner Arbeitsgruppe spiegelt seine Begeisterung für die Physik wieder.

Uli und Oliver standen immer für hilfreiche Gespräche zur Verfügung.

Antonio, Catalina, Christoph, Jean-Fang, Jesus, Karl-Heinz, Kia, Lin, Matthias, Michael, Ralf, Ralph, Richard, Silke und Slava haben mich eigentlich eher vom Arbeiten abgehalten.

Helga ist ein echter Schatz.

Michaels Debugging und Ralfs Lauf durch die Sekretariate waren Rettung in letzter Minute.

Elke, Regina, Tim und Michael haben für viel Abwechslung vom Alltäglichen gesorgt und diese Arbeit Korrektur gelesen.

Diese Arbeit wurde am Max-Planck Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Teltow, und am Forschungszentrum Jülich angefertigt.

Ich danke Christoph dafür, dass er immer da war.

FÜR KONRAD HARNISCHFEGER, IN MEMORIAM

Forschungszentrum Jülich



Jül-3879
Juni 2001
ISSN 0944-2952